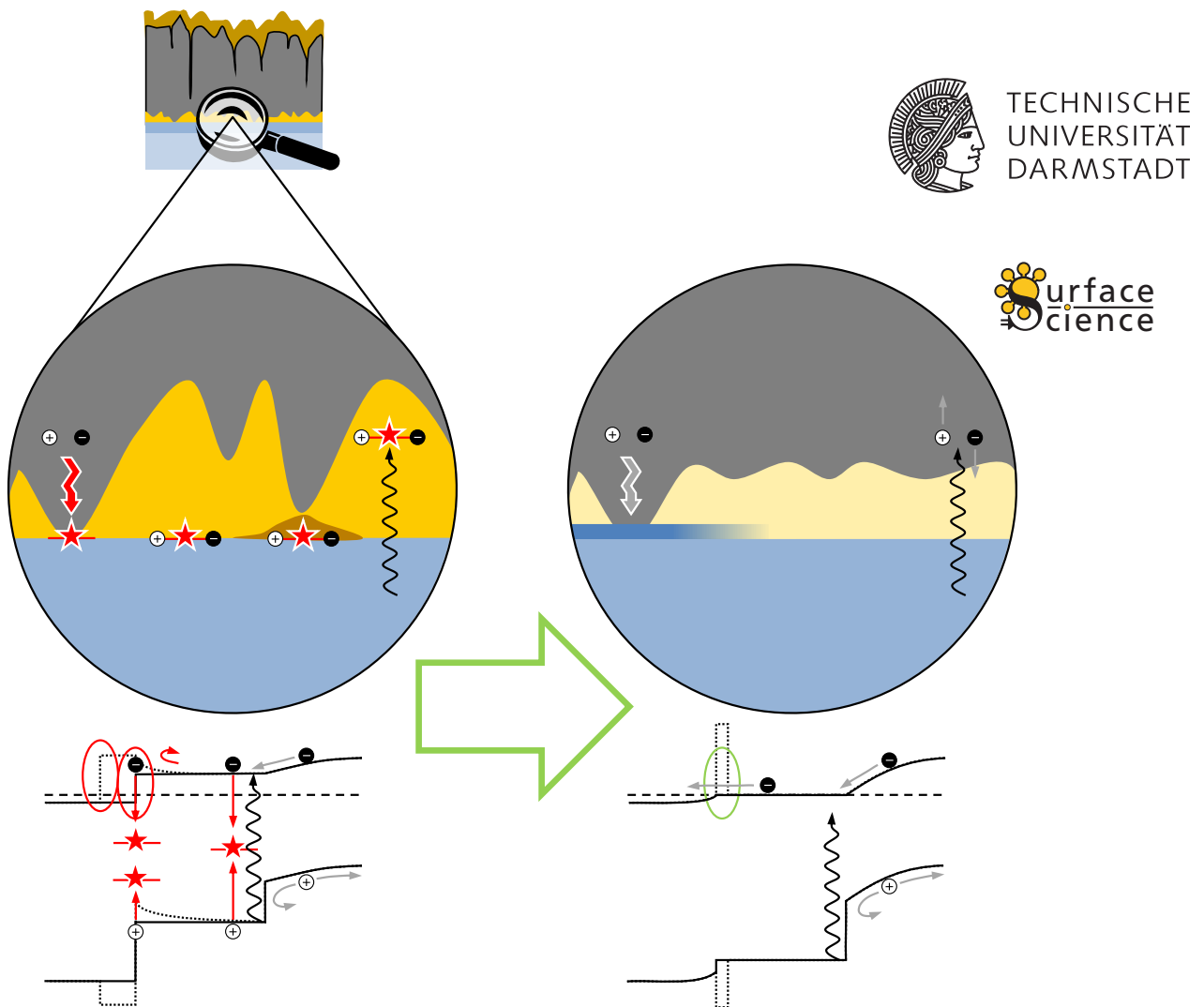


Der Frontkontakt der CdTe-Dünnschichtsolarzelle: Charakterisierung und Modifizierung von Puffer- und Fensterschichten und deren Grenzflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Anne Fuchs aus Ulm an der Donau
März 2015 – Darmstadt – D 17



Der Frontkontakt der CdTe-Dünnschichtsolarzelle: Charakterisierung und Modifizierung von Puffer- und Fensterschichten und deren Grenzflächen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur (Dr. Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Anne Fuchs aus Ulm an der Donau

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 5. November 2014
Tag der Prüfung: 13. Januar 2015

Darmstadt 2015 – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-43540

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4354>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 9. März 2015

(Anne Fuchs)

Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

A	Akzeptor
AC	<i>Alternating Current</i> , Wechselstrom
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> , Atomlagenabscheidung
AM1,5G	<i>Air Mass 1,5 Global</i>
AZO	aluminiumdotiertes Zinkoxid, ZnO:Al
A	Fläche
A	optische Absorption
A_S	Fläche des Substrats bei der <i>Sputter Deposition</i>
A_T	Fläche des <i>Targets</i> bei der <i>Sputter Deposition</i>
ASF	<i>Atomic Sensitivity Factor</i> , atomarer Empfindlichkeitsfaktor
a	Gitterkonstante
α	optischer Absorptionskoeffizient
α_{CPE}	Exponent der Impedanz eines <i>Constant Phase Elements</i>
BAC-Theorie	<i>Band Anti-Crossing</i> Theorie
bel. Einh.	beliebige Einheiten
BNC	<i>Bayonet Neill Concelman</i>
\vec{B}	Vektor der magnetischen Feldstärke
b	Schichtbreite
b	Gitterkonstante
β	Winkel zwischen Oberflächennormalen und Analysator
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>
CAE	<i>Constant Analyser Energy</i> , Konstante Analysatorenergie
CBD	<i>Chemical Bath Deposition</i> , chemische Badabscheidung
CHA	<i>Concentric Hemispherical Analyser</i> , konzentrischer Halbkreisanalysator
CIS	$\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$
CIGS	$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$
CL	<i>Core Level</i> , Kernniveau
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
CSS	<i>Close Space Sublimation</i>
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung
C	Kapazität
C_p	parallele Kapazität
C_s	serielle Kapazität
c_0	Lichtgeschwindigkeit
c	relative Konzentration
c	Gitterkonstante
c	Gauß-Lorentz-Verhältnis
c_1	Grenzflächenindex 1 nach COWLEY und SZE
c_2	Grenzflächenindex 2 nach COWLEY und SZE
D	Donator
Daisy-Mat	Darmstädter Integriertes System für Materialforschung
Daisy-Sol	Darmstädter Integriertes System für Solarzellenforschung

DC	<i>Direct Current</i> , Gleichstrom
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , Dichtefunktionaltheorie
DT	direktes Tunneln
DUT	<i>Device under Test</i>
DOS	<i>Density of States</i> , Zustandsdichte
D	dielektrischer Verlust
D_e	Diffusionskonstante der Elektronen
D_h	Diffusionskonstante der Löcher
d	Schichtdicke
d_{GF}	Dicke einer Grenzflächenschicht
δ	dielektrischer Verlustwinkel
δ	Dipol
ΔE_{CHA}	Energieauflösung des Analysators
ΔE_{Bin}	Bindungsenergie­differenz oder -abweichung
ΔE_{BM}	Burstein-Moss-Shift
ΔE_F	Abweichung der gemessenen Bindungsenergie des Fermi­niveaus von 0
ΔE_{FWHM}	Gauß-Weite einer Photoemissionslinie
ΔH_X	Fermi­niveau-abhängige Defekt­bildungs­enthalpie eines geladenen Defekts X
ΔH	Defekt­bildungs­enthalpie
ΔU	Spannungsamplitude bei AC-Signalen
$\Delta\varphi_{Schottky}$	Absenkung der Energiebarriere durch den Schottky-Effekt
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> – Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
e	Elementarladung
E	Energie
E_0	Mittelwert einer Verteilungsfunktion von Energien
E_A	Energie eines Akzeptorniveaus
E_{BB}	Bandverbiegung
$E_{BB,n}$	Bandverbiegung im n-Halbleiter
$E_{BB,p}$	Bandverbiegung im p-Halbleiter
E_{Bin}	Bindungsenergie
E_{CL}	Bindungsenergie eines Kern­niveaus (<i>Core Level</i>)
E_D	Energie eines Donator­niveaus
E_F	Fermi­niveau
$E_{F,max}$	Dotier­grenze für n-Dotierung
$E_{F,min}$	Dotier­grenze für p-Dotierung
E_{kin}	kinetische Energie
E_G	fundamentale Energieband­lücke
$E_{G,opt}$	optische Energieband­lücke
E_I	Ionisationspotential
E_{LBM}	Energie des Leitungsband­minimums
E_{Pass}	Passenergie des Analysators
E_{pin}	<i>Pinning</i> -Position des Fermi­niveaus
E_{Vak}	Vakuumenergieniveau
E_{VBM}	Energie des Valenzband­maximums
E_X	Energie eines Defekt­niveaus
\mathcal{E}	elektrische Feldstärke
ϵ	dielektrische Funktion
ϵ_r	relative frequenzabhängige Permittivität
ϵ_s	relative statische Permittivität bei Frequenz 0
ϵ_0	Permittivität des Vakuums

FAT	<i>Fixed Analyser Transmission</i>
FTO	fluordotiertes Zinndioxid, $\text{SnO}_2:\text{F}$
FF	Füllfaktor
f	Frequenz
f	Fermi-Besetzungsstatistik
f	Vorfaktor
\vec{F}_L	Lorentz-Kraft
ϕ	elektrostatistisches Potential
φ	Austrittsarbeit
φ_{Probe}	Austrittsarbeit der Probe
φ_{Spek}	Austrittsarbeit des Spektrometers
φ_B	Energiebarriere
GF	Grenzfläche
GPC	<i>Growth per Cycle</i>
g	Generationsrate
g_A	Entartungsgrad eines Akzeptorzustands
g_D	Entartungsgrad eines Donatorzustands
Γ	Zentrum der Brillouinzone
HL	Halbleiter
HR	Hohe Rate
HT	Hochtemperatur
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
η	Konversionseffizienz/Wirkungsgrad
η_{EQE}	externe Quanteneffizienz
i	intrinsisch
i	interstitielles Atom, Zwischengitteratom
IPES	Inverse Photoemission
IR	Infrarot
ITO	zinndotiertes Indiumoxid, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$
i	Index
i	imaginäre Einheit
I	Intensität
I	elektrische Stromstärke
I_{MPP}	elektrische Stromstärke am <i>Maximum Power Point</i>
\Im	Imaginärteil einer komplexen Zahl oder Funktion
j	elektrische Stromdichte
j_0	Sperrsättigungsstromdichte
$j_{\text{Diffusion}}$	Diffusionsstromdichte
j_{Drift}	Driftstromdichte
j_e	Elektronenstromdichte
j_h	Löcherstromdichte
j_{MPP}	elektrische Stromdichte am <i>Maximum Power Point</i>
j_{SC}	Kurzschlussstromdichte
$j_{\text{SC,EQE}}$	Kurzschlussstromdichte aus Quanteneffizienzmessungen
k	Wellenvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
LB	Leitungsband
LBM	Leitungsbandminimum
LT	Ladungsträger
L	Induktivität

L_s	serielle Induktivität
l	Schichtlänge
$l(E_{\text{Bin}})$	Linienform einer Photoemissionslinie
λ	Wellenlänge
λ_{PE}	mittlere freie Weglänge der Photoelektronen
M	Metall
MBPT	<i>Many Body Perturbation Theory</i> , Vielkörper-Störungstheorie
MPP	<i>Maximum Power Point</i>
MS	<i>Magnetron Sputter Deposition</i> , kurz <i>Magnetron Sputtering</i> , <i>Magnetron-Kathodenzerstäubung</i>
m_e	Ruhemasse des Elektrons
$m_{\text{eff,e}}$	effektive Masse der Elektronen im Leitungsband
$m_{\text{eff,h}}$	effektive Masse der Löcher im Valenzband
μ	Ladungsträger-Beweglichkeit
μ_e	Ladungsträger-Beweglichkeit der Elektronen
μ_h	Ladungsträger-Beweglichkeit der Löcher
μSR	Myonenspinrotation und -relaxation
n	Donator-dotiert
n^+	entartet Donator-dotiert
NP-Ätze	Mischung aus Salpetersäure und Phosphorsäure
NR	Niedrige Rate
N	Zustandsdichte
N_A	Akzeptordichte
N_A^0	Dichte der neutralen Akzeptoren
N_A^-	Dichte der ionisierten Akzeptoren
N_D	Donatordichte
N_D^0	Dichte der neutralen Donatoren
N_D^+	Dichte der ionisierten Donatoren
N_{GF}	Dichte der Grenzflächenzustände
N_{LB}	Zustandsdichte im Leitungsband
N_{LT}	Anzahl der Ladungsträger
N_{ph}	Anzahl der Photonen
N_t	Anzahl der <i>traps</i> (Fallenzustände)
N_{VB}	Zustandsdichte im Valenzband
N_X	Dichte des amphoteren Defekts X
n	Ladungsträgerdichte der Elektronen
n^+	Ladungsträgerdichte der Elektronen im entarteten n-Halbleiter
n_i	Ladungsträgerdichte im intrinsischen Halbleiter
ν	Frequenz der Photonen
OF	Oberfläche
ω	Kreisfrequenz
p	Akzeptor-dotiert
p^+	entartet Akzeptor-dotiert
PE	Photoelektronen
PES	Photoelektronen-Spektroskopie
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> , physikalische Gasphasenabscheidung
P	Leistung
P	(elektrische) Leistung
P_{op}	Lichtleistung
p	Druck
p	Ladungsträgerdichte der Löcher

p^+	Ladungsträgerdichte der Löcher im entarteten p-Halbleiter
Q	Gesamtladung
q	Einzelladung
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> , Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RC-Glied	Parallelschaltung eines Widerstands und einer Kapazität
RF	<i>Radio Frequency</i> , Radiofrequenz
RLZ	Raumladungszone
R	Radius
R	elektrischer Widerstand
R	optische Reflexion
R_p	paralleler Widerstand
R_s	serieller Widerstand
R_{sq}	<i>Sheet Resistance</i> , Schichtwiderstand
R_Z	Realteil der Impedanz
r	Rekombinationsrate
r_{SRH}	Shockley-Read-Hall-Rekombinationsrate
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
ρ	Ladungsdichte
\Re	Realteil einer komplexen Zahl oder Funktion
SEK	Sekundärelektronenkante
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SP	Sprüh-Pyrolyse
S_e	Einfangquerschnitt der Elektronen
S_h	Einfangquerschnitt der Löcher
s	spektrale Empfindlichkeit
s	Grenzflächenindex beim Ferminiveau-Pinning
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
σ_e	spezifische elektrische Leitfähigkeit der Elektronen
σ_h	spezifische elektrische Leitfähigkeit der Löcher
TCO	<i>Transparent Conducting Oxide</i> , transparentes leitfähiges Oxid
TMA	Trimethylaluminium, $Al(CH_3)_3$
TT	Tieftemperatur
T	Temperatur
T	Transmission
T_{CPE}	Vorfaktor der Impedanz eines <i>Constant Phase Elements</i>
$T_{Substrat}$	Substrattemperatur
t	Zeit
τ	Relaxationszeit
τ_{Delay}	Verzögerungszeit
$\tau_{Integration}$	Integrationszeit
θ	Phasenwinkel der Impedanz
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> , Ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie
UV	Ultraviolett
U	elektrische Spannung
U_{Bias}	<i>Bias</i> -Spannung
U_{CHA}	Analysatorspannung
U_{MPP}	Spannung am <i>Maximum Power Point</i>
U_S	Spannung, die bei der <i>Sputter Deposition</i> am Substrat abfällt

U_T	Spannung, die bei der <i>Sputter Deposition</i> am <i>Target</i> abfällt
U_{OC}	Leerlaufspannung
U_{retard}	Verzögerungsspannung des Analysators
V	Vakanz, Leerstelle
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
v_{OF}	Oberflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit
v_{therm}	thermische Geschwindigkeit von Ladungsträgern
WKB	Näherung nach WENTZEL, KRAMERS und BRILLOUIN
w	Weite der Raumladungszone
w_n	Weite der Raumladungszone im n-Halbleiter
w_p	Weite der Raumladungszone im p-Halbleiter
X	amphoterer Defekt
XL	<i>Cross Lens</i> , Magnetlinse
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> , Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
X_Z	Reaktanz, Blindwiderstand
x	Atomanteil
x	Ortskoordinate
χ	Elektronenaffinität
Z	Impedanz
Z_{CPE}	Impedanz eines <i>Constant Phase Elements</i>
ψ	Wellenfunktion
\emptyset	Durchmesser
	Grenzfläche zwischen zwei Materialien (Substrat Schicht)
	Oberfläche eines Materials

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	Grundlagen	9
2	Physikalische Grundlagen	10
2.1	Halbleiter	10
2.1.1	Die Energiebandstruktur und wichtige Energiegrößen	10
2.1.2	Defekte	13
2.1.3	Potentialverläufe in Halbleitern	18
2.1.4	Modelle für Halbleitergrenzflächen	19
2.2	Transport-Mechanismen für Ladungsträger	26
2.2.1	Bandtransport	26
2.2.2	Stromtransport an Grenzflächen	28
2.3	Solarzellen	32
2.3.1	Funktionsprinzip	33
2.3.2	Verlustmechanismen	37
2.3.3	Solarzellentypen	40
3	Materialien	42
3.1	CdTe und die CdTe-Dünnschichtsolarzelle	42
3.2	Verwendete Fenster- und Puffermaterialien sowie Kriterien für die Auswahl der Materialien und deren Abscheidemethoden	44
3.2.1	CdS	44
3.2.2	SnO ₂ und das transparent-leitfähige Oxid SnO ₂ :F	46
3.2.3	Al ₂ O ₃	53
II	Experimentelle Methodik und Durchführung	57
4	Material- und Solarzellenpräparation	58
4.1	Integrierte Ultrahochvakuum-Systeme	58
4.2	Substrate	59
4.3	Dünnschichtabscheidung der Puffer- und Fensterschichten	61
4.3.1	<i>Atomic Layer Deposition</i> von Al ₂ O ₃	61
4.3.2	<i>RF Magnetron Sputter Deposition</i> von Al ₂ O ₃ , CdS _x O _y , CdS und SnO ₂	68
4.4	<i>Close Space Sublimation</i> von CdS und CdTe	72
4.5	Aktivierungsschritt	74
4.6	Rückkontakt	75
4.7	Strukturierung	75
5	Photoelektronen-Spektroskopie	78
5.1	Physikalische Grundlagen	78
5.2	Chemische Analyse von Oberflächen	81

5.3	Bestimmung von Potentialen an Oberflächen und Grenzflächen	82
5.4	Experimentelle Umsetzung der Photoelektronen-Spektroskopie	85
6	Elektrische Messungen	89
6.1	Elektrische Solarzellencharakterisierung	89
6.1.1	$j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen unter Beleuchtung	89
6.1.2	Externe Quanteneffizienz	91
6.2	Elektrische Pufferschichtcharakterisierung	92
6.2.1	$j(U)$ -Kennlinien von Pufferschichten	93
6.2.2	Impedanz-Spektroskopie an Pufferschichten	94
7	Computer-Simulationen	97
7.1	Impedanz-Analyse (LEVM)	97
7.2	Berechnung von Potentialverläufen (MATLAB)	99
7.3	Solarzellensimulation (SCAPS)	99
III	Ergebnisse und Diskussion	103
8	Das TCO-Material SnO₂:F und SnO₂-Pufferschichten	104
8.1	Übersicht über die elektronischen Oberflächeneigenschaften von SnO ₂ -basierten Materialien	104
8.1.1	Lage des Fermi-niveaus	104
8.1.2	Die Form der Valenzbandspektren	107
8.1.3	Oberflächenterminierung	109
8.2	Das TCO-Material SnO ₂ :F	110
8.2.1	Elektrische Eigenschaften	110
8.2.2	Oberflächenpotentiale	114
8.2.3	Dotierung	120
8.2.4	Oberflächenbehandlung	128
8.3	Die Rolle der SnO ₂ :F-Oberfläche in der Solarzelle	138
8.3.1	Einfluss der Chargen	139
8.3.2	Einfluss der Oberflächenpotentiale	139
8.3.3	Einfluss der SnO ₂ :F-Oberfläche auf die Nukleation von CdS	140
8.3.4	Einfluss der SnO ₂ :F-Oberfläche auf die Nukleation der Pufferschichten	146
8.4	Die Grenzflächen SnO ₂ :F CdS und SnO ₂ CdS	146
8.5	Undotiertes SnO ₂ als Pufferschicht	152
8.5.1	Eigenschaften von MS-SnO ₂	152
8.5.2	Die Grenzfläche SnO ₂ :F i-SnO ₂	155
8.5.3	Auswirkungen der SnO ₂ -Pufferschicht in der Solarzelle	158
9	Al₂O₃-Pufferschichten	161
9.1	Grenzflächen von Al ₂ O ₃ im Frontkontakt	161
9.1.1	Die Grenzfläche SnO ₂ :F Al ₂ O ₃	161
9.1.2	Die Grenzfläche ITO Al ₂ O ₃	167
9.1.3	Anfängliches Wachstum von ALD-Al ₂ O ₃ auf TCOs	172
9.1.4	Die Grenzflächen Al ₂ O ₃ CdS und Al ₂ O ₃ CdTe	177
9.1.5	Zusammenfassende Diskussion der Grenzflächen von Al ₂ O ₃	185
9.2	Elektrische und dielektrische Eigenschaften der Al ₂ O ₃ -Pufferschichten	189
9.2.1	Elektrische Eigenschaften der Al ₂ O ₃ -Pufferschichten	190
9.2.2	Dielektrische Eigenschaften der Al ₂ O ₃ -Pufferschichten	194

9.2.3	Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse der elektrischen und dielektrischen Charakterisierung der Al ₂ O ₃ -Pufferschichten	203
9.3	Solarzellen mit Al ₂ O ₃ -Pufferschicht	205
10	Die Fensterschichten CdS und CdS_xO_y	214
10.1	Elektronische Eigenschaften von CdS-Dünnschichten	214
10.1.1	Lage des Fermi-niveaus in CdS-Dünnschichten	214
10.1.2	Einflussgrößen auf die Lage des Fermi-niveaus in CdS-Dünnschichten	216
10.2	Nachträgliche Behandlung von CdS mit Sauerstoff	221
10.2.1	Einfluss auf die Lage des Oberflächen-Fermi-niveaus	221
10.2.2	Modifikation der Bandanpassung an der SnO ₂ :F CdS-Grenzfläche	223
10.2.3	Diskussion der Konsequenzen des Heizschrittes an Luft für die Solarzelle	227
10.2.4	Begrenzung des Fermi-niveaus in CdS-Dünnschichten zu geringen Werten	229
10.2.5	Diskussion des Einflusses von Sauerstoff auf die Eigenschaften von CdS	231
10.3	Einbau von Sauerstoff in CdS während der Deposition – MS-CdS _x O _y	233
10.3.1	Optische und morphologische Eigenschaften der CdS _x O _y -Fensterschichten	234
10.3.2	Einfluss der CdS _x O _y -Fensterschichten auf Solarzellenkenngrößen	235
10.3.3	Chemische Zusammensetzung der CdS _x O _y -Fensterschichten	237
10.3.4	Elektrische Eigenschaften der CdS _x O _y -Fensterschichten und ihrer Grenzfläche zu CdTe	240
11	Zusammenfassende Wertung der Ergebnisse und Perspektiven	242
11.1	Zusammenfassung der Untersuchungen zu den Materialien des Frontkontakts	242
11.2	Zusammenfassung der Kontaktbildungsmechanismen	246
11.3	Zusammenfassung der Einflüsse auf die Solarzelle und Puffermechanismen	250
11.4	Fazit und Ausblick	255
	Literaturverzeichnis	257
A	Anhang	280
	Lebenslauf	284

1 Einleitung

Nachdem der Rekordwirkungsgrad von CdTe-Dünnschichtsolarzellen zwischen 1992 und 2012 bei Werten um 16 % stagnierte [1], lieferten sich seit dem Jahr 2013 die Forschungsabteilungen der beiden Unternehmen First Solar, Inc. und General Electric Company ein Wettrennen der gebrochenen Rekorde [1]. Die beiden Unternehmen kündigten daraufhin ihre Zusammenarbeit in der Solarzellenforschung an [2] und durchbrachen kurz darauf die Rekordmarke von 20 % [3]. Damit liegt der Wirkungsgrad der CdTe-Technologie heute gleichauf mit den besten Dünnschicht-Effizienzen, die basierend auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ [4] erreicht werden, sowie mit Solarzellen aus multikristallinem Silizium [4]. Der immense Vorteil der Dünnschicht-basierten CdTe-Technologie besteht in dem nach wie vor zu großen Teilen unausgeschöpften Potential zu weiteren Kostensenkungen bei der Herstellung. Bereits 2013 betrug der durchschnittliche Herstellungspreis für CdTe-Solarmodule des Weltmarktführers First Solar, Inc. nur noch \$0,53/W [5].

Die genannten Rekordwirkungsgrade bei CdTe-Dünnschichtsolarzellen werden in der sogenannten Superstrat-Konfiguration erreicht, das heißt mit einer Depositionsreihenfolge beginnend mit dem Frontkontakt, dem dadurch in vieler Hinsicht eine entscheidende Rolle zukommt. Superstrat-Solarzellen sind aus einer Heterostruktur aufgebaut, die aus einem Frontkontakt-Material auf einem Glassubstrat, einem Puffermaterial, einem Fenstermaterial, einem Absorbermaterial und einem Rückkontakt-Material besteht [6]. Die Konvention der Namensgebung für die einzelnen Schichten in der vorliegenden Arbeit weicht teilweise von derjenigen in der einschlägigen Literatur ab und wird im Folgenden anhand von Abbildung 1.1 a) vorgestellt.

Das Frontkontakt-Material besteht aus einem transparent-leitfähigen Oxid (TCO¹), z. B. $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO²), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO³) oder $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO⁴). Als Fenstermaterial wird im Folgenden eine Schicht bezeichnet, die den n-Partner des n|p-Übergangs mit p-CdTe bildet, und aufgrund einer größeren Bandlücke für einen Teil des Spektrums transparent ist. In der Regel ist dies CdS [6], welches auch in dieser Arbeit untersucht wurde. Als Pufferschicht wird in dieser Arbeit eine Schicht bezeichnet, die zwischen das Frontkontakt-Material und das Fenstermaterial eingebracht wird und an dieser Grenzfläche verschiedene Funktionen erfüllen soll, auf die im Verlauf dieser Einleitung gezielter eingegangen wird.

Einen Meilenstein in der Entwicklung der CdTe-Solarzelle stellt die sogenannte „Aktivierung“ dar: eine nachträgliche Chlorbehandlung der CdS|CdTe-Schichtfolge bei Temperaturen um 350–450 °C, durch die CdTe-Dünnschichtsolarzellen die aus ihren niedrigen Herstellungstemperaturen und ihrer geringen Materialreinheit entstehenden Nachteile in der Effizienz überwinden [7]. Dieser Effekt wurde in den 1990er-Jahren entdeckt und seitdem in unzähligen Arbeiten untersucht. Es kommt dabei zu einer signifikanten Verbesserung aller Solarzelleneigenschaften [6, 8], was durch die Anwesenheit von Sauerstoff verstärkt wird [6, 8–18].

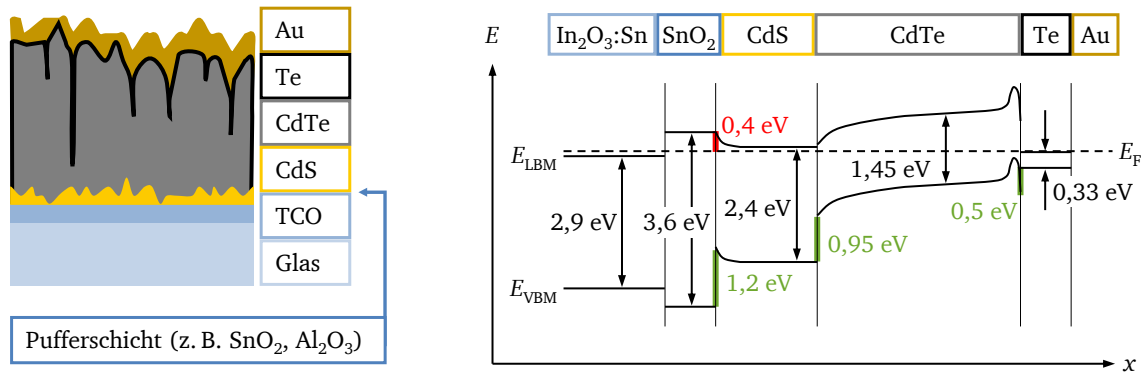
Abbildung 1.1 b) stellt das Energiebanddiagramm einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle vor. Dieses wurde in Vorgängerarbeiten von FRITSCHKE [19] in Teilen experimentell mittels *in-situ*-XPS bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch sowohl ein anderer TCO-Frontkontakt ($\text{SnO}_2:\text{F}$ anstelle von $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), zusätzliche Pufferschichten aus Al_2O_3 oder SnO_2 , die von der SnO_2 -Schicht in den Ar-

¹ englisch: *Transparent Conducting Oxide*

² englisch: *Fluorine-doped Tin Oxide*

³ englisch: *Indium Tin Oxide*

⁴ englisch: *Aluminum-doped Zinc Oxide*



a) Aufbau einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle b) Energiebanddiagramm einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle

Abbildung 1.1: a) Aufbau und b) Energiebanddiagramm einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle in Superstrat-Konfiguration mit $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}|\text{SnO}_2|\text{CdS}$ -Frontkontakt (nach [19]). Die Banddiskontinuitäten in den Valenzbändern und die Lagen der Fermienergien an den Grenzflächen der einzelnen Materialien wurden experimentell mittels Photoelektronen-Spektroskopie bestimmt.

beiten von FRITSCHKE abweichen, als auch abweichende Depositionsmethoden für die CdS-Schicht verwendet, sodass dieses Energiebanddiagramm nur als Ausgangspunkt für diese Arbeit dienen soll.

Bestehende Probleme am Frontkontakt und Motivation dieser Arbeit

Nach wie vor ist eine Steigerung um etwa die Hälfte des bereits realisierten Wirkungsgrades der CdTe-Dünnschichtsolarzelle möglich, bevor der maximale theoretische Wirkungsgrad erreicht ist. Die vorliegende Dissertation widmet sich dem Verständnis und der Verbesserung des Frontkontakts von CdTe-Solarzellen in Superstrat-Konfiguration. Abbildung 1.2 a) stellt die Aspekte vor, die nach wie vor die Verluste am Frontkontakt der Solarzelle dominieren. Diese werden anhand des Schichtquerschnitts (oben) und anhand eines schematischen Energiebanddiagramms der Solarzelle (unten) verdeutlicht. In Abbildung 1.2 b) werden Lösungsansätze für die Probleme vorgeschlagen. Die folgenden Abschnitte stellen die einzeln gekennzeichneten Aspekte der Reihe nach vor.

Problem ①: Eine wichtige Konsequenz des Aktivierungsschritts für den Frontkontakt der Solarzelle resultiert aus der Rekristallisation der CdTe- und CdS-Schicht und führt zur Passivierung der CdS|CdTe-Grenzfläche durch eine Interdiffusion der beiden Materialien [6, 8, 20]. Dadurch kommt es nachträglich zur vollständigen Umgestaltung der CdS-Fensterschicht, was häufig als unerwünschten Nebeneffekt sogenannte schwache Dioden und *Pinholes* mit sich bringt: Hiermit sind Bereiche der Fensterschicht gemeint, die sich durch eine verschwindende Schichtdicke auszeichnen, sodass es zum direkten Kontakt der CdTe-Schicht mit dem TCO-Material kommt. Das Energiebanddiagramm in Abbildung 1.1 b) ließe vermuten, dass die CdS-Fensterschicht aus Sicht der Bandanpassung für den Betrieb der Solarzelle nicht zwingend notwendig sei, da CdTe auch mit dem n-dotierten TCO einen n|p-Heterokontakt bildet. Solche Heterogrenzflächen bedürfen jedoch besonderer Nachbehandlungen, um über reduzierte Defektzustandsdichten und angepasste Band- und Kristallstrukturen zu verfügen. Solarzellen mit direktem TCO|CdTe-Kontakt zeigen entsprechend keine hohen Effizienzen: Die Defektdichte an einer solchen Grenzfläche führt zur Rekombination von Elektron-Loch-Paaren, die in der Nähe der Heterogrenzfläche gebildet werden.

Die Grenzfläche CdS|CdTe kann hingegen – mithilfe des Aktivierungsschritts – derart prozessiert werden, dass sie eine ausreichende Passivierung von Grenzflächendefekten aufweist. Elektron-Loch-Paare, die in der CdTe-Schicht in der Nähe der CdS|CdTe-Grenzfläche gebildet werden, rekombinieren somit in geringerem Maße. Zusätzlich werden Löcher aus der CdTe-Schicht durch den Valenzbandversatz zu CdS von etwa 1 eV [19, 21–25] daran gehindert, in die CdS-Schicht zu diffundieren,

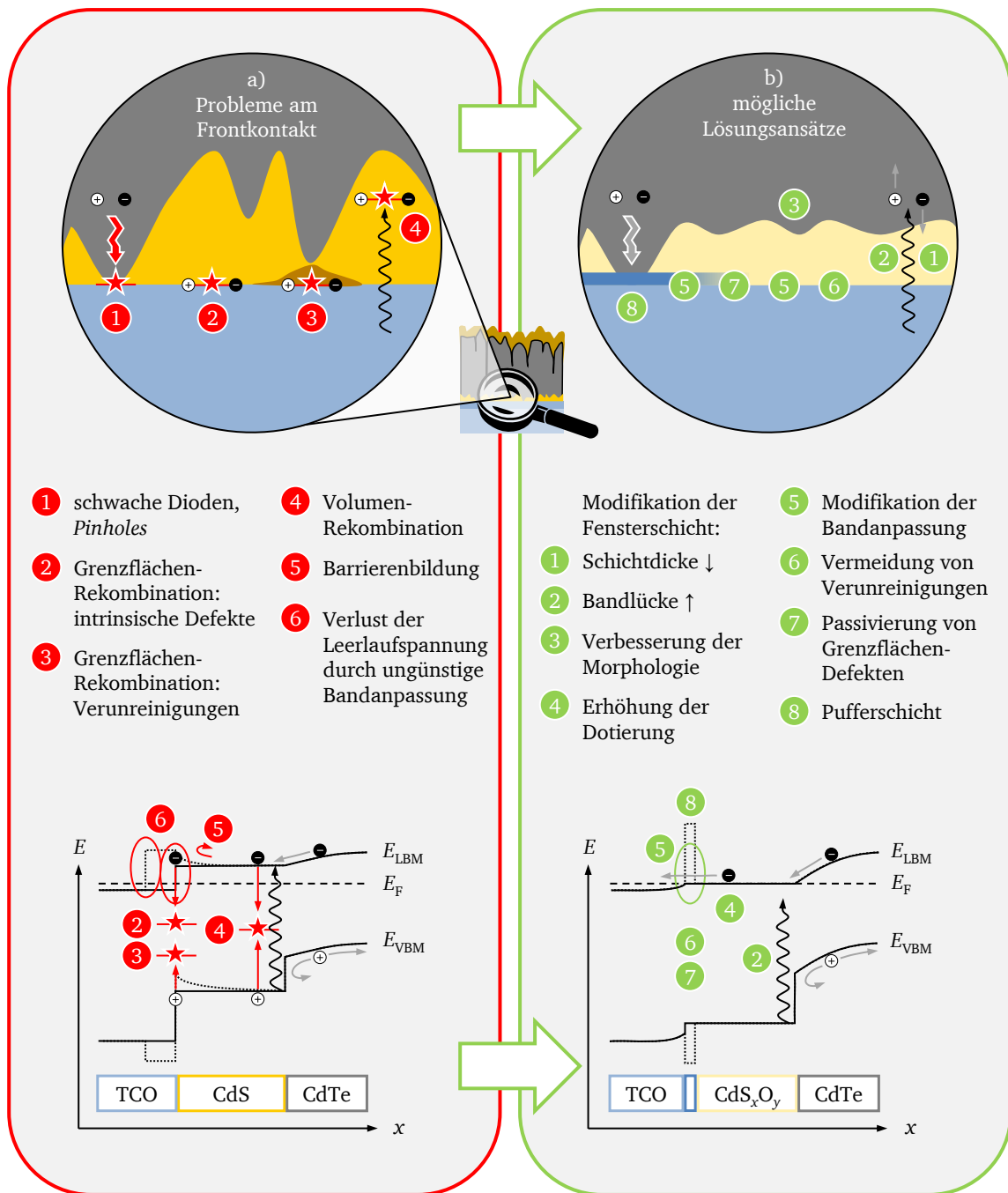


Abbildung 1.2: a) Probleme am Frontkontakt von CdTe-Dünnschichtsolarzellen und b) mögliche Lösungsansätze. Oben ist jeweils schematisch die Mikrostruktur eines solchen Frontkontakts aufgezeigt; unten ist ein allgemeines Energiebanddiagramm abgebildet, das keiner bestimmten Materialfolge entsprechen muss. Die durchgezogen eingezeichneten Energiebandverläufe zeigen einen Frontkontakt ohne Pufferschicht; die gestrichelt eingezeichneten Energiebandverläufe zeigen eine alternative Struktur mit einer Pufferschicht auf. In beiden Darstellungsweisen werden Verlust- und Verbesserungsmechanismen identifiziert, die im Mittelteil der Abbildung stichwortartig aufgelistet sind.

wo sie Minoritätsladungsträger darstellen und somit in erhöhtem Maße mit Elektronen aus dem Leitungsband rekombinieren würden.

Problem ②: Die Rekombination der Elektron-Loch-Paare, die in der CdS-Fensterschicht gebildet werden, kann in Teilen auf Grenzflächenzustände der TCO|CdS-Grenzfläche zurückgeführt werden. Solche Defekte sind intrinsisch an jeder Heterogrenzfläche vorhanden; ihre Dichte und energetische Position kann sich je nach Depositionsparametern der Materialien unterscheiden. Eine der Aktivierung entsprechende Nachbehandlung der TCO|CdS-Grenzfläche wurde bisher nicht entwickelt.

Problem ③: Die für die CdTe-Solarzelle verwendeten TCO-Substrate sind in der Regel vor Prozessierung der Solarzelle dem Kontakt zu verschiedenen Umgebungsmedien ausgesetzt (Luft, Wasser, Staub, Fett etc.). Dadurch können die Oberflächen der Substrate Verunreinigungen aufweisen, die ihrerseits Defektniveaus für die Grenzflächen-Rekombination bereitstellen. Außerdem kann im Bereich solcher Verunreinigungen die Nukleation der Fensterschicht gestört werden, sodass sich daraus bereits vor dem Aktivierungsschritt *Pinholes* ergeben (siehe Problem ①).

Problem ④: Die Absorption des Sonnenlichts in CdS führt auch deshalb zu Verlusten, da Minoritätsladungsträger in der hoch n-dotierten Fensterschicht nur geringe Lebensdauern besitzen. Freie Löcher, die in der CdS-Schicht entstehen, rekombinieren also nicht nur an Grenzflächen, sondern auch im Volumen der Fensterschicht mit freien Elektronen. Dasselbe gilt für Elektron-Loch-Paare, die in der TCO-Schicht gebildet werden. Dadurch wird der Kurzschlussstrom der Solarzelle reduziert. Aus diesem Grund wird die Absorption in den Materialien des Frontkontakts als parasitär bezeichnet.

Problem ⑤: Eine weitere Verlustquelle im Frontkontakt entsteht durch die Energiebandanpassung der beteiligten Materialien: Es kann durch die Ausbildung ungünstiger Raumladungszonen oder Energiebarrieren zur Behinderung des Elektronenflusses aus dem Bereich ihrer Anregung bis ins TCO kommen. Dies wird beispielsweise nach [19] bei Verwendung einer SnO₂-Pufferschicht auf ITO-Substraten beobachtet, da es dabei an der Grenzfläche SnO₂|CdS zu einer Bandverbiegung kommt (siehe Abbildung 1.1 rechts).

Problem ⑥: Umgekehrt kann eine Energiebandanpassung, die den Elektronenfluss nicht behindert, trotzdem Verluste für die Solarzellenleistung mit sich bringen. Für die Leerlaufspannung der Solarzelle ist die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus entscheidend; die im Absorber gebildeten Ladungsträger verlieren auf dem Weg zum Frontkontakt ihre aus den Photonen aufgenommene Energie, wenn der Potentialverlauf dorthin Sprünge oder stark abfallende Verläufe aufweist. Dadurch wird die Leerlaufspannung reduziert. Auch bei Verwendung einer ungeeigneten Pufferschicht (siehe gestrichelter Potentialverlauf in Abbildung 1.2 a) unten) kann es zu solchen Potentialverläufen kommen.

Lösungsansätze zur Verbesserung des Frontkontakts

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Ansätze dieser Arbeit (und anderer Forschungsbemühungen), Lösungen für die genannten Probleme anzubieten. Einige der Lösungsansätze sind miteinander verknüpft und greifen so an mehreren Problemen gleichzeitig an. Daher soll zur Verdeutlichung Abbildung 1.3 herangezogen werden, die das komplexe Wechselspiel der unterschiedlichen Effekte anhand der in dieser Arbeit verfolgten Ansätze konkret darstellt.

Lösungsansatz ①: Um die Absorption in der CdS-Schicht zu verringern, sollte diese so dünn wie möglich ausfallen. Da bei der Aktivierung jedoch eine massive Rekristallisation sowie ein partieller Konsum der CdS-Schicht aufgrund der Interdiffusion mit der CdTe-Schicht vonstatten geht, muss eine gewisse kritische Schichtdicke – üblicherweise in der Größenordnung von 100 nm – eingehalten werden, um Verluste der Leerlaufspannung und des Füllfaktors durch Rekombination zu vermeiden [26]. Eine drastische Schichtdickenreduktion kann offenbar nur bei einer Abweichung der

Aufgrund des Einflusses der Zusammensetzung der festen Lösungen auf die Lage der Bandkanten ist es hierdurch außerdem möglich, die Bandanpassung des Frontkontakts zu optimieren [30] (Lösungsansatz ⑤).

Lösungsansatz ③: Um zu einer verbesserten Morphologie der Fensterschichten zu gelangen, die trotz der Rekristallisation durch den Aktivierungsschritt eine geringere Schichtdicke erlauben könnten, könnten Depositionsmethoden vorteilhaft sein, die von vornherein zu geschlosseneren Schichten mit homogener Schichtdicke ohne *Pinholes* führen.

In dieser Arbeit wurde mit CdS_xO_y eine Modifikation der Fensterschicht angewendet, die eine andere Morphologie hervorbringt und sich im Verlauf des Aktivierungsschrittes anders verhält als CdS [38], sodass damit dünnere Schichten eingesetzt werden könnten.

Lösungsansatz ④: Der Frontkontakt der Solarzelle sollte möglichst stark n-dotiert sein, um das Quasi-Ferminiveau für Elektronen in Richtung des Leitungsbandes zu verschieben und eine gute Leitfähigkeit für Elektronen zu erhalten. Das Fenstermaterial CdS verfügt über eine natürliche n-Dotierung, die jedoch gewissen Grenzen unterworfen ist. Im Rahmen dieser Arbeit findet ein Vergleich von CdS-Fensterschichten statt, die mittels unterschiedlicher Methoden abgeschieden wurden. Dabei geht es darum, einen Einfluss der Depositionsmethode und -parameter auf die elektronischen Eigenschaften der Schichten zu erhalten, um beispielsweise zu untersuchen, ob mit der Auswahl einer bestimmten (morphologisch vorteilhaften) Deposition eine Beschränkung der erreichbaren Dotierung einhergeht. In dieser Arbeit wird außerdem der Einfluss von Sauerstoff auf die Dotierung und Dotiergrenzen der CdS-Fensterschicht untersucht.

Lösungsansatz ⑤: An den Grenzflächen des Frontkontakts kann die Energiebandanpassung der Materialien weiter optimiert werden. Hierfür kann beispielsweise eine gezielte Veränderung der Zusammensetzung der Fensterschicht vorgenommen werden, die sich auf die Lage der Bandkanten auswirkt [30, 31, 35] (Lösungsansatz ②). Selbst bei Beibehaltung der chemischen Zusammensetzung der im Frontkontakt eingesetzten Materialien kann dennoch die Energiebandanpassung erheblich variieren. Dabei spielen die Dotierung der beteiligten Materialien, ihre Herstellung und mögliche Nachbehandlungen eine Rolle. Die Untersuchung dieser Zusammenhänge steht im Vordergrund der vorliegenden Arbeit. Außerdem kann eine Veränderung der Energiebandanpassung durch die Implementierung dünner Zwischenschichten erreicht werden (Lösungsansatz ⑧). Hierbei ist jedoch nicht davon auszugehen, dass die maximal erreichbare Leerlaufspannung erhöht wird, da die entsprechenden Verluste möglicherweise lediglich auf mehrere Grenzflächen verteilt werden.

Lösungsansatz ⑥: Um Verunreinigungen der Grenzflächen und damit Rekombinationszentren und Störzentren beim Wachstum der Fensterschicht zu vermeiden, können die Substratoberflächen vor der Prozessierung der restlichen Schichtfolge bestimmten Behandlungen unterzogen werden. Dazu können mechanische Reinigungsschritte, Plasma- oder chemische Ätzschritte und Temperaturbehandlungen gehören. In dieser Arbeit werden solche Oberflächenbehandlungen auf SnO_2 :F-Substrate angewandt. Zudem können unter kontrollierten Bedingungen abgeschiedene Pufferschichten durch ihre sauberen Oberflächen zur Vermeidung von Defekten an der Grenzfläche zur Pufferschicht beitragen (Lösungsansatz ⑧). In dieser Arbeit wird hierfür undotiertes SnO_2 untersucht.

Lösungsansatz ⑦: Um die an den Grenzflächen des Frontkontakts intrinsisch vorkommenden Defekte zu passivieren, können gegebenenfalls Nachbehandlungen der Grenzflächen Verbesserungen bewirken, wie anhand des Aktivierungsschrittes der CdS|CdTe-Grenzfläche erkannt wird. Dieser Aspekt steht im engen Zusammenhang mit der Variation der Energiebandanpassung (Lösungsansatz ⑤). Außerdem können Pufferschichten eingeführt werden (Lösungsansatz ⑧). Einerseits könnten hierfür Materialien von Vorteil sein, die eine sehr gute kristallographische Anpassung an beide angrenzenden Materialien aufweisen. Dadurch könnten Kristallbaufehler wie unangefüllte Bindungen, Versetzungen und Verspannungen vermieden werden. Ein weiterer Ansatz nähert sich der Passivierungsfrage aus eher elektronischer Sicht: Wird hierfür eine Pufferschicht eingesetzt, deren

eigene elektronische Zustände sehr weit oberhalb bzw. unterhalb der Bandkanten der angrenzenden Materialien liegen, so könnte es zu einer Hybridisierung dieser Zustände kommen; die resultierenden Hybridzustände könnten auf diese Weise über die Leitungsbandkante bzw. unter die Valenzbandkante der angrenzenden Materialien hinausgeschoben werden. Dort wären sie dann keine effektiven Rekombinationszentren mehr. Ob dieser Ansatz erfolgreich ist, soll in dieser Arbeit anhand von Al_2O_3 -Pufferschichten untersucht werden.

Lösungsansatz ⑧: An der Grenzfläche zwischen TCO und Fensterschicht könnten geeignete Pufferschichten Verbesserungen erzielen. Der Begriff „Pufferschicht“ ist in unterschiedlichsten Zusammenhängen zu finden und bezeichnet im Allgemeinen eine dünne Zwischenschicht, die auf die eine oder andere Weise einen ablaufenden Verlustmechanismus „abpuffert“, sodass damit Verbesserungen in der Bauteilleistung und/oder Stabilität realisiert werden. Anhand der Lösungsansätze ⑦ und ⑤ wurden bereits positive Effekte solcher Schichten aufgeführt. In einigen Fällen dient eine Pufferschicht außerdem der Vermeidung von Grenzflächenreaktionen [31, 33], Diffusion [46–48] oder anderen (elektrischen) Degradationseffekten [49]. Teilweise wird auch die (CdS-)Fensterschicht selbst als Pufferschicht bezeichnet (insbesondere bei $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Solarzellen) [6, 30, 31, 33] oder durch eine Pufferschicht ersetzt (Lösungsansatz ②). Die durch Fensterschichten und Pufferschichten verfolgten Ziele und die dabei auftretenden Effekte gehen fließend ineinander über, sodass eine strenge begriffliche Trennung schwierig ist.

Häufig (und insbesondere in der Anwendung für Solarzellen) bestehen Pufferschichten aber aus einem Isolator oder der undotierten Variante des TCO-Materials, was auch mit dem Begriff *high-resistance transparent (HRT) layer* bezeichnet wird. Dies soll in dieser Arbeit vorrangig unter dem Begriff „Pufferschicht“ verstanden werden. Der Gedanke, der hierbei verfolgt wird, lässt sich anhand der negativen Auswirkung von *Pinholes* verstehen: Diejenigen Bereiche der Solarzelle, in denen es zu direkten Kurzschlüssen oder schwachen Dioden kommt, können im schlimmsten Fall zum Versagen der gesamten Zelle führen. Die Pufferschicht „isoliert“ diese Kurzschlüsse. Es sollte bei einer isolierenden Pufferschicht unterschieden werden, ob deren Leitungsband an die Leitungsbänder des Frontkontaktes angepasst ist, wie es in der Regel für die undotierte Variante des TCO-Materials der Fall ist, oder ob das Puffermaterial große Barrieren erzeugt, die nur durch Tunneln von Ladungsträgern überwunden werden können (wie z. B. im Fall von Al_2O_3). Für die Wirksamkeit beider Ansätze wurden für unterschiedlichste Solarzellentechnologien Belege gefunden.

Eine Verbesserung durch (weitgehend) bandangepasste Pufferschichten mit isolierenden Eigenschaften wurde für undotiertes ZnO in der Kombination mit dem TCO $\text{ZnO}:\text{Al}$ in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ - bzw. Cu_2O -Solarzellen [6, 31, 33, 50] sowie Cu_2O -Solarzellen [51] gefunden. Für die CdTe-Technologie wurden die folgenden TCO-Pufferschicht-Kombinationen untersucht, die in vielen Fällen eine Verbesserung der Solarzelle bewirkten, die in aller Regel auf die Isolierung von Kurzschlüssen zurückgeführt wird: $\text{SnO}_2:\text{F}$ mit SnO_2 [6, 26, 46, 52–60], Cd_2SnO_4 oder $\text{SnO}_2:\text{F}$ mit Zn_2SnO_4 [6, 52–54, 61–66] bzw. ZnSnO_x [46, 60], ZnO [60] oder $\text{ZnO}:\text{Al}$ [59], Cd_2SnO_4 mit SnO_2 [46, 52] oder ZnSnO_x [46], $\text{ZnO}:\text{Al}$ mit ZnO [47] bzw. ZnSnO_x [46], CdIn_2O_4 oder ITO mit In_2O_3 [52–54] sowie ITO mit ZnSnO_x , SnO_2 [46, 48, 67] und ZnO [68].

Eine Verbesserung durch Pufferschichten mit isolierenden Eigenschaften, die gegebenenfalls durchtunnelt werden müssen, wurde für Al_2O_3 in Solarzellen basierend auf CuInSe_2 -Absorbern [32, 69] sowie Farbstoffsolarzellen [70], Ta_2O_5 in CuInSe_2 -Solarzellen [32], TiO_2 in CuInSe_2 -Solarzellen [33] und HfO_2 in Farbstoffsolarzellen [71] erreicht. Zudem zeigten sich Pufferschichten aus $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$ für Cu_2O -Solarzellen als wirksam [72, 73], die jedoch keine isolierenden Eigenschaften aufwiesen. Es gibt auch Gegenbeispiele für die Wirksamkeit von isolierenden Pufferschichten: Al_2O_3 führt in Farbstoffsolarzellen zu Einbußen in den Kurzschlussstromdichten, die durch den positiven Effekt auf die Leerlaufspannung nicht kompensiert werden konnten [74, 75]. Für TiO_2 in CdTe-Solarzellen wurden sehr geringe Füllfaktoren erhalten [76].

Die Wirkung der geringeren Leitfähigkeit eines Puffermaterials wurde auch theoretisch untersucht: Dem Modell von RAU, GRABITZ und WERNER [50, 77–79] zufolge kann ein zusätzlicher Serienwiderstand in einer Solarzelle Verbesserungen bewirken, wenn die Solarzelle lateral sehr inhomogene Eigenschaften aufweist. Die Autoren verwendeten hierfür die Simulation eines elektrischen Netzwerks. Sie berechneten anhand einer Parallelschaltung einzelner Dioden mit Gauß-verteiltern Parametern die Auswirkung eines zusätzlichen, gemeinsamen Widerstands auf das Verhalten des gesamten Netzwerks. Die Gauß-Verteilung der Dioden beschreibt dabei eine inhomogene Solarzelle, die aus gut funktionierenden und weniger gut funktionierenden Bereichen (z. B. *Pinholes*) besteht. Nach [77–79] wird der negative Einfluss der schlecht funktionierenden Bereiche (Verlust der Leerlaufspannung) durch den zusätzlichen Serienwiderstand so effektiv abgeschwächt, dass die dadurch in Kauf genommene Verschlechterung der gut funktionierenden Bereiche (Verlust des Füllfaktors) überkompensiert wird. Je inhomogener das Bauteil angenommen wird, desto größer muss der Serienwiderstand ausfallen, um ein optimales Gesamtergebnis zu erhalten.

KEPHART *et al.* [26] verfechten eine andere Sichtweise: Die Autoren erhielten an CdTe-Solarzellen keine Zunahme der *Pinhole*-Dichte mit sinkender CdS-Schichtdicke, beobachteten jedoch trotzdem den üblichen Einbruch in der Leerlaufspannung und im Füllfaktor, der durch eine SnO₂-Pufferschicht abgemildert wurde. Ihnen zufolge kann daher nicht die isolierende Eigenschaft der (bandangepassten) Pufferschicht den Grund für die Entschärfung von schwachen Dioden im Bereich der *Pinholes* darstellen. Sie schlagen alternativ vor, dass die Bandanpassung dieser Bereiche durch die Pufferschicht verbessert wird (Lösungsansatz ⑤), wodurch es zu einer verbesserten Diodencharakteristik dieser Bereiche kommt. Dieses Modell basiert jedoch auf der Annahme, dass es an der TCO|CdS-Grenzfläche zu einer Barrierenbildung mit Raumladungszone in der CdS-Fensterschicht wie in Abbildung 1.1 b) kommt. Dies mag zwar für die ausgewählte Grenzfläche [19] gelten; in dieser Arbeit wird untersucht, wovon die Grenzflächenbildung SnO₂-basierter Materialien mit CdS allgemein abhängt und wie sie in den unterschiedlichen Situationen ausfällt.

In dieser Arbeit wurde je ein Pufferschicht-Material im Hinblick auf die beiden Ansätze – undotiert, aber bandangepasst gegenüber Isolator mit Tunnelbarriere – untersucht: Als Kombination aus TCO und undotierter Variante wurden SnO₂:F und SnO₂ untersucht. Als isolierendes Pufferschichtmaterial, das einen Tunnelkontakt ausbildet, wurde in Kombination mit Lösungsansatz ⑦ Al₂O₃ eingesetzt.

Teil I

Grundlagen

Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt die zugrundeliegenden theoretischen Grundlagen.

Kapitel 2 geht zunächst auf die Eigenschaften von Halbleitern ein. Dabei wird ausgehend von idealen physikalischen Betrachtungen schrittweise ein Verständnis von realen Halbleitern und ihren Grenzflächen erarbeitet. Im Anschluss daran gliedert sich eine Übersicht zu den verschiedenen Stromtransport-Mechanismen, die in den Solarzellen dieser Arbeit stattfinden können. Anschließend wird auf das Funktionsprinzip von Solarzellen und die darin ablaufenden Verluste eingegangen; abschließend werden die unterschiedlichen Solarzellentechnologien vorgestellt.

Kapitel 3 stellt die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vor. Dies ist zunächst das Absorbermaterial CdTe. Im Anschluss wird das Fenstermaterial CdS vorgestellt. Das TCO-Material $\text{SnO}_2\text{:F}$ wird zusammen mit SnO_2 , das in dieser Arbeit als Puffermaterial diente, beschrieben. Abschließend werden die Eigenschaften von Al_2O_3 vorgestellt, das ebenso als Puffermaterial diente. Anhand der Beschreibungen der Materialeigenschaften werden zusätzlich die Depositionsmethoden, die zur Abscheidung der Materialien herangezogen wurden, begründet.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Halbleiter

Solarzellen sind aus Halbleiterschichten aufgebaut. Ihr Funktionsprinzip ergibt sich direkt aus deren Eigenschaften. Dabei spielen insbesondere räumlich variierende elektrostatische und chemische Potentiale und das Verhalten von Ladungsträgern in diesen eine Rolle.

Ein Halbleiter ist zunächst der Bezeichnung nach ein Material, das den elektrischen Strom „halb“ leitet. Es wird demnach bei einer Klassifizierung der Materialien nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit zwischen Metalle mit hoher Leitfähigkeit und Isolatoren mit verschwindender Leitfähigkeit eingeordnet. Die eigentliche Unterscheidung zwischen Halbleiter und Isolator betrifft jedoch die gezielte Einstellbarkeit der elektrischen Leitung von Elektronen und Löchern. Zum Verständnis dieses Zusammenhangs wird zunächst die Energiebandstruktur von Halbleitern eingeführt. Die folgenden Beschreibungen sind den Referenzen [80–85] entnommen.

2.1.1 Die Energiebandstruktur und wichtige Energiegrößen

Zur Verdeutlichung der folgenden Grundlagen wird Abbildung 2.1 herangezogen. Ein Halbleiter verfügt über eine fundamentale Energiebandlücke E_G ¹ zwischen zwei Energiebändern, von denen das eine – das Valenzband mit Energiemaximum bei E_{VBM} – mit Elektronen besetzte Zustände aufweist, das andere – das Leitungsband mit Energieminimum bei E_{LBM} – jedoch unbesetzt ist. In Abbildung 2.1 a) sind weitere wichtige Energiegrößen des Halbleiters eingetragen: Diese sind das Fermi-niveau E_F , dessen Bedeutung im Folgenden erklärt wird, und das Vakuumniveau E_{Vak} , auf das sich die Größen Austrittsarbeit φ , Ionisationspotential E_I und Elektronenaffinität χ beziehen. Die genannten Größen sind folgendermaßen definiert:

$$\chi = E_{Vak} - E_{LBM} \quad (2.1)$$

$$E_I = E_{Vak} - E_{VBM} \quad (2.2)$$

$$\varphi = E_{Vak} - E_F \quad (2.3)$$

$$E_G = E_{LBM} - E_{VBM} = E_I - \chi \quad (2.4)$$

Die Energie E der Elektronen in Festkörpern ist über die Dispersionsrelation $E(k)$ mit den Wellenvektoren k der Elektronenwellen und damit dem Impuls der Elektronen verknüpft; diese ist schematisch in Abbildung 2.1 b) dargestellt und wird auch als Bandstruktur bezeichnet. Sie gibt somit alle möglichen Zustände von Elektronen im Festkörper wieder. Die Krümmung der Dispersion von Leitungsband und Valenzband ist üblicherweise nicht identisch.

Über die Anzahl der Zustände bei einer bestimmten Energie erhält man die Zustandsdichten N_{LB} im Leitungsband und N_{VB} im Valenzband (Abbildung 2.1 c)). Die Zustandsdichten können verschiedene Formen annehmen, werden jedoch in der Nähe der Bandkanten E_{VBM} und E_{LBM} mit dem Verhalten

¹ englisch: *Gap* – Lücke

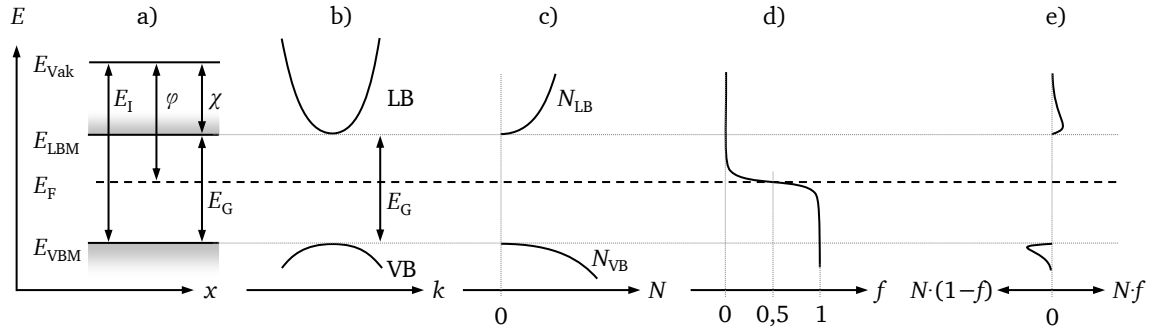


Abbildung 2.1: a) Energiebanddiagramm von Halbleitern mit wichtige Energiegrößen, b) Energiebandstruktur gezeigt anhand der Dispersion von Leitungsband und Valenzband, c) daraus folgende Zustandsdichten, d) Fermifunktion als Besetzungsstatistik und e) Anzahl besetzter Zustände.

freier Elektronen angenähert. Dies wird auch Näherung parabolischer Bänder genannt, da hierfür $E \propto \pm k^2$ gilt. Für die Zustandsdichte der Bänder ergibt sich hieraus eine Wurzel-Abhängigkeit von der Energie (für das Leitungsband ist dies in Gleichung 2.5 angegeben):

$$N_{\text{LB}}(E) \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2 \cdot m_{\text{eff,e}}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_{\text{LBM}}} \quad (2.5)$$

Dabei sind $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und $m_{\text{eff,e}}$ die sogenannte effektive Masse der Elektronen, die invers proportional zur Krümmung des Leitungsbandes – also der zweiten Ableitung der Dispersionsrelation $d^2E(k)/dk^2$ – ist. Sie beschreibt, wie leicht sich die Elektronen im Leitungsband bewegen können und ersetzt in Gleichung 2.5 die Masse der Elektronen im Vergleich zur Beschreibung tatsächlich freier Elektronen mit Masse m_e . Für die Zustandsdichte im Valenzband ergibt sich eine analoge Gleichung.

Aus dieser Grundsituation heraus ist zunächst am Temperatur-Nullpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht keine Bewegung von Ladungsträgern und damit kein Stromtransport möglich, da alle Zustände im Valenzband besetzt und im Leitungsband unbesetzt sind. Mit steigender Temperatur T können jedoch Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband angeregt werden. Diese können sich dann dort frei bewegen; ebenso können die zurückbleibenden Löcher im Valenzband zum Stromtransport beitragen. Elektronen und Löcher sind Fermionen. Als Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen durch Fermionen gilt die Fermi-Dirac-Verteilung oder Fermifunktion $f(E)$, die für Elektronen in Abbildung 2.1 d) abgebildet und in Gleichung 2.6 wiedergegeben ist.

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (2.6)$$

Dabei sind E_{F} das Fermi-niveau und k_{B} die Boltzmann-Konstante. Für Löcher gilt als Besetzungswahrscheinlichkeit $1 - f(E)$, da ein Zustand entweder mit einem Elektron oder einem Loch besetzt ist, sodass sich beide Wahrscheinlichkeiten zu 1 addieren. Das Fermi-niveau stellt die zentrale Größe zur Beschreibung von Prozessen in Halbleitern dar, da es diejenige Energie ist, bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit mit einem Elektron gerade $1/2$ beträgt. Somit gibt E_{F} das mittlere elektrochemische Potential der freien Ladungsträger wieder und ist damit diejenige Energiegröße, die im thermodynamischen Gleichgewicht überall denselben Wert annimmt.

Die Dichte möglicher Zustände im Leitungsband, die von Elektronen besetzt werden können, ist über N_{LB} gegeben, und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese besetzt werden, liefert die Fermifunktion

$f(E)$. Die Gesamtdichte der Elektronen im Leitungsband n ergibt sich demnach aus einer Integration über die Energie aller Leitungsbandzustände – angefangen vom Leitungsbandminimum E_{LBM} bis unendlich – multipliziert mit deren Besetzungswahrscheinlichkeit. Dieses Integral nimmt allgemein die Form in Gleichung 2.7 an und wird Fermi-Dirac-Integral genannt.

$$n = \int_{E_{\text{LBM}}}^{\infty} N_{\text{LB}}(E) \cdot f(E) dE \quad (2.7)$$

Das Produkt aus Zustandsdichte und Besetzungswahrscheinlichkeit ist in Abhängigkeit der Energie in Abbildung 2.1 e) dargestellt. Aus den Gleichungen 2.5, 2.6 und 2.7 ergibt sich das Fermi-Dirac-Integral für die Elektronendichte n im Leitungsband nach Gleichung 2.8 und analog für die Löcherdichte p im Valenzband mit effektiver Masse $m_{\text{eff,h}}^2$ nach Gleichung 2.9:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2 \cdot m_{\text{eff,e}}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_{\text{LBM}}}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_{\text{LBM}}}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right)} dE \quad (2.8)$$

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2 \cdot m_{\text{eff,h}}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_{\text{VBM}}} \frac{\sqrt{E_{\text{VBM}} - E}}{1 + \exp\left(\frac{E_{\text{F}} - E}{k_{\text{B}}T}\right)} dE \quad (2.9)$$

Beträgt die Energiedifferenz zwischen Ferminiveau und den jeweiligen Bandkanten von Valenz- bzw. Leitungsband mehr als $3k_{\text{B}}T$, so ist der Exponentialterm in der Fermifunktion deutlich größer als 1 und die Fermiverteilung kann durch die Boltzmann-Verteilung angenähert werden (Gleichung 2.10). Daraus ergeben sich die Gleichungen 2.11 und 2.12 für die jeweiligen Ladungsträgerdichten.

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right)} \approx \exp\left(-\frac{E - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad \text{für } E - E_{\text{F}} \gg k_{\text{B}}T \quad (2.10)$$

$$n \approx 2 \left(\frac{2\pi \cdot m_{\text{eff,e}} \cdot k_{\text{B}}T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{LBM}} - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.11)$$

$$p \approx 2 \left(\frac{2\pi \cdot m_{\text{eff,h}} \cdot k_{\text{B}}T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.12)$$

Das Produkt aus den Ladungsträgerdichten n und p beträgt unter Verwendung der Boltzmann-Näherung demnach:

$$np = 4 \left(\frac{k_{\text{B}}T}{2\pi\hbar} \right)^3 (m_{\text{eff,e}} m_{\text{eff,h}})^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{G}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.13)$$

Die einzelnen Ladungsträgerdichten im Halbleiter hängen also über die Boltzmann-Näherung exponentiell von der Lage des Ferminiveaus und der Temperatur ab. Ihr Produkt ist jedoch für eine gegebene Temperatur konstant.

² englisch: *Hole* – Loch

Bisher wurden als Ladungsträger nur Elektronen und Löcher berücksichtigt. Ein solcher Halbleiter wird intrinsischer (i-) Halbleiter genannt. Im Gleichgewicht gilt Ladungsneutralität. Daraus folgt, dass die Ladungsträgerdichten n und p im intrinsischen Halbleiter identisch sind; sie werden auch mit n_i bezeichnet, der Ladungsträgerdichte im intrinsischen Halbleiter. Diese Dichte ergibt sich aus den Flächen unter den Verläufen, die in Abbildung 2.1 d) dargestellt sind. Aus diesem Zusammenhang wird nun ersichtlich, dass in einem intrinsischen Halbleiter das Fermienergielevel nicht zwangsläufig in der Mitte der Bandlücke liegt: Für ungleiche Krümmungen der Bänder ergeben sich ungleiche Zustandsdichten in Valenz- und Leitungsband. Die Lösung des Fermi-Dirac-Integrals zur Berechnung von n und p erfüllt nur dann die Ladungsneutralitätsbedingung, wenn E_F in Richtung des stärker gekrümmten Bandes – also der geringeren effektiven Masse – verschoben ist. Die genaue Lage des Fermienergielevels im intrinsischen Halbleiter wird aus der Bedingung $n = p = n_i$ erhalten und beträgt unter Verwendung der Boltzmann-Näherung für n (Gleichung 2.11) und p (Gleichung 2.12):

$$E_F = \frac{E_{\text{LBM}} + E_{\text{VBM}}}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \left(\frac{m_{\text{eff,h}}}{m_{\text{eff,e}}} \right) \quad (2.14)$$

Die Verschiebung des Fermienergielevels aus der Mitte der Bandlücke heraus aufgrund ungleicher effektiver Massen in Valenz- und Leitungsband wird durch den zweiten Summanden beschrieben und ist umso ausgeprägter, je höher die Temperatur ist.

2.1.2 Defekte

Die bisherigen Betrachtungen berücksichtigen nur Elektronen und Löcher als Ladungsträger in perfekten, homogenen Halbleitern. Die Besonderheit der Halbleiter, die zu ihrer immensen technologischen Bedeutung geführt hat, ist jedoch ihr Vermögen, durch die Ausbildung von Defekten zu einer bevorzugten Leitung der einen oder der anderen Sorte der Ladungsträger zu gelangen.

Beschreibung von Defekten in Halbleitern

Jede Abweichung von der idealen Kristallstruktur eines Materials wird als Defekt bezeichnet. Man unterscheidet nach der Geometrie eines Defekts zwischen dreidimensionalen Defekten (Einschlüsse, Zweitphasen, Poren), zweidimensionalen Defekten (Oberflächen, Grenzflächen, Stapelfehler, Zwischengitterebenen), eindimensionalen Defekten (Versetzungen) und nulldimensionalen Defekten, die auch Punktdefekte genannt werden [85].

Punktdefekte spielen für Halbleiter eine besondere Rolle. Es werden im Folgenden einige typische Punktdefekte in Halbleitern sowie die übliche Nomenklatur für diese anhand einer binären Verbindung AB vorgestellt.

Fehlt ein Atom A an einem Gitterplatz, an dem es von der Kristallsymmetrie vorgesehen ist, so wird dies als Leerstelle oder Vakanz bezeichnet, das Symbol hierfür ist V_A . Ist hingegen an einem Zwischengitterplatz, an dem sich nach der Kristallsymmetrie kein Atom befindet, ein A-Atom zu finden, so wird dieses Zwischengitteratom oder interstitielles Atom genannt, mit Symbol A_i . Besetzt ein A-Atom einen B-Platz, so wird dies mit A_B bezeichnet. Solche Defekttypen, die aus den Atomen des Halbleitermaterials selbst gebildet werden, bezeichnet man als intrinsische Defekte. Zusätzlich können Fremdatome extrinsische Punktdefekte in Kristallen bilden. Ein Atom C kann in der Verbindung AB beispielsweise ein Zwischengitteratom C_i bilden, oder als C_B einen B-Platz besetzen.

In der sogenannten Kröger-Vink-Notation wird zusätzlich zur Geometrie des Punktdefekts seine Ladung relativ zum Kristallgitter mit einem hochgestellten Index angegeben [86]. Dabei bedeutet z. B.

C_B^\bullet , dass das C-Atom gegenüber dem B-Platz, den es besetzt, eine einfach positive Ladung trägt. Umgekehrt bezeichnet C_A' eine einfach negative Ladung des C-Atoms im Vergleich zum A-Platz, den es besetzt.

Elektronische Eigenschaften von Defekten in Halbleitern

Sowohl intrinsische, als auch extrinsische Punktdefekte sind für das elektrische Verhalten von Halbleitern von größter Bedeutung. Die gezielte Verunreinigung eines Halbleiters mit Fremdatomen wird Dotierung genannt. Dabei kommen hauptsächlich Elemente zum Einsatz, deren Anzahl an Valenzelektronen von derjenigen des Wirtsmaterials bzw. dessen Elementen abweicht. Auf diese Weise werden entweder zusätzliche Valenzelektronen erhalten, die Zustände im Leitungsband besetzen (n-Dotierung), oder es werden weniger Valenzelektronen erhalten, sodass freie Zustände im Valenzband – Löcher – verbleiben (p-Dotierung). Über diese Zustände findet dann die Leitung eines Typs von Ladungsträgern – n-Leitung von Elektronen oder p-Leitung von Löchern – statt. Dieser Ladungsträgertyp wird als Majoritätsladungsträger bezeichnet, der jeweils andere als Minoritätsladungsträger.

Außer durch gezielte Dotierung mit Fremdatomen kann n- oder p-Leitfähigkeit auch durch intrinsische Defekte des Halbleitermaterials erhalten werden. Im Allgemeinen führt jeder Defekt zu zusätzlichen, lokalisierten Zuständen, deren energetische Lage, Besetzung und damit Ladungszustand unterschiedlich sein können. Sind die Defektzustände innerhalb der Bandlücke, jedoch in der Nähe der Bandkanten zu finden, so werden sie flache Störstellen genannt. Beträgt der energetische Abstand zwischen Defektzustand und Bandkante jedoch deutlich mehr als $k_B T$, so spricht man von tiefen Störstellen.

In Bezug auf die Besetzung und den damit verbundenen Ladungszustand der Störstellen wird zwischen Akzeptoren und Donatoren unterschieden. Ein einfacher Akzeptorzustand ist im neutralen Zustand unbesetzt. Er kann ein Elektron aufnehmen. Ist der Akzeptorzustand von einem Elektron besetzt, so besitzt er eine negative Ladung. Ein einfacher Donator ist hingegen neutral, wenn er von einem Elektron besetzt ist. Unter Abgabe des Elektrons – z. B. ins Leitungsband – wird der Zustand positiv geladen und ist folglich von einem Loch besetzt. Die Gesamtdichte der Akzeptorzustände N_A setzt sich also aus der Dichte der neutralen Akzeptorzustände N_A^0 und der negativ geladenen Akzeptorzustände N_A^- zusammen (Gleichung 2.15). Analog gilt für Donatoren Gleichung 2.16:

$$N_A = N_A^- + N_A^0 \quad (2.15)$$

$$N_D = N_D^+ + N_D^0 \quad (2.16)$$

Ob der jeweilige Donator- oder Akzeptorzustand von einem Elektron oder einem Loch besetzt wird, hängt von seiner energetischen Lage E_D bzw. E_A sowie von der Lage des Fermi-niveaus E_F und der Temperatur ab. Hier gilt wiederum die Fermi-Dirac-Besetzungsstatistik (Gleichung 2.6). Für die Dichte ionisierter Störstellen gelten die Ausdrücke in Gleichung 2.17 und 2.18:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.17)$$

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)} \quad (2.18)$$

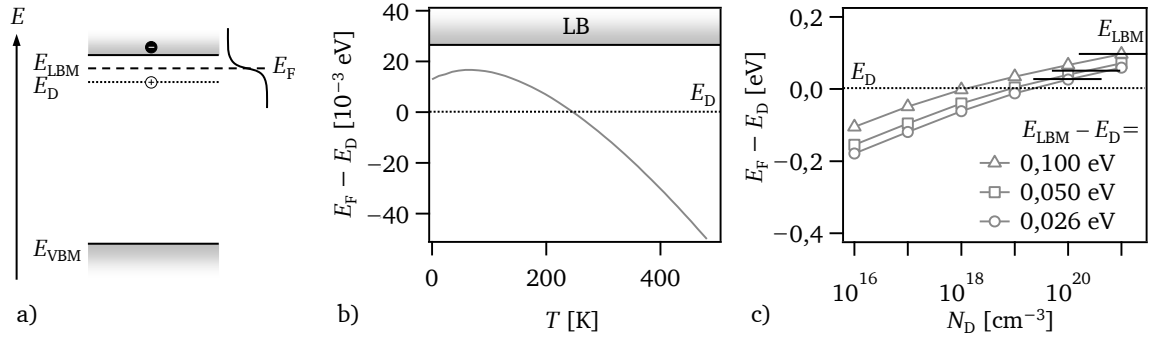


Abbildung 2.2: a) Banddiagramm eines n-dotierten Halbleiters mit ionisiertem Donatorniveau bei E_D . Es ist erkennbar, dass die Fermistatistik aufgrund der Anregung des Elektrons aus dem Donatorzustand ins Leitungsband Richtung Leitungsband verschoben ist. b) Temperaturabhängigkeit der Lage des Fermi-niveaus für den n-dotierten Halbleiter nach Gleichung 2.20 unter Annahme von $m_{\text{eff},e} = m_e$ sowie $E_{\text{LBM}} - E_D = k_B T$ und $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. c) Lage des Fermi-niveaus für den n-dotierten Halbleiter in Abhängigkeit der Donatorkonzentration N_D nach Gleichung 2.20 unter Annahme von $m_{\text{eff},e} = m_e$ und $T = 300 \text{ K}$. Es wurden drei verschiedene Werte für $E_{\text{LBM}} - E_D$ angenommen; die entsprechenden Lagen des Leitungsbandminimums sind eingetragen.

Dabei berücksichtigen g_A bzw. g_D den Entartungsgrad des Grundzustands von Akzeptor bzw. Donator. Ladungsneutralität wird im dotierten, ungeladenen Halbleiter unter der Bedingung

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (2.19)$$

erhalten. Über die Neutralitätsbedingung kann wiederum die Lage des Fermi-niveaus im dotierten Halbleiter bestimmt werden. Zur Lösung können nach der Boltzmann-Näherung für den n-dotierten Halbleiter N_A^- und p , für den p-dotierten Halbleiter N_D^+ und n vernachlässigt werden. Für die Elektronenkonzentration n (Löcherkonzentration p) gilt im n-dotierten (p-dotierten) Halbleiter Gleichung 2.8 (2.9); anders als beim intrinsischen Halbleiter kann bei hochdotierten Halbleitern das Fermi-Dirac-Integral für die Majoritätsladungsträger nicht mehr generell mit der Boltzmann-Näherung vereinfacht werden.

Da diese Arbeit sich hauptsächlich mit n-dotierten Halbleitermaterialien beschäftigt, wird im Folgenden nur noch dieser Fall betrachtet. Es folgt unter Vernachlässigung des Entartungsgrades g_D des Donatorzustands für die Lage des Fermi-niveaus im n-dotierten Halbleiter Gleichung 2.20:

$$E_F = E_D + k_B T \ln \left[\frac{1}{2} \left(\left[1 + 4 \frac{N_D}{n_0(T)} \exp \left(\frac{E_{\text{LBM}} - E_D}{k_B T} \right) \right]^{1/2} - 1 \right) \right] \quad (2.20)$$

$$\text{wobei } n_0(T) = 2 \left(\frac{m_{\text{eff},e} k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Das Fermi-niveau ist für den n-dotierten Halbleiter nach Gleichung 2.20 also in der Nähe des Donatorniveaus zu finden (Abbildung 2.2 a)). Die genaue Position hängt nach Gleichung 2.20 von der Temperatur, der Lage des Donatorniveaus, der effektiven Masse der Elektronen im Leitungsband, sowie der Dichte der Donatoren ab.

Wie in Abbildung 2.2 b) erkennbar ist, kann das Fermi-niveau auf diese Weise unter- oder oberhalb des Donator-niveaus gefunden werden. Bei $T = 0\text{ K}$ sind alle Donator-zustände und alle Valenzband-zustände besetzt, und das Fermi-niveau befindet sich genau zwischen dem Donator-niveau und dem Leitungsbandminimum. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Lage des Fermi-niveaus dann zunächst zu höheren Energien, da Elektronen aus den Donator-zuständen ionisiert werden und sich dadurch der Wendepunkt der Besetzung – das Fermi-niveau – Richtung Leitungsband verlagert. Bei noch höheren Temperaturen gewinnt schließlich die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband an Einfluss, und das Fermi-niveau verschiebt wieder in Richtung der Bandlückenmitte. Im Temperaturverlauf des Fermi-niveaus wird also ein Maximum ausgebildet.

Abschließend soll bemerkt werden, dass Gleichung 2.13 auch für den dotierten Halbleiter gilt, solange das Fermi-niveau mehr als $3k_B T$ von den Bandkanten entfernt zu finden ist, also die Boltzmann-Näherung angewendet werden kann. Das Produkt der Konzentrationen von Elektronen und Löchern ist demnach für geringe Werte von N_D und N_A unabhängig von den eingebrachten Störstellen: Eine um einen bestimmten Faktor höhere Elektronenkonzentration wird durch eine um den entsprechenden Faktor geringere Löcherkonzentration kompensiert.

Bis zu diesem Punkt wurden nur Situationen diskutiert, in denen das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegt. Es ist jedoch anhand der Verläufe in Abbildung 2.2 c) erkennbar, dass ab kritischen Donatordichten von etwa 10^{18} cm^{-3} eine Fermi-niveau-Position innerhalb des Leitungsbandes erhalten werden kann. Das Material ist dann so hoch dotiert, dass eine quasi-metallische Ladungsträgerkonzentration am Fermi-niveau resultiert. Solche Materialien werden entartete Halbleiter genannt. Für sie gelten die Gleichungen, die unter Verwendung der Boltzmann-Näherung getroffen wurden, nicht mehr. Die entsprechende Bezeichnung ist n^+ -dotiert bzw. p^+ -dotiert mit den Ladungsträgerdichten n^+ bzw. p^+ . In dieser Arbeit wird mit $\text{SnO}_2:\text{F}$ ein solches n^+ -Material untersucht.

Selbstkompensation und Fermi-niveau-Pinning

Das gezielte Einbringen von Defekten zur Dotierung eines Halbleiters kann nur in gewissen Grenzen zur Verschiebung des Fermi-niveaus innerhalb der Bandlücke oder über ihre Grenzen hinaus führen. Diese Grenzen fallen für verschiedene Materialien sehr unterschiedlich aus, was direkt mit den intrinsischen Defekten des Materials zusammenhängt: als Folge einer Verschiebung des Fermi-niveaus können intrinsische Defekte gebildet werden, wenn ihre Bildungsenthalpie ΔH_X von der Lage des Fermi-niveaus E_F abhängt [22, 87]. Dies ist für geladene Defekte (Donatoren und Akzeptoren) der Fall. Dieser Mechanismus rührt daher, dass ein Defekt nach seiner Bildung durch Abgabe einer Ladung q an den Kristall zur Verringerung der Gesamtenergie des Kristalls beitragen kann. Der Energiegewinn beträgt pro Einheitsladung die Energiedifferenz zwischen Defektniveau und Fermi-niveau, da die mittlere Energie der Ladungsträger im Kristall E_F beträgt, während der Ladungsträger auf dem Defektzustand die Energie E_X besitzt. Daraus folgt, dass die Bildungsenthalpie des Defekts um den entsprechenden Beitrag verringert ist (Gleichung 2.21) [22].

$$\Delta H_X = \Delta H + q(E_X - E_F) \quad (2.21)$$

Dabei sind ΔH die Defektbildungsenthalpie für den geladenen Defekt bei $E_F = E_X$, die der Defektbildungsenthalpie des ungeladenen Defekts entspricht, und q die Ladung des Defekts. Die Defektbildungsenthalpie kann nach Gleichung 2.21 auch negative Werte annehmen. Dann wird der entsprechende Defekt spontan gebildet. Durch die Bildung des Defekts und den Ladungsübertrag wird aber wiederum das Fermi-niveau verschoben [87]. Dies wird Selbstkompensation genannt. Die Abhängigkeit der Defektbildungsenthalpie von der Lage des Fermi-niveaus ist in Abbildung 2.3 a) schematisch für ein Material mit einem Defektpaar aus einfachem Donator und einfachem Akzeptor dargestellt.

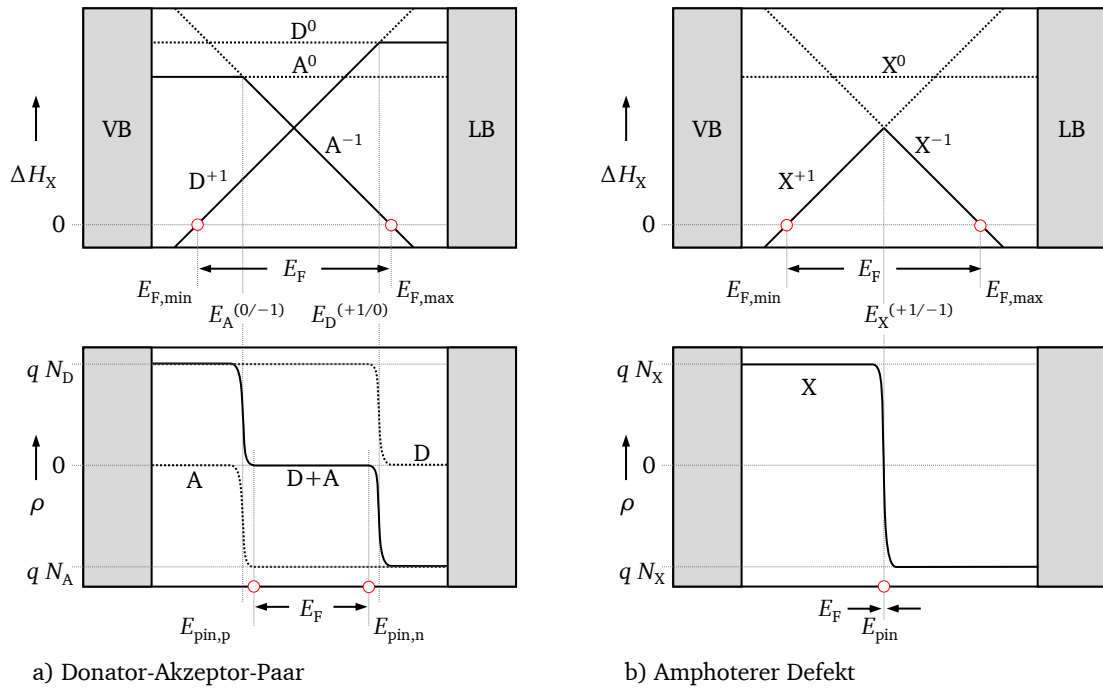


Abbildung 2.3: Dotiergrenzen und Fermineau-Pinning in Halbleitern, verursacht durch a) ein Donator-Akzeptor-Paar und b) einen amphoteren Defekt X (nach [87–89]). Aufgetragen sind oben die Defektbildungsenthalpie und unten die resultierende Ladungsdichte in Abhängigkeit der Lage des Fermineaus.

Derjenige Ladungszustand eines Defekts, der die geringere Defektbildungsenthalpie bei einer bestimmten Fermineau-Position aufweist, ist bei dieser stabil. Der jeweils stabile Zustand ist mit einer durchgezogenen Linie dargestellt. Der Schnittpunkt zwischen den einzelnen Verläufen, die für die verschiedenen Ladungszustände desselben Defekts gelten, ist der Umladepunkt zwischen den jeweiligen Ladungszuständen, also $E_A^{(0/-1)}$ für den einfachen Akzeptor und $E_D^{(+1/0)}$ für den einfachen Donator. Überschreitet das Fermineau einen dieser Punkte, so wird der entsprechende Defekt umgeladen. Desweiteren ist erkennbar, dass für Werte des Fermineaus $E_F > E_{F,max}$ und $E_F < E_{F,min}$ die Defektbildungsenthalpie einer der Defekte negativ wird. Dadurch wird dieser Defekt spontan gebildet und trägt dazu bei, dass das Fermineau diesen Wert nicht über- bzw. unterschreiten kann. Diese Grenze entspricht der Dotiergrenze des Materials: Das Fermineau ist thermodynamisch auf den Bereich $E_{F,min} < E_F < E_{F,max}$ festgelegt und kann auch durch Dotierung mit Fremdatomen (oder das Anlegen einer elektrischen Spannung) nicht über diesen Bereich hinausgeschoben werden.

Desweiteren sind in Abbildung 2.3 a) unten die Ladungsdichten der einzelnen Defekte in ihrem bei einer bestimmten Lage von E_F stabilen Zustand abgebildet. Die Gesamtladungsdichte ergibt sich unter der Annahme, dass beide Defekte in den Konzentrationen N_A und N_D vorhanden sind, aus den Summen der Ladungsdichten der einzelnen Defekte. Hieraus wird deutlich, dass aus Sicht der Ladungsneutralität des Kristalls das Fermineau nur in dem Bereich gefunden werden kann, in dem die Gesamtladungsdichte Null beträgt [87]. Dieser Bereich wird durch die Umladepunkte der einzelnen Defekte und deren Konzentrationen N_A und N_D bestimmt. Bei geringen Defektkonzentrationen kann das Fermineau selbst für $N_A \neq N_D$ im gesamten thermodynamisch stabilen Bereich, in dem die Defektbildungsenthalpien positiv sind, gefunden werden. Als Reaktion auf die geringe unkompenzierte Ladungsdichte werden dann Raumladungszonen gebildet (siehe Abschnitt 2.1.3). Für hohe Defektkonzentrationen und $N_A = N_D$ beschränkt sich der mögliche Fermineau-Bereich auf einen Bereich $E_{pin,p} < E_F < E_{pin,n}$ zwischen den Umladepunkten der Defekte, in dem die Gesamtladungsdichte Null ist. Für hohe Defektkonzentrationen und $N_A \neq N_D$ kann die Ladungsneutralitätsbedingung jedoch

sogar nur für einen einzelnen Punkt gültig sein. Das Fermi-niveau ist dann durch die hohe Dichte der Defekte im Material auf diesen Punkt festgelegt. Dies wird als Fermi-niveau-*Pinning*³ bezeichnet.

In Abbildung 2.3 b) ist ein Sonderfall des Fermi-niveau-*Pinnings* dargestellt. Hierbei werden die Akzeptor- und Donatorzustände nicht durch zwei verschiedene Defekte A und D, sondern durch denselben Defekt X hervorgerufen. Ein solcher Defekt, der Ladungszustände mit umgekehrtem Vorzeichen ausbilden kann, wird amphoterer Defekt genannt. Bei hohen Konzentrationen von X sind dadurch die Positionen, die das Fermi-niveau in der Bandlücke einnehmen kann, auf den Bereich zwischen den Umladepunkten dieses amphoteren Defekts beschränkt. Ist zudem, wie in Abbildung 2.3 b) gezeigt, die Defektbildungsenthalpie für den neutralen Defekt X^0 für alle Positionen des Fermi-niveaus größer als diejenigen für die geladenen Zustände X^{+1} und X^{-1} , so wird der Defekt direkt vom positiven in den negativen Zustand umgeladen. Auf diese Weise ist das Fermi-niveau auf diesen Umladepunkt $E_X^{(+1/-1)} = E_{\text{pin}}$ beschränkt, da keine andere Position des Fermi-niveaus der Neutralitätsbedingung genügt [87–89].

Die Selbstkompensation durch intrinsische Defekte ist der Grund dafür, dass viele Halbleitermaterialien – insbesondere solche mit großer Bandlücke – nur begrenzt oder nur in eine Richtung dotierbar sind; Ist ein Material weder p- noch n-dotierbar, so ist es ein Isolator. Desweiteren ist das Vorhandensein bestimmter intrinsischer Defekte der Grund für die natürliche oder „intrinsische“ Dotierung von Materialien. Häufige Beispiele für intrinsische Akzeptoren sind in Verbindungshalbleitern eine Kationen-Leerstelle oder ein Anion auf einem Zwischengitterplatz; ein intrinsischer Donator wird entsprechend durch eine Anionen-Leerstelle oder ein Kation auf einem Zwischengitterplatz gebildet. Beispiele für Materialien aus dieser Arbeit sind CdS und SnO₂; sie lassen sich stärker n- als p-dotieren und sind in der Regel intrinsisch n-dotiert [22, 90]. Diese Eigenschaften sind für die Anwendung im Frontkontakt von CdTe-Solarzellen vorteilhaft, da die erwünschte Dotierung ohne besondere Prozessierung der Materialien erhalten werden kann.

2.1.3 Potentialverläufe in Halbleitern

Bisher wurde angenommen, dass die Ladungsträgerdichten des Halbleiters nicht vom Ort abhängen. Daraus ergeben sich ortsfeste Potentiale, wie sie im Energiebanddiagramm in Abbildung 2.1 a) dargestellt sind. Die meisten technologischen Anwendungen von Halbleitern – so auch die Solarzelle – basieren jedoch auf örtlich veränderlichen Potentialen in Halbleitern. Die grundlegende Gleichung zur Beschreibung von elektrostatischen Potentialverläufen in Halbleitern ist die Poisson-Gleichung, die in der Beschränkung auf eine Dimension den Ausdruck in Gleichung 2.22 annimmt:

$$\rho(x) = -\epsilon_s \epsilon_0 \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \epsilon_s \epsilon_0 \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} \quad (2.22)$$

Hierbei sind ϵ_s die relative statische Permittivität des Halbleiters und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, \mathcal{E} die elektrische Feldstärke, ϕ das elektrostatische Potential und ρ die Dichte der Ladungen am Ort x . Die Poisson-Gleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Sie verknüpft die Ladungsdichte an einem Ort x mit dem elektrostatischen Potential und damit mit dem elektrischen Feld.

Die Ladungsdichte $\rho(x)$ ergibt sich für einen dotierten Halbleiter aus der Summe der Dichten der einzelnen Ladungsträger (Gleichung 2.23).

$$\rho(x) = q(p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x)) \quad (2.23)$$

³ englisch: *to pin* – feststecken, verankern

Die gesamte über den Festkörper integrierte Ladung beträgt dabei zwar für den ungeladenen Festkörper Null; Lokal können jedoch positive oder negative Werte für $\rho(x)$ erhalten werden. Durch Lösen der Poisson-Gleichung für bestimmte Ladungsverteilungen $\rho(x)$ im Raum können also Verläufe des elektrostatischen Potentials $\phi(x)$ berechnet werden.

2.1.4 Modelle für Halbleitergrenzflächen

Insbesondere an Grenzflächen von Halbleitern kommt es zu abrupten Änderungen in den einzelnen Ladungsträgerdichten. Damit ist in der Regel auch eine unterschiedliche Lage des Ferminiveaus auf beiden Seiten der Grenzfläche verbunden. Im Kontakt zwischen beiden Materialien gleichen sich die elektrochemischen Potentiale der mobilen Ladungsträger – also das Ferminiveau – durch Diffusion an. Es kommt zu einem Ladungsübertrag zwischen den beiden Materialien; die Ladungsträgerdichten in der Nähe der Grenzfläche ändern sich. Hieraus ergeben sich gewisse Potentialverläufe an Halbleitergrenzflächen, die beispielsweise das Funktionsprinzip der Solarzelle bedingen.

Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien werden in dieser Arbeit konsistent mit dem Symbol „|“ dargestellt. Für bestimmte modellhafte Halbleitergrenzflächen wird im Folgenden die Lösung der Poisson-Gleichung vorgestellt.

Zunächst wird der Übergang zwischen einem n- und einem p-dotierten Halbleiter vorgestellt, der sogenannte n|p-Übergang (siehe Abbildung 2.4 a)). Im Kontakt gleichen sich die Ferminiveaus auf beiden Seiten der Grenzfläche an und es kommt zu einer Übertragung von Elektronen von der n- zur p-Seite bzw. von Löchern in umgekehrter Richtung. Infolgedessen verbleibt auf der n-Seite eine unkomensierte Raumladung durch positiv geladene Donatoren, während auf der p-Seite unkomensierte negativ geladene Akzeptoren verbleiben. Für die Lösung der Poisson-Gleichung wird die *Depletion Approximation* eingesetzt: Sie besagt, dass auf der Seite des n-Halbleiters bis zu einem Ab-

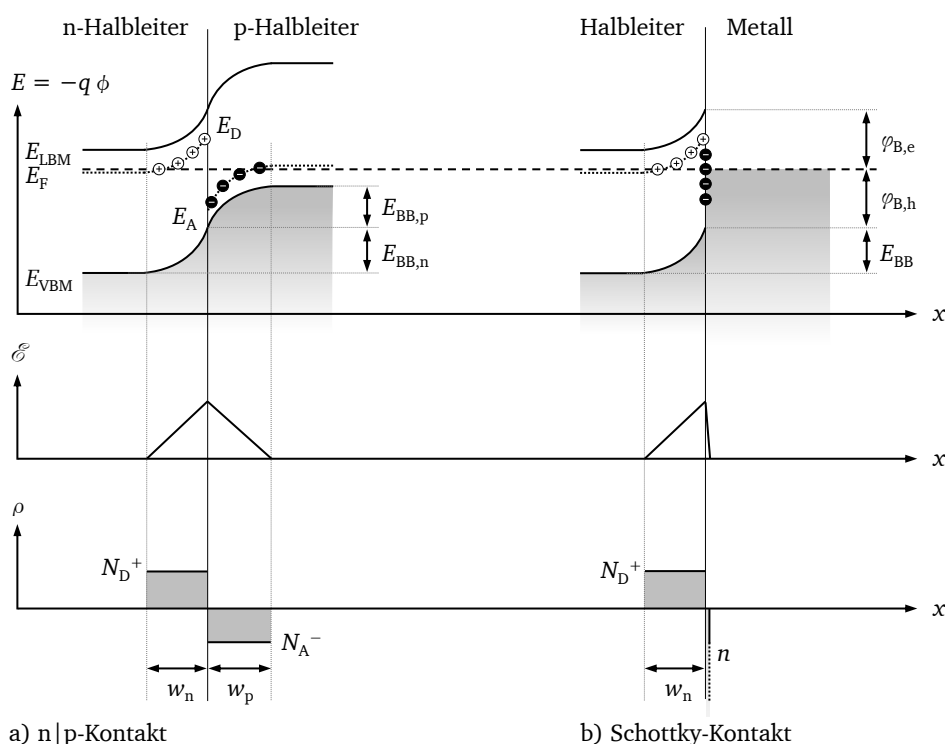


Abbildung 2.4: Verlauf von elektrostatischem Potential ϕ , elektrischer Feldstärke \mathcal{E} und Ladungsdichte ρ mit dem Ort x für a) n|p-Kontakt und b) Schottky-Kontakt. Ladungen sind schematisch durch Kreise angedeutet.

stand von w_n von der Grenzfläche entfernt alle Donatorniveaus und auf der Seite des p-Halbleiters bis zu einem Abstand von w_p alle Akzeptorniveaus ionisiert sind. Daraus ergibt sich auf beiden Seiten der Grenzfläche eine konstante Raumladungsdichte N_D^+ bzw. N_A^- , die bei w_n und w_p jeweils quasi abrupt auf den Wert Null abfällt. Der Bereich dazwischen, in dem $\rho(x) \neq 0$ gilt, wird Raumladungszone genannt. Durch abschnittsweises Lösen der Poisson-Gleichung (zweifache Integration) wird hieraus ein parabolischer Verlauf des Potentials $\phi(x)$ erhalten. Das elektrostatische Potential ϕ und die Energie E der Elektronen hängen über $E = -q\phi$ zusammen. Die Energieniveaus beider Halbleiter weisen also wie das Potential einen parabolischen Verlauf mit x auf. Daraus ergibt sich eine Bandverbiegung⁴: auf der n-Seite beträgt diese $E_{BB,n}$ und auf der p-Seite $E_{BB,p}$.

Die räumlichen Anteile der Raumladungszone w_n und w_p hängen dabei nach Gleichung 2.24 und 2.25 von den Dotierkonzentrationen N_D und N_A in den jeweiligen n- und p-dotierten Halbleitern ab. E_{BB} ist hierbei die gesamte Bandverbiegung.

$$w_p = \left(\frac{2\epsilon_s \epsilon_0 E_{BB}}{q^2} \frac{(N_D/N_A)}{(N_A + N_D)} \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

$$w_n = \left(\frac{2\epsilon_s \epsilon_0 E_{BB}}{q^2} \frac{(N_A/N_D)}{(N_A + N_D)} \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

$$\text{mit } E_{BB} = E_{BB,p} + E_{BB,n}$$

Für einen Übergang zwischen zwei unterschiedlich dotierten Regionen desselben Halbleitermaterials ist das Verhältnis aus w_n und w_p demnach invers proportional zum Verhältnis der Dotierkonzentrationen auf der jeweiligen Seite des Übergangs (Gleichung 2.26). Ebenso verhalten sich die energetischen Anteile der Bandverbiegungen, die auf die jeweiligen Gebiete abfallen (Gleichung 2.27).

$$\frac{w_p}{w_n} = \frac{N_D}{N_A} \quad (2.26)$$

$$\frac{E_{BB,p}}{E_{BB,n}} = \frac{N_D}{N_A} \quad (2.27)$$

Analog zum n|p-Übergang kann ein Kontakt eines Halbleiters mit einem Metall oder einem anderen Ladungsträgerreservoir beschrieben werden, der sogenannte Schottky-Kontakt. In Abbildung 2.4 b) ist dieser beispielhaft für einen n-Halbleiter dargestellt. Hierbei kommt es im Kontakt zu einer Angleichung der Konzentrationen der mobilen Ladungsträger über die Grenzfläche hinweg. Im Metall ändert sich aufgrund der hohen Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-niveaus jedoch die Fermi-niveau-Position kaum. Zudem kommt es zu keiner örtlichen Variation der Raumladungsdichte im Metall, da die Ladungsträger sich direkt an der Grenzfläche ansammeln und dadurch keine ortsfeste Ladungsdichte im Metallvolumen vorhanden ist. Aus diesem Grund fällt die gesamte Bandverbiegung E_{BB} im Halbleiter ab und es ergibt sich für die Weite der Raumladungszone im n-Halbleiter Gleichung 2.28:

$$w_n = \left(\frac{2\epsilon_s \epsilon_0 E_{BB}}{q^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (2.28)$$

⁴ englisch: *Band Bending*

Es ergeben sich an der Grenzfläche außerdem die Barrierenhöhen für Elektronen $\varphi_{B,e}$ und Löcher $\varphi_{B,h}$. Deren Beträge und der Betrag der Bandverbiegung E_{BB} sind bisher nicht bekannt. Intuitiv wurde die Bandverbiegung als Differenz der Lagen der Fermi-niveaus auf beiden Seiten der Grenzfläche vor Kontaktbildung aufgefasst, wobei im Fall des n|p-Übergangs davon ausgegangen wurde, dass die beiden Halbleiter auf einer gemeinsamen Energieskala vor Kontaktbildung dieselbe Lage der Bandkanten aufweisen. Dies mag für den Kontakt zweier gleicher Halbleitermaterialien – den sogenannten Homokontakt – zutreffen; es stellt sich jedoch die Frage, welche gemeinsame Energieskala für den Fall eines Heterokontakts zweier unterschiedlicher Halbleiter oder den Schottky-Kontakt mit einem Metall gilt.

Im Folgenden werden Modelle vorgestellt, anhand derer aus den Eigenschaften der Materialien auf ihre Energiebandanpassung und E_{BB} geschlossen werden kann. Die Modelle werden dabei ausgehend von einer idealen Betrachtung schrittweise den Situationen an realen Halbleitergrenzflächen angepasst.

Elektronenaffinitäts-Regel (bzw. Schottky-Modell und Anderson-Regel)

Das einfachste Modell für die Energiebandanpassung zweier Materialien nimmt an, dass Energiezustände beider Materialien vor und nach der Kontaktbildung auf ein gemeinsames Vakuumniveau E_{Vak} bezogen werden können. In Abbildung 2.5 a) ist die Kontaktbildung nach diesem Modell für einen Schottky-Kontakt und in Abbildung 2.5 b) für einen Halbleiter-Heterokontakt dargestellt.

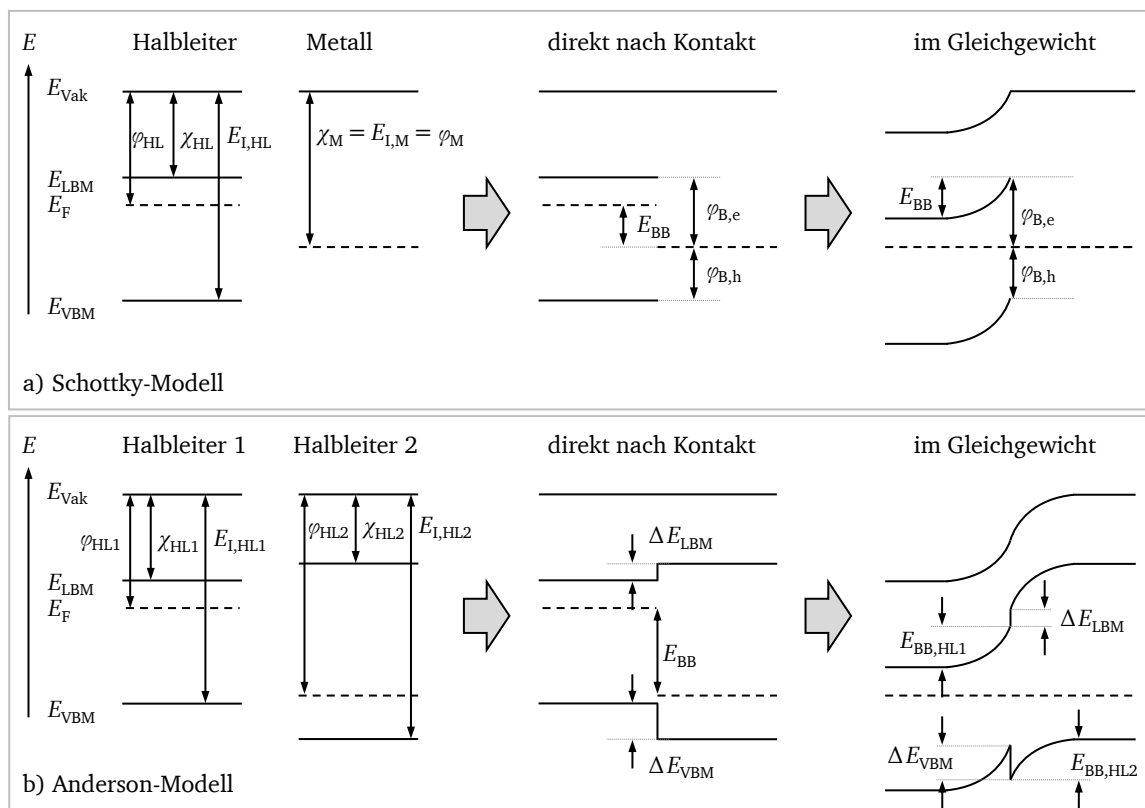


Abbildung 2.5: Kontaktbildung an Halbleitergrenzflächen nach der Elektronenaffinitäts-Regel für a) Schottky-Kontakt (Schottky-Modell) b) Halbleiter-Heterokontakt (Anderson-Regel) mit HL = Halbleiter und M = Metall. Der Verlauf des elektrostatischen Potentials wird häufig zum Vakuumniveau hinzuaddiert.

Aus der graphischen Darstellung ergibt sich direkt, dass für den Schottky-Kontakt (Abbildung 2.5 a)) die Barriere für die Elektronen an der Grenzfläche $\varphi_{B,e}$ aus der Differenz der Elektronenaffinitäten der beiden Materialien $\Delta\chi$ gebildet wird (Gleichung 2.29). Die Barriere für die Löcher $\varphi_{B,h}$ beträgt hingegen die Differenz der Ionisationspotentiale ΔE_I (Gleichung 2.30). Die Bandverbiegung im Halbleiter E_{BB} ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\varphi$ (Gleichung 2.31). Dieses Modell wird auch Schottky-Modell genannt.

$$\varphi_{B,e} = \varphi_{\text{Metall}} - \chi_{\text{Halbleiter}} = \chi_{\text{Metall}} - \chi_{\text{Halbleiter}} = \Delta\chi \quad (2.29)$$

$$\varphi_{B,h} = E_{I, \text{Halbleiter}} - \varphi_{\text{Metall}} = E_{I, \text{Halbleiter}} - E_{I, \text{Metall}} = \Delta E_I \quad (2.30)$$

$$E_{BB} = \varphi_{\text{Metall}} - \varphi_{\text{Halbleiter}} = \Delta\varphi \quad (2.31)$$

Analog dazu ergibt sich die sogenannte Anderson-Regel für einen Halbleiter-Heterokontakt (Abbildung 2.5 b)). Hierbei wird der energetische Versatz der Leitungsbänder ΔE_{LBM} aus der Differenz der Elektronenaffinitäten der beiden Materialien $\Delta\chi$ gebildet (Gleichung 2.32). Dieser Versatz bildet die Energiebarriere für Elektronen. Der Versatz der Valenzbänder ΔE_{VBM} entspricht der Differenz der Ionisationspotentiale ΔE_I (Gleichung 2.33). Dieser Versatz bildet die Energiebarriere für Löcher. Die gesamte Bandverbiegung in beiden Halbleitern E_{BB} ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\varphi$ (Gleichung 2.34).

$$\Delta E_{LBM} = \chi_{\text{Halbleiter 1}} - \chi_{\text{Halbleiter 2}} = \Delta\chi \quad (2.32)$$

$$\Delta E_{VBM} = E_{I, \text{Halbleiter 1}} - E_{I, \text{Halbleiter 2}} = \Delta E_I \quad (2.33)$$

$$E_{BB} = \varphi_{\text{Halbleiter 1}} - \varphi_{\text{Halbleiter 2}} = \Delta\varphi \quad (2.34)$$

Beide Modelle werden zusammengenommen als Elektronenaffinitäts-Regel bezeichnet. Es ist erkennbar, dass nach dieser Regel die Lage des Fermi-niveaus in den Halbleitern vor der Kontaktbildung zwar über die Ausbildung der Bandverbiegung bestimmt, die Energiebandanpassung jedoch völlig unabhängig davon eingestellt wird. Hierfür sind nur die Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten relevant. Dies bedeutet, dass die Energiebandanpassung nach der Elektronenaffinitäts-Regel unabhängig von der Dotierung der Halbleiter ist.

Reale Grenzflächen, die der Elektronenaffinitäts-Regel weitgehend folgen, werden beispielsweise zwischen organischen Materialien und Schichtgitter-Halbleitern ausgebildet [84]. Diese Grenzflächen weisen keine starken chemischen Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Materialien auf, sondern beschränken sich häufig auf van-der-Waals-Wechselwirkungen. Für oxidische Halbleiter und II-VI-Halbleiter, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, versagt die Elektronenaffinitäts-Regel häufig. Zunächst besteht für solche Materialien meist eine Oberflächenorientierungs- und Oberflächenterminierungs-Abhängigkeit von Ionisationspotential und Elektronenaffinität [84]. Daraus ergäbe sich eine ebensolche Abhängigkeit für die Energiebandanpassung solcher Materialien, welche experimentell nicht gefunden wird. Desweiteren spielen bei solchen teils kovalent, teils ionisch gebundenen Materialien gebrochene Bindungen⁵ an Ober- und Grenzflächen eine wichtige Rolle. Deren Absättigung durch Oberflächenrekonstruktionen oder die jeweiligen Atome des Kontaktpartners ändert die Ausbildung von Oberflächen- oder Grenzflächendipolen: Ein solcher Dipol, der beispielsweise in unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente zu beiden Seiten einer Grenzfläche begründet liegt, verursacht eine Diskontinuität im Vakuumniveau an der Ober- bzw. Grenzfläche, sodass das Konzept der Anpassung der Vakuumniveaus seine Gültigkeit verliert.

⁵ englisch: *Dangling Bonds*

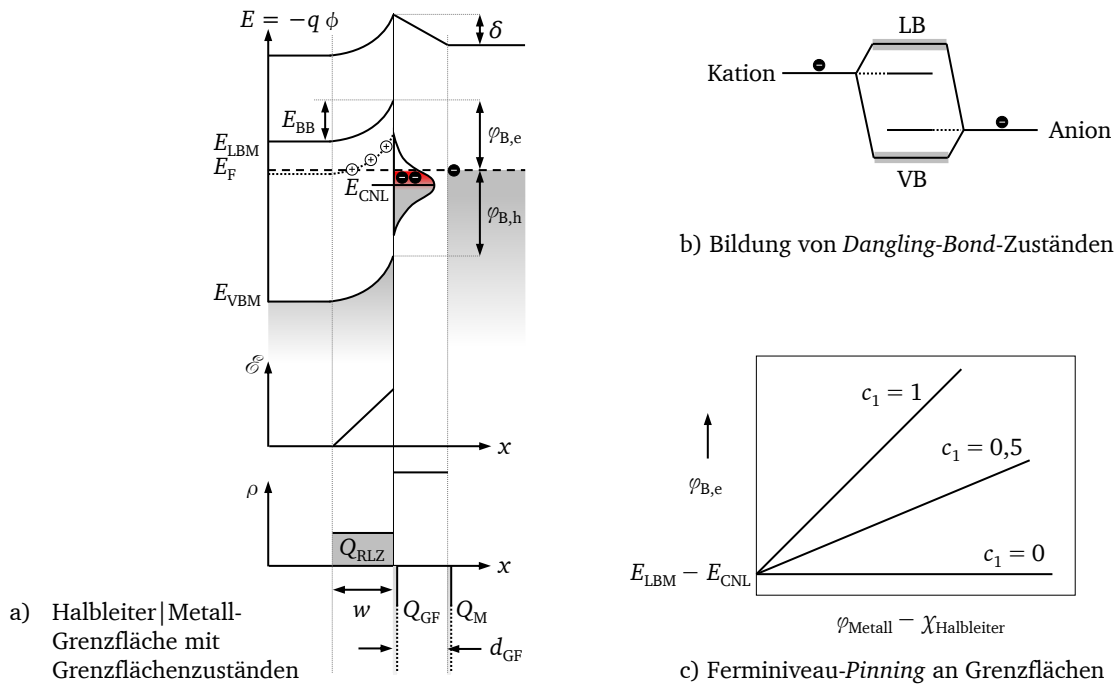


Abbildung 2.6: Kontaktbildung an Halbleitergrenz- und -oberflächen nach der Anpassung an das Ladungsneutralitätsniveau: a) Verlauf der Energiebänder, des elektrischen Feldes und der Ladungsdichte an einer Halbleiter|Metall-Grenzfläche unter Beteiligung von Grenzflächenzuständen; b) Ausbildung von Grenz- oder Oberflächenzuständen infolge gebrochener Atombindungen; c) Fermi-niveau-*Pinning* an Halbleiter|Metall-Grenzflächen anhand des Parameters c_1 (Gleichung 2.38) nach der Beschreibung durch COWLEY und SZE [92].

Anpassung an das Ladungsneutralitätsniveau

Die Unterbrechung der Bindungsverhältnisse an Grenzflächen hat grundsätzlich die Ausbildung von Defektzuständen zufolge. An Halbleiter/Metall-Kontakten kommt es außerdem zu sogenannten *Metal-Induced Gap States*⁶ (MIGS); hierbei setzen sich die Wellenfunktionen von Elektronen im Metall in exponentiell abgedämpfter Form in den Halbleiter hinein fort. Auch an Halbleiter-Heterogrenzflächen kommt es zur Ausbreitung von Zuständen des einen Materials in das andere Material hinein (vergleiche Abschnitt 2.2.2 zum Tunneln von Ladungsträgern).

Die dadurch gebildeten Zustände liegen häufig innerhalb der Bandlücke des Halbleiters. Im Fall von *Dangling Bonds* ist dies ersichtlich, da die ursprüngliche Ausbildung der Bandlücke auf die Hybridisierung zwischen den Valenzzuständen der Konstituenten des Festkörpers zurückgeht (Abbildung 2.6 b)). Fehlt nun ein Bindungspartner an einer Grenz- oder Oberfläche, so wird ein lokalisierter Zustand bei derjenigen Energie erhalten, bei der der ursprüngliche Valenzzustand des Atoms lag. Der Ladungsaustausch an Halbleitergrenz- und -oberflächen findet unter Beteiligung solcher Defektzustände statt. Ein Modell, das dies berücksichtigt, ist die Anpassung an das sogenannte Ladungsneutralitätsniveau; seine Beschreibung geht auf BARDEEN [91] und COWLEY und SZE [92] zurück.

Entsteht ein Grenz- oder Oberflächenzustand beispielsweise einer gebrochenen Bindung, so ist er zunächst mit einem Elektron besetzt (das über keinen Partner zur Ausbildung einer chemischen Bindung verfügt) und neutral. Befindet sich der Zustand jedoch unterhalb des Fermi-niveaus an der Grenz- oder Oberfläche des Halbleiters, so wird er mit einem weiteren Elektron besetzt und ist dann negativ geladen. Es bleibt eine unkompenzierte Raumladung im Halbleiter zurück. Umgekehrt wird

⁶ englisch: Metall-induzierte Zustände in der Bandlücke

ein Elektron aus dem Grenz- oder Oberflächenzustand an den Halbleiter abgegeben, wenn dieser oberhalb des Fermi-niveaus an der Ober- oder Grenzfläche liegt, und der Zustand trägt dann eine positive Ladung. Für die gesamte Zustandsdichte der Grenz- oder Oberflächenzustände gilt analog ein bestimmter Besetzungszustand, der einer insgesamt ladungsfreien Zustandsdichte entspricht. Das Energieniveau, das in dieser neutralen Situation die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt, wird Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} ⁷ genannt (siehe Abbildung 2.6 a)). Die Zustandsdichte wird nun bei Einstellung des Gleichgewichts so lange mit Ladungsträgern gefüllt oder davon entleert, bis sich die Fermi-niveaus im Halbleiter und in der Grenz- oder Oberflächenzustandsdichte angeglichen haben. Der Überschuss an besetzten Zuständen gegenüber dem neutralen Fall (rot in Abbildung 2.6 a)) bildet dann eine Ladungsdichte $\rho_{\text{GF/OF}}$ an der Grenz- oder Oberfläche, die durch ionisierte Störstellen in der Raumladungszone des Halbleiters ρ_{RLZ} kompensiert wird. Die Lage des Fermi-niveaus im Gleichgewicht genügt der Ladungsneutralitätsbedingung in Gleichung 2.35

$$Q_{\text{GF/OF}} + Q_{\text{RLZ}} = 0 \quad (2.35)$$

wobei die Gesamtladung Q das Integral der jeweiligen Raumladungsdichte ρ über den entsprechenden Raum darstellt. Wird außerdem ein anderes Material, beispielsweise ein Metall, in Kontakt mit der Oberfläche des Halbleiters gebracht, so nimmt dieses am Ladungsaustausch teil, und die Neutralitätsbedingung erweitert sich auf Gleichung 2.36.

$$Q_{\text{GF}} + Q_{\text{RLZ}} + Q_{\text{Metall}} = 0 \quad (2.36)$$

Abbildung 2.6 a) zeigt die Situation an einer solchen Grenzfläche. Dabei wird angenommen, dass sich die Ladung in den Grenzflächenzuständen in einem Abstand d_{GF} vom Metall entfernt befindet, und dass der Raum dazwischen eine relative statische Permittivität $\epsilon_{\text{s,GF}}$ aufweist. Dadurch bildet sich in dieser Doppelschicht wie in einem Plattenkondensator ein konstantes elektrisches Feld aus, das in einem linearen Verlauf des Vakuumniveaus über die Grenzfläche hinweg dargestellt wird. Dieser Verlauf wird auch als Grenzflächendipol δ bezeichnet. Er beeinflusst direkt die Anpassung der Vakuumniveaus zweier Materialien, wie aus Abbildung 2.6 a) hervorgeht.

Durch die Beteiligung der Grenzflächenzustandsdichte wird demnach auch die Ausbildung der Energiebarrieren $\varphi_{\text{B,e}}$ und $\varphi_{\text{B,h}}$ zwischen Metall und Halbleiter an der Grenzfläche beeinflusst. Ist die Zustandsdichte der Grenzflächendefekte hoch, so kann sie ausreichen, um das Fermi-niveau des Halbleiters an der Grenzfläche an einer bestimmten Position zu verankern. Diese Position unterscheidet sich dann nur noch unwesentlich von der Lage des Neutralitätsniveaus E_{CNL} , sodass die Energiebarrieren letztlich unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls werden. Diese Situation wird nach den Arbeiten von BARDEEN [91] Bardeen-Limit genannt. Der andere Grenzfall, bei dem keine Grenzflächendefekte berücksichtigt werden und die Energiebarrieren linear mit der Austrittsarbeit des Metalls variieren, ist das Schottky-Limit (Gleichungen 2.29 und 2.30). Der Zwischenbereich, für den die Variation der Energiebarrieren mit der Austrittsarbeit des Metalls eine Funktion der Dichte der Grenzflächenzustände und deren Ladungsneutralitätsniveau darstellt, wurde von COWLEY und SZE beschrieben [92]. Die Variation der Energiebarriere (beispielsweise für Elektronen) an der Halbleiter|Metall-Grenzfläche mit der Austrittsarbeit des Metalls φ_{Metall} kann demnach phänomenologisch allgemein nach Gleichung 2.37 beschrieben werden:

$$\varphi_{\text{B,e}} = s \cdot (\varphi_{\text{Metall}} - \chi_{\text{Halbleiter}}) \quad (2.37)$$

⁷ englisch: *Charge Neutrality Level*

Der sogenannte Grenzflächenindex s beschreibt dabei, wie ausgeprägt das Grenzflächen-Ferminiveau-*Pinning* ist: Für $s = 0$ (Bardeen-Limit) folgt vollständiges, für $s = 1$ (Schottky-Limit) keinerlei Ferminiveau-*Pinning*. COWLEY und SZE [92] ersetzen den Grenzflächenindex s durch eine quantitative Beschreibung anhand zweier Faktoren c_1 und c_2 , von denen c_1 die Grenzflächenzustandsdichte N_{GF} und c_2 die Dotierkonzentration des Halbleiters beinhaltet. Für gering dotierte Halbleiter kann c_2 vernachlässigt werden, und für die Grenzflächenanpassung folgt Gleichung 2.38 (siehe Abbildung 2.6 c)):

$$\varphi_{B,e} \approx c_1 \cdot (\varphi_{\text{Metall}} - \chi_{\text{Halbleiter}}) + (1 - c_1) \cdot (E_{\text{LBM}} - E_{\text{CNL}}) \quad (2.38)$$

$$\text{wobei } c_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{s,GF}}{\epsilon_0 \epsilon_{s,GF} + q d_{GF} N_{GF}}$$

Es ist erkennbar, dass für hohe Grenzflächenzustandsdichten $c_1 \ll 1$ gilt und die Energiebarriere für Elektronen somit der Differenz zwischen Leitungsbandminimum und Ladungsneutralitätsniveau entspricht. Damit wird das Ferminiveau durch *Pinning* an der Grenzfläche auf den Wert E_{CNL} beschränkt. Dies wird als Anpassung an das Ladungsneutralitätsniveau bezeichnet.

Common Anion Rule

Eine alternative Abschätzung von Grenzflächenanpassungen an Halbleitergrenzflächen liefert die sogenannte *Common Anion Rule*. Sie besagt, dass die Valenzbänder zweier Halbleiter, die dasselbe Anion besitzen, auf einer absoluten Energieskala bei ähnlichen Energien liegen und demnach ein verschwindender Valenzbandversatz zwischen solchen Halbleitern gefunden werden sollte [84]. Diese absolute Energieskala kann beispielsweise auf das Vakuumniveau bezogen werden. Die *Common Anion Rule* gilt dann, wenn die Valenzbänder der jeweiligen Halbleiter hauptsächlich aus den Valenzzuständen der Anionen gebildet werden. Dies ist umso stärker der Fall, je ionischer die Atombindung ausfällt. Dies lässt sich auch anhand des Modells von COWLEY und SZE [92] verstehen, da für solche Halbleiter ein geringerer Einfluss von Grenzflächenzuständen auf die Bandanpassung an Grenzflächen erwartet wird [84]. Für II-VI-Halbleiter [84, 93] und oxidische Halbleiter [84, 94], die eine stark ionische Bindung aufweisen, wird die *Common Anion Rule* durch experimentelle und theoretische Untersuchungen in vielen Fällen (und so auch teilweise in dieser Arbeit) bestätigt. Ausnahmen treten jedoch auch bei ionischen Halbleitern dann auf, wenn Kationenzustände zu den Valenzbandstrukturen beitragen, wie beispielweise bei Übergangsmetalloxiden [84, 94], oder wenn eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von Grenzflächendefekten vorhanden ist.

Vacuum Pinning Rule und Doping Pinning Rule

Die Grundsätze der *Common Anion Rule* lassen sich in gewisser Weise auf die energetischen Lagen der Defektniveaus von tiefen Störstellen übertragen. Der sogenannten *Vacuum Pinning Rule* zufolge liegt das Defektniveau eines bestimmten Defekts auf einer absoluten Energieskala, die auf das Vakuumniveau bezogen ist, in unterschiedlichen Materialien (derselben Materialfamilie) bei ähnlichen Energien [22, 89, 95–98]. Demzufolge kann derselbe Defekt in verschiedenen Materialien sehr unterschiedlich wirken, je nachdem bei welchen (absoluten) Energien die Bandkanten des entsprechenden Materials gefunden werden. Umgekehrt lässt sich anhand einer bekannten Lage desselben Defekts in zwei unterschiedlichen Materialien bezogen auf deren Bandkanten auch deren Energiebandanpassung abschätzen [22, 95], indem die Lagen des Defektniveaus in beiden Materialien gleichgesetzt werden.

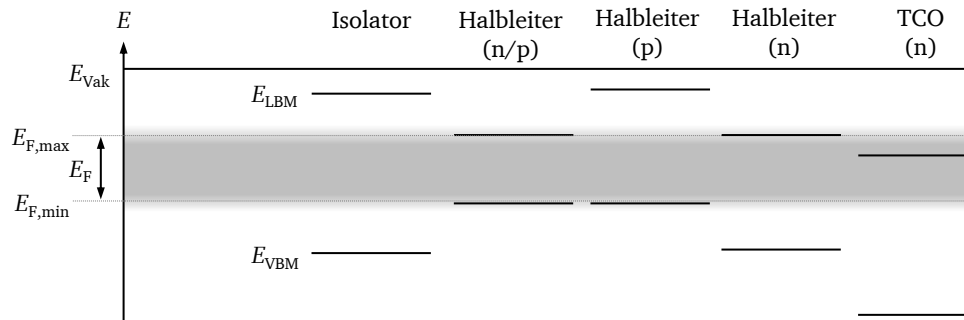


Abbildung 2.7: Erklärung der Dotierbarkeit von Halbleitern und Isolatoren im Rahmen der *Doping Pinning Rule*.

Die *Vacuum Pinning Rule* wurde zuerst von WALUKIEWICZ an Übergangsmetall-Defekten oder intrinsischen Defekten in III-V-Halbleitern beschrieben [97]. Auch für II-VI-Halbleiter hat sich dieses Konzept als relativ zutreffend erwiesen [98]. Die Lage von Wasserstoff-Defekten in verschiedenen Isolatoren und Halbleitern kann ebenso im Rahmen der *Vacuum Pinning Rule* verstanden werden [89].

Da die Dotierbarkeit von Halbleitern direkt mit deren Defektstruktur zusammenhängt (vergleiche Abschnitt 2.1.2), folgt aus der *Vacuum Pinning Rule* die entsprechende Formulierung einer *Doping Pinning Rule*. Diese sagt anhand der Lagen üblicher Defekte in Halbleitern vorher, in welchen Grenzen das Fermi-niveau in diesen durch *Pinning* eingeschränkt wird, was sich unmittelbar in der Dotierbarkeit niederschlägt. Anhand dieser Theorie kann also verstanden werden, welche Materialien auf welche Weise dotiert werden können. Abbildung 2.7 zeigt dies schematisch. Als grundsätzliche Konsequenz daraus ergibt sich, dass die Dotierbarkeit von Materialien zwar mit steigender Bandlücke abnimmt; liegt das Leitungsbandminimum eines Materials jedoch auf der absoluten Energieskala bei sehr geringen Werten, so kann ein Material trotz seiner großen Bandlücke stark n-dotierbar sein (z. B. SnO_2 , ZnO). Hieraus entsteht beispielsweise die Klasse der transparent-leitfähigen Oxide (TCO). Umgekehrt lässt sich ein Material, dessen Valenzband bei sehr hohen Energien liegt, gut p-dotieren.

2.2 Transport-Mechanismen für Ladungsträger

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem Transport von Ladungsträgern in Halbleitern und über deren Grenzflächen hinweg. Zunächst wird auf den Stromtransport von Ladungsträgern in Bändern, den sogenannten Bandtransport eingegangen. Soweit nicht anders angegeben, entstammen die folgenden Beschreibungen den Referenzen [81, 83, 85].

2.2.1 Bandtransport

Innerhalb der Bänder von Halbleitern können sich Ladungsträger quasi-frei bewegen, wobei ihre Masse durch die effektive Masse m_{eff} ersetzt werden muss. Als Triebkraft für den Transport von Ladungsträgern in Bändern wirkt einerseits die örtliche Variation der Konzentrationen der Ladungsträger, die durch Diffusion ausgeglichen wird. Andererseits können in Halbleitern elektrische Felder herrschen, die eine Kraft auf Ladungsträger ausüben. Die gesamte Stromdichte j setzt sich demnach aus einem Diffusionsanteil und einem Driftanteil zusammen.

$$j = j_{\text{Drift}} + j_{\text{Diffusion}} \quad (2.39)$$

Die Beschreibung des Driftanteils j_{Drift} findet über das Ohm'sche Gesetz (Gleichung 2.40) statt.

$$j_{\text{Drift}} = \sigma \cdot \mathcal{E} \quad (2.40)$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n \cdot \mu_e + p \cdot \mu_h) \quad (2.41)$$

Hierbei sind σ die spezifische elektrische Leitfähigkeit und \mathcal{E} die elektrische Feldstärke. Die Leitfähigkeit ist das Produkt aus Beweglichkeit oder Mobilität μ der Ladungsträger und ihrer Ladungsdichte, wobei sowohl Elektronen im Leitungsband als auch Löcher im Valenzband berücksichtigt werden müssen (Gleichung 2.41).

Der Diffusionsstrom $j_{\text{Diffusion}}$, der aufgrund von Variationen in den Ladungsträgerkonzentrationen auftritt, wird über das 1. Fick'sche Gesetz (Gleichung 2.42) beschrieben.

$$j_{\text{Diffusion}} = j_{\text{Diffusion,e}} + j_{\text{Diffusion,h}} = e \left(D_e \frac{\partial n}{\partial x} - D_h \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (2.42)$$

Dabei sind D_e und D_h die Diffusionskonstanten für Elektronen bzw. Löcher. Diese sind mit den Ladungsträgermobilitäten über die Einstein-Relation (Gleichungen 2.43 und 2.44) verknüpft, wenn Diffusionsstrom und Driftstrom von denselben mobilen Spezies getragen werden.

$$D_e = \frac{k_B T}{e} \mu_e \quad (2.43)$$

$$D_h = \frac{k_B T}{e} \mu_h \quad (2.44)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Gesamtstromdichte Null. Daher gilt $j_{\text{Drift}} = -j_{\text{Diffusion}}$. Die übliche Einteilung in Driftstrom und Diffusionsstrom wird nach WÜRFEL [99] künstlich vorgenommen und provoziert den irreführenden Schluss, dass beide Ströme gleichzeitig von unterschiedlichen Ladungsträgern getragen werden. Dabei müssten diese jedoch durch Streuprozesse Arbeit verrichten, was im Gleichgewicht nicht der Fall sein kann. Elektrostatisches und chemisches Potential sollten stattdessen nach [99] in ihrer Wirkung auf Ladungsträger in einem elektrochemischen Potential zusammengefasst werden, das im Gleichgewicht angeglichen ist. Dieses ist durch das Fermi-niveau gegeben. Daraus folgt für die Stromdichte [99]:

$$j = \frac{\sigma}{e} \text{grad } E_F \quad (2.45)$$

Die Leitfähigkeit kann auch invers in Form eines spezifischen Widerstands ρ ausgedrückt werden. Für Dünnschichten, in denen der Strom lateral transportiert werden muss, ist außerdem die Angabe des sogenannten Schichtwiderstands R_{sq} hilfreich, aus dem direkt ersichtlich ist, welche Schichtdicke für das Erreichen einer bestimmten Leitfähigkeit notwendig ist. Dies ist beispielsweise für den Frontkontakt von Solarzellen ein wichtiges Kriterium. Die Gleichungen 2.46–2.48 beschreiben die Zusammenhänge zwischen Schichtwiderstand R_{sq} ⁸, Widerstand R , Schichtdicke d , Schichtlänge l ,

⁸ englisch: *square* – Quadrat

Schichtbreite b , spezifischem elektrischem Widerstand ρ und spezifischer elektrischer Leitfähigkeit σ .

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \rho \cdot \frac{l}{d \cdot b} = \frac{\rho}{d} \cdot \frac{l}{b} \quad (2.46)$$

$$R_{\text{sq}} = \frac{\rho}{d} = R \cdot \frac{b}{l} \quad (2.47)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{\text{sq}} \cdot d} \quad (2.48)$$

2.2.2 Stromtransport an Grenzflächen

An Grenzflächen von Halbleitern in Solarzellen kommt es zur Ausbildung von Energiebarrieren, die von Ladungsträgern überwunden werden müssen. In dieser Arbeit wurde mit Al_2O_3 außerdem ein dielektrisches Material mit großer Bandlücke verwendet. Solche Materialien weisen eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf und bilden an den Grenzflächen zu ihren Kontaktmaterialien in der Regel sehr hohe Leitungsband- und Valenzbandversätze aus. Diese Energiebarrieren müssen von Ladungsträgern überwunden werden, um über die Dicke des isolierenden Materials hinweg transportiert zu werden. Da in dieser Arbeit der Frontkontakt von Solarzellen untersucht wurde, beschränkt sich die folgende Beschreibung auf Elektronen im Leitungsband. Soweit nicht anders angegeben, entstammen die folgenden Beschreibungen den Referenzen [81, 100].

Der Stromtransport über Grenzflächen mit Energiebarrieren hinweg kann nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Diese sind in Abbildung 2.8 schematisch anhand von Energiebanddiagrammen vorgestellt. Je nach Schichtdicke d des verwendeten Isolators sind unterschiedliche Transportmechanismen dominant: Für dünne Schichten dominiert der direkte Tunnelmechanismus, für dicke Schichten je nach angelegter Spannung das Fowler-Nordheim-Tunneln oder die thermionische Emission.

Thermionische Emission

Für dicke Isolatorschichten, die nicht direkt durchtunnelt werden können, muss der Transport der Ladungsträger über Fowler-Nordheim-Tunneln oder direkte Injektion über die Potentialbarriere hinweg ins Leitungsband des Isolators stattfinden (vergleiche Abbildung 2.8 c)). Auch an Halbleitergrenzflächen mit Energiebarrieren verläuft die Ladungsträgerinjektion auf diese Weise. Dieser Mechanismus wird thermionische Emission genannt und geht vor allem auf die Arbeiten von SCHOTTKY [101] zurück.

Der Stromfluss über die Barriere φ_B hinweg wird mit der Richardson-Schottky-Gleichung (Gleichung 2.49) beschrieben:

$$j = \left(4\pi q m_{\text{eff}} \frac{k_B^2}{h^3} \right)^2 T^2 \exp \left[-\frac{\varphi_B - \Delta\varphi_{\text{Schottky}}}{k_B T} \right] \quad (2.49)$$

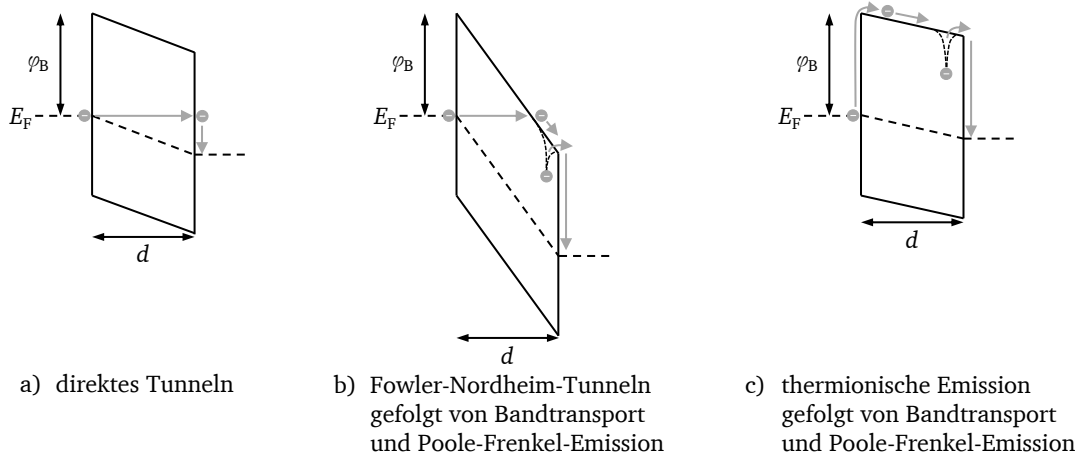


Abbildung 2.8: Energiebanddiagramme an Grenzflächen mit Energiebarriere zur Verdeutlichung der Stromtransportmechanismen nach [81]: a) direktes Tunneln, b) Fowler-Nordheim-Tunneln und c) thermionische Emission, jeweils gefolgt von Bandtransport bzw. Poole-Frenkel-Emission. Der graue Kreis gibt ein Elektron am Fermi-niveau des Kontaktmaterials an, der graue Pfeil veranschaulicht den Ladungstransport.

Dabei wird die Barriere unter Berücksichtigung des Schottky-Effekts um den Betrag $\Delta\varphi_{\text{Schottky}}$ abgesenkt, wenn starke elektrische Felder vorherrschen, die eine Bildladung im Kontaktmaterial erzeugen und auf diese Weise den Potentialverlauf an der Grenzfläche effektiv absenken. Der Schottky-Effekt wird im Weiteren nicht näher erläutert, da die in den Bauteilen dieser Arbeit herrschenden elektrischen Feldstärken nur geringe Werte annehmen.

Anhand von Gleichung 2.49 ist erkennbar, dass die durch thermionische Emission hervorgerufene Stromdichte über die Barriere hinweg stark temperaturabhängig ist und nicht von der Schichtdicke des Materials abhängt.

Damit die Ladungsträger das Kontaktmaterial im Anschluss an die Injektion durch thermische Emission passieren können, müssen sie darin transportiert werden, was in Abbildung 2.8 c) angedeutet wurde. Der Bandtransport in Halbleitern wurde bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben. In Isolatoren findet häufig ein Transport durch *Hopping*⁹-Prozesse (Poole-Frenkel-Emission) statt, der sich durch eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit auszeichnet. Auf die Poole-Frenkel-Emission wird aufgrund der geringen Bedeutung für diese Arbeit nicht näher eingegangen.

Für Grenzflächen zu Isolatoren mit geringen Barrierenhöhen ist nicht mehr die Injektion der Ladungsträger vom Kontakt in die Zustände des Isolators dominant, sondern der Transport der Ladungsträger im Isolator wird zur entscheidenden Einflussgröße: Es findet demnach ein Übergang vom Regime der thermionischen Emission zu raumladungsbegrenzten Strömen statt. Zum Mechanismus der raumladungsbegrenzten Ströme soll nur bemerkt werden, dass sich aus idealer Betrachtungsweise eine quadratische $j(U)$ -Charakteristik ergibt [81]. Diese nimmt jedoch kompliziertere Formen an, wenn beispielsweise Fallenzustände berücksichtigt werden müssen oder Mobilität oder Permittivität der Materialien unter den herrschenden Bedingungen keine konstanten Größen mehr darstellen [102].

Tunneln

Die Fähigkeit eines Teilchens, eine Potentialbarriere zu überwinden, die ihre Energie übersteigt, ist aus Sicht der klassischen Physik unmöglich. Erst in den 1920er Jahren gelang es durch die

⁹ englisch: *to hop* – hüpfen

Arbeiten von GAMOW [103], WENTZEL [104], KRAMERS [105] und BRILLOUIN [106], entsprechende frühere Beobachtungen mithilfe der Quantenmechanik zu erklären und quantitativ zu beschreiben. Für diesen Prozess wurde der Begriff „Tunneln“ geprägt, der beschreibt, dass das Teilchen den Potential“berg“ nicht überwindet, sondern quasi durch einen „Tunnel“ auf die andere Seite gelangt. 1928 beschrieben FOWLER und NORDHEIM [107] die Feldemission von Elektronen ins Vakuum mithilfe einer feldunterstützten Variante des Tunneleffekts, die nach ihnen benannt ist.

Die Basis für die Beschreibung des Tunneleffekts ist die Schrödingergleichung. Sie beschreibt die Eigenwerte von Wellenfunktionen in Potentialen wie beispielsweise für Elektronenwellen in Festkörpern. Die Lösung der Schrödingergleichung wird anhand von Wellenfunktionen der allgemeinen Form $\psi \propto \exp(\pm ikx)$ erhalten, wobei x den Ortsvektor darstellt und k den Wellenvektor. Daraus ergibt sich, dass die Wellenfunktionen der elektronischen Zustände, die in einem Material existieren, an der Grenze dieses Materials nicht abrupt abbrechen, sondern sich in exponentiell abfallender Weise über die Grenzen des Materials hinaus erstrecken, wenn die Potentialbarriere an der Grenze des Materials endlich ist. Diese Form der exponentiellen Abschwächung resultiert dabei mathematisch daraus, dass die Schrödingergleichung in Bereichen, in denen das Potential die Energie der Wellenfunktion um einen endlichen Betrag übertrifft, Lösungen mit rein imaginärem Wellenvektor k zulässt. Da sich die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit Wellenfunktion ψ am Ort x anzutreffen, aus dem Betragsquadrat der Amplitude der Wellenfunktion an diesem Ort ergibt, folgt demnach eine endliche Wahrscheinlichkeit, das Teilchen jenseits des Bereichs mit hohem Potential anzutreffen. Entsprechend kann ein Ladungsträger, der beispielsweise an der Fermikante eines Materials transportiert wird und an der Grenzfläche zu einem weiteren Material auf eine Energiebarriere endlicher Höhe stößt, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch diese hindurch auf die andere Seite tunneln, sofern sich – und dies ist eine notwendige Voraussetzung – auf der anderen Seite bei derselben Energie ein freier Zustand befindet. Eine häufig verwendete quasiklassische Näherung, die auf WENTZEL [104], KRAMERS [105] und BRILLOUIN [106] zurückgeht und daher WKB-Näherung genannt wird, erleichtert die Berechnung von Lösungen der Schrödingergleichung durch die Annahme, dass die Änderung des Potentials mit dem Ort in der Größenordnung der Wellenlänge der Wellenfunktion gering ausfällt und daher Näherungslösungen aus örtlich konstanten Potentialen gefunden werden können.

Die Berechnung der Abhängigkeit der Stromdichte durch eine Tunnelbarriere endlicher Größe von der angelegten Spannung ist aufgrund der zugrundeliegenden quantenmechanischen Effekte nicht trivial. Sie erfolgt allgemein über die Betrachtung des Transmissionskoeffizienten der Elektronen durch die Barriere nach BETHE und SOMMERFELD, wobei eine Bilanz zwischen Hin- und Rückrichtung gebildet werden muss [100]. Außerdem müssen die Zustandsdichten der Materialien auf beiden Seiten der Tunnelbarriere berücksichtigt werden, sodass unterschiedliche Ergebnisse in Abhängigkeit der gewählten Kontaktmaterialien sowie für Metalle und Halbleiter erwartet werden können [100]. Abhängig von der Größe der Spannung ergeben sich unterschiedliche Näherungen, die für Grenzfallbetrachtungen herangezogen werden können [100, 108]. Diese betreffen sehr kleine Spannungen und Spannungen, die die Größe der Barriere überschreiten (sogenanntes Fowler-Nordheim-Tunneln). Dazwischen wird ein Übergangsbereich durchlaufen, der in den Arbeiten von HOLM 1951 [100] untersucht wurde. Im Folgenden sollen die erwarteten Abhängigkeiten der Stromdichte von der Spannung und der Schichtdicke des Isolatormaterials in den drei Regimes vorgestellt werden, wobei von symmetrischen, metallischen Kontakten ausgegangen wird.

Solange die angelegte Spannung nicht den Wert der Barriere erreicht, wird von direktem Tunneln gesprochen (vergleiche Abbildung 2.8 a)). Beim direkten Tunneln wird daher die gesamte Dicke der Barriere durchtunnelt. Hierbei ist die Tunnelstromdichte stark abhängig von der Dicke der Schicht. Für sehr geringe Spannungen ($qU \ll \varphi_B$) ergibt sich Gleichung 2.50 [100, 108], für den Übergangsbereich mittlerer Spannungen ($qU \leq \varphi_B$) ergibt sich Gleichung 2.51 [100, 108].

$$j \propto \left(\frac{qU}{h^2 d} \right) (2m_{\text{eff}})^{1/2} (\varphi_B)^{1/2} \exp \left[-A (\varphi_B)^{1/2} \right] \quad (2.50)$$

$$j \propto \left(\frac{qU}{h^2 d} \right) (2m_{\text{eff}})^{1/2} \left(\varphi_B + \frac{qU}{2} \right)^{1/2} \exp \left[-A \left(\varphi_B + \frac{qU}{2} \right)^{1/2} \right] \\ + \frac{3(2m_{\text{eff}})^{1/2}}{h^2 d A} \left[\left(\varphi_B - \frac{qU}{2} \right) \exp \left[-A \left(\varphi_B - \frac{qU}{2} \right)^{1/2} \right] \right. \\ \left. - \left(\varphi_B + \frac{qU}{2} \right) \exp \left[-A \left(\varphi_B + \frac{qU}{2} \right)^{1/2} \right] \right] \quad (2.51)$$

$$\text{wobei } A = \frac{-4\pi d (2m_{\text{eff}})^{1/2}}{h}$$

Hierbei gilt zu beachten, dass Gleichung 2.50 eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte vom elektrischen Feld $\mathcal{E} = \frac{U}{d}$ und damit der elektrischen Spannung liefert. Somit ist die Tunnelcharakteristik für sehr kleine Spannungen zunächst anhand der $j(U)$ -Kennlinie nicht von einer Ohm'schen Strom-Spannungs-Charakteristik (Gleichung 2.41) zu unterscheiden. Weiterhin ist erkennbar, dass die Schichtdicke des Isolators zusätzlich zu ihrem Beitrag zum elektrischen Feld über den Vorfaktor A exponentiell in die Abhängigkeit des Tunnelstroms eingeht. Beim Ohm'schen Verhalten wird ein rein linear abnehmender Verlauf erwartet. Somit ist zur Unterscheidung eines Ohm'schen Transports von einem Tunneltransport neben der $j(U)$ -Charakteristik auch die $j(d)$ -Charakteristik zu betrachten.

Für die $j(U)$ -Charakteristik des direkten Tunnelns bei größeren Spannungen gilt Gleichung 2.51; diese Abhängigkeit zeigt keine einfache Form mehr. Hier sind Simulationen notwendig, um die genaue Abhängigkeit zu untersuchen und mit experimentellen Ergebnissen abzugleichen.

FISHER *et al.* [108] maßen beispielsweise den Tunnelstrom durch etwa 5 nm dünne Al_2O_3 -Schichten, die auf beiden Seiten mit Aluminium kontaktiert waren. Für Spannungen bis etwa 0,2V fanden sie eine lineare Abhängigkeit des Stroms von der Spannung, für Werte über 0,2V fanden sie eine exponentielle Abhängigkeit. Dies konnten sie mit theoretisch berechneten Verläufen in Einklang bringen. Unabhängig von der Spannung fanden sie eine exponentielle Abnahme des Stroms mit der Schichtdicke, was sich mit den theoretischen Überlegungen zum direkten Tunneln deckt.

SCHUEGRAF *et al.* [109] simulierten das Durchbruchverhalten von dünnen SiO_2 -Schichten anhand von Näherungen von Gleichung 2.51.

SHIH *et al.* [110] berechneten numerisch den Tunnelstrom durch dünne $\text{Al}|\text{SiO}_2|\text{Si}$ -Systeme und verglichen verschiedene Näherungen miteinander. Sie fanden, dass die häufig verwendete WKB-Näherung entgegen vielerorts geäußerten Bedenken für direktes Tunneln durchaus gültig sein kann. Desweiteren hängt der direkte Tunnelstrom durch den dünnen SiO_2 -Isolator nach ihren Ergebnissen, wie nach dem exponentiellen Abklingen der Wellenfunktion erwartet, exponentiell von der Schichtdicke ab und kann dabei mehrere Größenordnungen durchlaufen, bevor die Schichten Dicken erreichen, die dem Fowler-Nordheim-Tunnelmechanismus unterworfen sind und damit einen schichtdickenunabhängigen Tunnelstrom aufweisen, wie im nächsten Absatz gezeigt wird. Der Übergang zwischen direktem Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln wurde für ihre Berechnungen unter Verwendung von SiO_2 als Dielektrikum bei Schichtdicken von etwa 7 nm gefunden.

Werden Spannungen an eine Tunnelbarriere angelegt, die die Höhe der Barriere überschreiten ($qU \geq \varphi_B$), so findet ein Übergang zum dritten Regime, dem Fowler-Nordheim-Tunnelmechanismus, statt. Beim Fowler-Nordheim-Tunneln wird durch das starke über die Schicht abfallende Feld eine dreieckige Barriere erzeugt, sodass ein Tunneln in die Leitungsbandzustände des Isolators anstelle des

zweiten Kontaktmaterials möglich wird. Dies kann bereits bei einem Bruchteil der Gesamtschichtdicke des Isolators möglich sein (vergleiche Abbildung 2.8 b)). Die resultierende Schichtdicke, die dabei durchtunnelt werden muss, ist dabei nur vom in der Schicht herrschenden Feld $\mathcal{E} = \frac{U}{d}$ abhängig, nicht jedoch von der Gesamtschichtdicke d des Isolators. Dadurch wird der Tunnelstrom des Fowler-Nordheim-Tunnelmechanismus bei Auftragung über der elektrischen Feldstärke unabhängig von der Schichtdicke d und es ergibt sich Gleichung 2.52 [81, 100, 108].

$$j \propto \left(\frac{U}{d}\right)^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_{\text{eff}}}(\varphi_{\text{B}})^{3/2}}{3q\hbar\frac{U}{d}} \right] \quad (2.52)$$

Genaugenommen gilt für die Gesamtstromdichte im Spannungsregime des Fowler-Nordheim-Tunnelns eine Superposition aus Gleichung 2.52 und Gleichung 2.51, wobei in letzterer Gleichung qU durch φ_{B} ersetzt werden muss [108]. In Abhängigkeit der Schichtdicke des Isolators verschieben sich jedoch die relativen Anteile der beiden Stromdichtebeiträge zugunsten des Fowler-Nordheim-Anteils, da mit steigender Schichtdicke des Isolators das direkte Tunneln zunehmend unwahrscheinlich wird. Je nach Durchbruchfeldstärke des Materials wird jedoch dieses Regime bei hohen Barrieren teilweise nicht beobachtet, wie etwa für das Al|Al₂O₃|Al-System, bei dem die Durchbruchfeldstärke bereits bei 2–3 V erreicht wird [108]. Auch in dieser Arbeit wurden die Durchbruchfeldstärken von Al₂O₃-Dünnschichten zwischen zwei leitfähigen Kontaktmaterialien teilweise bei einigen Volt erreicht (siehe Abschnitt 9.2.1).

Zusammenfassend wird beim Tunneln für geringe Spannungen eine lineare $j(U)$ -Charakteristik und eine exponentielle $j(d)$ -Charakteristik erwartet; für höhere Spannungen ergibt sich eine überproportionale $j(U)$ -Charakteristik, und die $j(d)$ -Charakteristik mündet schließlich in einem Plateau für $qU \geq \varphi_{\text{B}}$. Unabhängig vom Regime des Tunnelns ist dieser Transportmechanismus in jedem Fall nur schwach temperaturabhängig (aufgrund einer leicht temperaturabhängigen effektiven Masse in den Gleichungen 2.50–2.52), wodurch das Tunneln experimentell eindeutig von thermionischer Emission unterschieden werden kann.

2.3 Solarzellen

Die folgenden Beschreibungen zu den physikalischen Grundlagen von Solarzellen beschränken sich auf die Vorstellung des Funktionsprinzips und der wichtigsten Verlustmechanismen. Sie sind, sofern nicht anders angegeben, den Referenzen [81, 83, 99, 111–114] entnommen. Für tiefergehende Beschreibungen wird auf diese verwiesen.

Die Funktion einer Solarzelle besteht darin, Sonnenlicht in elektrische Leistung umzuwandeln. Hierfür wird die Energiebandstruktur von Halbleitermaterialien und insbesondere zwei daraus folgende Eigenschaften genutzt: Zum Einen die Ausbildung einer Bandlücke, die es ermöglicht, dass Ladungsträger von Photonen über diese hinweg angeregt werden können und dort für eine gewisse Lebensdauer verbleiben; auf diese Weise wird elektrische Energie in der Solarzelle zunächst „zwischengespeichert“ [99]. Zum Anderen wird die Fähigkeit der Halbleiter, Gradienten im elektrochemischen Potential der Ladungsträger in Form von Raumladungszonen und Energiebarrieren an Grenzflächen auszubilden, gezielt eingesetzt, um diese Ladungsträger zu trennen, bevor sie durch Lichtemission wieder rekombinieren [99]. So können die Ladungsträger an einen äußeren Verbraucher abgeführt und in Form von elektrischer Leistung nutzbar gemacht werden [111].

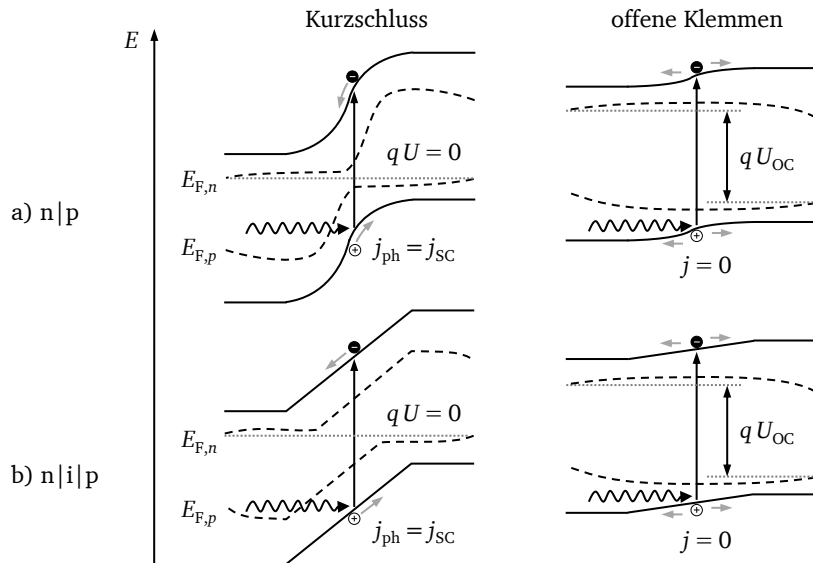


Abbildung 2.9: Ausschnitt aus dem schematischen Energiebanddiagramm einer Solarzelle unter Kurzschlussbedingungen und bei offenen Klemmen mit a) p|n-Homokontakt und b) n|i|p-Homokontakt.

2.3.1 Funktionsprinzip

In ihrer einfachsten Form besteht eine Solarzelle aus einem n|p-Übergang oder einem n|i|p-Übergang (Abbildung 2.9). In beiden Bauteilen herrscht ein elektrisches Feld vor, welches eine Kraft auf Ladungsträger ausübt. Gleichzeitig folgt aus der räumlichen Variation der Ladungsträgerdichten ein Gradient im chemischen Potential. Beide Effekte kompensieren sich im thermodynamischen Gleichgewicht in ihrer Wirkung auf die Ladungsträger, es folgt ein räumlich konstantes elektrochemisches Potential und ein verschwindender Gesamtstrom.

Wird eine Solarzelle beleuchtet, so werden Elektronen durch Energieübertrag von Photonen aus dem Valenz- ins Leitungsband angeregt, und es verbleiben Löcher im Valenzband. Diese Ladungsträger werden Überschussladungsträger genannt; das System befindet sich nun nicht mehr im Gleichgewicht. Daraus folgt auch, dass für Elektronen und Löcher nun nicht mehr dieselbe Besetzungsstatistik mit einem Fermi-niveau E_F gelten kann, da sowohl mehr Elektronen als auch mehr Löcher vorhanden sind als im Gleichgewicht [99]. Elektronen- und Löcherkonzentrationen werden stattdessen über zwei separate Fermiverteilungen mit zwei Quasi-Fermi-niveaus – $E_{F,p}$ und $E_{F,n}$ – beschrieben¹⁰ (siehe Abbildung 2.9), die unterschiedliche Verläufe mit dem Ort aufweisen. Die Aufspaltung der Quasi-Fermi-niveaus gibt den Unterschied des elektrochemischen Potentials von Elektronen im Leitungsband gegenüber Löchern im Valenzband wieder. Diese Energiedifferenz kann teilweise in elektrische Leistung umgewandelt werden, wenn Elektronen und Löcher räumlich voneinander getrennt werden.

Die Ladungsträgertrennung in der Solarzelle wird allgemein durch die Einführung von asymmetrischen Energiebandverläufen erreicht [99], z. B. durch Bandverbiegungen (n|p-Übergang) oder konstante Felder (n|i|p-Übergang). In Abbildung 2.9 ist gezeigt, dass die photogenerierten Ladungsträger in diesen Strukturen unter Kurzschlussbedingungen in Richtung des Gradienten des jeweiligen Quasi-Fermi-niveaus, also ihres elektrochemischen Potentials, fließen. Selbst ohne internes Feld können also Solarzellen realisiert werden, solange ein Gradient im elektrochemischen

¹⁰ im Energiebereich zwischen $E_{F,p}$ und $E_{F,n}$ widersprechen sich die beiden Besetzungsstatistiken, und keine der beiden gilt. Stattdessen wird die Besetzung der Zustände über die Kinetik bestimmt [99] (siehe Abschnitt 2.3.2).

Potential der Ladungsträger existiert, der einen Ladungsfluss hervorruft (Gleichung 2.45) [99]. Die photogenerierten Ladungsträger bilden durch ihre Trennung eine Photostromdichte j_{ph} aus.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist eine Solarzelle im Allgemeinen eine Diode. Die Beschreibung ihrer Stromdichte im Dunkeln j_{Dunkel} in Abhängigkeit der angelegten Spannung U wird daher idealerweise über die Dioden-Gleichung 2.55 erhalten, die unter Verwendung der Kontinuitätsgleichungen für Elektronen (2.53) und Löcher (2.54) aus der Poisson-Gleichung (Gleichung 2.22) hergeleitet werden kann [83, 99]. Die Kontinuitätsgleichungen beschreiben, dass sich die Änderungen der Ladungsträgerdichten n und p mit der Zeit t am Ort x aus der räumlichen Änderung der Stromdichte sowie der Generationsrate g und Rekombinationsrate r der Ladungsträger am Ort x ergeben. Somit können insgesamt keine Ladungsträger entstehen oder vernichtet werden.

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial j_e(x, t)}{\partial x} + g(x, t) - r(x, t) \quad (2.53)$$

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial j_h(x, t)}{\partial x} + g(x, t) - r(x, t) \quad (2.54)$$

$$j_{\text{Dunkel}}(U) = j_0 \left(\exp\left(\frac{-qU}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad (2.55)$$

Hierbei ist j_0 die sogenannte Sperrsättigungsstromdichte. Unter Beleuchtung überlagern sich Dunkelstromdichte j_{Dunkel} und Photostromdichte j_{ph} . Letztere kann nur im Idealfall als spannungsunabhängig angenommen werden und wird daher hier als Funktion der Spannung U ausgedrückt, sodass für die $j(U)$ -Charakteristik einer Solarzelle unter Beleuchtung gilt:

$$j(U) = j_{\text{Dunkel}}(U) - j_{\text{ph}}(U) = j_0 \left(\exp\left(\frac{-qU}{k_B T}\right) - 1 \right) - j_{\text{ph}}(U) \quad (2.56)$$

In Abbildung 2.10 d) sind Hell- und Dunkelstromdichte einer Solarzelle über der Spannung U aufgetragen. Es ist erkennbar, dass sich die Hellkennlinie in diesem Fall aus der Dioden-Charakteristik der Dunkelkennlinie durch eine Parallelverschiebung um j_{ph} ergibt, da die Photostromdichte hier nicht wesentlich von der Spannung U abhängt. Die dadurch entstehenden Achsenabschnitte sind die Kurzschlussstromdichte j_{SC} ¹¹ und die Leerlaufspannung U_{OC} ¹².

Aus der $j(U)$ -Kennlinie lassen sich die für die Funktion der Solarzelle entscheidenden Kenngrößen ableiten. Die elektrische Leistung P wird aus dem Produkt aus Strom I und Spannung U gebildet. Normiert auf die Fläche der Solarzelle A ergibt sich mit der Stromdichte j die Leistungsdichte. Die wichtigste Kenngröße ist die Konversionseffizienz η der Solarzelle, die angibt, welchen Anteil der einfallenden Lichtleistung P_{opt} die Solarzelle in elektrische Leistung P umwandelt (Gleichung 2.57) [115]. Die maximale elektrische Leistung P_{max} ergibt sich aus dem maximalen Produkt aus Strom I und Spannung U , die am sogenannten *Maximum Power Point* (MPP) erreicht wird [115].

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{opt}}} = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}}}{P_{\text{opt}}} = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot j_{\text{MPP}} \cdot A}{P_{\text{opt}}} = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot j_{\text{MPP}}}{\frac{P_{\text{opt}}}{A}} \quad (2.57)$$

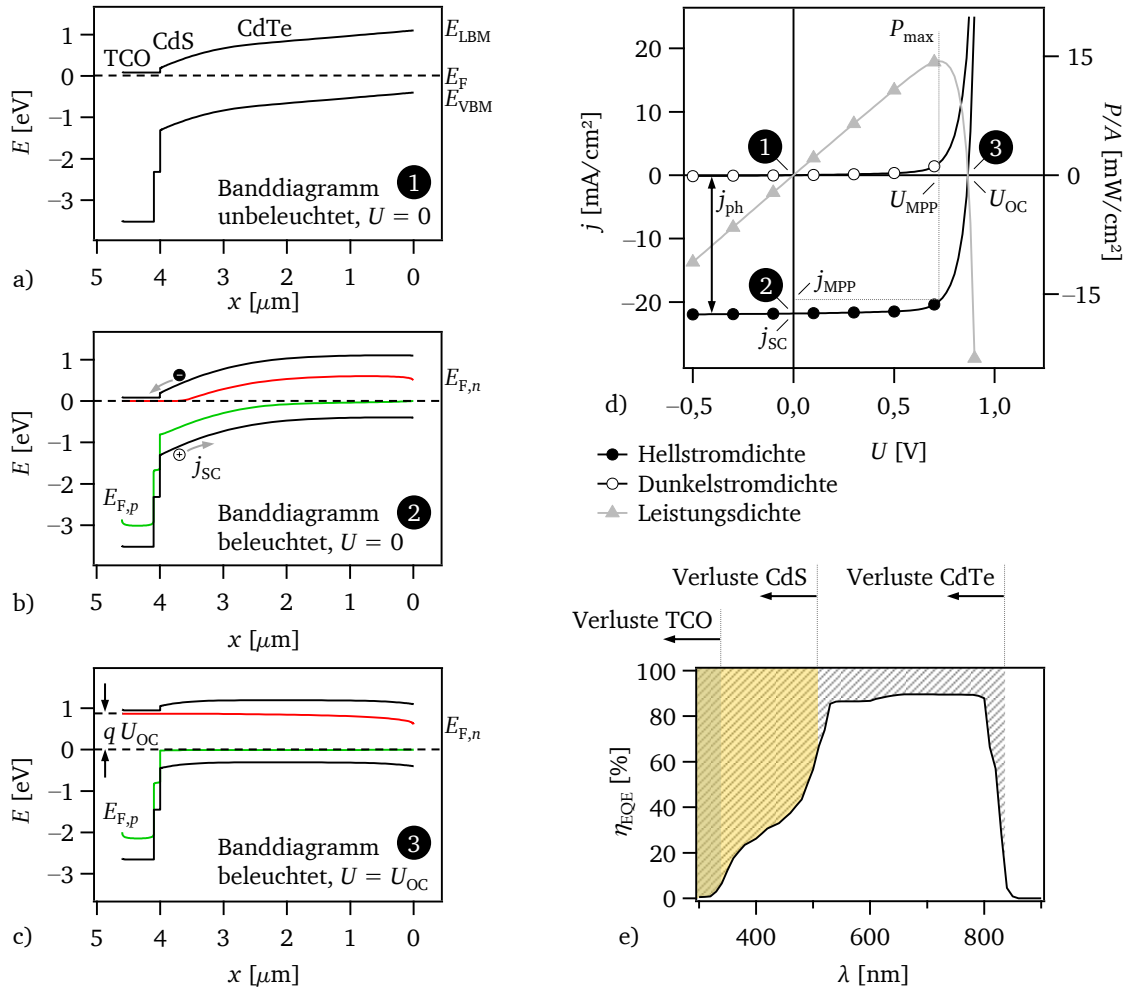


Abbildung 2.10: Charakteristika einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle. a)–c) Energiebanddiagramme unter verschiedenen Bedingungen. Das Quasi-Ferminiveau der Elektronen (Löcher) ist rot (grün) eingezeichnet. Der Nullpunkt der Energieachse ist über die Lage des Quasi-Ferminiveaus der Löcher bei $x = 0$ definiert. Die Solarzelle wird entgegen der Richtung der x -Achse beleuchtet. d) $j(U)$ -Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung sowie daraus resultierende Leistungsdichte und e) externe Quanteneffizienz. Alle Verläufe wurden mithilfe der Software SCAPS simuliert (siehe Abschnitt 7.3 und darin Tabelle 7.1). Es wurden nur Volumendefekte angenommen.

Spannung U_{MPP} und Stromdichte j_{MPP} am MPP können aus dem Verlauf der $j(U)$ -Kennlinie bestimmt werden. Ihr Produkt beschreibt das Rechteck mit der größten Fläche innerhalb des vierten Quadranten der $j(U)$ -Kennlinie. Es kann durch das Produkt der Achsenschnittpunkte U_{OC} und j_{SC} sowie des sogenannten Füllfaktors FF ersetzt werden. Der Füllfaktor beschreibt also das Verhältnis aus den beiden Produkten (Gleichung 2.58) [115].

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot j_{MPP}}{U_{OC} \cdot j_{SC}} \quad (2.58)$$

Daraus folgt, dass die Effizienz einer Solarzelle proportional zum Produkt aus U_{OC} , j_{SC} und FF ist (Gleichung 2.59) [115].

¹¹ englisch: *short circuit* – Kurzschluss

¹² englisch: *open circuit* – offene Klemmen

$$\eta = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot j_{\text{MPP}}}{\frac{P_{\text{opt}}}{A}} = \frac{U_{\text{OC}} \cdot j_{\text{SC}} \cdot FF}{\frac{P_{\text{opt}}}{A}} \quad (2.59)$$

Die Kenngrößen U_{OC} , j_{SC} und FF zur Charakterisierung der Solarzelle sollten getrennt betrachtet werden, da sich Abweichungen von der idealen Solarzelle oft nicht in gleicher Weise auf alle drei Faktoren auswirken, sodass Verluste sich gewissen Mechanismen zuordnen lassen. Desweiteren ist es wichtig festzuhalten, dass die Effizienz einer Solarzelle nicht von der Leistungsdichte und der Form des eingestrahlten Spektrums unabhängig ist, da alle drei Kenngrößen der Solarzelle davon abhängig sein können. Für eine Beschreibung des Sonnenspektrums und der Methodik zur Messung von $j(U)$ -Kennlinien wird auf Abschnitt 6.1.1 verwiesen.

In Abbildung 2.10 a)–c) sind unter drei verschiedenen Bedingungen Energiebanddiagramme des Materialsystems dargestellt, das der Berechnung der $j(U)$ -Kennlinien zugrunde liegt. Es ist der Struktur einer CdTe-Dünnschicht-Solarzelle nachempfunden. Diese besteht in ihrer einfachsten Form aus einer schwach p-dotierten CdTe-Schicht, einer stark n-dotierten CdS-Schicht und einem ebenfalls stark n-dotierten transparent leitfähigen Oxid (TCO), das den Frontkontakt der Solarzelle bildet (hier SnO_2). Die Kontaktierung von Front- und Rückkontakt erfolgt idealerweise über einen Ohm'schen Kontakt mit einem Metall. In der CdTe-Solarzelle bilden also CdS und CdTe einen n|p-Heterokontakt. Abbildung 2.10 a) zeigt das Energiebanddiagramm für den kurzgeschlossenen Fall im Dunkeln. Abbildung 2.10 b) zeigt das Energiebanddiagramm für den kurzgeschlossenen Fall unter Beleuchtung. Die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus von Elektronen und Löchern durch die Bildung von Überschussladungsträgern kann erkannt werden. Da das Quasi-Ferminiveau der Löcher am Rückkontakt und das der Elektronen am Frontkontakt denselben Wert aufweisen, wird keine Spannung erhalten. Die entsprechende Stromdichte ist die Kurzschlussstromdichte j_{SC} . Abbildung 2.10 c) zeigt das Energiebanddiagramm für offene Klemmen. Es fließt kein Strom, und die Leerlaufspannung U_{OC} wird erhalten, die sich aus der Differenz der Quasi-Ferminiveaus von Löchern am Rückkontakt und Elektronen am Frontkontakt ergibt.

Um genauer zu untersuchen, welche Anteile des Lichtspektrums von der Solarzelle zur Erzeugung von Elektrizität genutzt werden und bei welchen Wellenlängen Verluste auftreten, kann die externe Quanteneffizienz η_{EQE} der Solarzelle hinzugezogen werden. Sie beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein auf die Solarzelle auftreffendes Photon der Wellenlänge λ ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, welches die Kontakte erreicht [112, 113]. Sie wird daher aus dem Quotienten aus der Anzahl der Ladungsträger N_{LT} und der Photonen N_{ph} gebildet (Gleichung 2.60).

$$\eta_{\text{EQE}}(\lambda) = \frac{N_{\text{LT}}(\lambda)}{N_{\text{ph}}(\lambda)} \quad (2.60)$$

Die simulierte Quanteneffizienz einer CdTe-Solarzelle ist in Abbildung 2.10 e) für Wellenlängen zwischen 300 nm und 900 nm abgebildet. Aus idealer Betrachtungsweise würde ein Wert für η_{EQE} von 100 % für alle Energien $\geq E_{\text{G,CdTe}}$ erwartet. Die auftretenden Verluste, die in Abbildung 2.10 e) anhand von schraffierten Flächen dargestellt sind, lassen sich entsprechend ihrer Energie Prozessen in den unterschiedlichen Halbleiterschichten zuordnen: Ab Wellenlängen unterhalb derjenigen Wellenlänge, die der Bandlücke des entsprechenden Materials entspricht, setzt Absorption im jeweiligen Material ein. Elektron-Loch-Paare, die dort gebildet werden, gehen teilweise verloren, bevor sie die Kontakte erreichen: die Quanteneffizienz für die jeweilige Wellenlänge sinkt.

Mit der Messmethodik der externen Quanteneffizienz beschäftigt sich Abschnitt 6.1.2. Der folgende Abschnitt beschreibt einige wichtige Verlustmechanismen in Solarzellen.

2.3.2 Verlustmechanismen

Die maximale Leistung einer Solarzelle und damit ihr Wirkungsgrad hängen davon ab, wie groß die Bandlücke E_G des lichtabsorbierenden Halbleitermaterials ist. Mit steigender Bandlücke nimmt die maximal erreichbare Leerlaufspannung zu (da die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus einen größeren Wert erreichen kann). Gleichzeitig nimmt die maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte ab, da der Anteil des Sonnenspektrums, der die zur Anregung über die Bandlücke hinweg benötigte Energie bereitstellt, abnimmt. Der maximal erreichbare (theoretische) Wirkungsgrad der Solarzelle durchläuft demnach in Abhängigkeit der Bandlücke des Absorbermaterials ein Maximum [111]. SHOCKLEY und QUEISSER [116] berechneten diesen theoretischen Wirkungsgrad. Dabei nahmen sie an, dass jedes Photon mit Energie $\geq E_G$ – und nur solche – ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, das zum Kurzschlussstrom beiträgt. Sie nahmen weiterhin an, dass alle Elektron-Loch-Paare nach ihrer Bildung durch Abgabe ihrer Energie in Form von Phononen an die Bandkanten relaxieren. Desweiteren nahmen sie als einzigen Rekombinationsprozess von Ladungsträgern strahlende Rekombination an (siehe Abschnitt 2.3.2). Die erhaltene theoretische Effizienz in Abhängigkeit der Bandlücke wird als Shockley-Queisser-Limit bezeichnet; das Maximum dieses Verlaufs wird für das Sonnenspektrum bei Bandlücken um 1,1–1,5 eV gefunden [111, 116].

Energiebarrieren

An Grenzflächen in der Solarzelle kann es zu Diskontinuitäten in den Leitungs- und Valenzbandverläufen kommen. Betreffen diese die Majoritätsladungsträger, so ergeben sich daraus Verluste für die Solarzelle. Abbildung 2.11 zeigt dies schematisch für einen n|p-Heterokontakt unter Kurzschlussbedingungen. Die folgende Einteilung der Verluste aufgrund von Energiebarrieren wird am Beispiel von Leitungsbandversätzen im Frontkontakt von Solarzellen vorgenommen. Für Valenzbandversätze am Rückkontakt ergeben sich analoge Betrachtungen.

Ein in Flussrichtung der Elektronen auftretender, negativer Leitungsbandversatz ΔE_{LBM} wird auch „Cliff“¹³ genannt [117]. Hierdurch wird (bei gleicher Dotierbarkeit der n- und p-Materialien) die maximal erreichbare Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus zwischen Front- und Rückkontakt verringert; es kommt zu Verlusten in U_{OC} [7]. Außerdem wird die Wahrscheinlichkeit für Ladungsträger-Rekombination vom Leitungsband des n-Partners zum Valenzband des p-Partners dadurch erhöht, was sich ebenfalls in U_{OC} niederschlagen kann [117].

¹³ englisch: cliff – Klippe

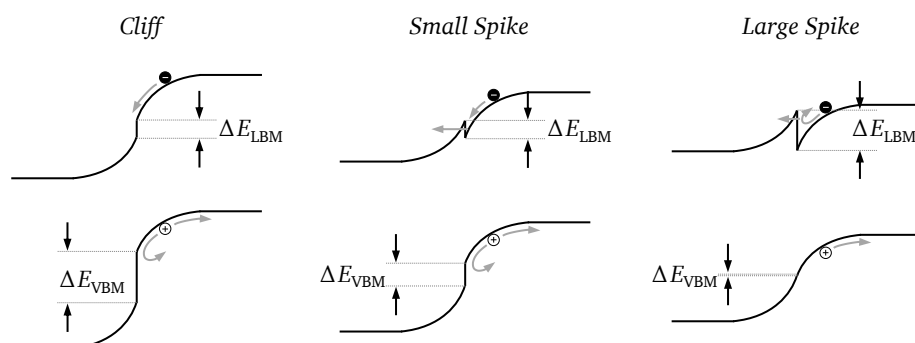
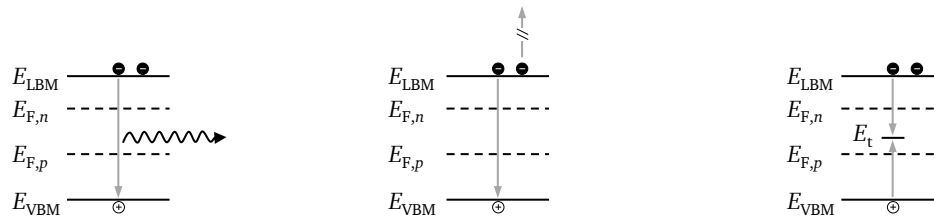


Abbildung 2.11: Energiebarrieren für den Stromtransport an Grenzflächen in Solarzellen.



a) strahlende Rekombination b) Auger-Rekombination c) Shockley-Read-Hall-Rekombination

Abbildung 2.12: Kategorien der Rekombination von Ladungsträgern in Halbleitern nach [81]: a) strahlende Rekombination, b) Auger-Rekombination und c) Shockley-Read-Hall-Rekombination über ein Defektniveau mit Energie E_t .

Eine positive Energiebarriere wird als „*Spike*“¹⁴ bezeichnet [117]. Der Stromfluss über diese Barriere hinweg ist durch thermionische Emission limitiert (Gleichung 2.49) [7]. Zur Abschätzung der Verluste muss unterschieden werden, wie groß diese Energiebarriere ausfällt. Für Leitungsbandversätze $< 0,4$ eV ist der Verlust vernachlässigbar („*Small Spike*“) [6]. Fällt die Barriere allerdings größer aus, so werden deutliche Einbußen in der Kurzschlussstromdichte j_{SC} erhalten („*Large Spike*“) [6]. Diese können nur verringert werden, wenn die Breite der Energiebarriere so gering ausfällt, dass ein Tunneln der Ladungsträger durch die Barriere ermöglicht wird [118].

Für die effektive Ladungsträgertrennung sind Energiebarrieren für die Minoritätsladungsträger jedoch zuträglich [99]. Diese verhindern einen Stromfluss der Überschussladungsträger vom Ort der Generation in das jeweilige Gebiet, in dem sie als Minoritätsladungsträger verstärkt rekombinieren und somit verloren gehen. Dies ist in Abbildung 2.11 a) und b) anhand eines Valenzbandversatzes angedeutet, der einen Stromfluss der Löcher in den n-Partner des Kontakts verhindert. Dieser Effekt ist ein Vorteil von Heterokontakt-Solarzellen gegenüber Homokontakt-Solarzellen.

Rekombination

Sind in einem Halbleiter Überschussladungsträger vorhanden, so befindet sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Dies gilt für eine Solarzelle unter Beleuchtung aufgrund der Generation von Elektron-Loch-Paaren. Durch Rekombination der Ladungsträger kehrt das System in den Gleichgewichtszustand zurück, indem die Ladungsträger ihre Überschussenergie abgeben. Es gibt unterschiedliche Kategorien von Rekombination. Diese sind in Abbildung 2.12 schematisch abgebildet.

Rekombinieren Elektronen und Löcher direkt von Band zu Band unter Abgabe eines Photons, so spricht man von strahlender Rekombination. Ein damit konkurrierender Effekt, bei dem die Energie nicht strahlend, sondern in Form einer Anregung eines weiteren Ladungsträgers abgegeben wird, ist die Auger-Rekombination. Für Halbleiter mit direkter Bandlücke ist die Wahrscheinlichkeit bzw. Rate für Band-zu-Band-Rekombination höher als für Halbleiter mit indirekter Bandlücke: Analog zum umgekehrten Prozess der optischen Anregung von Ladungsträgern über die Bandlücke hinweg kann bei einer indirekten Bandlücke die Energie- und Impulserhaltung bei Band-zu-Band-Rekombination nur unter Beteiligung eines weiteren Teilchens (etwa eines Phonons oder Elektrons) erreicht werden. Somit ist sowohl die geringere optische Absorption in indirekten Halbleitern, als auch deren geringere Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination eine intrinsische Konsequenz der Bandstruktur.

Wird die Überschussenergie der Ladungsträger nicht in einem Schritt, sondern in mehreren Schritten in Form von Phononen abgegeben, so spricht man von nicht-strahlender Rekombination. Hierbei spielen Defektzustände innerhalb der Bandlücken der Halbleiter eine Rolle. Diese Rekombinati-

¹⁴ englisch: *spike* – Zacken

on über Defektzustände wird nach den Arbeiten von SHOCKLEY und READ [119] und HALL [120] auch Shockley-Read-Hall-Rekombination genannt; der Defekt wird auch als Falle¹⁵ bezeichnet. Die Shockley-Read-Hall-Rekombination kann in zwei Einzelschritte aufgeteilt werden: Zunächst wird die eine Sorte Ladungsträger auf dem Defektzustand eingefangen, dann die andere Sorte (Abbildung 2.12 c)). Auf diese Weise wird klar, dass die Rekombinationsrate r_{SRH} von den Dichten beider Ladungsträgersorten abhängt (Gleichung 2.61).

$$r_{\text{SRH}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p (n + n_t) + \tau_n (p + p_t)} \quad (2.61)$$

Das Produkt n_i^2 entspricht dem Produkt der intrinsischen Ladungsträgerdichten im Gleichgewicht. Die Dichte der Ladungsträger n_t und p_t , die die Fallenzustände mit Energie E_t besetzen, wird dabei nach der Boltzmann-Statistik angenähert, wobei als Referenz das Fermi-niveau im intrinsischen Halbleiter E_i gilt [119], da unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen kein gemeinsames Fermi-niveau für Löcher und Elektronen existiert:

$$n_t = n \cdot \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \quad (2.62)$$

$$p_t = n \cdot \exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right) \quad (2.63)$$

Desweiteren sind τ_n die Lebensdauer der Elektronen im Leitungsband und τ_p die Lebensdauer der Löcher im Valenzband. Diese ergeben sich nach den Gleichungen 2.64 und 2.65 aus den Einfangquerschnitten S_e für Elektronen und S_h für Löcher, deren thermischer Geschwindigkeit v_e und v_h und der Dichte der Fallenzustände N_t .

$$\tau_n = \frac{1}{S_e v_e N_t} \quad (2.64)$$

$$\tau_p = \frac{1}{S_h v_h N_t} \quad (2.65)$$

Die Gleichungen 2.64 und 2.65 werden über die klassische Vorstellung erhalten, dass eine Falle nur dann einen Ladungsträger einfängt, wenn der Ladungsträger in eine kritische Nähe des Fallenzustands gerät. Pro Zeitintervall überstreift ein freier Ladungsträger mit seiner thermischen Geschwindigkeit eine gewisse Wegstrecke im Festkörper; trifft der Ladungsträger auf dieser Wegstrecke auf einen Defekt, so wird der Ladungsträger eingefangen. Der Einfangquerschnitt des Defekts beschreibt dabei diejenige Fläche um den Defekt, innerhalb derer dies angenommen wird. Der Einfangquerschnitt hängt vom Ladungszustand des Defekts ab: Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung übt ein Defekt mit Ladung gleichen Vorzeichens wie der freie Ladungsträger eine abstoßende Kraft auf diesen aus, wohingegen zwischen Defekt und Ladungsträger bei entgegengesetztem Vorzeichen eine attraktive Wechselwirkung besteht. Reale Werte für Einfangquerschnitte sind beispielsweise für einen Akzeptor in der Größenordnung von $S_e = 10^{-15} \text{ cm}^2$ und $S_h = 10^{-12} \text{ cm}^2$ zu finden [82, 121], da der Akzeptor im unbesetzten Zustand neutral ist, im besetzten Zustand jedoch eine negative Ladung aufweist. Für einen Donator kann der umgekehrte Fall angenommen werden.

¹⁵ englisch: *trap*

Die Rate für Shockley-Read-Hall-Rekombination r_{SRH} wird in Hinblick auf die energetische Lage des Defekts E_t maximal, wenn diese nahe E_i zu finden ist, also für den schwach dotierten Halbleiter etwa in der Mitte der Bandlücke. Im Hinblick auf die Ladungsträgerdichten wird die Rate dann maximal, wenn das Produkt aus n und p gegenüber n_i^2 besonders hoch ausfällt, also für hohe Überschussladungsträgerdichten.

An Korngrenzen und insbesondere an Heterogrenzflächen von Halbleitern sowie an Halbleiter|Metall-Grenzflächen kommt es zur Ausbildung von Defekten. Daher ist die Rekombination an Grenzflächendefekten ein ausgeprägter Verlustmechanismus für Solarzellen.

2.3.3 Solarzellentypen

Solarzellen können nach ihrem Aufbau und den in ihnen verwendeten Materialien eingeteilt werden. Die folgende Einteilung berücksichtigt nur Solarzellen, die über ein einziges Absorbermaterial mit einer Bandlücke verfügen und für den Einsatz unter unkonzentriertem Licht konzipiert sind; ihr Wirkungsgrad genügt damit dem Shockley-Queisser-Limit.

Der technologisch ausgereifteste Solarzellentyp ist die kristalline Silizium-Solarzelle mit einem Rekord-Wirkungsgrad von 25,0 % im Labormaßstab [4]. Diese Solarzellen basieren auf einem Homokontakt, der durch ein Diffusionsprofil von Dotierelementen in einem einkristallinen Si-Wafer erreicht wird [122]. Aufgrund der indirekten Bandlücke von Si müssen einige hundert μm dicke Wafer verwendet werden, um einen Großteil des Sonnenlichts zu absorbieren [123]. Dies erfordert eine extrem hohe Kristallinität und Reinheit der Si-Wafer, um Rekombination über Störstellen (z. B. extrinsische und intrinsische Punktdefekte, Korngrenzen) zu vermeiden [122]. Dies führt zu einem hohen Energieverbrauch bei der Herstellung und damit zu hohen Kosten. Einen Kompromiss mit Wirkungsgraden um 20,4 % [4] bilden die multikristallinen Silizium-Solarzellen mit Korngrößen im mm- bis cm-Bereich, bei denen die Korngrenzen möglichst senkrecht zur Oberfläche verlaufen, sodass ein Ladungstransport entlang dieser Richtung möglich ist.

Die Silizium-Solarzelle besitzt einen p- und n-dotierbaren Elementhalbleiter der Gruppe IV als Absorber, weshalb weitgehend Homokontakte eingesetzt werden. Eine Ausnahme bilden einerseits Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium und Heterostrukturen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium, deren Defekte mithilfe von Wasserstoff passiviert werden. Dieser Solarzellentyp hat inzwischen ebenfalls Effizienzen von über 10 % erreicht [4] und zeichnet sich gegenüber der einkristallinen Silizium-Technologie durch eine kostengünstige Herstellung aus. Andererseits wird mit der sogenannten HIT-Struktur (*Heterojunction with Intrinsic Thin Layer*), bestehend aus einer dünnen, intrinsischen Si-Einkristallschicht, die zwei Heterokontakte zu n- und p-dotierten amorphen Si-Schichten bildet, ein Rekordwirkungsgrad von etwa 25 % [4] erreicht.

Die übrigen Solarzellentypen verfügen über anorganische Verbindungshalbleiter, organische Halbleiter oder Hybride aus solchen, sodass die Bildung von Heterokontakten im Vordergrund steht. Es wird im Folgenden nur auf anorganische Verbindungshalbleiter eingegangen.

Solarzellen auf Basis von III-V-Halbleitern sind ebenfalls aus einkristallinen bzw. epitaktisch aufgewachsenen Materialien aufgebaut, da sie schlecht passivierbare Korngrenzendefekte aufweisen; aufgrund ihrer direkten Bandlücke können jedoch dünne Schichten verwendet werden. Die Gruppe der III-V-Halbleiter umfasst Materialien mit unterschiedlichen elektronischen, aber häufig ähnlichen kristallographischen Eigenschaften. Die Energiebandanpassung an Heterokontakten unter Vermeidung von Defekten kann daher gezielt eingestellt werden. Daraus ergeben sich bei hoher kristalliner Qualität der Materialien sehr hohe Wirkungsgrade von bis zu 28,8 % [4]. Da III-V-Halbleiter jedoch zusätzlich aus seltenen Elementen aufgebaut sind, ist diese Technologie mit hohen Material- und Herstellungskosten verbunden und wird nur für Anwendungen eingesetzt, bei denen der ho-

he Wirkungsgrad und die Gewichtseinsparung gegenüber den konkurrierenden Technologien die Hauptvorteile bieten (beispielsweise für extraterrestrische Anwendungen).

Alle anderen anorganischen Solarzellentypen verwenden polykristalline Halbleiter-Dünnschichten, die mithilfe kostengünstiger Dünnschicht-Depositionsmethoden hergestellt werden können. Eine Einteilung erfolgt anhand des Absorbermaterials in Chalkogenid-Solarzellen auf der Basis von II-VI-Verbindungshalbleitern (CdTe) oder I-III-VI₂-Verbindungshalbleitern (Cu(In,Ga)(Se,S)₂) und Kesterit-Solarzellen auf der Basis von I₂-II-IV-VI₄-Verbindungen (Cu₂(Zn,Sn)(Se,S)₄). Die Rekordwirkungsgrade von Chalkogenid-Solarzellen bewegen sich im Bereich um 20–21 % [3, 4], während die deutlich jüngere Kesterit-Technologie mit etwa 12 % noch weniger ausgereift ist [4]. Im Folgenden (Kapitel 3) werden die CdTe-Dünnschicht-Solarzelle und die darin enthaltenen Materialien vorgestellt.

3 Materialien

3.1 CdTe und die CdTe-Dünnschichtsolarzelle

CdTe ist ein II-VI-Halbleiter. Es kristallisiert in der kubischen Zinkblende-Struktur oder in der metastabilen Wurtzitstruktur. Die beiden Strukturen sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Aufgrund seiner Bandlücke von etwa 1,5 eV [124] ist CdTe ein geeignetes Absorbermaterial für Solarzellen: bei diesem Wert wird eine maximale theoretische Konversionseffizienz erwartet [6, 119]. Desweiteren ist die Bandlücke von CdTe in beiden Modifikationen direkt, was zu einem sehr hohen Absorptionskoeffizienten in CdTe von etwa 10^4 – 10^5 cm^{-1} für Energien $\geq E_G$ führt [6, 8]. Der energieabhängige Absorptionskoeffizient von CdTe und anderer Halbleitermaterialien [8] ist in Abbildung 3.1 aufgetragen; desweiteren ist dort die theoretische Solarzelleneffizienz nach SHOCKLEY und QUEISSER [116] eingetragen.

Obwohl CdTe sowohl n- als auch p-dotierbar ist, wurde die Forschung an CdTe-Homokontakten für Solarzellen in den 1970er Jahren eingestellt, nachdem 1972 die erste n-CdS|p-CdTe-Heterostruktur mit einem Wirkungsgrad von 6% realisiert wurde [6]. Der Erfolg der CdTe-Solarzellen-Technologie hängt mit der Flexibilität und günstigen Umsetzbarkeit der Materialabscheidung der CdTe-Absorberschicht und der CdS-Fensterschicht zusammen [6, 8]. Eine Vielzahl von Abscheidemethoden liefert Solarzellen mit zweistelligen Wirkungsgraden, darunter chemische Badabscheidung, *Sputter Deposition*, thermisches Verdampfen, Druckverfahren, chemische Gasphasenabscheidung, Abscheidung über chemischen Gasphasentransport und die sogenannte *Close Space Sublimation* (CSS) [6, 8, 125]. Diese „Unempfindlichkeit“ gegenüber der Herstellungsmethode hängt damit zusammen, dass Cadmium und Tellur nur eine stabile Verbindung – CdTe – mit hoher Bildungsenthalpie bilden, aus der Cd und $1/2 \text{Te}_2$ kongruent in die Gasphase übergehen [6, 8, 126]. In Kombination mit dem hohen Absorptionskoeffizienten und einer ausreichenden Passivierung von CdTe-Korngrenzdefekten [6] ermöglicht dies die kostengünstige Realisierung von Solarzellen auf Basis von CdTe-Dünnschicht-Absorbern. Ein weiteres Kriterium für Absorbermaterialien ist eine ausreichende Diffusionslänge der

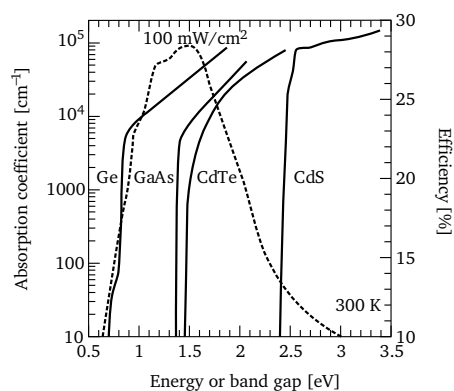


Abbildung 3.1: Optischer Absorptionskoeffizient direkter Verbindungshalbleiter in Abhängigkeit der Energie des Lichts. Zusätzlich ist gestrichelt der maximal erreichbare theoretische Wirkungsgrad einer Solarzelle aufgetragen, bestehend aus einem Absorbermaterial mit Bandlücke der entsprechenden Energie, berechnet nach dem Shockley-Queisser-Modell [116]. (Reprinted with permission of [8], © (2003) by John Wiley & Sons, Ltd.)

Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften von CdTe, entnommen aus [6, 8, 124].

Eigenschaft	kubisches CdTe
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$
Gitterkonstante	$a = 6,46 \text{ \AA}$
Schmelztemperatur	$1367 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte	$5,87 \text{ g/cm}^3$
Bandlücke bei Raumtemperatur	$1,475 \text{ eV}$
Ladungsträgerbeweglichkeit ¹	$\mu_e = 500\text{--}1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $\mu_h = 50\text{--}80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Absorptionskoeffizient bei $E = E_G$	$10^4\text{--}10^5 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionslänge	$1,2 \text{ }\mu\text{m}$
statische Permittivität ϵ_s	$10,4$
effektive Masse	$m_{\text{eff,e}} = 0,95 m_e$ $m_{\text{eff,h}} = 0,81 m_e$ (schwere Löcher) $m_{\text{eff,h}} = 0,12 m_e$ (leichte Löcher)

¹ aus Hall-Effekt-Messungen

Minoritätsladungsträger. Diese liegt in CdTe im Bereich der Absorptionslänge von etwa $1,2 \text{ }\mu\text{m}$, so dass CdTe-Solarzellen üblicherweise Schichtdicken im μm -Bereich aufweisen, was auch die Größenordnung der Kristallite darstellt, aus der diese Schichten aufgebaut sind [6]. Tabelle 3.1 fasst die physikalischen Eigenschaften von kubischem CdTe zusammen.

Über lange Zeit wurden die höchsten Wirkungsgrade für CdTe-Solarzellen in Superstrat-Konfiguration – das heißt mit einer Depositionsreihenfolge beginnend mit dem Frontkontakt – erzielt [8]. Seit einigen Jahren wird jedoch vermehrt das Potential von CdTe-Solarzellen in Substrat-Konfiguration untersucht, da sich daraus Vorteile für eine günstige Rolle-zu-Rolle-Produktion ergeben. Damit wurden inzwischen Wirkungsgrade von $> 11 \%$ erhalten [127].

CdTe-Solarzellen sind in beiden Konfigurationen aus einer Heterostruktur aufgebaut, die aus einem Frontkontakt-Material, einem Puffermaterial, einem Fenstermaterial, einem Absorbermaterial und einem Rückkontakt-Material besteht [6]. Während des Aktivierungsschrittes der CdTe-Solarzelle kommt es zur Rekristallisation der CdTe- und CdS-Schichten, einem dadurch erreichten Abbau von Korngrenz- und Grenzflächendefekten sowie Stapelfehlern, der Umorientierung der CdTe-Körner, der Interdiffusion von CdTe und CdS an deren Grenzfläche (dem n|p-Übergang) und der Veränderung der Defektstruktur in beiden Materialien – beispielweise einer verstärkten p-Dotierung, Leitfähigkeit und Diffusionslänge in CdTe [6, 8]. Dabei spielt offenbar auch die Anwesenheit von Sauerstoff eine positive Rolle [6, 8–17].

Der Rückkontakt kann z. B. über einen primären Te-Kontakt und einen sekundären Kontakt aus einem leitfähigen Material (z. B. Gold, Nickel, Molybdän, Graphit, Molybdänoxid) [6, 127] gebildet werden. Die höchsten Effizienzen werden allerdings mit kupferhaltigen Materialien wie Cu, Cu_xTe , Graphit:Cu, HgTe:Cu erreicht [6, 53]. Hierbei wird durch Diffusion von Cu in CdTe eine verstärkte p-Dotierung im Bereich des Rückkontakts erreicht [6]. Daraus ergeben sich jedoch besondere Anforderungen an die Stabilität dieses Diffusionsprofils [6]. Alternative Rückkontakte wurden außerdem mit ZnTe, Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 erarbeitet [6, 128–131]. In dieser Arbeit, die sich nicht mit dem Rückkontakt von CdTe-Solarzellen beschäftigt, wurde ein Te|Au-Rückkontakt durch einen Ätzschritt in einer Mischung aus Salpetersäure und Phosphorsäure gebildet. Durch diesen Ätzschritt wird Cadmium selektiv aus der CdTe-Schicht gelöst, was zu einer Erhöhung der p-Dotierung am Rückkontakt und so möglicherweise zu einer Tunnelbarriere führt. Außerdem werden Oxidationsprodukte entfernt, die während der Aktivierung gebildet werden, und die Reaktion von CdTe mit dem Metall-Kontakt wird unterbunden [6]. Lediglich in begründeten Ausnahmefällen wurde in dieser Arbeit ein Cu-haltiger Rückkontakt verwendet.

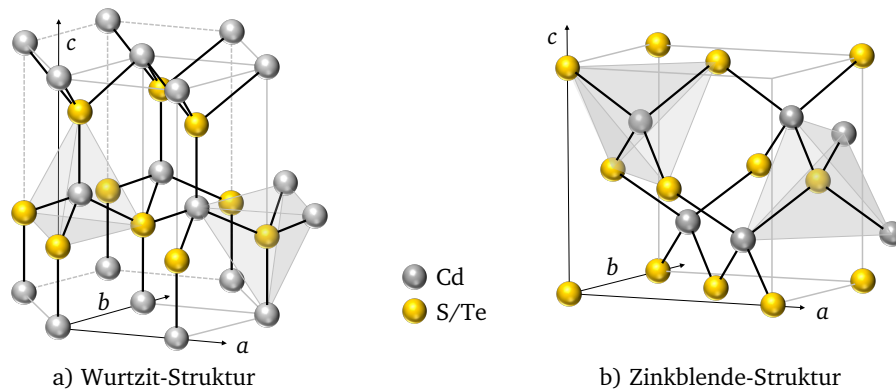


Abbildung 3.2: Einheitszellen der beiden häufigsten Kristallstrukturen von CdS und CdTe: a) hexagonale Wurtzit-Struktur (Raumgruppe $P6_3mc$); b) kubische Zinkblende-Struktur (Raumgruppe $F\bar{4}3m$). Die tetraedrische Umgebung der Atome ist angedeutet, welche beiden Strukturen gemeinsam ist.

3.2 Verwendete Fenster- und Puffermaterialien sowie Kriterien für die Auswahl der Materialien und deren Abscheidemethoden

In diesem Abschnitt werden die relevanten Eigenschaften der untersuchten Fenster- und Puffermaterialien vorgestellt. Die Wahl der jeweiligen Materialien wird begründet. Aus ihren Eigenschaften und der Funktion der Materialien in der CdTe-Dünnschichtsolarzelle ergeben sich teilweise Kriterien für geeignete Abscheidemethoden der entsprechenden Dünnschichten. Diese werden diskutiert, und die Wahl der jeweiligen für diese Arbeit eingesetzten Depositionsmethode wird begründet.

3.2.1 CdS

Als bewährtes Fenstermaterial wurde CdS untersucht, welches üblicherweise in der CdTe-Solarzelle den n-Partner des Heterokontakts bildet. CdS gehört wie CdTe zur Gruppe der II-VI-Halbleiter. Bei Raumtemperatur kristallisiert es wie CdTe in zwei Modifikationen, der hexagonalen Wurtzit-Struktur und der kubischen Zinkblende-Struktur, die im Temperaturbereich von 20 °C bis 900 °C jedoch metastabil ist [132, 133]. Die Elementarzellen dieser beiden Strukturen sind in Abbildung 3.2 dargestellt. In beiden Strukturen sind sowohl Anionen vierfach tetraedrisch durch Kationen koordiniert, als auch umgekehrt. Es existiert außerdem eine Hochdruckphase, die in der Kochsalzstruktur kristallisiert [134].

In Tabelle 3.2 sind weitere physikalische Eigenschaften der Niederdruck-CdS-Modifikationen aufgeführt. Hexagonales CdS besitzt eine direkte Bandlücke von etwa 2,4 eV im Zentrum der Brillouinzone (Γ) [132, 134, 136]. Dies entspricht einer Wellenlänge von 516 nm. Das Leitungsband entsteht vorwiegend aus den 5s-Zuständen des Cadmiums, während das Valenzband seinen Ursprung überwiegend in den 3p-Zuständen des Schwefels hat [134, 137]. Kubisches Zinkblende-CdS besitzt ebenfalls eine direkte Bandlücke im Zentrum der Brillouinzone, diese beträgt etwa 2,5 eV [132, 134]. Die direkte Bandlücke von 2,4–2,5 eV verursacht die gelbliche Färbung von CdS. Ein Großteil des Sonnenspektrums wird in CdS also nur schwach absorbiert (siehe auch Absorptionskoeffizient in Abbildung 3.1), was CdS zu einem geeigneten Fenstermaterial für CdTe-Solarzellen macht. Desweiteren sind die Leitungsbänder von CdS und CdTe beinahe optimal aneinander angepasst, und es wird ein großer Valenzbandversatz von etwa 1,0 eV gefunden [19, 21–25]. Dies lässt sich im Rahmen der *Common Anion Rule* auf das gemeinsame Kation und die unterschiedlichen Anionen zurückführen. Damit bil-

Tabelle 3.2: Physikalische Eigenschaften von CdS, entnommen aus [124, 132, 134–136].

Eigenschaft	hexagonales CdS	kubisches CdS
Raumgruppe	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$
Gitterkonstanten	$a = 4,137 \text{ \AA}$ $c = 6,714 \text{ \AA}$	$a = 5,825 \text{ \AA}$
Schmelztemperatur	1750 °C	
Dichte	4,82 g/cm ³	
Bandlücke bei Raumtemperatur	2,4 eV	2,5 eV
Ladungsträgerbeweglichkeit ¹	$\mu_e = 300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $\mu_h = 6\text{--}48 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	
statische Permittivität ϵ_s	8,3 ($\perp c$), 8,7 ($\parallel c$)	
effektive Masse	$m_{\text{eff},e} = 0,25 m_e$ $m_{\text{eff},h} = 0,7 m_e$ (leichte Löcher) $m_{\text{eff},h} = 5,0 m_e$ (schwere Löcher)	

¹ aus Hall-Effekt-Messungen

det die CdS|CdTe-Grenzfläche einen geeigneten Heterokontakt zur Trennung von Ladungsträgern (siehe Abschnitt 2.3.2).

Die intrinsische Defektstruktur von CdS trägt außerdem maßgeblich zu einer natürlichen n-Dotierung des Materials bei [90], was ZHANG *et al.* im Rahmen der *Doping Pinning Rule* diskutieren [22]. Die entsprechenden verantwortlichen intrinsischen Defekte könnten Schwefel-Leerstellen oder Cadmium-Zwischengitteratome sein: Abbildung 3.3 zeigt die Ergebnisse von Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) von WU *et al.* zu kubischem [138] und von NISHIDATE *et al.* zu hexagonalem CdS [137]. In beiden Strukturen ist nach den Berechnungen die Schwefel-Leerstelle V_S ein Donator; der Umladepunkt liegt in kubischem CdS mit etwa 1,2 eV und in hexagonalem CdS mit 0,5 eV über dem Valenzbandmaximum jedoch tief in der Bandlücke. Besonders in hexagonalem, aber auch in kubischem CdS besitzt die Schwefel-Leerstelle eine geringe Bildungsenthalpie, was als Erklärung für die natürliche n-Dotierung und die Limitierung des Ferminiveaus zu geringen Werten dienen kann. Die Cadmium-Leerstelle V_{Cd} ist in kubischem CdS nach [138] ein flacher Akzeptor und in hexagonalem CdS nach [137] ein Akzeptor mit zwei Umladepunkten, von denen der eine eher tief, der andere flach liegt. Nach WEI *et al.* [21] ist V_{Cd} in CdS ein tiefer Akzeptor. S_i kann in kubischem CdS auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Plätzen auftreten und ist wie in hexagonalem CdS ein tiefer Akzeptor [137, 138]. Cd_i ist in kubischem CdS nach [138] über die gesamte Bandlücke ein zweifach positiver Donator und aufgrund der unterschiedlichen Bindungsumgebung in Zinkblende-CdS stabiler als in Wurtzit-CdS [138], wo es einen tiefen Donator mit zwei Umladepunkten bildet [137]. Der Antisite-Defekt Cd_S besitzt in beiden Strukturen bei schwefelreichen Bedingungen sehr hohe Bildungsenthalpien von einigen eV; für cadmiumreiche Bedingungen bei geringen Fermienergie-Lagen werden allerdings geringe Bildungsenthalpien gefunden. Der S_{Cd} -Defekt weist für kubisches CdS allgemein eine hohe Bildungsenthalpie auf und durchläuft verschiedene Ladungszustände [138], während er für hexagonales CdS einen tiefen Akzeptor mit zwei Umladepunkten darstellt und unter schwefelreichen Bedingungen geringere Bildungsenthalpien besitzt [137].

CdS bildet im Phasendiagramm von Cadmium und Schwefel die einzige stabile Verbindung [139], was eine einfache Kontrolle der Stöchiometrie von CdS-Dünnschichten ermöglicht. Desweiteren liegen die Schmelzpunkte von Cadmium und Schwefel deutlich niedriger als der ihrer Verbindung CdS, sodass Cd und $1/2 S_2$ kongruent aus der Verbindung verdampft werden können, was die Abscheidung von CdS-Dünnschichten mittels thermischer Evaporation ermöglicht [140]. Auch mit einer Vielzahl weiterer Methoden ist die Abscheidung von CdS-Dünnschichten möglich, und eine Reihe dieser Methoden führen zu CdS-Schichten, die in Solarzellen auf CdS|CdTe-Basis zweistellige Kon-

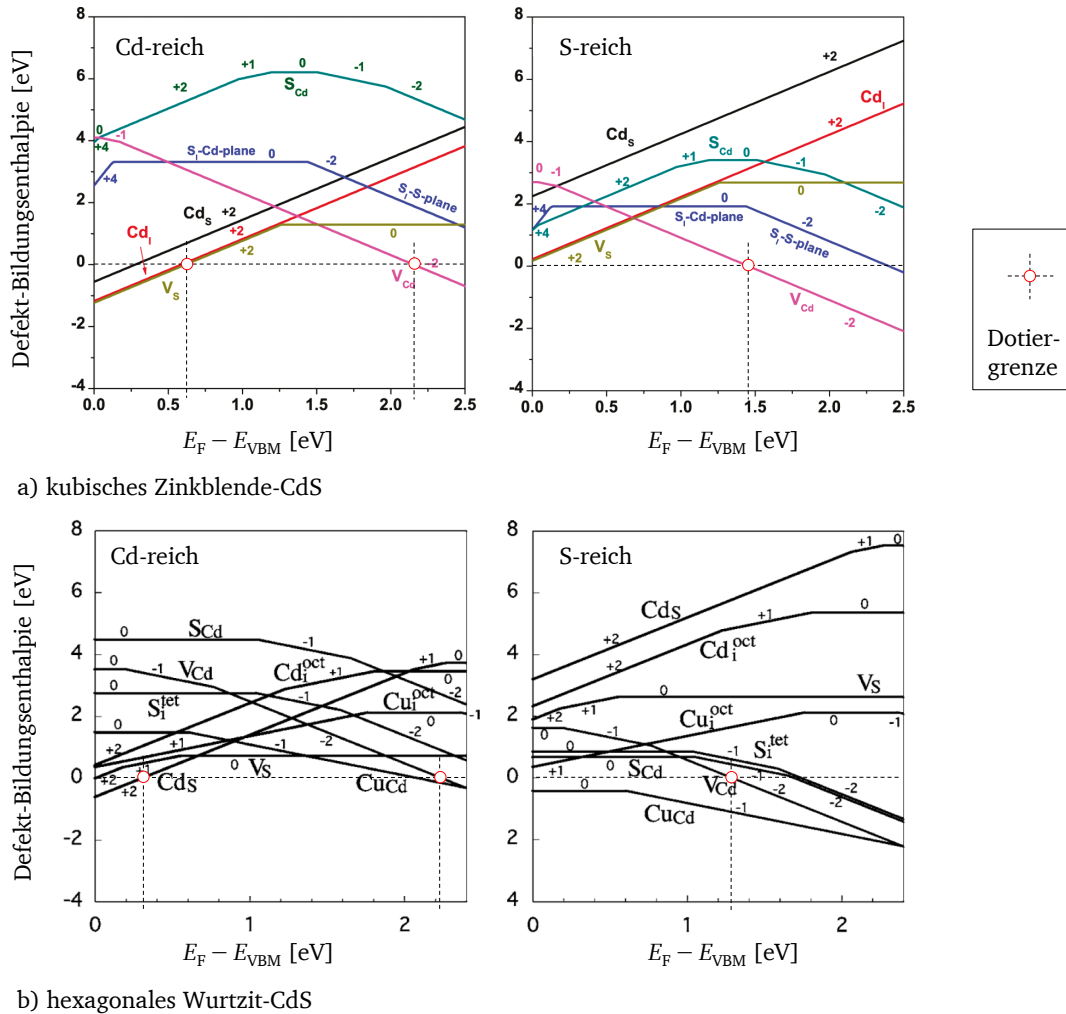


Abbildung 3.3: Bildungsenthalpien intrinsischer Defekte in Abhängigkeit der Lage des Fermi-niveaus, bezogen auf das Valenzbandmaximum, für a) kubisches Zinkblende-CdS [138] und b) hexagonales Wurtzit-CdS [137]. Zusätzlich wurden diejenigen Positionen, an denen die Bildungsenthalpie eines intrinsischen Defekts Null beträgt, mit einem Fadenkreuz markiert. Die zugehörigen Fermi-niveau-Positionen stellen die Dotiergrenzen dar. (Reprinted (adapted) with permission from [138], © (2011) by the American Chemical Society and [137], © (2006) by the American Physical Society)

versionseffizienzen ermöglichen [8]. Für die Herstellung der CdS-Schichten in dieser Arbeit wurden verschiedene Abscheidemethoden miteinander verglichen: *Close Space Sublimation* (CSS), thermische Evaporation (PVD), *RF Magnetron Sputter Deposition* (MS) und chemische Badabscheidung (CBD). Der Einfluss der Depositionsmethode der CdS-Schicht auf die elektronischen Eigenschaften derselben sowie das Verhalten an Grenzflächen stand bei den Untersuchungen im Vordergrund. Desweiteren wurde der Einfluss von Sauerstoff auf die CdS-Eigenschaften untersucht. Um Sauerstoff während der Deposition in die CdS-Schicht einzubauen, wurde mit der MS eine Depositionsmethode gewählt, welche dies auf experimentell sehr einfache Weise ermöglicht.

3.2.2 SnO₂ und das transparent-leitfähige Oxid SnO₂:F

In dieser Arbeit wurde für den Frontkontakt der CdTe-Solarzellen als transparent-leitfähiges Oxid (TCO) Fluor-dotiertes Zinndioxid (SnO₂:F) verwendet. Als Pufferschicht wurde außerdem undotiertes Zinndioxid (SnO₂) untersucht. Diese Materialien sind nicht-toxisch und werden (z. B. im

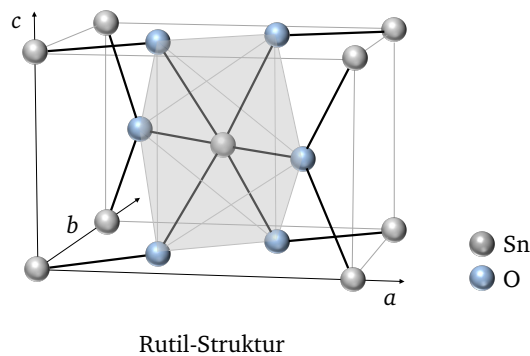


Abbildung 3.4: Einheitszelle der tetragonalen Rutil-Struktur von SnO_2 (Raumgruppe $P4_2/mnm$). Zinnatome sind grau, Sauerstoffatome blau dargestellt. Desweiteren ist die oktaedrische Umgebung der Zinnatome angedeutet.

Gegensatz zu ITO) aus ausreichend verfügbaren und günstigen Rohstoffen hergestellt; sie sind außerdem chemisch stabiler als die Kontrahenten ITO und ZnO:Al [141]. SnO_2 verfügt über eine optische Bandlücke von etwa 3,6 eV [142–144]), die eine hohe optische Transparenz von bis zu 97% für Schichtdicken um 0,1–1 μm im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums verursacht [145]. Gleichzeitig ist SnO_2 durch Abweichung von der idealen Stöchiometrie, die die Bildung von interstitiellen Zinnatomen und Sauerstoff-Leerstellen mit sich bringt, intrinsisch n-dotiert [145–147] und lässt sich durch gezielte Dotierung mit beispielsweise Antimon, Molybdän, Indium und Phosphor auf dem Kationenplatz oder Fluor, Chlor, Brom und Iod auf dem Anionenplatz n^+ -dotieren [141, 148], sodass es als entartetes TCO in optoelektronischen Bauteilen wie Solarzellen, Leuchtdioden und Bildschirmen eingesetzt wird [148]. Die intrinsische n-Dotierung lässt sich für den Einsatz von SnO_2 als Pufferschicht nutzen, da das Material somit ohne den kontrollierten Einsatz zusätzlicher Dotierelemente als n-leitende, kristallographisch sowie energiebandangepasste Pufferschicht im Frontkontakt geeignet ist.

Volumeneigenschaften

SnO_2 kristallisiert in der tetragonalen Rutilstruktur (siehe Abbildung 3.4). Diese verfügt über eine direkte elektronische Bandlücke von 3,6 eV am Γ -Punkt der Brillouinzone [142, 149, 150]). Dabei ist jedoch der direkte Übergang optisch verboten [144, 149]. SCHLEIFE *et al.* fanden mittels DFT-Berechnungen heraus, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten direkter Übergänge knapp neben dem Γ -Punkt aus demselben Valenzband, das das Valenzbandmaximum am Γ -Punkt bildet, ins Leitungsband jedoch positiv und stark abhängig von der Polarisationsrichtung sind. Dies deckt sich mit der experimentell bestimmten starken Anisotropie des optischen Absorptionskoeffizienten in der Nähe der Absorptionskante [143, 144] und der relativen statischen Permittivität [151]. Dotiertes SnO_2 büßt selbst bei hohen Ladungsträgerdichten im Leitungsband wenig von seiner optischen Transparenz ein, was KILIÇ *et al.* auf die Leitungsbandstruktur mit einer großen fundamentalen Energielücke zurückführen [145]. Nach [152] ergeben sich jedoch im UV- wie im IR-Bereich aufgrund von phononenassistierter Absorption größeren Einbußen.

In undotiertem SnO_2 sind die intrinsischen Akzeptoren, die das Fermi-niveau auf etwa 2,1 eV über dem Leitungsband beschränken, DFT-Berechnungen von ÁGOSTON *et al.* [153] zufolge V_{Sn} und O_i . Danach gibt es zu hohen Energien hin keine intrinsischen Beschränkungen für die Fermi-niveau-Position in SnO_2 durch Punktdefekte. Die experimentell beobachteten Grenzen sind folglich auf mehrdimensionale Defekte (wie Korngrenzen, Stapelfehler) oder extrinsische Defekte zurückzuführen, die die Dotierelemente bilden. In Fluor-dotierten Zinndioxid ($\text{SnO}_2:\text{F}$) werden hierfür Fluoratome auf

Tabelle 3.3: Physikalische Eigenschaften von SnO₂, entnommen aus [142, 149–151, 157].

Eigenschaft	tetragonales SnO ₂
Raumgruppe	$P4_2/mnm$
Gitterkonstanten	$a = 4,7382 \text{ \AA}$ $c = 3,1871 \text{ \AA}$
Bandlücke bei Raumtemperatur	3,6 eV
statische Permittivität ϵ_s	9 ($\perp c$) 14 ($\parallel c$)
Dichte	6,95 g/cm ³
effektive Masse	$m_{\text{eff,e}} = 0,3 m_e$ $m_{\text{eff,h}} = 1,3 m_e$
Schmelztemperatur	1630 °C

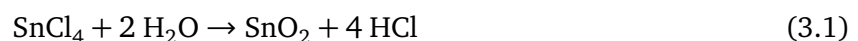
interstitiellen Gitterplätzen diskutiert, die das Fermi-niveau in SnO₂:F nach oben hin beschränken [153–156].

Tabelle 3.3 fasst weitere physikalische Eigenschaften von SnO₂ zusammen.

In dieser Arbeit wurde als Substrat für die Solarzellenpräparation ausschließlich und für weiterführende Modellexperimente weitestgehend das Produkt „Tec15“ der Firma Pilkington verwendet. Es handelt sich dabei um ein etwa 3 mm dickes Natronkalkglas, das im *Float*-Glas-Verfahren hergestellt wird und bereits im Herstellungsprozess mittels Sprüh-Pyrolyse mit einer etwa 400 nm¹ dicken SnO₂:F-Schicht versehen wird. „Tec15“-Substrate werden kommerziell als Substrate für Dünnschichtsolarzellen eingesetzt. Da es das Bestreben dieser Arbeit war, möglichst nur industriell relevante Prozesse zur Wirkungsgradsteigerung einzusetzen, wurde ein kommerzielles Substrat gewählt.

Die genauen Herstellungsbedingungen der SnO₂:F-Schicht der „Tec15“-Substrate sind nicht öffentlich bekannt; allerdings unterhält die Firma Pilkington Patente zur Beschichtung von Glas mit SnO₂:F [158], sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Prozess in etwa nach der dort beschriebenen Vorgehensweise abläuft. Dabei wird durch einen Sprühvorgang eine homogene Mischung aus organischen Zinn-Präkursoren, Wasser, Sauerstoff und Flusssäure auf das 400–800 °C heiße *Float*-Glas aufgebracht, die auf der heißen Oberfläche miteinander zu anorganischem SnO₂:F reagieren (Sprüh-Pyrolyse).

SEARS *et al.* [159] untersuchten die Abscheidung von SnO₂ auf Glas mittels der Sprüh-Pyrolyse von wässrigen SnCl₄-Aerosolen und fanden, dass die Bildung von SnO₂ ab einer Temperatur von etwa 150 °C stattfindet, da bei dieser Temperatur die Hydrolyse einsetzt. Die Reaktion, die dabei stattfindet, ist in Gleichung 3.1 wiedergegeben.



Die Autoren schlussfolgerten, dass die SnO₂-Partikel sich bilden, sobald sich Tröpfchen der Lösung in unmittelbarer Nähe des heißen Glassubstrats befinden, unabhängig davon, ob die Hydrolysereaktion vor oder nach dem Einschlag auftritt. Allerdings kann die Konformität und Qualität des Schichtmaterials verbessert werden, wenn der direkte Kontakt flüssiger Tropfen oder bereits in der Gasphase kondensierter SnO₂-Partikel mit der heißen Glasoberfläche vermieden werden kann. Optimal ist dagegen eine Abscheidung aus der Gasphase, was durch geschickte Wahl des Trägergases für das Aerosol und Einstellen einer laminaren Gasflusscharakteristik in unmittelbarer Nähe des Substrats mithilfe von elektrischen Feldern erreicht werden kann. Somit ist die erfolgreiche Abscheidung von SnO₂ mittels Sprüh-Pyrolyse eng mit einem CVD-Prozess verwandt. Der wesentliche Unterschied

¹ bestimmt aus Querschnittsbildern mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM)

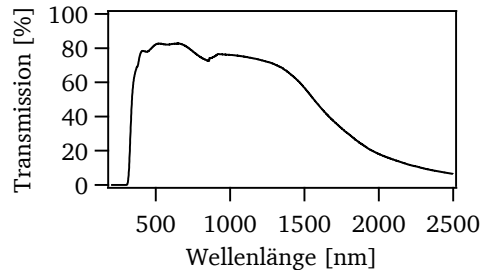


Abbildung 3.5: Transmissionsspektrum eines SnO₂:F-Substrats des Typs „Tec15“ von Pilkington.

besteht in der Verwendung von wässrigen oder anderen Lösungen als Präkursoren, die erst über die Zwischenstufe eines Aerosols in die Gasphase gebracht werden.

Die wichtigsten Eigenschaften eines TCOs in der Anwendung als Frontkontaktmaterial für Solarzellen werden von „Tec15“ erfüllt: elektrische Leitfähigkeit (da die SnO₂:F-Schicht den Elektronenstrom über die Fläche der Solarzelle ableiten muss) bei gleichzeitiger optischer Transmission sowie thermische und mechanische Stabilität. Der Schichtwiderstand R_{sq} der „Tec15“-Substrate bewegt sich im Bereich von $\leq 15 \Omega/sq$, was im Produktnamen angedeutet wird. Die optische Transparenz wird vom Hersteller Pilkington allgemein mit $\geq 74\%$ und bezogen auf den Wellenlängenbereich des AM1,5G-Spektrums mit $\geq 84\%$ angegeben. Abbildung 3.5 zeigt ein typisches Transmissionsspektrum eines „Tec15“-Substrats.

Die Absorptionskante aufgrund der Anregung von Ladungsträgern über die Bandlücke hinweg führt im Transmissionsspektrum des „Tec15“-Substrats (Abbildung 3.5) bei etwa 310 nm zu einem starken Einbruch der Transmission. Bei Wellenlängen oberhalb davon kommt es durch Interferenz an inneren Grenzflächen zu periodischen Strukturen im Transmissionsspektrum. Um 900 nm zeigt das Spektrum einige sprunghafte Unregelmäßigkeiten. Diese sind Artefakte aufgrund des Messaufbaus, da bei dieser Wellenlänge die Lampe des Spektrometers gewechselt wird. Der allmähliche Abfall der Transmission ab Wellenlängen um 1500 nm geht auf die Absorption durch freie Ladungsträger im Leitungsband zurück, die auf die entartete Natur des TCO-Materials hinweist.

Aus Vorgängerarbeiten sind bereits einige weitere Eigenschaften der „Tec15“-Substrate bekannt. Die SnO₂:F-Schichten zeigen in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchkanten globulare bis kolumnare Kornstrukturen [160]. Sie kristallisieren in der Rutilstruktur (siehe Abbildung 3.4) mit einer gemischten Orientierung entlang der [002]-, [110]-, [101]-, [211]-, [310]- und [301]-Richtungen (mittels Röntgenbeugungs-Experimenten in Bragg-Brentano-Geometrie bestimmt [160]) und einer Oberflächenrauigkeit von etwa 19 nm^2 . Diese Oberflächenrauigkeit liegt im Vergleich zu durch *Sputter Deposition* erzeugten TCO-Materialien um etwa eine Größenordnung höher. Es gilt zu beachten, dass die nachfolgenden Schichten, die die Dünnschichtsolarzelle vervollständigen, im besten Fall diese hohe Oberflächenrauigkeit nachbilden oder ausgleichen sollten, damit Kurzschlüsse und Inhomogenitäten vermieden werden können. Auf der anderen Seite kann es durch die Rauigkeit an der Grenzfläche des TCO-Materials zu der darauffolgenden Schicht auch zu einer diffusen Streuung des einfallenden Lichts kommen, die den optischen Weg des Lichts in der Solarzelle verlängert und somit zu einer Steigerung der Lichtabsorption führt, was sich positiv auf die Kurzschlussstromdichte j_{sc} auswirken könnte.

SnO₂:F-Schichten mit Leitfähigkeiten in der Größenordnung von $> 10^2 \text{ S/cm}$ wurden neben der Sprüh-Pyrolyse auch mithilfe anderer Herstellungsmethoden realisiert, darunter *Sputter Deposition*, *Dip-Coating*, (metall-organische) chemische Gasphasenabscheidung, *Atomic Layer Deposition*, *Pulsed Laser Deposition* [141] und Abscheidung aus wässrigen Lösungen [161]. Bisher blieben jedoch die Eigenschaften der so hergestellten TCO-Schichten meist hinter denen der mittels Sprüh-Pyrolyse her-

² Root Mean Square-Wert mittels Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen an $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ -Flächen bestimmt [160]

gestellten kommerziell erhältlichen TCO-Schichten zurück. Ein weiterer Vorteil der Sprüh-Pyrolyse besteht in der Wirtschaftlichkeit der Methode und der Möglichkeit, die Herstellungsbedingungen problemlos auf große zu beschichtende Flächen auszuweiten, weshalb in dieser Arbeit nur diese kommerziell erhältlichen Substrate verwendet wurden, obwohl dadurch auf die Möglichkeit verzichtet werden musste, Kontrolle über die Eigenschaften des verwendeten TCO-Materials zu gewinnen. Trotz dieser Einschränkung soll auf die Herstellung von SnO₂:F-Schichten mittels *Sputter Deposition* eingegangen werden, da dadurch ein Verständnis des Dotiermechanismus von SnO₂:F erhalten werden kann. Für die Grundlagen der *Sputter Deposition* wird auf Abschnitt 4.3.2 im Experimentalteil dieser Arbeit verwiesen.

Hochleitfähige, transparente SnO₂:F-Schichten können nicht mittels RF *Sputter Deposition* von keramischen SnO₂-Targets hergestellt werden, da das Dotierelement Fluor auf diese Weise nicht eingebracht werden kann [141]. Mittels DC *Sputter Deposition* von metallischen Sn-Targets werden selten hohe Leitfähigkeiten bei gleichzeitiger optischer Transparenz erhalten [141]. Es ist jedoch mittels RF *Sputter Deposition* von metallischen Sn-Targets unter Verwendung eines Ar/O₂/CF₄-Gasgemischs möglich, SnO₂:F-Schichten mit hoher Transparenz, Leitfähigkeit und Ladungsträgermobilität zu erhalten. Der CF₄-Partialdruck und der Sauerstoffpartialdruck müssen dabei in einem engen Bereich eingestellt werden, um einerseits die Abscheidung von metallischem Zinn zu vermeiden und andererseits hohe Leitfähigkeiten zu erreichen. MIENTUS *et al.* [141] bestimmten das Fluor/Sauerstoff-Verhältnis in Abhängigkeit des CF₄-Partialdrucks während der *Sputter Deposition*. Nach einem linearen Anstieg fanden sie eine Sättigung. Dieser Zusammenhang legt nahe, dass die Fluoratome im Material Sauerstoff ersetzen, da dieser ebenfalls aus dem Prozessgas stammt. Im Bereich optimierter Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit fanden MIENTUS *et al.* [141] ein Fluor/Sauerstoff-Verhältnis von 7%. Anhand der Ladungsträgerkonzentration lässt sich bei der Annahme, dass Fluor auf einem Sauerstoffplatz als einfacher Donator F_O[•] wirkt (in Kröger-Vink-Notation), abschätzen, dass nur 3–4% der Fluoratome elektrisch aktiv sind. Fluor wird also nicht in vollem Maße auf Sauerstoffgitterplätze eingebaut, wo es als Donator wirkt. Stattdessen kommt es offenbar zur Bildung von Zinnfluoriden, was durch die hohe Bindungsenergie von Fluor zu Zinn unterstützt wird [141].

Oberflächen von SnO₂

Da SnO₂:F in dieser Arbeit als Substrat für Solarzellen und Modellexperimente dient, kann dessen Oberflächenbeschaffenheit relevant für Keimbildung und Wachstum sowie Energiebandanpassung aller darauffolgenden Halbleiterschichten sein. In diesem Abschnitt werden daher die Oberflächeneigenschaften von SnO₂ vorgestellt.

Die Rutilstruktur Zinndioxids kann nach BATZILL *et al.* unpolare Oberflächen mit unterschiedlicher Terminierung ausbilden [162]. Einerseits ist dies die oxidierte oder stöchiometrische Terminierung, bei der alle Zinnatome in der Oxidationsstufe +IV auftreten. Dadurch kommt es zu freistehenden Reihen von Sauerstoffatomen – dem sogenannten „*bridging oxygen*“, der eine andere Koordination aufweist als der sich auf der darunter liegenden Ebene befindliche Sauerstoff, der „*in plane oxygen*“ genannt wird [162]. Auf der anderen Seite kann unter reduzierenden Bedingungen z. B. im Fall der (110)-Oberfläche durch Beseitigung des *bridging oxygen* und jeder zweiten Reihe des *in plane oxygen* eine stabile reduzierte Terminierung entstehen, bei der ein Teil der Zinnatome in der Oxidationsstufe +II auftritt. Aufgrund der Bivalenz von Zinn sind beide Oberflächen stabil und zeigen in Abhängigkeit des chemischen Potentials von Sauerstoff unterschiedliche Stabilitätsbereiche [162]. Abbildung 3.6 zeigt schematisch die Atommodelle der beiden Oberflächenterminierungen und die aus DFT-Rechnungen erhaltenen Stabilitätsbereiche exemplarisch an der (110)-Oberfläche [162].

Aus den Berechnungen von BATZILL *et al.* [162] folgt für Einkristalle mit (110)-Oberfläche, dass für ein chemisches Potential von Sauerstoff > –2,4 eV die stöchiometrische Oberfläche stabil ist, für Werte darunter die reduzierte. Für die (100)-Oberfläche liegt der Übergang bei –2,1 eV. Für

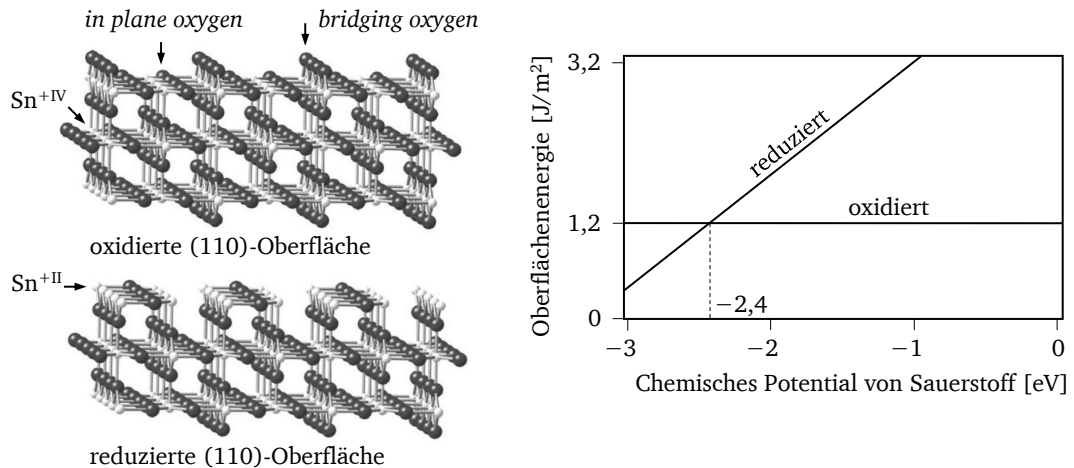


Abbildung 3.6: Oberflächenterminierungen der (100)-Oberfläche der SnO₂-Rutilstruktur (links) und deren Oberflächenenergien in Abhängigkeit des chemischen Potentials von Sauerstoff (rechts), berechnet mittels DFT. (Reprinted with permission from [162], © (2005) by the American Physical Society.)

die (101)-Oberfläche besitzt zwischen $-2,0$ eV und $-1,7$ eV eine geordnete, teiloxidierte Oberfläche die niedrigste Oberflächenenergie, bei der sich an der Oberfläche Sn^{+II}-Atome und Sn^{+IV}-Atome abwechseln. Bei höheren Sauerstoffpotentialen ist die oxidierte, bei geringeren die reduzierte Oberfläche stabil.

Sauerstoffaustausch

In dieser Arbeit wurden verschiedene Oberflächenbehandlungen von SnO₂:F-Substraten durchgeführt, darunter eine Behandlung mit einem Sauerstoff-Plasma. Im Folgenden wird beschrieben, auf welche Weise SnO₂-Oberflächen mit Sauerstoff wechselwirken.

Der Austausch von Sauerstoff zwischen Materialvolumen und Gasphase über die SnO₂-Oberfläche hinweg hängt essenziell mit der Oberflächenterminierung zusammen, wie mittels Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen in Kombination mit Photoemission festgestellt werden konnte [163]. Während für reduzierte i-SnO₂-Oberflächen Sauerstoffaustausch möglich ist, wird dieser mit zunehmendem Oxidationsgrad der Oberfläche erschwert. KÖRBER konnte zeigen, dass dies eine direkte Folge der Veränderung des Ionisationspotentials der SnO₂-Oberflächen unter Oxidation ist [163]. Desweiteren hängt die Möglichkeit zum Sauerstoffaustausch jedoch nicht nur mit dem Ionisationspotential, sondern auch mit der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche zusammen: für hochdotierte SnO₂:Sb-Schichten findet selbst bei oxidierten Oberflächen ein Sauerstoffaustausch mit der Gasphase statt, wohingegen dies für undotierte Proben nur bei reduzierten Oberflächen möglich ist [163]. Außerdem wird nur bei hochdotierten SnO₂:Sb-Schichten eine Oberflächenbandverbiegung durch Kontakt mit Sauerstoff beobachtet [154]. Diese Betrachtungen legen nahe, dass die entscheidende Energiegröße, die über den Sauerstoffaustausch an SnO₂-Oberflächen und die Bildung von Oberflächenbandverbiegungen³ bestimmt, weder das Ionisationspotential noch das Fermi-niveau alleine, sondern eine Größe darstellt, die Unterschiede beider Größen in sich vereint: die Austrittsarbeit. Zur Erklärung soll Abbildung 3.7 herangezogen werden.

Ausgehend von einer reduzierten Oberfläche ohne Bandverbiegung wird angenommen, dass die Energie des Adsorbatzustands, der durch physisorbierten Sauerstoff gebildet wird, unter dem Fermi-niveau sowohl des hochdotierten SnO₂-Materials, als auch des undotierten i-SnO₂-Materials oder

³ Dies bildet die Grundlage für die Anwendung von SnO₂ als chemisches Sensormaterial.

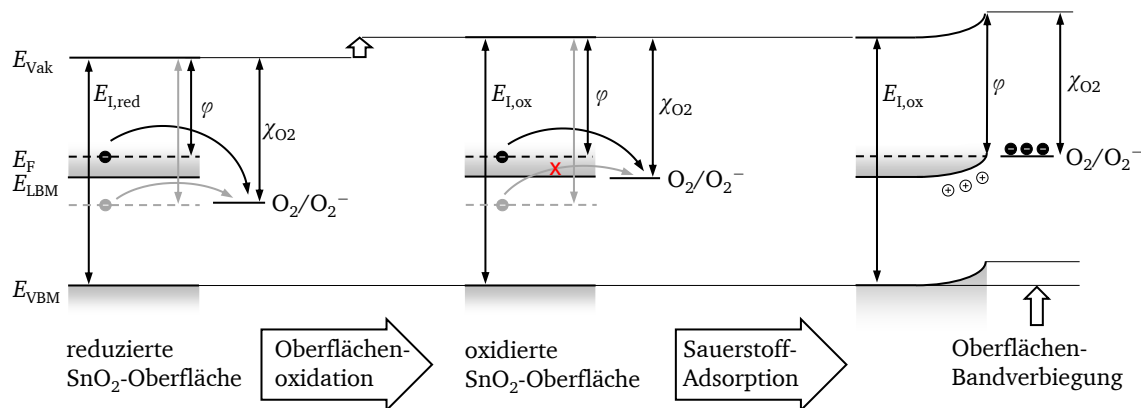


Abbildung 3.7: Veränderung der Oberflächenpotentiale von SnO₂ im Kontakt zu Sauerstoff (nach KÖRBER [163]), ausgehend von reduzierten Oberflächen von undotiertem i-SnO₂ (graue Linien) und hochdotiertem SnO₂ (schwarze Linien). Das Fermi-niveau ist jeweils gestrichelt dargestellt. Die jeweilige Austrittsarbeit ist φ . Desweiteren sind Ionisationspotential E_I für die reduzierte (Index „red“) und die oxidierte (Index „ox“) Oberfläche sowie die Elektronenaffinität χ_{O_2} des Sauerstoffadsorbats eingetragen. Der Adsorbatzustand wird hypothetisch dem Redoxpaar O_2/O_2^- zugeordnet.

zumindest in dessen Nähe liegt. Die Annahme rührt daher, dass beide Oberflächen im Kontakt mit Sauerstoff oxidieren, was bedeutet, dass ein Ladungsübertrag zwischen Festkörper und Adsorbat stattfindet und eine chemische Bindung gebildet wird. Die dafür benötigten Elektronen entstammen im Mittel dem Fermi-niveau des Halbleiters. Es folgt das in Abbildung 3.7 links gezeichnete Energiebandschema, in dem die schwarzen Linien die Situation für entartetes SnO₂ darstellen und die grauen Linien die Situation für nominell undotiertes SnO₂ mit dem Fermi-niveau in der oberen Hälfte der Bandlücke. Welche atomare Spezies dabei genau das Adsorbat bildet (etwa O₂ oder O) und wieviele Ladungen es aufnimmt, ist nicht bekannt; es wird jedoch hypothetisch zunächst von einem Redoxpaar O_2/O_2^- ausgegangen. NAGATA *et al.* [164] gehen im Zusammenhang mit der Adsorption von Sauerstoff auf SnO₂-Schichten nach einer Sauerstoff-Plasmabehandlung von O_2/O_2^{2-} aus.

Durch die Oxidation der Oberfläche kommt es nun zu einer Erhöhung des Ionisationspotentials von $E_{I,red}$ um etwa 1 eV auf $E_{I,ox}$ [154, 163], sodass das Vakuumniveau in Relation zu den Potentialen des Halbleiters nach oben verschoben wird, und man erhält das mittlere Energiebanddiagramm in Abbildung 3.7.

Werden nun weitere Sauerstoffspezies an der Oberfläche physisorbiert, so liegt deren Adsorbatzustand ebenfalls 1 eV höher, da deren Elektronenaffinität χ_{O_2} im Bezug zur Vakuumenergie steht. Es ist nun ersichtlich, warum im Fall des undotierten SnO₂ kein Ladungsübertrag mehr stattfindet: Das Fermi-niveau des Halbleiters befindet sich unterhalb des Adsorbatzustands. Nach einer gewissen Verweildauer desorbiert das Adsorbat wieder, es findet kein Ladungsübertrag und damit keine Ionisation des Adsorbats und kein Austausch von Sauerstoffionen mit dem Volumen statt. Im Fall des hochdotierten Halbleiters befindet sich das Fermi-niveau jedoch trotz des hohen Ionisationspotentials der oxidierten Oberfläche noch über dem Adsorbatzustand. Es kann weiter Ladung in den Adsorbatzustand überführt werden und Sauerstoffadsorbate werden ionisch an die Oberfläche gebunden. Durch den Ladungsübertrag kommt es im dotierten Halbleiter zur Ausbildung einer Verarmungsrandzone, die aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration sehr schmal ist (siehe Abschnitt 8.2.4). Die Ausbildung der Raumladungszone ist dann abgeschlossen, wenn dadurch eine Angleichung des Fermi-niveaus des Halbleiters mit dem Adsorbatzustand stattgefunden hat. Man erhält nun das rechte Energiebanddiagramm in Abbildung 3.7. Die entsprechende Potentialdifferenz ist dann in XP-Spektren als Oberflächenbandverbiegung zu beobachten. Nach diesem Modell findet die Sauerstoffadsorption über die reine Oberflächenoxidation hinaus nur statt, solange die

Austrittsarbeit φ der Halbleiteroberfläche kleiner als die Elektronenaffinität des Sauerstoffadsorbats χ_{O_2} ist.

Aufgrund der Adsorption von zusätzlichem Sauerstoff an hochdotierten SnO_2 -Schichten findet bei ausreichend hohen Temperaturen ein Austausch von Sauerstoff mit dem Volumen statt. Dies konnte mit Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen an $SnO_2:Sb$ nachgewiesen werden [163], die eine Potenzabhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, unter dem die Proben während der Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen ausgeheizt wurden [163], zeigen und somit einen Einfluss des Sauerstoffaustausches belegen. Ob Sauerstoff-Leerstellen in SnO_2 tatsächlich als Donatoren wirken und somit neben den eingebrachten Antimonatomen eine weitere Ursache für die n-Leitfähigkeit darstellen, wird in der Literatur kontrovers diskutiert [145–147, 165].

3.2.3 Al_2O_3

Als weiteres Pufferschichtmaterial wurde Al_2O_3 untersucht. Hierbei ging es nicht darum, einen zusätzlichen Serienwiderstand in Form einer zum TCO passenden intrinsischen Pufferschicht einzubringen: Es sollte vielmehr einem anderen Ansatz folgend gezeigt werden, ob es möglich ist, durch oxidische Materialien mit großer Bandlücke eine Passivierung von Grenzflächendefekten zu erreichen. Aufgrund der großen Bandlücke sind solche Materialien in der Regel Isolatoren, weshalb sie für den Einsatz in der Solarzelle auf Schichtdicken von wenigen nm beschränkt werden müssen. Dies verlangt nach einem Material, für das Abscheidemethoden zur Verfügung stehen, die dies gewährleisten. Al_2O_3 wurde aufgrund seiner einfachen Herstellbarkeit und der bekannten Eigenschaften als Modellsystem hierfür ausgewählt.

Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist ein isolierendes keramisches Material. Es kristallisiert in der rhomboedrischen α -Phase (Raumgruppe $R\bar{3}c$), die auch als Korund oder Saphir bezeichnet wird (siehe Abbildung 3.8). Die α -Phase besteht entlang der $[0001]$ -Richtung aus abwechselnden Schichten von zwölf Al-Lagen und sechs O-Lagen, die zueinander in Translationssymmetrie stehen, wobei sich die O-Lagen in einer dichtesten Packung der Reihenfolge ABABAB abwechseln, die Al-Schichten jedoch in der Reihenfolge ABCABC [166, 167]. Dabei besetzen die Aluminiumatome durchgehend Oktaederlücken in der dichtesten Packung von Sauerstoffatomen [167]. Ein Drittel der Oktaederlücken sind jedoch nicht besetzt, wodurch es zu der veränderten Schichtreihenfolge der Aluminiumatome gegenüber den Sauerstoffatomen kommt (siehe Abbildung 3.8).

Außerdem gibt es eine Reihe von metastabilen Al_2O_3 -Phasen, die eine geringere Dichte als Saphir aufweisen [167, 168]. Unter den metastabilen Phasen befinden sich die kubische γ -Phase (Raum-

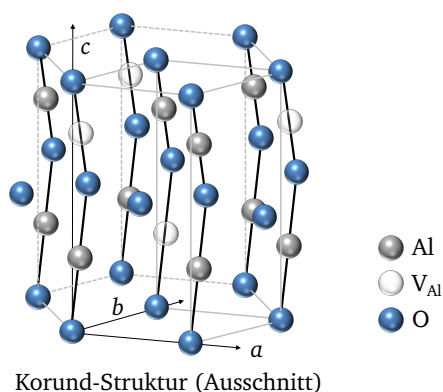


Abbildung 3.8: Ausschnitt der Kristallstruktur von α - Al_2O_3 (Raumgruppe $R\bar{3}c$). Es ist die halbe Elementarzelle der Korundstruktur abgebildet. Aluminiumatome sind grau, Sauerstoffatome blau und Aluminium-Leerstellen durchsichtig dargestellt.

Tabelle 3.4: Physikalische Eigenschaften von Al₂O₃.

Phase	α	γ	κ	θ	amorph
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ [166]	$Fd\bar{3}m$ [169]	$Pna2_1$ [175]	$C2/m$ [167]	–
Kristallstruktur	Rhomboedr.	Kubisch	Rhomboedr.	Monoklin	–
Gitterkonstanten [Å]	$a = 4,76$ [167] $c = 13,00$ [167]		$a = 4,84$ [177] $b = 8,31$ [177] $c = 8,94$ [177]	$a = 11,58$ [167] $b = 2,88$ [167] $c = 5,57$ [167]	–
Dichte [g/cm ³]	3,99 [124]				
Bandlücke [eV]	8,7–8,8 [178–180] ¹	7,2 [178] ¹	6,0 [176] ²	5,0 [167] ²	6,7 [181–183] ¹
	6,2 [184] ²	4,0 [184] ²	5,3 [175] ²		6,2 [181] ¹
	6,3 [178, 185] ²	4,4 [167] ²	8,0 [168] ²		6,9 [173] ¹
	8,0 [186] ²		5,5 [167] ²		7,0 [187] ¹
	6,5 [169] ²		7,9 [174] ²		7,1 [188] ¹
	6,7 [167] ² 9,1 [174] ²				6,0 [188] ¹
ϵ_s	9,7 [167] ²	8,5 [167] ²	11,0 [167] ²	8,5 [167] ²	9,0 [173]
	9,4 [124] ¹				7,6 [189] 9,0 [190]

¹ experimentell bestimmter Wert

² berechneter Wert

gruppe $Fd\bar{3}m$), die als Defekt-Spinellstruktur beschrieben werden kann [169], sowie die monokline θ -Phase. Desweiteren existiert eine rhomboedrische κ -Phase. In diesen metastabilen Phasen bilden die Sauerstoffatome weiterhin dichte Packungen, während die Aluminiumatome in unterschiedlichen Koordinationen vorliegen [170]. Die Dichte der Phasen nimmt dabei mit zunehmendem Verhältnis an von Aluminium besetzten Tetraederlücken zu Oktaederlücken in der Reihenfolge α , κ , γ , θ ab [167]. Dies ist damit begründbar, dass je eine der Al–O-Bindungen im Fall der besetzten Tetraederlücken entlang der direkten O–O-Achsen verläuft und die Besetzung dieser Lücken somit den Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sauerstoffschichten vergrößert [167].

Al₂O₃-Dünnschichten, die bei Temperaturen unter 600–700 °C hergestellt werden (wie in dieser Arbeit), wachsen in der Regel amorph auf [171–173]. Die κ -Phase ist insofern für diese Arbeit relevant, als sie in einigen Berechnungen der Bandstruktur und physikalischer Eigenschaften mittels DFT [168, 170, 174–176] als Modellphase für amorphes Al₂O₃ dient. Dies ist dadurch begründet, dass die κ -Phase einerseits ähnliche Dichten wie amorphes Al₂O₃ aufweist, und andererseits aufgrund der unterschiedlichen Koordinationen von sowohl Sauerstoff als auch Aluminium mit den statistisch verteilten Bindungsumgebungen in amorphem Al₂O₃ verglichen werden kann [168, 170, 175]. So verfügt κ -Al₂O₃ über Sauerstoffatome in drei-, vier- und fünffacher Koordination und Aluminiumatome in vier- und sechsfacher Koordination [168]. Dabei sind $\frac{3}{4}$ der Aluminiumatome oktaedrisch und $\frac{1}{4}$ tetraedrisch koordiniert [170]. Dadurch kommt es in der κ -Phase im Gegensatz zur α -Phase zu einer starken Ausbeulung⁴ der Sauerstoffebenen, was nach [170] zu großen Leerräumen in der Struktur führt, in die beispielsweise Wasserstoff diffundieren kann. Sofern diese Eigenschaft auf amorphes Al₂O₃ übertragbar ist, könnte sie von Bedeutung für Defektlagen und die Ausbildung des Fermiveaus in Al₂O₃ dieser Arbeit sein, wie im Ergebnisteil gezeigt wird. Die κ -Phase wird häufig bei Al₂O₃-Dünnschichten beobachtet, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellt wurden [175], und ist offenbar bis 1200 °C kinetisch stabilisiert, wo sie in α -Al₂O₃ übergeht [175].

In Tabelle 3.4 sind die physikalischen Eigenschaften von Al₂O₃ in den beschriebenen Phasen zusammengefasst. Die Größe der Bandlücke der verschiedenen Al₂O₃-Phasen nimmt in der Reihenfolge α ,

⁴ englisch: *Buckling*

κ , θ , γ ab [167]. Die Ionizität der Al–O-Bindungen ist in allen Phasen sehr stark [170], besonders jedoch in der κ -Phase [170]. Sowohl α -Al₂O₃ als auch γ -Al₂O₃ und κ -Al₂O₃ verfügen über eine direkte Bandlücke im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ) [175, 184] von mehreren Elektronenvolt, die je nach Struktur des Materials unterschiedlich ausfällt [167, 191]. κ -Al₂O₃ verfügt außerdem noch um eine unwesentlich geringere indirekte Bandlücke vom Γ -Punkt im Leitungsband zu einem Punkt zwischen Γ und X im Valenzband [175]. Abbildung 3.9 zeigt die von LEE *et al.* [167] berechneten Zustandsdichten von Leitungsband und Valenzband für die Phasen α , κ , θ und γ sowie die für die Berechnungen zugrunde gelegten Einheitszellen der Kristallstrukturen.

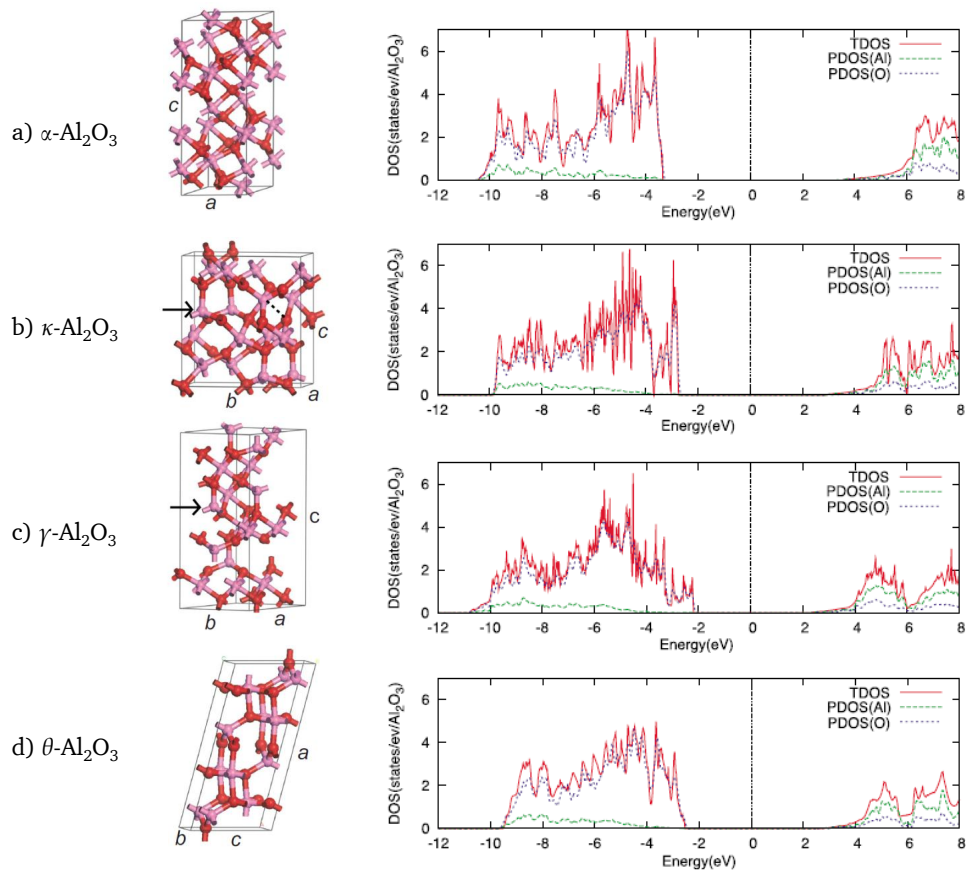


Abbildung 3.9: Zustandsdichten von Leitungsband und Valenzband für die Al₂O₃-Phasen α , κ , θ und γ sowie die für die Berechnungen zugrunde gelegten Einheitszellen der Kristallstrukturen, wobei für die γ -Phase die experimentell gefundene kubische Struktur durch eine trikline Struktur ersetzt wurde. Dabei bedeuten TDOS = *total density of states*, totale Zustandsdichte, PDOS = *partial density of states*, partielle Zustandsdichte von Aluminium (Al) bzw. Sauerstoff (O). Die Energieskala ist auf das Fermi-niveau bezogen. (Reprinted with permission from [167], © (2007) by the American Physical Society.)

Das unterste Leitungsband wird dabei in allen Phasen im Wesentlichen von den Al3s-Zuständen gebildet, das oberste Valenzband von den O2p-Zuständen, wobei durch den teilkovalenten Anteil der Sauerstoff-Aluminium-Bindung geringe Anteile der Al3s- und Al3p-Orbitale zu den Valenzbändern und geringe Anteile der O2p-Orbitale zu den Leitungsbandern beitragen [167, 178, 184]. Für kristalline α -Saphirkristalle wurden mithilfe von Absorptionmessungen optische Bandlücken von 8,7–8,8 eV gemessen [178–180]; Berechnungen ergaben je nach Methode Werte um 6,2 eV [184] 6,3 eV [185], 6,3 eV [178], 8,0 eV [186], 7,2 eV [176], 6,5 eV [169] sowie 9,1 eV [174]. Für γ -Al₂O₃-Dünnschichten beträgt die experimentell bestimmte Bandlücke aufgrund der größeren Breite der Valenz- und Leitungsbandern im Vergleich zu α -Al₂O₃ nur 7,2 eV [178], aus Rechnungen ergeben sich aufgrund der *Local Density Approximation* geringere Werte von beispielsweise 4,0 eV [184]. Für

die κ -Phase existieren bisher keine experimentellen Werte für die Größe der Bandlücke. Berechnungen ergaben Werte von 6,0 eV [176], 5,3 eV [175], 5,5 eV [167] und 7,9 eV [174].

Für amorphe Dünnschichten, die mittels *Atomic Layer Deposition* (ALD) hergestellt wurden, sind für die Größe der Bandlücke in der Literatur Werte zu finden, die sich um 6,2 eV (aus Ellipsometrie-messungen) [181], 6,7 eV (aus Photoemissionsmessungen) [181, 182], 6,7 eV [183], 6,9 eV (aus Photoemissionsmessungen) [173] und 7,0 eV (aus Photoemissionsmessungen) [187] bewegen. Die Bandlücke von ALD- Al_2O_3 wurde auch von MICHLING [188] mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Mithilfe der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS⁵) wurde ein Wert von 7,1 eV gemessen; mithilfe einer Kombination aus Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und Röntgen-Absorptions-Spektroskopie wurde ein Wert von 6,0 eV gemessen. Die Methoden unterscheiden sich sowohl in der Oberflächenempfindlichkeit, als auch in der Herkunft der charakterisierten Zustandsdichten: während bei EELS kombinierte Zustandsdichten betrachtet werden, werden bei XAS partielle Zustandsdichten untersucht [188].

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Al_2O_3 ist dessen statische Permittivität ϵ_s , die Werte um 9 aufweist [124, 167, 173, 189, 190].

Für die Abscheidung von Al_2O_3 als Puffermaterial in dieser Arbeit ergab sich die Notwendigkeit, die Schichtdicke des Materials im Bereich von wenigen nm zu halten. Um homogene Solarzelleneigenschaften zu erhalten, ist es daher von großer Wichtigkeit, eine Abscheidemethode für Al_2O_3 zu verwenden, die sich durch eine hohe Konformität und Kontrollierbarkeit der Schichtdicke auszeichnet. Hierfür kommt in erster Linie die *Atomic Layer Deposition* (ALD) in Frage. Die Vorteile und Besonderheiten dieser Methode werden in Abschnitt 4.3.1 diskutiert. Als weitere Methode wurde die *RF Magnetron Sputter Deposition* (MS) verwendet, die ebenfalls zu sehr gleichmäßigen Schichtdicken führen kann. Aufgrund einer geringen Abscheiderate dieses oxidischen Materials bei der MS können auch sehr geringe Schichtdicken kontrolliert eingestellt werden.

⁵ englisch: *Electron Energy Loss Spectroscopy*

Teil II

Experimentelle Methodik und Durchführung

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die experimentelle Methodik und Durchführung behandelt.

Zunächst wird in Kapitel 4 auf die Herstellung der verwendeten Dünnschichten und Solarzellen unter Einbeziehung der verschiedenen Materialien und Abscheidemethoden eingegangen.

Anschließend wird in Kapitel 5 das Vorgehen zu Messungen mit der Hauptanalysemethode dieser Arbeit, der Photoelektronen-Spektroskopie, beschrieben. Darin wird darauf eingegangen, wie Materialpräparation und Oberflächen- und Grenzflächenanalyse mithilfe von Photoelektronen-Spektroskopie in sogenannten integrierten Ultrahochvakuumssystemen miteinander gekoppelt werden und welche Vorteile und Möglichkeiten sich daraus für die Materialforschung ergeben.

In Kapitel 6 wird zunächst beschrieben, wie die in dieser Arbeit diskutierten CdTe-Dünnschichtszellstrukturen elektrisch charakterisiert wurden. Es folgt darin eine Beschreibung weiterführender elektrischer Messungen an modellhaften Schichtsystemen mithilfe von Strom-Spannungs-Kennlinien und der Impedanz-Spektroskopie.

Zuletzt folgt mit Kapitel 7 eine Dokumentation der in dieser Arbeit durchgeführten Computersimulationen. Dies sind Simulationen von Impedanz-Messungen mithilfe der Software LEVM, von Potentialverläufen an Halbleitergrenz- und -oberflächen mithilfe der Software MATLAB und von Strom-Spannungskennlinien und Potentialverläufen in Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschichten mithilfe der Software SCAPS.

4 Material- und Solarzellenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, Variationen am Frontkontakt und an den unterschiedlichen Puffer- und Fenstermaterialien mit Solarzellenkennwerten in Verbindung zu bringen, um so herauszufinden, welche der in der Einleitung vorgestellten theoretischen Konzepte in der Praxis tatsächlich zu einer signifikanten Änderung im Bauteilverhalten führen.

Um dabei belastbare Aussagen treffen zu können, müssen die herbeigeführten Änderungen im Vergleich zu Referenzzellen mit unveränderter Herstellungsweise betrachtet werden. Im Idealfall dürften keinerlei Änderungen in der Präparation solcher Referenzzellen erfolgen. Das setzt jedoch voraus, dass es über die Dauer der Arbeit möglich ist, reproduzierbare Ergebnisse mit derselben Probenpräparation zu erhalten, die unabhängig sind von äußeren Einflüssen wie beispielsweise Umgebungstemperatur, Luftfeuchtigkeit, Füllstand der verwendeten Tiegel, Alter der verwendeten Tiegel, Probleme mit eingetragenen Verunreinigungen, Zustand und Alter der Ausgangsmaterialien (TCO-Substrate, CdTe-Pulver, CdS-Pulver, CdCl₂-Pulver, Ätzlösungen, *Sputter Targets*) und mehr. Dies war jedoch nicht immer der Fall. Auch ein gewisser Einfluss der persönlichen Arbeitsweise und steigenden Erfahrung kann nicht ausgeschlossen werden, wann immer die Herstellungsschritte nicht vollständig automatisiert sind. Zudem können die weniger naheliegenden Einflussgrößen nur unter Auswertung einer großen Zahl von Solarzellen erkannt werden, was ebenfalls aufgrund der begrenzten Kapazität der Anlage nicht immer zu leisten war.

Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, über längere Zeiträume die Herstellung der Referenzsolarzellen immer wieder an das Prozedere anzupassen, das sich im jeweiligen Zeitraum auch unter Einbeziehung der Ergebnisse anderer Aktivitäten der Arbeitsgruppe als vielversprechend und vor allem möglichst reproduzierbar herausgestellt hatte. So wurden zu jeder Probenserie, die eine bestimmte Variation im Frontkontakt zum Thema hatte, eine oder mehrere Referenzproben hergestellt, damit gewährleistet blieb, dass die Probenserie in sich vergleichbar ist. Es ist dadurch aber nur bedingt möglich, Querverbindungen zwischen verschiedenen Probenserien zu ziehen, vor allem, wenn ihre Herstellung zeitlich weit auseinander liegt. Dieses Dilemma ist durch die genannte fehlende Reproduzierbarkeit unvermeidlich. Ebenso streuen die Ergebnisse im Hinblick auf die Solarzellenkenngrößen selbst bei Beibehaltung dieser Grundregeln noch so stark, dass statistisch haltbare Aussagen aufgrund der Beobachtungen an wenigen Solarzellen stark erschwert sind.

Im Folgenden werden die unterschiedlichen verwendeten Vorgehensweisen zur Herstellung der Solarzellen und Modellschichten detailliert beschrieben. Im Ergebnisteil dieser Arbeit wird im Einzelfall vermerkt, welche der Vorgehensweisen gewählt wurde, und, wo möglich, dies auch begründet.

4.1 Integrierte Ultrahochvakuum-Systeme

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an zwei integrierten Ultrahochvakuum-(UHV)-Systemen durchgeführt, dem Darmstädter Integrierten System für Materialforschung „Daisy-Mat“ und dem Darmstädter Integrierten System für Solarzellenforschung „Daisy-Sol“. Dabei handelt es sich um Zusammenschlüsse mehrerer UHV-Kammern, zwischen denen über Schleusensysteme, Ventile und Transfermechanismen Proben ausgetauscht werden können, ohne dass diese in Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre geraten. Die Systeme beinhalten dabei sowohl UHV-Kammern zur Dünnschichtabscheidung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien, als auch Photoelektronenspektrometer. Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau der beiden UHV-Systeme Daisy-Mat und Daisy-Sol.

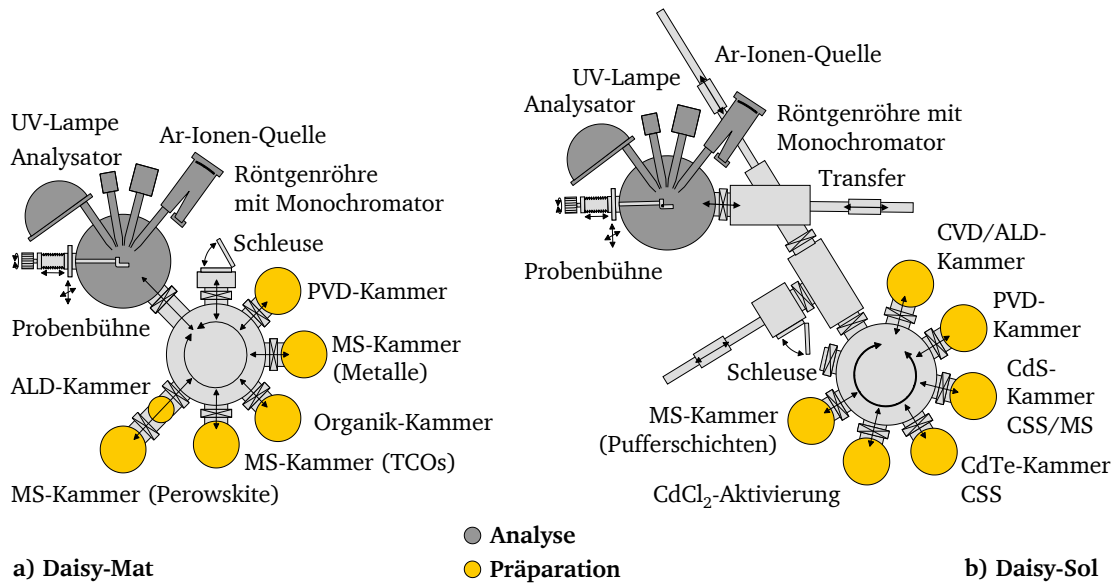


Abbildung 4.1: Die UHV-Systeme a) Daisy-Mat und b) Daisy-Sol. Dabei bedeuten: PVD = physikalische Gasphasenabscheidung, CVD = chemische Gasphasenabscheidung, ALD = *Atomic Layer Deposition*, CSS = *Close Space Sublimation*, MS = *Magnetron Sputter Deposition*, TCO = transparentes leitfähiges Oxid, UV = Ultraviolett.

Hierdurch können die inhärenten chemischen und physikalischen Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften frisch präparierter Materialien mithilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) untersucht werden, ohne von äußeren Einflüssen betroffen zu sein. Auf diese Weise ist es auch möglich, mithilfe der Vorgehensweise aus Abschnitt 5.3 die Bandanpassung zweier im integrierten System hergestellter Materialien zu bestimmen, ohne Veränderungen der Grenzflächen und Oberflächen durch Adsorbate herbeizuführen.

4.2 Substrate

In dieser Arbeit wurden für die Solarzellenpräparation „Tec15“-Substrate der Firma Pilkington verwendet, die aus zwei verschiedenen Chargen stammten, sich jedoch in ihren Eigenschaften nicht wesentlich unterscheiden (siehe Abschnitt 8.2). Um im Labor hergestellte undotierte SnO₂-Schichten mit von Pilkington angebotenen „Tec15B“-Substraten, die mit einer zusätzlichen undotierten SnO₂-Pufferschicht versehen sein sollen, zu vergleichen, wurden teilweise auch solche Substrate verwendet. Diese entstammten drei verschiedenen Chargen, von denen sich die erste in ihren Eigenschaften nicht wesentlich von den „Tec15“-Substraten unterschied, die zweite und dritte jedoch durchaus, wie in Abschnitt 8.2 gezeigt wird.

Substratvorbehandlung

Verschiedene Reinigungsprozeduren wurden verwendet, um die Substrate von Staub, Fett und Adsorbaten zu befreien. Zu Beginn der Arbeit wurden die 30 cm × 30 cm-Glasplatten eigens mithilfe von Diamantkratzern in die übliche Größe von 2 cm × 2 cm gebrochen (Charge 1). Um diesen Aufwand und die sich daraus ergebende Unregelmäßigkeit in der Form der Bruchkanten sowie den Materialausschuss zu umgehen, wurde ab einem bestimmten Zeitpunkt dazu übergegangen, die Substrate von einer Firma in gleichmäßige Quadrate schneiden zu lassen (Charge 2). Die damit einhergehende zusätzliche Verschmutzung konnte mithilfe der bis dahin üblichen Reinigungsprozedur nicht

mehr zuverlässig beseitigt werden, sodass sie nach einiger Zeit angepasst wurde. Die ursprüngliche Reinigungsprozedur A verlief folgendermaßen:

- Abpusten des Substrats mit Stickstoff,
- Spülen des Substrats im Ultraschallbad für mindestens 15 min in einer Seifenlösung (Marke „Edisonit“),
- Zwischenspülen in deionisiertem Wasser,
- Spülen des Substrats im Ultraschallbad für mindestens 15 min in Isopropanol (Reinheitsgrad *pro analysis*),
- Zwischenspülen in deionisiertem Wasser,
- Spülen des Substrats im Ultraschallbad für mindestens 15 min in deionisiertem Wasser,
- Trockenpusten des Substrats mit Stickstoff.

Später erfolgte die Reinigung nach Reinigungsprozedur B:

- Abpusten des Substrats mit Stickstoff,
- Abspülen des Substrats mit Isopropanol (Reinheitsgrad *pro analysis*),
- Abspülen des Substrats mit deionisiertem Wasser,
- Manuelles Abreiben des Substrats mit Spülmittel (Marke „Pril“) unter Benutzung von Latex-Handschuhen,
- Abspülen des Substrats mit Leitungswasser,
- Abspülen des Substrats mit deionisiertem Wasser,
- Trockenpusten des Substrats mit Stickstoff.

Sofern für Modellexperimente andere Substrate als Pilkington „Tec15“ bzw. „Tec15B“ verwendet wurden, ist dies explizit in dieser Arbeit angegeben. Im Allgemeinen wurden solche Substrate ebenfalls mithilfe von hochreinen Lösungsmitteln und deionisiertem Wasser gereinigt. Die „Tec15B“-Substrate aus Charge 3 wurden von der Firma CTF zu Forschungszwecken bereitgestellt und ebenfalls nach Reinigungsprozedur B gereinigt, nachdem sie allerdings bereits von der Firma CTF großflächig vorgereinigt worden waren.

Nach der Reinigungsprozedur wurden die Substrate jeweils schnellstmöglich in Probenhalter aus Molybdän eingeschraubt und ins Ultrahochvakuum eingeschleust.

Substratbehandlung im Vakuum

Nach der Reinigungsprozedur befinden sich auf der Oberfläche der Substrate nach wie vor Verunreinigungen, insbesondere von Adsorbaten aufgrund des Kontakts mit Umgebungsatmosphäre. Um den Einfluss dieser Adsorbate zu verringern, wurden im Vakuum je nach Ziel verschiedene Substratbehandlungen durchgeführt.

Zunächst wurde der Einfluss eines Heizschrittes unter Vakuumbedingungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Abschnitt 8.2.4). Um die TCO-Oberfläche für die Abscheidung von Al_2O_3 mittels ALD vorzubereiten¹, wurde die Plasmaquelle in der ALD/CVD-Kammer des Daisy-Sol verwendet, die mit Sauerstoff- und/oder Wasserstoffionen betrieben werden kann. Hierfür wurden die TCO-Oberflächen bei Raumtemperatur zunächst für je 90 s einem O_2 -Plasma und anschließend einem H_2 -Plasma ausgesetzt; dazwischen wurde ein Übergang zwischen beiden Gasen eingestellt. Das Plasma wurde von einer RF²-Plasma-Cracker-Quelle des Herstellers SPECS (Modell PCS-RF) erzeugt, die mit einem RF-Netzteil von Advanced Energy Industries GmbH (Modell Dressler CESAR) betrieben wurde.

¹ eine Hydroxylierung ist hier von Vorteil, siehe Abschnitt 4.3.1

² Radiofrequenz

Aufgrund von Problemen, auf die in Kapitel 9 an verschiedener Stelle eingegangen wird, wurde im Verlauf dieser Arbeit die Abscheidung von Al_2O_3 mittels ALD an das integrierte System Daisy-Mat verlegt, wo keine Plasmaquelle zur Verfügung stand. Daher unterscheiden sich am Daisy-Sol abgeschiedenen ALD- Al_2O_3 -Proben in der Substratbehandlung von solchen, die am Daisy-Mat abgeschieden wurden. Teilweise wurde zur Kompensation ein Heizschritt im Vakuum durchgeführt. Im Einzelfall ist im Ergebnisteil angegeben und begründet, welche Behandlung durchgeführt wurde.

Desweiteren wurde im Verlauf dieser Arbeit eine Plasmaquelle des Herstellers tectra, Modell Gen2, in der *Sputter*-Kammer des Daisy-Sol installiert, mithilfe derer die TCO-Oberfläche mit Sauerstoff- und/oder Argon-Ionen beschossen werden kann. Es soll vorweggenommen werden, dass dieses Vorgehen die kohlenstoffhaltigen Adsorbate an der Oberfläche innerhalb von 10 min vollständig entfernt. Damit gehen jedoch weitere erhebliche Veränderungen in den elektronischen Eigenschaften der SnO_2 /F-Oberflächen einher, auf die in Abschnitt 8.2.4 im Ergebnisteil detailliert eingegangen wird. Die Plasmabehandlung wurde bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt. Dabei wurden die Sauerstoffionen mit einer Beschleunigungsspannung von 0,5 kV auf die Probenoberfläche beschleunigt.

4.3 Dünnschichtabscheidung der Puffer- und Fensterschichten

Im folgenden Abschnitt werden die Methoden beschrieben, mittels derer die in dieser Arbeit untersuchten Puffer- und Fensterschichten präpariert wurden. Im Fall des Al_2O_3 waren dies die *Atomic Layer Deposition* (ALD) und die reaktive RF *Magnetron Sputter Deposition* (MS). Die SnO_2 -Pufferschichten wurden mit MS abgeschieden. Im Fall der CdS-Fensterschicht wurden diverse Methoden miteinander verglichen, darunter ebenfalls die MS. Daher werden zunächst Einführungen in die Grundlagen der Methoden ALD und MS gegeben und im Anschluss jeweils erläutert, wie die Methoden in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Die weiteren in dieser Arbeit eingesetzten Materialpräparations-Methoden folgen im nächsten Abschnitt und werden kürzer behandelt.

4.3.1 Atomic Layer Deposition von Al_2O_3

Grundlagen der *Atomic Layer Deposition*

Die hier beschriebenen Grundlagen sind den ausführlichen Übersichtsartikeln zur *Atomic Layer Deposition* (ALD) im Allgemeinen [171, 172, 192, 193], der ALD-Abscheidung von Al_2O_3 im Speziellen [172] und der Nutzung von ALD für photovoltaische Anwendungen [33, 194] entnommen.

Die ALD ist eine Dünnschicht-Abscheidemethode, die zu den Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) gehört. Bei den Methoden der CVD werden anorganische Dünnschichten durch die chemische Reaktion teils organischer Reagenzien (Präkursoren) synthetisiert. Die Reaktion findet üblicherweise zwischen einem metallorganischen Präkursor und einer oxidierenden Reagenz statt. Das Hauptcharakteristikum der ALD, das sie von der herkömmlichen CVD unterscheidet, ist die selbstlimitierende Natur der chemischen Reaktion, die zur Schichtbildung beiträgt. Diese Eigenschaft wird darüber erhalten, dass diese chemische Reaktion nicht gleichzeitig zwischen zwei oder mehreren gasförmigen Spezies, sondern abwechselnd zwischen jeweils nur einer gasförmigen Spezies und der Festkörperoberfläche stattfindet. Ist diese Reaktion abgeschlossen, ist dadurch das Schichtwachstum automatisch beendet. Durch das Abwechseln der eingesetzten Reaktionen, z. B. einer oxidierenden und einer reduzierenden Halbreaktion, kann jedoch ein Schicht-für-Schicht-Wachstum mit atomarer Schichtdickenkontrolle eingestellt werden, weshalb sich seit ihren Anfängen in den 1960er Jahren der Name *Atomic Layer Deposition* unter mehreren Bezeichnungen für diese

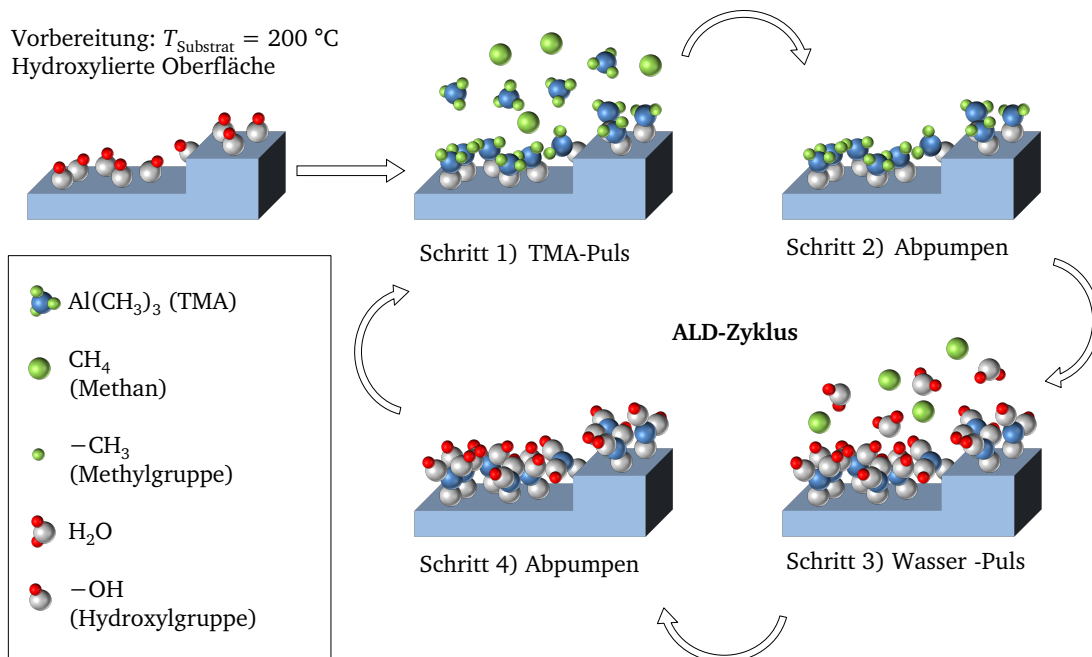


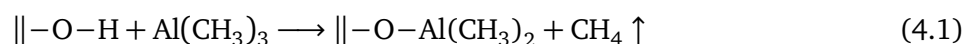
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Prinzips der ALD anhand des TMA/Wasser-Zyklus. Die Legende im Bild beschreibt die beteiligten chemischen Spezies.

Methode etabliert hat [172]. Die Summe der sich abwechselnden Schritte wird als ALD-Zyklus bezeichnet.

Das Temperaturfenster, welches für die ALD-Reaktion zur Verfügung steht, ist nach unten hin zunächst begrenzt durch die für die beiden Oberflächenreaktionen benötigte Aktivierungsenthalpie, nach oben hin durch die thermischen Zersetzungstemperaturen der Präkursoren und die Sublimations- oder Schmelztemperaturen der abgeschiedenen Materialien (letztere sind in der Regel wesentlich höher als erstere). Durch dieses Temperaturfenster ist die Verwendungs- und Kombinationsmöglichkeit der Präkursormaterialien eingeschränkt. Weitere Kriterien für die Eignung als Präkursormaterial sind ein ausreichender Dampfdruck bei moderaten Temperaturen und die selbstlimitierende Natur der Präkursor-Oberflächen-Reaktionen [172].

Die praktische Umsetzung der ALD wird im Folgenden anhand der in dieser Arbeit verwendeten (und aus langjähriger Untersuchung als Modellsystem gut bekannten) Synthese von Al_2O_3 aus den Präkursoren Trimethylaluminium (TMA) und Wasser eingeführt. Abbildung 4.2 beschreibt einen ALD-Zyklus des TMA/Wasser-Prozesses. Das Substrat, dessen Oberfläche beschichtet werden soll, muss zunächst unter Vakuum- oder Inertgasbedingungen auf die benötigte Prozesstemperatur gebracht werden. Die Substratoberfläche sollte für den TMA/Wasser-Zyklus im Idealfall vor der Abscheidung hydroxyliert sein, da TMA im ersten Schritt Hydroxylgruppen zum Reagieren benötigt.

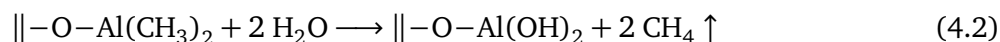
Im ersten Schritt des ALD-Zyklus wird eine kontrollierte Menge des TMA-Präkursoren in die Abscheidungskammer eingeführt, welches an Oberflächen mit im ALD-Fenster befindlicher Temperatur reagiert (Chemisorption). Dabei läuft folgende Reaktion ab (hierbei ist die Oberfläche des Substrats mit \parallel symbolisiert):



Diese wird im Folgenden als 1. Halbreaktion des ALD-Zyklus bezeichnet. Im Anschluss wird in einem zweiten Schritt die Prozesskammer vom überschüssigen Präkursorgas sowie von den gasförmigen

gen Edukten durch Pumpen (wie in dieser Arbeit) oder Spülen mithilfe von inerten Gasen (meist Stickstoff) befreit.

Im dritten Schritt wird der zweite Präkursor (hier Wasser) in die Prozesskammer eingelassen. Dieser reagiert mit den an der Oberfläche befindlichen oxidierbaren Spezies unter Bildung von Hydroxylgruppen (2. Halbreaktion):



Edukte und überschüssiges Präkursorgas werden im vierten Schritt wieder entfernt. Nach Abschluss dieser vier Schritte, des ALD-Zyklus, ist im Idealfall maximal eine Monolage an Aluminiumatomen, die an Sauerstoffatome gebunden sind, entstanden (siehe Abbildung 4.2). Der Begriff Monolage ist jedoch mit Vorsicht zu verwenden, da er je nach Struktur und Orientierung der ALD-Schicht unterschiedlich definiert werden kann und es zu Verwechslungen mit anderen Definitionen des Begriffs kommen kann, etwa für die Bedeckung des Substrats mit einer chemisorbierten Präkursorschicht [172].

Nach mehreren Zyklen kann so eine stöchiometrische Al_2O_3 -Schicht entstehen, die jedoch in aller Regel und unabhängig vom verwendeten Präkursormaterial amorph ist, sofern sie bei Temperaturen unter 600–700 °C hergestellt wurde [171–173]. Nur in wenigen Ausnahmen konnten auf epitaktischen Substraten kristalline ALD- Al_2O_3 -Schichten bei geringeren Temperaturen hergestellt werden [171, 195, 196]. Die Ausbildung der Kristallinität von ALD-Schichten wird im allgemeinen auch über die Anwesenheit von Verunreinigungen beeinflusst [171]. Häufige Verunreinigungen von ALD-Schichten in Konzentrationen um 1 at.% sind Kohlenstoff (bei der Verwendung metallorganischer Präkursoren), Halide (bei der Verwendung halogenhaltiger Präkursoren) und Wasserstoff [171, 197].

Ein Maß für den Bedeckungsgrad des Substrats, der nach einem Zyklus erreicht ist, kann über den sogenannten „*Growth per Cycle*“ (*GPC*) erhalten werden. Darunter versteht man die inkrementelle Schichtdicke, die nach Ablauf eines ALD-Zyklus hinzugekommen ist. Der *GPC* ist nicht zwingend unabhängig von der Zyklenzahl bzw. vom Stadium des Schichtwachstums. Um den „intrinsischen“ *GPC* eines ALD-Materials auf sich selbst zu bestimmen, der für den TMA/Wasser-Prozess Werte um 0,08–0,10 nm/Zyklus annimmt [171–173, 197, 198], kann die Charakteristik des Schichtwachstums über einige 10–100 Zyklen gemittelt werden [197, 198]. In vielen Fällen wird jedoch auch die anfängliche Wachstumsgeschwindigkeit untersucht, die stark vom Substrat abhängen kann, wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird. Hierbei wird zwischen „*linear growth*“, „*substrate-enhanced initial growth*“ und „*substrate-inhibited initial growth*“ unterschieden [172]. Das Angebot an Adsorptionsplätzen auf dem Substrat spielt dabei für die Sättigung der Adsorption und damit für das anfängliche Wachstum eine wesentliche Rolle [172]. Aus Abbildung 4.2 ist ersichtlich, dass außerdem die Größe des Präkursormoleküls bzw. seiner Liganden erheblichen Einfluss auf die maximal mögliche Packungsdichte an der Oberfläche und damit den *GPC* hat [172]. Aufgrund der sterischen Hinderung durch die Liganden wird in der Regel ein *GPC* beobachtet, der nur 15–30 % einer Monolage des Produkts entspricht (ausgehend von kristallinen Einheitszellen und Dichten) [172]. Die sterische Hinderung der Liganden kann dabei auch für die Ausbildung der Kristallinität der Schicht eine Rolle spielen, wobei die Trennung zwischen Ligandeneinfluss und Temperatureinfluss erschwert ist, da bestimmte Präkursoren in bestimmten Temperaturbereichen eingesetzt werden [171]. Desweiteren kann die Substrattemperatur einen Einfluss auf den *GPC* ausüben, wenn beispielsweise das Angebot an Adsorptionsplätzen temperaturabhängig ist oder für die Adsorption Energiebarrieren überwunden werden müssen. Ist jedoch die sterische Hinderung der Hauptfaktor, der die Adsorptionssättigung bestimmt, ist der *GPC* in der Regel innerhalb des ALD-Temperaturfensters konstant [172].

Es soll vorweggenommen werden, dass im Fall des hier verwendeten TMA/Wasser-Prozesses aus der Literatur viele Fälle von substratabhängigem *GPC* mit sehr unterschiedlichen Ursachen bekannt

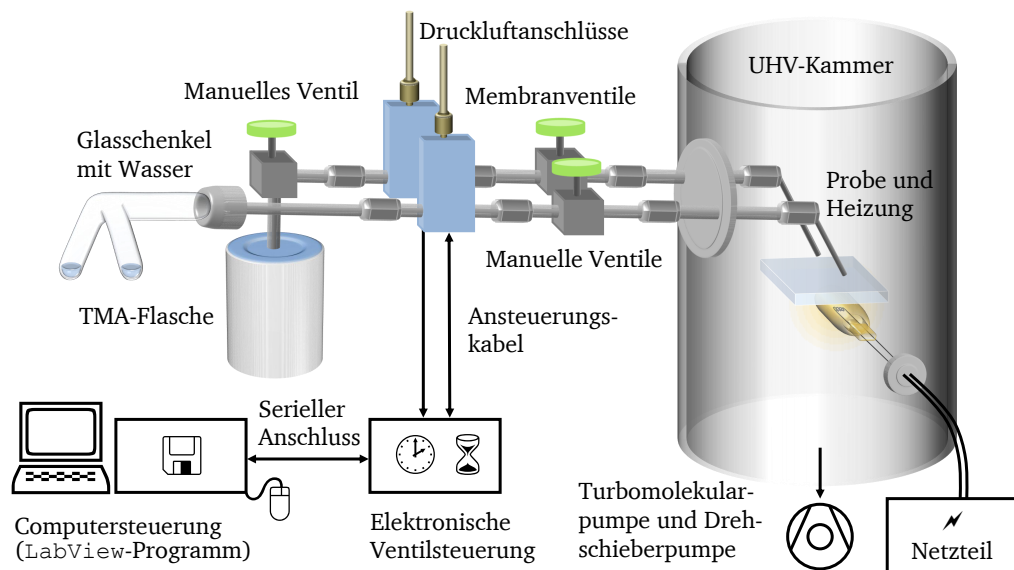


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Aufbaus der ALD-Kammern an Daisy-Mat und Daisy-Sol für den TMA/Wasser-Zyklus zur Abscheidung von Al_2O_3 .

sind [172]. Im Fall von mit Fluss säure geätzten Si-Wafer-Oberflächen wurde anfänglich langsames Inselwachstum beobachtet [182, 199]. Im Gegensatz dazu kommt es im Fall von RuO_{2-x} -Substraten zu einem anfänglich beschleunigten Wachstum von Al_2O_3 , was mit einer partiellen Reduktion des Substrats zusammenhängt [200]. Eine entsprechende Beobachtung mit ähnlicher Ursache wurde in Vorgängerarbeiten [88, 201, 202] auf $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ gemacht. Hier wurde durch Diffusion von interstitiellem Sauerstoff aus dem Substrat das Al_2O_3 -Wachstum in den ersten Zyklen stark beschleunigt. Kim *et al.* berichten von verstärktem Wachstum von Al_2O_3 auf TiO_2 in einer Al_2O_3 - TiO_2 -Multischichtfolge [203], was teilweise auf eine Änderung der Dichte an Adsorptionsplätzen und teilweise auf Al-Diffusion zurückgeführt wurde.

Experimentelle Umsetzung der Atomic Layer Deposition

In dieser Arbeit wurden dünne Al_2O_3 -Schichten als Puffermaterialien für Solarzellen untersucht, die mittels ALD abgeschieden wurden. Dafür stand am Daisy-Mat aus Vorgängerarbeiten [202] bereits eine Abscheidekammer bereit; am Daisy-Sol wurde sie weitgehend baugleich im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. In Abbildung 4.1 sind die Positionen der ALD-Kammern an den beiden integrierten UHV-Systemen eingezeichnet. Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Aufbau der Kammern.

Um den Einlass der Präkursormaterialien in die UHV-Kammern zu kontrollieren, wurden Edelstahlrohrverschraubungen und Ventile des Herstellers Swagelok verwendet. Hierbei verwies jeder Gaseinlass über mindestens ein manuell betriebenes Kugelventil zur vollständigen Abschottung des Gaseinlasses von der Kammer. Die zeitliche Kontrolle des Gaseinlasses in Form von Gaspulsen während eines ALD-Zyklus wurden mithilfe von pneumatisch schaltbaren Membranventilen (Swagelok, Modell 6LVV-ALD3FR4-P-CV) ermöglicht, die über eine Schaltgenauigkeit von 1 ms verfügen. Die Steuerung der Pneumatik erfolgte dabei durch einen Steuerkopf des Herstellers MAC (Modell 34C-ABA-GDFC-1KT), die Schaltung der Druckluft wurde von einem externen, in der Werkstatt des Fachbereichs angefertigten Steuergerät übernommen. Dieses kann seinerseits von einem LabView-Hilfsprogramm programmiert werden, welches der Steuerung über eine serielle Schnittstelle die Pulsdauern t_1 bis t_4 der vier Schritte eines ALD-Zyklus sowie die Anzahl der aufeinanderfolgenden Zyklen vorgibt.

Tabelle 4.1: Parameter der Abscheidung von Al_2O_3 mittels ALD am Daisy-Mat und Daisy-Sol. Hierbei sind t_1 bis t_4 die Dauern der Schritte 1–4 des ALD-Zyklus.

Parameter	Daisy-Mat	Daisy-Sol
Substrattemperatur [°C]	200	200
Probenbühnentemperatur [°C]	237	180
Basisdruck [Pa]	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
TMA-Puls-Dauer t_1 [s]	0,08	0,34
Pump-Dauer t_2 [s]	300	400
H_2O -Puls-Dauer t_3 [s]	0,15	0,70
Pump-Dauer t_4 [s]	300	800

Das verwendete TMA-Präkursor material mit elektronischem Reinheitsgrad wurde über den Hersteller SAFC bezogen. Als Oxidationsmittel wurde hochreines Wasser mit einer Leitfähigkeit von $< 5 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ verwendet (nach Filterung mithilfe eines Millipore-Filters), das in einem zweiseitenkligen Glaskolben mithilfe eines Glas-Metall-Übergangs an die Kammer angeflanscht wurde. Das Wasser wurde zur weiteren Reinigung mithilfe von Trockeneis (CO_2) in einem der beiden Glasschenkel eingefroren, die Restatmosphäre wurde über die Vakuumkammer abgepumpt, bis die Kammer einen Basisdruck von 10^{-6} Pa aufwies. Dann wurde bei vorübergehend zur Vakuumkammer hin geöffneten Ventilen das Wasser mithilfe eines Föns von einem Glasschenkel in den anderen hinüberdestilliert. Auf diese Weise kann der CO_2 -Gehalt im Wasser erheblich reduziert werden. Der Vorgang wurde drei mal wiederholt. Vor ALD-Abscheidungen wurde das Wasser regelmäßig erneut eingefroren und die restliche Atmosphäre abgepumpt, um eventuell hinzugekommene Verunreinigungen durch leckende Rohrverschraubungen zu eliminieren. Die Rohrabschnitte zwischen den Ventilen, die im Leerlaufbetrieb der Anlage in sich geschlossen bleiben, wurden außerdem vor jeder Abscheidung abgepumpt, bis die Kammer einen Basisdruck von 10^{-6} Pa aufwies. Um Kohlenstoffverunreinigungen aus dem Kammerinneren zu reduzieren, wurde die Probenheizung vor Einbringen der Probe auf eine die Prozessbedingungen überschreitende Temperatur gebracht und dort für einige Zeit gehalten, bis der Kammerdruck wieder zu sinken begann. Somit konnte angenommen werden, dass ein Großteil der flüchtigen Komponenten von den erwärmten Oberflächen desorbiert war. Im Anschluss wurde die Probe über 1 h auf Prozesstemperatur vorgeheizt, bevor mit dem ersten ALD-Zyklus begonnen wurde.

Tabelle 4.1 beinhaltet die Parameter, die für die ALD-Abscheidung von Al_2O_3 am Daisy-Mat und am Daisy-Sol verwendet wurden. Im Folgenden wird die Wahl der Parameter begründet.

Die Proben temperatur von 200 °C wurde gemäß dem aus der Literatur bekannten ALD-Fenster des TMA/Wasser-Prozesses von $80\text{--}300 \text{ °C}$ gewählt [172]. Ab 300 °C beginnt TMA, sich spontan thermisch zu zersetzen, wodurch sich eine Aluminium-Schicht auf der Oberfläche bilden würde; unter 80 °C reagiert TMA nicht mehr mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche. In Vorgängerarbeiten [201, 202] waren am Daisy-Mat bereits Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300 °C für die ALD-Abscheidung von Al_2O_3 untersucht worden. Dabei hatte sich 200 °C im Hinblick auf die Abscheiderate als optimal erwiesen. Die Temperatur wurde jeweils mithilfe von Thermo elementen bestimmt, die in der Nähe der Probenposition an der Probenbühne angebracht waren. Über Temperaturkalibrationskurven, die die Proben temperatur mit der Thermo element-Temperatur verknüpfen, kann so die Proben temperatur während der Deposition abgeschätzt werden. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 4.1 vermerkt.

Um eine möglichst gute Bedeckung der Substrate zu erhalten und Inselwachstum zu umgehen, muss gewährleistet sein, dass während der Schritte 1 und 3 eines ALD-Zyklus genügend Präkursormaterial in der Kammer vorhanden ist, sodass alle Adsorptionsplätze an der Oberfläche während der Halbreaktionen besetzt werden und die Selbstlimitation der Oberflächenreaktionen, das Hauptmerk-

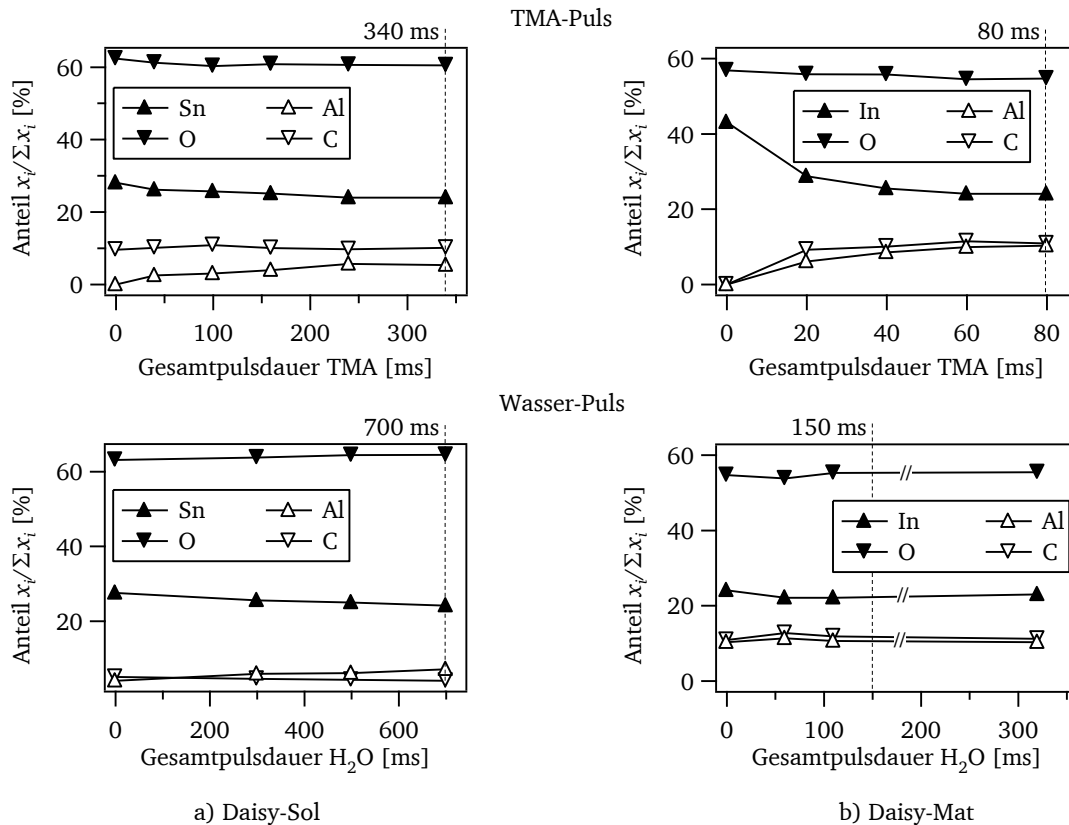


Abbildung 4.4: Bestimmung der Sättigungspulsdauer für TMA (oben) und Wasser (unten) an a) Daisy-Sol und b) Daisy-Mat für den TMA/Wasser-Zyklus zur Abscheidung von Al_2O_3 .

mal der ALD, auftritt. Die hierfür benötigte Pulsdauer der Schritte 1 und 3 muss experimentell bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde dazu gemäß Vorgängerarbeiten [202] die Möglichkeit der Oberflächencharakterisierung mittels *in-situ*-Photoelektronen-Spektroskopie gewählt. Hierbei wird das Substrat schrittweise bestimmten Pulsdauern des jeweiligen Präkursormaterials ausgesetzt und die dabei jeweils entstehende Schichtdicke mithilfe der *in-situ*-Photoelektronen-Spektroskopie abgeschätzt. Hierbei dient die relative Veränderung der Intensität von Substratemissionslinien und Schichtemissionslinien als Maß für die Bedeckung. Sobald die relativen Intensitäten mit weiter zunehmender Pulsdauer stagnieren, kann davon ausgegangen werden, dass die maximale Bedeckung der Substrats erreicht ist und das Angebot von weiteren Präkursormolekülen zu keiner weiteren Chemisorption führt. Die Summe der bis dahin eingebrachten Präkursor-Pulslängen wird dann für zukünftige Abscheidungen als Pulsdauer der Schritte 1 bzw. 3 verwendet.³ Die erhaltenen Werte für beide ALD-Kammern sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Abbildung 4.4 stellt die Ergebnisse der Bestimmung der Sättigungspulsdauer für beide verwendete Aufbauten bei einer Proben temperatur von 200°C dar. Dabei wurde im Fall des Daisy-Sol ein „Tec15“-Substrat des Herstellers Pilkington verwendet, welches zuvor im Vakuum für 60 min bei 210°C geheizt wurde, um die Oberfläche möglichst von organischen Adsorbaten und Wasser zu befreien. Im Fall des Daisy-Mat sind die Ergebnisse aus Vorgängerarbeiten [202] dargestellt, die auf ITO-Schichten durchgeführt wurden. Diese wurden *in situ* mittels RF Magnetron Sputter De-

³ Alternativ kann die Adsorptions-Sättigung bestimmt werden, indem verschiedene Al_2O_3 -Schichten mit einer festen Anzahl (beispielsweise einiger hundert) ALD-Zyklen, jedoch mit jeweils verschiedenen Pulsdauern hergestellt werden [172, 197, 198]. Deren Schichtdicken können mithilfe eines Profilometers oder Ellipsometrie oder *in situ* mithilfe eines Schwingquarzes bestimmt werden. Die Auftragung der erreichten Schichtdicken über der jeweils verwendeten Pulsdauer liefert, sofern sie in ein Plateau mündet, die für maximale Bedeckung benötigte Pulsdauer [172, 197, 198]. Der ersten beschriebenen Vorgehensweise wurde jedoch in dieser Arbeit der Vorzug gegeben.

position bei 400 °C von einem *Target* der Zusammensetzung 90 % In₂O₃ + 10 % SnO₂ in reinem Argonplasma bei 0,5 Pa und einem Abstand zwischen Probe und *Target* von 6,9 cm auf Natronkalkglas abgeschieden und vor der ALD-Abscheidung nicht weiter behandelt. Im Idealfall wird für eine möglichst gute Oberflächenbedeckung eine hohe Dichte an Chemisorptionsplätzen, in diesem Fall Hydroxylgruppen, benötigt. Da jedoch zur Zeit der Sättigungsbestimmungen nicht an beiden Kammern eine Möglichkeit der Hydroxylierung mithilfe eines gemischten Wasserstoff-Sauerstoff-Plasmas zur Verfügung stand, wurden beide Experimente an geheizten Oberflächen durchgeführt, die erwartungsgemäß über weniger Adsorptionsplätze verfügen müssten. Im Nachhinein stellte sich jedoch heraus, dass im Gegenteil das anfängliche Wachstum von ALD-Al₂O₃ auf den untersuchten TCO-Oberflächen sogar beschleunigt stattfindet (für ITO vergleiche [88]). Mögliche Gründe hierfür werden im Ergebnisteil ausführlich behandelt (siehe Abschnitt 9.1.3).

In Abbildung 4.4 ist der jeweilige Anteil des Signals eines Elements am Gesamtsignal der Probe dargestellt. Hierfür wurden die Intensitäten I_i zunächst mithilfe der atomaren Empfindlichkeitsfaktoren ASF gewichtet (siehe Abschnitt 5.2). Die erhaltenen Anteile x_i wurden dann normiert. Es ist zu erkennen, dass sowohl für die Versuche am Daisy-Mat, als auch am Daisy-Sol die TMA-Bedeckung zu einer Sättigung aller Anteile führt. Die zum Substrat gehörigen Anteile von Zinn bzw. Indium und Sauerstoff nehmen ab, die zum chemisorbierten TMA gehörenden Anteile von Aluminium und Kohlenstoff nehmen zu.

Für das Erreichen der Sättigung der TMA-Adsorption wird am Daisy-Mat eine Pulsdauer von 80 ms benötigt, am Daisy-Sol von 340 ms. Dies wird auf das wesentlich größere Kammervolumen der ALD-Kammer am Daisy-Sol zurückgeführt. Auffällig ist, dass der Kohlenstoffanteil am Daisy-Sol bereits beim reinen Substrat bei Werten um 10 % beginnt, während das am Daisy-Mat verwendete ITO *in situ* hergestellt wurde und daher zu Beginn keine Verunreinigungen aufweist. Das am Daisy-Sol verwendete „Tec15“-Substrat konnte durch den Heizschritt bei moderaten 210 °C offenbar nicht gänzlich von seinen Verunreinigungen befreit werden. Desweiteren sättigt die TMA-Chemisorption bei den Experimenten am Daisy-Sol bei geringeren relativen Intensitäten, was an der weniger starken Dämpfung des Sn- gegenüber dem In-Signal und dem weniger stark ansteigenden Al-Signal erkannt werden kann. Dies liegt einerseits an Unterschieden in den experimentellen Aufbauten der Photoelektronen-Spektrometer an Daisy-Sol und Daisy-Mat (siehe Abschnitt 5.4): Aufgrund des flacheren Winkels, unter dem am Daisy-Mat die Photoelektronen detektiert werden, wird das Substratsignal dort durch den zusätzlichen Absorptionsweg durch das adsorbierte TMA abgedämpft (siehe Abschnitt 5.3, Gleichung 5.6). Zusätzlich ist es möglich, dass das „Tec15“-Substrat aufgrund mangelnder Oberflächenreinheit über eine geringere Dichte an Adsorptionsplätzen verfügt als das ITO-Substrat. In Abschnitt 9.1.3 wird gezeigt, dass das anfängliche Wachstum von Al₂O₃ auf den „Tec15“-Substraten näher an dem erwarteten Verhalten für limitierte Monolagen-Bedeckung orientiert ist als auf ITO, auf dem Al₂O₃ aufgrund struktureller Eigenschaften von ITO mit stark erhöhter anfänglicher Rate aufwächst [88]. Letzteres ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Hauptgrund für die höhere Aluminiumintensität bei der Sättigungsbestimmung am Daisy-Mat.

Der Verlauf der Element-Anteile bei der Bestimmung der Wasseradsorptions-Sättigung zeigt weniger eindeutige Verläufe. Dies hängt sicherlich auch damit zusammen, dass bei der zweiten Halbreaktion des TMA/Wasser-Zyklus keine zusätzlichen Elemente eingebracht werden, deren Intensitäten eindeutig auf die Wasser-Chemisorption hinweisen. Es müsste jedoch mit einer drastischen Abnahme des Kohlenstoffsignals gerechnet werden, die in beiden Experimenten ausbleibt. Es bleibt also Kohlenstoff an den Grenzflächen zum TCO-Material bestehen. Wie später gezeigt werden kann, weisen jedoch genügend dicke Schichten keinen Kohlenstoff mehr auf (ab etwa 100 Zyklen). Im Fall des Daisy-Mat-Experiments kann aus der Entwicklung des Sauerstoffsignals zumindest eine sättigende Pulsdauer ab etwa 100 ms bestimmt werden. Ein deutlich längerer Puls (der in Abbildung 4.4 durch durchbrochene Datenverläufe angedeutet ist) brachte keine weitere Veränderung der Pro-

benoberfläche mit sich, weshalb für den Wasserpuls eine großzügige Dauer von 150 ms anberaumt wurde.

Im Fall des Daisy-Sol-Experiments zeigt der Verlauf in Abhängigkeit der Wasserpulslänge keine Sättigung der Elementanteile. Trotzdem wurde hier in Anlehnung an das Daisy-Mat-Experiment eine Pulsdauer von 700 ms verwendet, da dies in etwa dem Doppelten der TMA-Pulslänge entspricht. Dieses Verhältnis der Pulsdauern hatte beim Daisy-Mat zu gesättigten Oberflächen geführt. Die Wahl dieses Verhältnisses ist bei ähnlichen Dampfdrücken und gleicher Bauart der Rohrleitungen der beiden Präkursoren plausibel, da nach den Stöchiometrien aus den Gleichungen 4.1 und 4.2 die zum Reagieren benötigte Menge Wasser doppelt so groß wie die benötigte Menge TMA sein sollte. Diese könnte dann durch eine doppelte Pulsdauer bereitgestellt werden.

Die tatsächlichen Verhältnisse können anhand der Dampfdrücke abgeschätzt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks des von SAFC bezogenen TMA-Präkursoren wird im Datenblatt mit $\log_{10}(p[\text{torr}]) = 8,22 - 2134 \cdot T^{-1}$ angegeben. Daraus berechnet sich bei 22 °C, der Umgebungstemperatur der Labore, ein Dampfdruck von 1291 Pa. Der Dampfdruck von Wasser bei 22 °C beträgt 2645 Pa [204], ist also etwa doppelt so hoch wie der des TMA. Die Rohrleitungen sind für die beiden Präkursoren jeweils weitgehend gleich ausgelegt; kleinere Unterschiede betreffen die genaue Länge und Lage der Rohrstücke. Demnach müsste mit den verwendeten Pulsängen genügend Wasser zur Reaktion bereitstehen. Deutlich längere Pulsdauern wurden vermieden, um die Belastung der Turbomolekularpumpen, die bei offenen Ventilen die gesamte momentane Gaslast erfahren, und die sich daraus ergebenden Pumpzeiten t_2 und t_4 möglichst gering zu halten.

Um einen Beitrag von direkten Reaktionen der Präkursoren in der Gasphase (konventionelle CVD) auszuschließen, sollten die Pump- bzw. Spülschritte so gewählt werden, dass sie den Partialdruck des jeweiligen Präkursoren auf $< 5 \cdot 10^{-4}$ Pa minimieren [205], bevor im nächsten Schritt der jeweils andere Präkursor eingelassen wird. Dies wurde in dieser Arbeit durch ausreichend lange Pumpdauern zu jeder Zeit gewährleistet (siehe Tabelle 4.1).

4.3.2 RF Magnetron Sputter Deposition von Al_2O_3 , CdS_xO_y , CdS und SnO_2

Grundlagen der RF Magnetron Sputter Deposition

Die *Sputter Deposition* ist eine Dünnschicht-Depositionsmethode, die zur Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidungsmethoden (PVD⁴) gehört [206, 207]. Bei diesen Methoden werden Nukleation und Schichtwachstum durch Physisorption einer gasförmigen Spezies auf einer Substratoberfläche eingeleitet. Bei der *Sputter Deposition* wird im Gegensatz zur thermischen Verdampfung die gasförmige Spezies durch Beschuss eines sogenannten *Targets*⁵ durch Ionen und Elektronen aus einem Plasma erzeugt. Das *Target* besteht aus dem abzuscheidenden Material oder einer metallischen Vorstufe („reaktive“ *Sputter Deposition*). Das Plasma kann durch verschiedene elektrische Feldkonfigurationen erzeugt werden. Man unterscheidet zwischen DC⁶ *Sputter Deposition* und RF⁷ *Sputter Deposition*. Bei beiden Methoden wird zwischen *Target* und Substratoberfläche, wie in einem Plattenkondensator, eine elektrische Spannung angelegt: im Fall der DC *Sputter Deposition* ist dies eine Gleichspannung, im Fall der RF *Sputter Deposition* eine Wechselspannung mit Radiofrequenz⁸. Mithilfe der RF-Technik können so auch isolierende Materialien mittels *Sputter Deposition* abgeschieden werden.

⁴ englisch: *Physical Vapour Deposition*

⁵ englisch: *Target* – Ziel

⁶ englisch: *Direct Current* – Gleichstrom

⁷ englisch: *Radio Frequency* – Radiofrequenz

⁸ Von der US-Behörde *Federal Communications Commission* wurde eine Frequenz von 13,56 MHz für Plasma-Anwendungen reserviert.

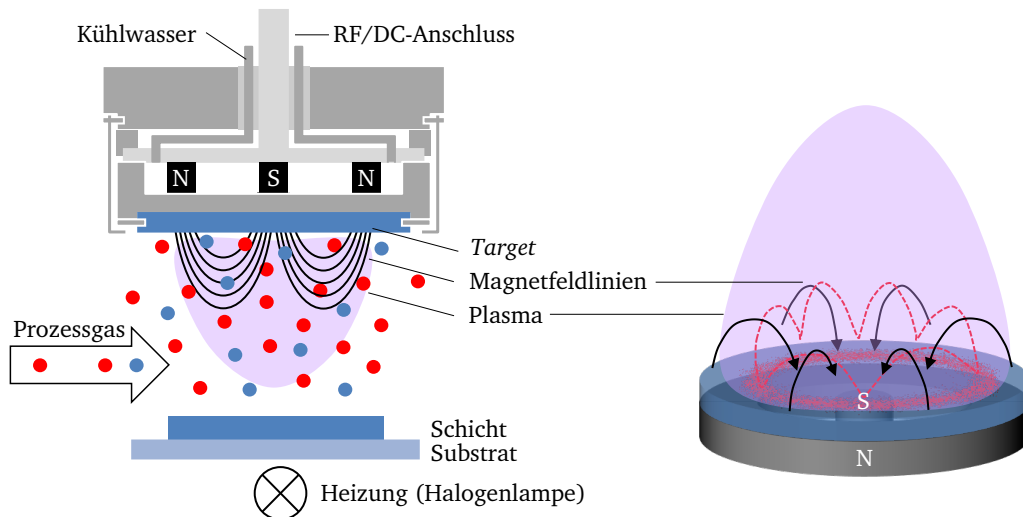


Abbildung 4.5: Aufbau einer *Magnetron-Kathode*. Schematischer Querschnitt des Gesamtaufbaus (links) und Seitenansicht von *Target*, Magnetkonfiguration und Plasma (rechts). Die schwarzen Kreisbahnen zeigen die Magnetfeldlinien an. Die rotgestrichelte Linie zeigt die Flugbahn der Elektronen und den resultierenden Erosionspfad an.

Bei genügend großen Feldstärken und geeigneten Gasdrücken kommt es zwischen Substrat und *Target* zur Zündung eines Plasmas. Positiv geladene Ionen aus diesem Plasma werden auf die Kathode beschleunigt, die im Fall der *DC Sputter Deposition* das *Target* darstellt, im Fall der *RF Sputter Deposition* abwechselnd aus *Target* und Substrat besteht. Beim Aufprall der Ionen auf die Elektrode werden Atome, Moleküle, Ionen oder Cluster aus dem Elektrodenmaterial herausgeschlagen [206, 207]. Da bei der *RF Sputter Deposition* oft ein isolierendes *Target* eingesetzt wird, besteht das Ersatzschaltbild dieses Aufbaus aus zwei seriell geschalteten Kondensatoren, zwischen denen die Spannung aufgeteilt wird. Der Spannungsabfall über der jeweiligen Elektrode ist nach Gleichung 4.3 umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Elektrodenfläche [206].

$$\frac{U_T}{U_S} = \left(\frac{A_S}{A_T} \right)^4 \quad (4.3)$$

Dabei sind U_T und U_S die Spannungsabfälle zwischen Plasma und *Target* bzw. zwischen Plasma und Substrat und A_T und A_S die Flächen von *Target* bzw. Substrat. Substrat und Umgebung sind in der Regel geerdet. Die dadurch ungleich größere Fläche dieser Elektrode gegenüber der *Target*-Elektrode sorgt dafür, dass bei der *RF Sputter Deposition* trotz der angelegten Wechselspannung wesentlich mehr Material vom *Target* als vom Substrat abgetragen wird [206].

Als besonders vorteilhaft hat sich das sogenannte *Magnetron Sputtering* (MS) erwiesen. Anhand von Abbildung 4.5 wird das Wirkprinzip und die daraus resultierenden Vorteile einer planaren *Magnetron-Kathode* erklärt. Indem hinter dem *Target* (hellblau in Abbildung 4.5) Dauermagneten eingebaut werden, wirkt ein zusätzliches statisches Magnetfeld auf die Ladungsträger im Plasma. Es wird zwischen sogenannten „*balanced*“ und „*unbalanced*“ *Magnetron-Kathoden* unterschieden. Die Unterscheidung betrifft die relative Stärke der Magnetpole: Bei einer „*balanced*“ *Magnetron-Kathode* sind die magnetischen Pole ausgeglichen. In diesem Fall treten die Feldlinien der Dauermagneten senkrecht aus der *Target*-Oberfläche aus und führen im Bogen wieder senkrecht in diese hinein: Alle magnetischen Feldlinien schließen sich in der Halbebene vor dem *Target*. In Abbildung 4.5 sind einige Magnetfeldlinien als schwarze Pfeile angedeutet. Auf Ladungen im Plasma zwischen *Target* und Substrat wirkt jetzt zusätzlich zum elektrischen Feld die Lorentz-Kraft \vec{F}_L (Gleichung 4.4).

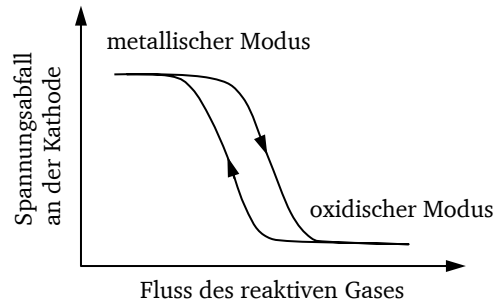


Abbildung 4.6: Typisches Verhalten der bei der reaktiven *Sputter Deposition* an der Kathode abfallenden Spannung in Abhängigkeit des Prozessgases. Die stabilen Regime außerhalb des hystereseartigen Bereichs werden nach der Beschaffenheit der *Target*-Oberfläche metallischer Modus (geringe Konzentration des reaktiven Gases) bzw. oxidischer Modus (hohe Konzentration des reaktiven Gases) genannt (nach [206]).

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (4.4)$$

Hierbei sind q die Ladung des geladenen Plasmateilchens, \vec{v} seine Geschwindigkeit und \vec{B} die magnetische Feldstärke. Die Lorentz-Kraft zwingt die Elektronen⁹ auf Kreisbahnen, die in Abbildung 4.5 rot gestrichelt eingezeichnet sind. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte im Bereich unmittelbar vor dem *Target*. Es kommt zur verstärkten Ionisation der Gasatome, was wiederum in erhöhtem Ionenbeschuss des *Targets* resultiert. Es bildet sich ein Erosionspfad¹⁰ aus (in Abbildung 4.5 rot gepunktet dargestellt).

Bei einer „*unbalanced*“ *Magnetron*-Kathode sind die magnetischen Pole unausgeglichen. Durch dieses Ungleichgewicht werden einige Feldlinien nicht vor dem *Target*, sondern durch die Außenwände der Kathode geschlossen. Es kommt zu einem Ionenfluss entlang dieser Feldlinien. Dadurch verstärkt oder verringert sich – je nach Geometrie – der Ionenbeschuss des Substrats im Vergleich zum ausgeglichenen Fall [133, 208]. In dieser Arbeit wurden ausschließlich „*balanced*“ *Magnetron*-Kathoden verwendet. In der erhöhten Ionisationswahrscheinlichkeit des Gases vor dem *Target* besteht der Vorteil der *Magnetron*-Kathode. Dadurch lassen sich die Kathoden bei geringeren Drücken betreiben, was zu höheren Abscheideraten aufgrund reduzierter Streuung in der Gasphase führt [206].

Zu Beginn des *Sputter*-Prozesses befindet sich das *Target* zunächst in der Konditionierungsphase [206]. Darunter versteht man die Phase vor Beginn der Stabilisierung des *Sputter*-Prozesses: Nach Zünden des Plasmas werden an der *Target*-Oberfläche präferentiell Adsorbate und leichtere Atome durch den *Sputter*-Prozess entfernt, sodass die *Target*-Oberfläche zunächst an einer oder mehreren Komponenten verarmt. Dadurch verarmt aber mit der Zeit auch das Plasma an diesen Komponenten, da nun weniger leichte Atome an der *Target*-Oberfläche vorhanden sind. Diese beiden Effekte treten im Wechsel auf und pendeln sich nach einiger Zeit auf einen stabilen Zustand ein, den es abzuwarten gilt, wenn homogene Abscheidebedingungen erreicht werden sollen.

Die *Target*-Konditionierung ist insbesondere wichtig, wenn metallische *Targets* reaktiv betrieben werden. Bei der reaktiven *Sputter Deposition* bildet sich ab einer kritischen Konzentration des Reaktivgases (z. B. Sauerstoffpartialdruck) eine oxidische Schicht auf der *Target*-Oberfläche. Diese Schicht verfügt über eine um oft Größenordnungen geringere Abtragerate als das metallische *Target* [206]. Desweiteren ändert sich die Zusammensetzung des Plasmas bei Ausbildung der Oxidschicht. Man kann also je nach Prozessgasatmosphäre ein metallisches *Target* im metallischen oder im oxidischen

⁹ Die Ionen im Plasma sind zu schwer, um der Frequenz im MHz-Bereich zu folgen.

¹⁰ Aufgrund seiner Ähnlichkeit mit einer Pferderennbahn wird dieser Pfad auch „*race track*“ genannt.

Modus betreiben. Abbildung 4.6 zeigt schematisch anhand der Entwicklung der an der Kathode abfallenden Spannung, dass der Übergang von einem Modus in den anderen abrupt auftritt und zudem in Abhängigkeit des reaktiven Gasanteils einen hysteresartigen Verlauf zeigt.

Experimentelle Umsetzung der RF Magnetron Sputter Deposition

In dieser Arbeit wurden die Materialien Al_2O_3 , CdS_xO_y , CdS und SnO_2 mittels RF Magnetron Sputter Deposition (MS) abgeschieden. Hierbei wurden Magnetron-Kathoden des Herstellers Thin Film Consulting, Typ Ion'X-2“ UHV, verwendet, die für Targets mit Durchmesser $\varnothing = 2'' \approx 50,8 \text{ mm}$ und Dicken von 3–6 mm geeignet sind. Tabelle 4.2 gibt die verwendeten Abscheideparameter für die Depositionen wieder. Dabei wurden für Al_2O_3 und SnO_2 die MS-Kammer (für Pufferschichten) und für CdS_xO_y und CdS die CdS-Kammer am Daisy-Sol verwendet (siehe Abbildung 4.1). Bereits in Vorarbeiten zur MS von CdS [209] wurde gezeigt, dass es bei der Abscheidung von CdS-Schichten mit nach unten zeigender Magnetron-Kathode durch herunterfallende Materialpartikel zu Verunreinigungen der Proben und dadurch zu Kurzschlüssen in daraus gefertigten Bauteilen kommen kann. Daher wurde ab einem bestimmten Zeitpunkt der Aufbau umgekehrt verwirklicht, sodass die Probenoberseite während der Abscheidung nach unten zeigte.

CdS und SnO_2 wurden von keramischen Targets abgeschieden. Al_2O_3 hingegen wurde im oxidischen Modus reaktiv von einem metallischen Target unter Beigabe von Sauerstoff abgeschieden. CdS_xO_y kann als Mischfall betrachtet werden, bei dem zwar ein keramisches Target vorlag, aber durch die Beigabe von Sauerstoff eine Oxidation der Target-Oberfläche angenommen werden kann, wodurch die Abscheiderate beeinflusst wurde (siehe Abschnitt 10.3).

Die Proben wurden je nach Bedarf vor der Abscheidung mithilfe von Halogenlampen auf die angestrebte Substrattemperatur geheizt, was in der Regel 20–60 min in Anspruch nahm. Die Prozessatmosphäre wurde bereits während der Aufheizphase bereitgestellt, wenn Grund zur Annahme bestand, dass der Vorheizschritt unter Vakuumbedingungen die Substratbeschaffenheit verändern könnte. Dies ist vor allem dann zu bedenken, wenn die eigentliche Prozessatmosphäre oxidierender Natur ist, der Vorheizschritt unter Vakuum jedoch die Oberfläche des Substrats reduziert.

Um die eigentliche Abscheidedauer der Materialien zu kontrollieren, wurden metallische Abschirmbleche eingesetzt, die manuell geöffnet und geschlossen werden können. Desweiteren wurde vor Beginn der Schichtabscheidung je nach Vorgeschichte des jeweiligen Targets eine Konditionierung von 10–30 min durchgeführt, während der das Plasma unter konstanten Bedingungen bei geschlossenem Abschirmblech betrieben wurde.

Tabelle 4.2: Parameter der Sputter Deposition von Al_2O_3 , CdS_xO_y , CdS und SnO_2 .

Material	Al_2O_3	CdS_xO_y	CdS	SnO_2
Target-Zusammensetzung	Al	CdS	CdS	SnO_2
Target-Reinheit	99,99	99,99	99,99	99,90–99,99
Target-Hersteller	Kurt J. Lesker	Testbourne Ltd.	Testbourne Ltd.	verschiedene ¹
Prozessgas	Ar + O_2	Ar + O_2	Ar	Ar + O_2
Sauerstoffpartialdruck [%]	15	0–8	0	0–12
Prozessdruck [Pa]	0,5–0,6	0,5	0,5	0,5–0,6
Substrattemperatur [°C]	25	25	25–300	25 bzw. 400
Abstand Target–Probe [cm]	8,9	7	7	13,4
RF-Leistung [W]	35	16	16	25
Abscheiderate [nm/min]	0,1–0,2	12–6	5–6 ²	2–1

¹ Testbourne Ltd., Mateck GmbH, Kurt J. Lesker, Evochem, Alineason (siehe Abschnitt 8.5)

² bei einer Substrattemperatur von 300 °C

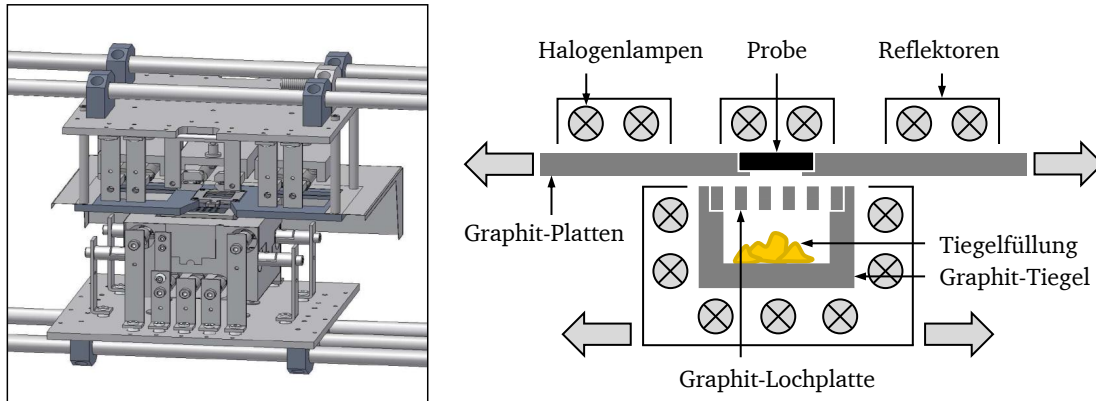


Abbildung 4.7: Aufbau der CSS-Depositionseinheiten am Daisy-Sol. Links: CAD-Modell der CSS-Depositionseinheit. Rechts: schematische Darstellung des Tiegels und der Probenheizung im Querschnitt.

4.4 Close Space Sublimation von CdS und CdTe

Die CdTe-Schichten und ein Teil der CdS-Schichten für diese Arbeit wurden mittels *Close Space Sublimation* (CSS) abgeschieden. Die CSS ist ein Sonderfall der thermischen Verdampfung (und somit eine Methode der physikalischen Gasphasenabscheidung) und vereint einfache technologische Umsetzbarkeit mit hohen Abscheideraten [8, 125, 130, 210, 211]. Hierbei wird das abzuscheidende Material thermisch aus einem Tiegel verdampft, der sich in unmittelbarer Nähe zum Substrat befindet, welches den Tiegel quasi abschließt. Durch diesen Aufbau werden lokal sehr hohe Dampfdrücke ermöglicht, weswegen auch Materialien mit relativ niedrigem Dampfdruck zu technologisch interessanten Abscheideraten von 1–10 $\mu\text{m}/\text{min}$ [8, 211] gelangen. Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Abscheidung ist ein Temperaturgradient zwischen Tiegelfüllung und Substratoberfläche [125]. Dadurch fällt die Reevaporationsrate vom Substrat geringer aus als die Adsorptionsrate. Die Substrattemperatur und die Depositionsrate, welche vom Temperaturgradienten abhängt, sind die entscheidenden Einflussgrößen auf die Ausbildung von Textur und Morphologie der Schichten [160].

Die CSS-Abscheidungen wurden *in situ* am Daisy-Sol ausgeführt. Die Position der CdS-Depositionskammer und der CdTe-Depositionskammer am integrierten Vakuumsystem sind in Abbildung 4.1 eingezeichnet. Die CSS-Aufbauten der Kammern sind dabei fast identisch. Abbildung 4.7 stellt die CSS-Depositionseinheiten in den Kammern vor.

Das zu verdampfende Material befindet sich in einem würfelförmigen Graphittiegel, der von einer perforierten Graphitplatte bedeckt wird. Durch die Löcher in der Graphitplatte wird eine gleichmäßigere Verteilung der Gasphase aus dem Tiegel in verschiedene Richtungen ermöglicht, sodass die erreichten Schichtdicken homogener ausfallen. Desweiteren werden dadurch Partikel aus der Tiegelfüllung daran gehindert, auf die Probe geschleudert zu werden. Die Graphitplatte wird nach der Abscheidung resistiv beheizt, bis die Temperatur im Tiegel unter 450 °C gefallen ist und mit keiner starken Evaporation des Tiegelmaterials mehr gerechnet werden muss. Im Fall der CdTe-Abscheidung wird die Graphitplatte auch während der Aufheizphase und Abscheidung geheizt. Durch das Heizen wird verhindert, dass die Perforationen in der Graphitplatte nach einiger Zeit mit dem verdampften Material zugesetzt werden.

Die Probe befindet sich auf einem manuell verfahrbaren Träger und wird mithilfe eines Halogenlampenpaares beheizt. Der Tiegel wird mithilfe von sieben Halogenlampen beheizt, von denen sich je eine an einer Seite des Tiegels und drei darunter befinden. Die Temperatur des Tiegels wird mithilfe von zwei Thermoelementen gemessen und geregelt, von denen sich eines in der Tiegelwand befindet.

Die Proben­temperatur wird auf beiden Seiten der Probe mit je einem Thermo­element überwacht; die eigent­liche Temperaturregelung erfolgt jedoch mithilfe eines Pyrometers, welches sich außerhalb der Vakuumkammer befindet und die Wärmestrahlung, die von der Rückseite des Glassubstrats ausgeht, durch ein ZnSe-Fenster in der Vakuumkammerwand misst.

Probe und Tiegel können unabhängig voneinander entlang der Kammer­längsachse verfahren werden (siehe Stahlstäbe in Abbildung 4.7 links). Während der Aufheizphase befindet sich der Tiegel wenige mm unter einer der beiden neben dem Substrat befindlichen Graphitplatten, welche ebenfalls mit je einem Lampenpaar analog zur Probe beheizt werden, wodurch die Tiegeltemperatur stabiler geregelt werden kann. Nach Erreichen der Solltemperaturen nach üblicherweise 15 min und einer Wartezeit von üblicherweise 5 min wird der Tiegel nun mithilfe eines Motors innerhalb von 10 s direkt unter die Probe gefahren, wo er während der Abscheidedauer verbleibt. Hierbei kann es vor allem bei niedrigen Proben­temperaturen zu einem weiteren Temperaturanstieg der Probe aufgrund der räumlichen Nähe zum heißeren Tiegel kommen. Im Anschluss wird der Tiegel wieder binnen 10 s verfahren, sodass eine zweite Graphitplatte über dem Tiegel zum Liegen kommt, während der Tiegel abkühlt. Die Probe kühlt dann nach einer Nachheizphase von üblicherweise 2 min ebenfalls ab. Die Abkühlung von Probe und Tiegel findet dabei nicht mit einer kontrollierten Rate statt.

Sowohl die Motoransteuerung als auch die Heizleistungen der Lampen werden über Eurotherm-Regler mithilfe eines iTools-Computerprogramms gesteuert, sodass nutzerseitig definierte Temperaturprofile reproduzierbar umgesetzt werden können.

In dieser Arbeit wurden teilweise verschiedene Abscheideprofile für CdTe und CdS verwendet. Die Begründung hierfür ist, dass es über einen Zeitraum von mehreren Jahren nicht möglich war, Solarzellen auf die gleiche Weise mit reproduzierbaren Wirkungsgraden und Kenngrößen herzustellen. In der Realität traten im Laufe dieser Arbeit zum Einen wiederholt unerklärte Einbrüche in den Solarzellenleistungen auf, obwohl keine Änderungen am Prozess vorgenommen wurden und auch keine anderen naheliegenden Effekte zur Erklärung herangezogen werden konnten. Zum Anderen mussten im Laufe des Anlagenbetriebs in regelmäßigen Abständen Reparaturen oder Wartungsarbeiten durchgeführt werden, wie etwa die Neubefüllung der Tiegel, in deren Folge es dann erst nach einiger Zeit gelang, die Reproduzierbarkeit und Qualität der Solarzellenergebnisse an den vorherigen Stand anzupassen. In diesen Fällen zeigte sich dann oft, dass ein anderer Prozess, der unter den üblichen Bedingungen zu schlechteren Ergebnissen führte, gerade in diesen Zeiträumen bessere und vor allem reproduzierbarere Ergebnisse lieferte. Durch eine vorübergehende Umstellung auf diesen Prozess konnten dann in sich vergleichbare Proben­serien angefertigt werden, bis die Ursache der Veränderungen beseitigt war.

Die Optimierung der Solarzellenleistungen im Hinblick auf die Prozesskontrolle von CdTe- und CdS-CSS-Abscheidung wurde in dieser Arbeit nicht vorgenommen. In parallel verlaufenden Forschungsarbeiten [160] wurde dies ausführlich verfolgt, sodass in dieser Arbeit der jeweils momentan optimale Prozess übernommen wurde.

Abbildung 4.8 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturprofile der Substrat­heizung inklusive Auf- und Abheisschritte. Dabei wurden für die CdTe-Abscheidung zwei verschiedene Temperaturprofile verwendet, die in dieser Arbeit analog zu Vorgängerarbeiten [160] mit „Hochtemperaturprofil“ (HT) und „Tieftemperaturprofil“ (TT) bezeichnet werden. Diese beiden Profile entstammen der Optimierung der CdTe-Schichteigenschaften aus verschiedenen Vorgängerarbeiten [160, 212] und lieferten im Laufe der Arbeit jeweils für einige Zeit die besten Ergebnisse. Im Fall der CdS-Abscheidung mittels CSS kamen ebenfalls zwei verschiedene Temperaturprofile zum Einsatz, die sich vor allem durch die Abscheiderate unterschieden [160]. Daher werden sie mit „hohe Rate“ (HR) und „niedrige Rate“ (NR) bezeichnet. Tabelle 4.3 fasst die verwendeten Abscheidebedingungen für CdTe und CdS zusammen.

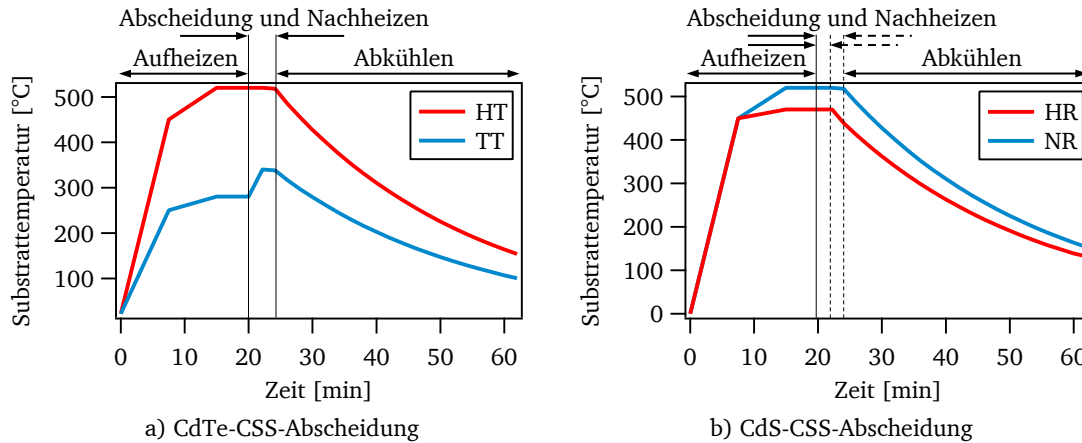


Abbildung 4.8: Substrattemperatur-Profile der verwendeten CSS-Abscheidung von a) CdTe und b) CdS am Daisy-Sol.

Tabelle 4.3: Parameter der CSS-Deposition von CdTe und CdS. Dabei bezeichnen HT (TT) das Hoch- (Tief-)temperaturprofil von CdTe, HR (NR) das Depositionsprofil von CdS mit hoher (niedriger) Rate.

Parameter	HT-CdTe	TT-CdTe	HR-CdS	NR-CdS
Substrattemperatur [°C]	520	340	470	520
Tiegeltemperatur [°C]	590–600	570–580	700–710	670–680
Abscheidedauer [s]	130	130	20	130
Nachheizdauer Substrat [s]	120	120	120	120

Die jeweiligen Tiegeltemperaturen wurden innerhalb eines Zeitraums zwischen zwei Neubefüllungen des Tiegels sukzessive angehoben, da mit sinkendem Tiegelfüllstand die Depositionsrate sinkt, sodass mit einer leicht erhöhten Temperatur der Einfluss auf die Rate kompensiert werden kann. Bei der CdTe-Einheit wurde beispielsweise nach je 5 Schichtabscheidungen die Tiegeltemperatur um 1 K angehoben. Die Abscheidedauern wurden so gewählt, dass sie im Fall der CdTe-Schicht eine Schichtdicke von 4–5 μm und im Fall der CdS-Schicht eine Schichtdicke von 100–120 nm ergaben. Die Proben wurden nach der Abscheidung erst dann aus der Kammer transferiert, wenn sie eine Temperatur von unter 150 °C aufwiesen und der Tiegel bis 350 °C abgekühlt war, da der Tiegel für den Probentransfer erneut unter der Probe durchgeföhren werden musste.

4.5 Aktivierungsschritt

Die Aktivierung der Solarzellen wurde an Atmosphäre in einem Rohrofen durchgeföhrt. Der genaue Ablauf des Prozesses wurde ebenso wie die CdTe- und CdS-Abscheidungen jeweils an die veränderten Bedingungen angepasst. Dadurch kam es zu einer leichten Variation in der Menge der Aktivierungslösung sowie der Temperatur und Dauer der anschließenden Wärmebehandlung. Der Rohrofen wurde auf Temperaturen zwischen 380 °C und 400 °C vorgeheizt. Die Proben wurden mithilfe einer Pipette mit 3–5 Tropfen einer gesättigten CdCl_2 -Methanol-Lösung beträufelt. Nachdem das Lösungsmittel sich verflüchtigt hatte, wurde erneut eine entsprechende Menge aufgebracht. Dies wurde insgesamt drei mal ausgeföhrt. Anschließend wurde die Probe in den Ofen eingeföhrt und nach Ablauf der Aktivierungsdauer von 20–35 min zunächst im äußeren Bereich des Ofens für 5 min zum Abkühlen belassen, bevor sie aus dem Ofen genommen wurde. Auf diese Weise wurden thermische Spannungen beim Abkühlen vermindert. Nach dem Abkühlen der Probe wurde diese drei mal mithilfe von deionisiertem Wasser gespült und im Stickstoffstrahl getrocknet.

4.6 Rückkontakt

Vor Aufbringen des sekundären Gold-Rückkontakts wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Solarzellen zunächst mithilfe einer Säurelösung behandelt, um die bei der Lagerung an Luft und dem Aktivierungsschritt entstandene Oxidschicht zu entfernen und den primären Tellurkontakt zu bilden. Hierzu wurde die Probe mit einer Kunststoffpinzette für einige Sekunden in eine wässrige Lösung mit 0,8 Gew.-% HNO_3 und 70 Gew.-% H_3PO_4 getaucht. Die Probe wurde herausgezogen, sobald sich auf der Oberfläche ein homogener Bläschenfilm zu bilden begann. Im Anschluss wurde sie umgehend drei mal hintereinander in Bäder aus deionisiertem Wasser getaucht und anschließend unter einem Wasserstrahl abgespült und sofort mit Stickstoff trockengeblasen. Dann wurden die Proben binnen 5 min in die Vakuumkammer eines von zwei Beschichtungsgeräten (Modell SCD050 des Herstellers Balzers oder Modell Q300TD des Herstellers Quorum) eingeschleust, um mittels *Sputter Deposition* einen Gold-Rückkontakt auf die Proben aufzubringen. Die Schichtdicke des Gold-Rückkontakts betrug etwa 100 nm.

Es soll an dieser Stelle kritisch angemerkt werden, dass die Vorgeschichte der Probenpräparation und insbesondere der genaue Ablauf des Aktivierungsschritts einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten der Probenoberfläche beim Ätzschritt hatte. Gelangen beispielsweise CdCl_2 -Partikel mit der Aktivierungslösung auf die Probenoberfläche, äußerte sich dies beim Ätzschritt in stark inhomogener Bläschenbildung. Dies erschwerte die Abschätzung der optimalen Ätzdauer. Desweiteren reagierte von Ätzschritt zu Ätzschritt ein Teil der Säure, sodass die Ätzlösung jeweils nach einer Anzahl von 10 Proben erneuert wurde. Diese Effekte führten sicherlich zu einer Streuung der Qualität des Rückkontakts von Probe zu Probe.

Werden in dieser Arbeit Solarzellen gezeigt, die über einen von der obigen Beschreibung abweichenden Rückkontakt verfügen, so ist dies explizit angegeben.

4.7 Strukturierung

Nach Aufbringen des Gold-Rückkontakts bedeckt dieser nicht nur die CdTe-Schicht, sondern auch deren Kanten und die bei den Vakuumabscheidungen vom Probenhalter abgeschatteten Ränder des TCO-Substrats. Um den Frontkontakt vom Rückkontakt zu trennen, müssen die Solarzellen strukturiert werden. Hierfür wurden die CdS-, CdTe- und Goldschichten mithilfe eines Skalpell und Führungsschienen mechanisch in neun Solarzellenpixel unterteilt, die so über denselben Frontkontakt verfügen, jedoch voneinander getrennte Rückkontakte besitzen. Der Frontkontakt kann über die beim Strukturieren entstandenen Ränder zugänglich gemacht werden. Abbildung 4.9 zeigt zur Verdeutlichung eine Aufsicht und eine schematische, stark vereinfachte Querschnittszeichnung der Probe mit fertigen Solarzellenpixeln.

Die Pixel weisen eine quadratische Fläche von $0,16 \text{ cm}^2$ auf. Da die Strukturierung manuell durchgeführt wurde, ist eine Ungenauigkeit von 10 % in der Flächenangabe angeraten, was sich insbesondere auf die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen auswirkt, die aus dem gemessenen Kurzschlussstrom und der nominellen Fläche von $0,16 \text{ cm}^2$ berechnet wurde (siehe Abschnitt 6.1).

Abbildung 4.10 fasst die einzelnen Schritte der Solarzellenherstellung nochmals in Form eines Flussdiagramms zusammen.

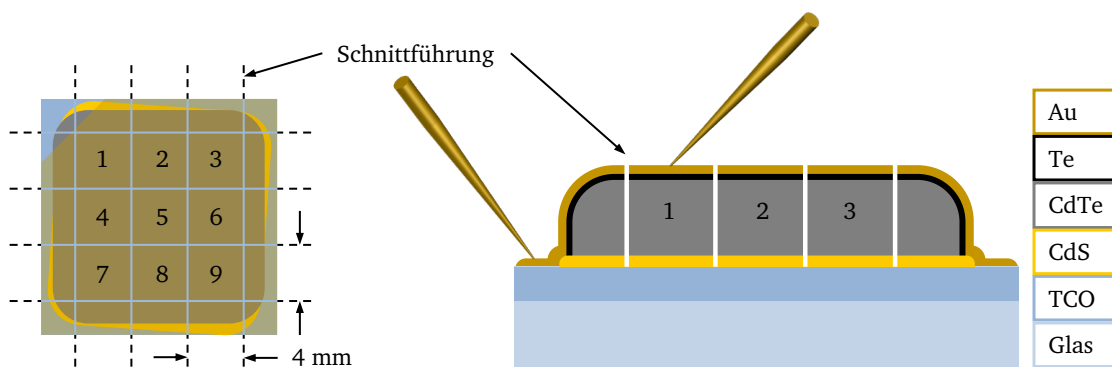


Abbildung 4.9: Fertiggestellte CdTe-Dünnschichtsolarzelle: Aufsicht (links) und schematische Querschnittszeichnung mit nicht maßstabsgetreu dargestellten Schichtdicken (rechts). Die Schnittführung der Strukturierung mithilfe eines Skalpells ist eingezeichnet. Desweiteren sind die dabei entstehenden neun Solarzellenpixel zu sehen. Die Kontaktierung von Front- und Rückkontakt mithilfe von Goldmessspitzen für die elektrische Kontaktierung der Solarzellen ist am Beispiel von Pixel 1 dargestellt.

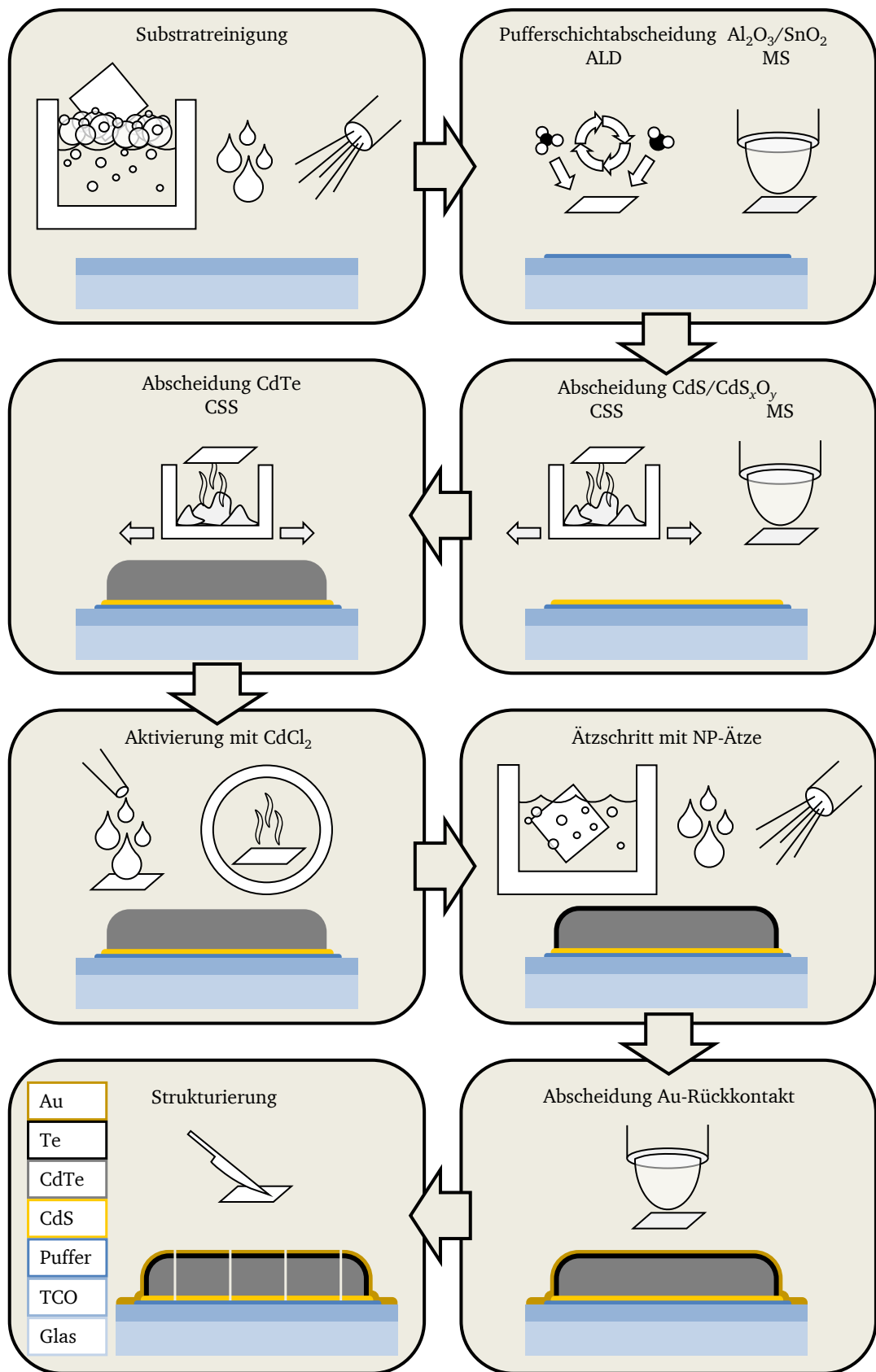


Abbildung 4.10: Flussdiagramm der CdTe-Solarzellenherstellung. Die Pufferschichtabscheidung im zweiten Schritt fand nicht bei allen Solarzellen statt, und sie wurde in keinem Fall mit der Abscheidung von CdS_xO_y kombiniert.

5 Photoelektronen-Spektroskopie

Die inhärenten Eigenschaften der hergestellten Halbleiterschichten und ihrer Grenzflächen, aber auch die Auswirkungen verschiedener Oberflächenbehandlungen wurden in dieser Arbeit *in situ* mithilfe der Photoelektronen-Spektroskopie an den integrierten Vakuumsystemen analysiert.

Die Photoelektronen-Spektroskopie (kurz PES oder Photoemission) ist eine der wichtigsten experimentellen Methoden zur Untersuchung von Oberflächen [213, 214]. Dabei können bei großer Oberflächenempfindlichkeit sowohl Informationen zur chemischen als auch elektronischen Struktur von Oberflächen erhalten werden. Die PES basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, der 1887 von HERTZ entdeckt [215] und 1905 von EINSTEIN erklärt und quantitativ beschrieben wurde [216]. Der photoelektrische Effekt beschreibt die Wechselwirkung eines im Festkörper gebundenen Elektrons mit einem Photon, welches das Elektron aus dem Festkörper herauszulösen vermag, wenn dessen Energie größer als die Austrittsarbeit des Festkörpers ist. Die Spektroskopie der so herausgelösten Elektronen wurde ab den 1950er Jahren maßgeblich von dem schwedischen Physiker SIEGBAHN entwickelt und unter der Bezeichnung „*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*“ (ESCA) eingeführt [217]. Inzwischen wird der sehr allgemeine Begriff ESCA vor allem dann verwendet, wenn nur der chemische Aspekt der Analyse mithilfe von Photoemission im Vordergrund steht; als Überbegriff hat sich stattdessen Photoelektronen-Spektroskopie (PES) etabliert [213]. Je nach Energie der anregenden Strahlung wird zwischen Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS¹) und Ultravioletter Photoelektronen-Spektroskopie (UPS²) unterschieden. Wesentliche Unterschiede zwischen XPS und UPS betreffen die Informationstiefe der Methoden (geringer bei UPS aufgrund der geringeren Energie der Photoelektronen), die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte für die Anregung der einzelnen elektronischen Übergänge (aufgrund der unterschiedlichen Photonenenergien), damit einhergehende Unterschiede in der Erreichbarkeit kernnaher Orbitale und die unterschiedliche Energieauflösung (etwa eine Größenordnung höher für UPS als für konventionelle Röntgenröhren) [214]. In dieser Arbeit wurde in erster Linie die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) verwendet.

5.1 Physikalische Grundlagen

Die XPS macht sich die Tatsache zunutze, dass Elektronen im Festkörper diskrete Energiezustände besetzen, deren Bindungsenergien E_{Bin} von der Kernladungszahl des Atoms und der Hauptquantenzahl n des jeweiligen Orbitals abhängen. Somit kann die Bindungsenergie E_{Bin} eines Elektrons in erster Näherung als Identifizierung für ein Element und das Orbital, das das Elektron besetzt, dienen [213]. Wird ein solches Elektron z. B. mithilfe von hochenergetischen Photonen aus dem Festkörper gelöst, so kann dessen kinetische Energie E_{kin} in einem Spektrometer gemessen werden und unter Kenntnis der Photonenenergie $h\nu$ die ursprüngliche Bindungsenergie des Photoelektrons im Festkörper bestimmt werden (Gleichung 5.1) [213].

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bin}} - \varphi_{\text{Spek}} \quad (5.1)$$

Hierbei sind die Energiegrößen wie in Abbildung 5.1 links definiert. Insbesondere gilt, dass die Bindungsenergie E_{Bin} dabei günstigerweise relativ zum Fermi-niveau E_{F} des Festkörpers angegeben

¹ englisch: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

² englisch: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*

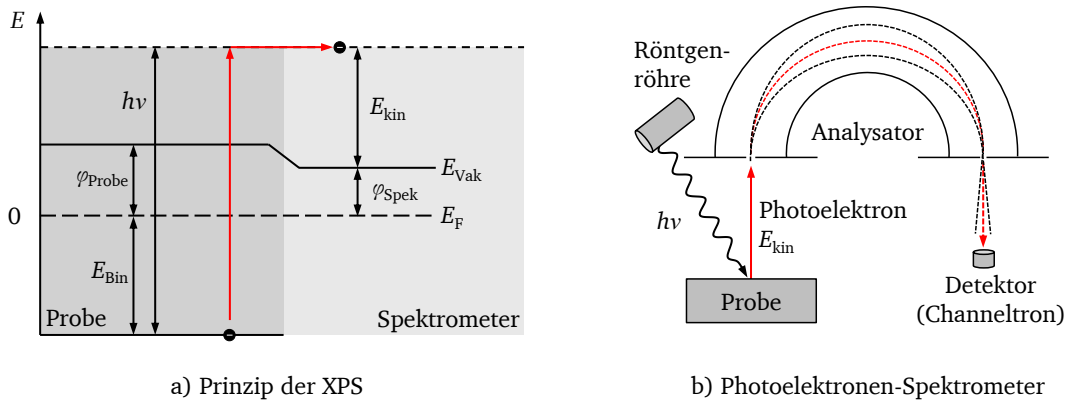


Abbildung 5.1: a) Energiebanddiagramm des Photoemissions-Prozesses und Definition der wichtigsten Energiegrößen; b) schematischer Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers. Dabei sind $h\nu$ die Lichtenergie, E_{Bin} die Bindungsenergie, E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons, E_{Vak} die Vakuumenergie, φ_{Spek} die Austrittsarbeit des Spektrometers, φ_{Probe} die Austrittsarbeit der Probe und E_F das Fermi-niveau.

wird. Dadurch wird erreicht, dass E_{Bin} unabhängig von der Austrittsarbeit φ_{Probe} des untersuchten Probenmaterials wird, wenn die Probe leitend mit dem Spektrometer verbunden ist, da dann $E_F^{\text{Spek}} = E_F^{\text{Probe}}$ gilt. Es muss dann lediglich die Austrittsarbeit des Spektrometers φ_{Spek} in die Energiebilanz integriert werden. In der Praxis wird dies umgesetzt, indem die Austrittsarbeit des Spektrometers regelmäßig durch die Messung des Fermi-niveaus einer sauberen metallischen Oberfläche bestimmt wird und die erhaltenen Bindungsenergien auf diesen Wert kalibriert werden (die genaue Umsetzung in dieser Arbeit ist in Abschnitt 5.4 beschrieben).

Der Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers ist schematisch in Abbildung 5.1 rechts dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus einer Ultrahochvakuum-Kammer mit einer Strahlungsquelle – im Fall der XPS einer Röntgenröhre – der Probenaufnahme, dem Analysator, der die Photoelektronen räumlich nach ihrer kinetischen Energie trennt, und dem Detektor, der die ankommenden Photoelektronen in ein messbares Signal umwandelt. Ultrahochvakuum-Bedingungen sind einerseits erforderlich, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in Gasen sehr gering ist; zum Anderen verhindern diese Bedingungen Veränderungen der Probenoberfläche durch chemische Reaktionen oder Adsorption.

In den in dieser Arbeit verwendeten Spektrometern (siehe Abschnitt 5.4) schließt sich an die Röntgenröhre noch ein Kristallmonochromator an, der die Strahlung nicht nur monochromatisiert, sondern auch auf einen einige hundert μm großen Punkt fokussiert. Die Photoelektronen gelangen außerdem erst nach Passieren diverser Eintrittsblenden und nach der Bündelung durch elektromagnetische Linsen in den Eintrittsspalt des eigentlichen Analysators, der aus zwei ineinander gesetzten Halbkugeln besteht (sogenannter *Concentric Hemispherical Analyser*, CHA) [213]. An der Grundplatte des Analysators liegt das Verzögerungspotential U_{retard} an, das die Photoelektronen zunächst vor Eintritt in den Analysator auf die Energie E_{kin}^* abbremst (Gleichung 5.2).

$$E_{\text{kin}}^* = E_{\text{kin}} - e \cdot U_{\text{retard}} \quad (5.2)$$

Die äußere bzw. innere Halbkugel des Analysators hingegen liegen auf einem gegenüber der Grundplatte um einen konstanten Betrag vergrößerten bzw. verringerten Potential. Die Differenz dieser beiden Potentiale U_{CHA} ist mit der sogenannten Passenergie E_{Pass} des Analysators nach Gleichung 5.3 verknüpft [213, 218]. Die Passenergie ist diejenige kinetische Energie E_{kin}^* , die ein Photoelektron nach dem Abbremsen besitzen muss, um den Analysator bei anliegender Spannung U_{CHA} auf einer Kreisbahn mit konstantem Abstand zu den Halbkugelwänden zu passieren [213].

$$U_{\text{CHA}} = \frac{E_{\text{Pass}}}{e} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (5.3)$$

Hierbei sind R_2 bzw. R_1 die Radien der äußeren bzw. inneren Halbkugel. Durch kontinuierliche Variation des Verzögerungspotentials U_{retard} bei festgehaltener Passenergie E_{Pass} können nach und nach alle Photoelektronen ihrer kinetischen Energie entsprechend durch den Analysator gefiltert werden. Da die Energieauflösung des Analysators ΔE_{CHA} wesentlich von der verwendeten Passenergie abhängt [213, 218], ist es ratsam, XP-Spektren unter Beibehaltung einer Passenergie aufzunehmen. Diese Vorgehensweise wird mit dem Begriff „Constant Analyser Energy“-Modus oder kurz CAE-Modus bezeichnet³ [219]. Die weiteren Faktoren, die die Energieauflösung des Analysators bestimmen, sind geometrischer Natur: die Weite des Eintrittsspalt und der sich daraus ergebende Öffnungswinkel des Analysators sowie die Radien der beiden Halbkugeln R_2 bzw. R_1 .

Nachdem die Photoelektronen den Analysator mit der Passenergie durchquert haben, gelangen sie durch den Austrittsspalt zur Rückplatte des Analysators, auf der der Detektor aufgebracht ist. Elektronen, deren Energie stark von der Passenergie abweicht, werden zu einer der beiden Halbkugeln abgelenkt und fließen darüber in die Masse ab. Elektronen, deren Energie nur leicht von der Passenergie abweicht, passieren den Analysator mit leicht nach außen (höhere Energie) oder innen (geringere Energie) erweiterter Flugbahn. Sofern sie den Austrittsspalt passieren können, treffen sie auf unterschiedlichen Punkten auf der Rückplatte auf. Durch die simultane Verwendung mehrerer Detektoren, die in dieser energiedispersiven Achse auf der Rückplatte aufgebracht sind, kann die Zählrate deutlich erhöht werden. Die Signale der einzelnen Detektoren müssen dann jedoch, bevor sie summiert werden können, um die Energiedifferenz korrigiert werden, die ihre jeweilige Position abseits der Mittelachse mit sich bringt.

Als Detektoren kommen häufig *Channeltrons* zum Einsatz [220]. Dabei handelt es sich um kontinuierliche Elektronenvervielfacher, in denen durch Anlegen einer Hochspannung (1–3 kV) die durch den Aufprall der Photoelektronen ausgelöste Sekundärelektronenkaskade auf ein 10^5 – 10^6 -Faches verstärkt wird, sodass ein messbares Stromsignal erzeugt wird. Ein XP-Spektrum wird schließlich aus der Auftragung der Zählrate gegenüber der Bindungsenergie der Photoelektronen erhalten. Letztere wird über Gleichung 5.1, Gleichung 5.2 und Gleichung 5.3 aus den momentan anliegenden Spektrometer-Potentialen unter Kenntnis der Lichtenergie $h\nu$, der Spektrometer-Austrittsarbeit φ_{Spek} und unter der Bedingung $E_{\text{kin}}^* = E_{\text{Pass}}$ bestimmt.

Die Oberflächenempfindlichkeit ist eine herausragende Eigenschaft der XPS [213, 220]. Sie beruht auf der geringen mittleren freien Weglänge λ_{PE} der Photoelektronen in Festkörpern [213]. Aufgrund von Wechselwirkungen der Photoelektronen mit Phononen, Plasmonen, Exzitonen und anderen Anregungsprozessen in Festkörpern beträgt λ_{PE} abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen nur einige nm. Für kinetische Energien > 50 eV gilt etwa $\lambda_{\text{PE}} \sim \sqrt{E_{\text{kin}}}$. Die Abhängigkeit vom Material ist dagegen gering.

Anhand der charakteristischen Bindungsenergien der Photoemissionslinien in einem Spektrum kann eine qualitative und quantitative chemische Analyse der Oberfläche einer Probe durchgeführt werden. Hierauf wird in Abschnitt 5.2 näher eingegangen.

Aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit und der auf das Fermi-niveau E_{F} bezogenen Bindungsenergie ist es außerdem möglich, Aussagen über spezifische Oberflächenpotentiale wie Austrittsarbeit φ_{Probe} und Lage des Fermi-niveaus E_{F} an der Oberfläche zu treffen. Mit den Möglichkeiten dieser eher physikalischen Interpretation von XP-Spektren beschäftigt sich Abschnitt 5.3.

³ Teilweise wird auch die Bezeichnung „Fixed Analyser Transmission“, kurz FAT, verwendet [218].

5.2 Chemische Analyse von Oberflächen

Die Bindungsenergie einer Photoemissionslinie dient zur chemischen Identifizierung der am Photoeffekt beteiligten atomaren Spezies. Anhand der genauen Lage der Photoemissionslinie können zudem Aussagen darüber getroffen werden, in welcher chemischen Umgebung sich das betreffende Atom befindet (chemische Verschiebung). Die chemische Verschiebung einer Photoemissionslinie rührt daher, dass die genaue Bindungsenergie eines Photoelektrons vom Ladungszustand des dazugehörigen Atoms abhängt [213]. Je höher die Oxidationszahl eines Atoms, desto größer ist üblicherweise die Bindungsenergie der Photoemissionslinien, da durch eine zusätzliche positive Netto-Ladungsdichte am Atom die verbleibenden Elektronen stärker gebunden werden (es gibt jedoch Gegenbeispiele, etwa die Ag3d-Linie von Silber und Silberoxiden [221]). Die Stärke der chemischen Verschiebung einer Photoemissionslinie hängt von der Art des Atoms und vom Orbital ab; sie kann mit etwa 1 eV pro Oxidationsstufe abgeschätzt werden, was in den meisten Fällen deutlich das Auflösungsvermögen der Methode (in dieser Arbeit beispielsweise etwa 0,4 eV) überschreitet, sodass unterschiedliche Oxidationszustände der beteiligten Atome gut zu unterscheiden sind.

Zur Verdeutlichung der chemischen Verschiebung sind in Abbildung 5.2 die S2p- und die O1s-Photoemissionslinien einer CdS_xO_y -Probe dargestellt. Die unterschiedlichen Lagen der einzelnen Linienkomponenten zeigen, dass die Probe aus chemisch unterschiedlichen Komponenten besteht. Anhand der genauen Lagen der einzelnen Linienkomponenten und deren relativen Intensitäten können die Phasen zu CdS , CdO , CdSO_3 und CdSO_4 identifiziert werden.

Auch eine Verbreiterung einer Photoemissionslinie kann auf die chemische Verschiebung zurückgeführt werden, wenn die einzelnen Atome in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegen und diese statistisch über das untersuchte Probenvolumen verteilt sind. So weisen üblicherweise Photoemissionslinien amorpher Proben größere Linienbreiten auf als solche kristalliner Proben. Andererseits können auch physikalische Effekte wie inhomogene Probenaufladung oder das Vorhandensein von Raumladungszonen zur Linienverbreiterung beitragen [223] (siehe hierzu auch Abschnitt 8.2.4). Diese Effekte müssen sauber getrennt werden.

Zur weiteren chemischen Charakterisierung kann aus den relativen Intensitäten der Photoemissionslinie einer Probe deren Stöchiometrie bestimmt werden [213, 220]. Als Messgröße dient hierbei nach Abzug des unspezifischen Untergrundes die integrale Intensität unter der Photoemissionslinie, welche proportional zur Anzahl der am Photoeffekt teilnehmenden und vom Analysator erfassten Atome im Probenvolumen ist [213]. Alle weiteren Einflussfaktoren werden zu sogenannten atomaren Emp-

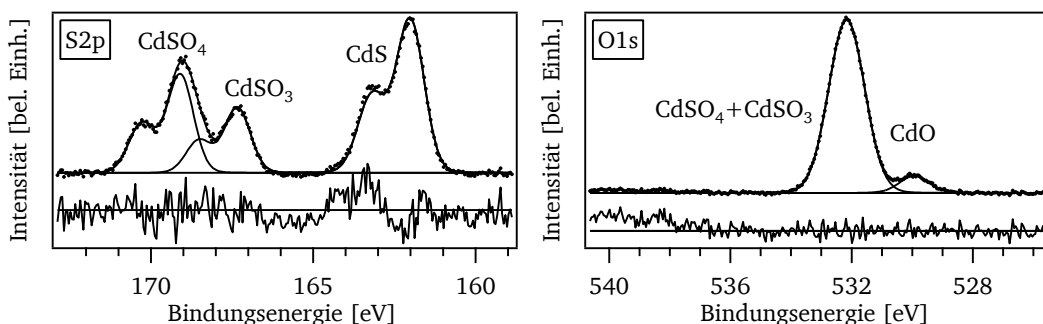


Abbildung 5.2: Chemische Verschiebung einer Photoemissionslinie, verdeutlicht an den Spektren einer S2p- (links) und einer O1s-Emissionslinie (rechts), aufgenommen an einer CdS_xO_y -Probe [222]. Die Probe wurde durch RF Magnetron Sputter Deposition unter Verwendung eines CdS -Targets und eines Ar/O_2 -Gemisches mit 4% Sauerstoff hergestellt. Die einzelnen Komponenten wurden durch Gauß-Lorentz-Profile angepasst, die resultierende Fehlerkurve ist fünfmal vergrößert darunter dargestellt.

findlichkeitsfaktoren (englisch: *Atomic Sensitivity Factor*) ASF zusammengefasst, welche von einigen Spektrometerherstellern tabelliert herausgegeben werden [221].

Gleichung 5.4 liefert letztendlich unter der Annahme homogener Atomverteilung (sowohl lateral als auch die Tiefe bis zu einem Wert von mindestens $5\lambda_{PE}$ betreffend) die relative Konzentration c_i der zur Photoemissionslinie mit integraler Intensität I_i gehörigen atomaren Spezies i im untersuchten Probenvolumen [220].

$$c_i = \frac{I_i}{ASF_i} \quad (5.4)$$

Atomverhältnisse können durch Division der einzelnen relativen Konzentrationen c_i der Konstituenten bestimmt werden. Die relative Genauigkeit, die hierbei erreicht wird, bewegt sich im Prozentbereich. Die absoluten Werte können um bis zu 50 % abweichen, wie etwa für diese Arbeit im Fall von CdS beobachtet. Sowohl für Dünnschichten, als auch für Einkristalle werden für das Verhältnis von Cadmium zu Schwefel Werte um 1,4 statt der erwarteten 1,0 erhalten (siehe Abschnitt 10.1.2).

5.3 Bestimmung von Potentialen an Oberflächen und Grenzflächen

Aus der Bestimmung der Bindungsenergie E_{Bin} der Photoelektronen mit Bezug auf die Fermienergie des Spektrometers E_F ergibt sich unmittelbar die Möglichkeit, die Lage des Fermi-niveaus E_F einer Probe an deren Oberfläche zu bestimmen, wenn diese leitend mit dem Spektrometer verbunden ist. Dies eröffnet weitreichende Möglichkeiten der physikalischen Charakterisierung insbesondere von Halbleiterober- und -grenzflächen [220].

So lässt sich beispielsweise der energetische Abstand des Oberflächen-Fermi-niveaus von den Bandkanten des Halbleiters bestimmen (Abbildung 5.3). Desweiteren ist auch die Austrittsarbeit φ_{Probe} der Probenoberfläche direkten Messungen zugänglich [220]. Dies geschieht unter Kenntnis der Lichtenergie $h\nu$ nach Gleichung 5.5 anhand der Bindungsenergie E_{Bin}^{SEK} der Sekundärelektronen an der sogenannten Sekundärelektronenkante (SEK) [214].

$$\varphi_{Probe} = h\nu - E_{Bin}^{SEK} \quad (5.5)$$

Die scharf abfallende SEK wird aus inelastisch gestreuten Elektronen gebildet und zählt damit zum Untergrund des Spektrums. Sie begrenzt das Spektrum auf Seiten hoher Bindungsenergie, da dort die kinetische Energie der Sekundärelektronen außerhalb der Probe gerade verschwindet. Tieferliegende Energiezustände der Probe mit entsprechend höheren Werten für E_{Bin} können von der verwendeten Strahlung nicht ionisiert werden, und Sekundärelektronen mit noch geringerer kinetischer Energie, die im Spektrum bei höheren Bindungsenergien erscheinen würden, verlassen die Probe nicht. Daher werden ausgehend von der SEK zu höheren Bindungsenergien keine weiteren Elektronen detektiert.

Da die Austrittsarbeit eine Oberflächeneigenschaft ist, kann sie vor allem aus sehr oberflächensensitiven Messungen bestimmt werden. Daher werden Austrittsarbeiten meist mit UPS, seltener mit XPS ermittelt, da aus der geringeren Lichtenergie eine geringere mittlere freie Weglänge und damit höhere Oberflächensensitivität resultiert, sodass die SEK besonders scharf ausfällt. Anhand von Abbildung 5.3 ist die Vorgehensweise graphisch illustriert.

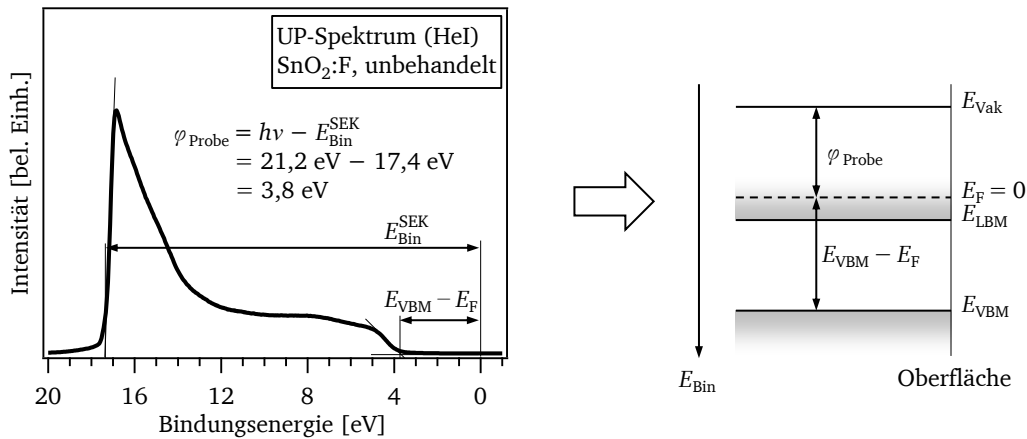


Abbildung 5.3: Links ist ein Beispiel für ein UP-Spektrum einer unbehandelten $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht abgebildet. Das Spektrum wurde mit HeI-Strahlung angeregt ($h\nu = 21,2\text{ eV}$). Die Lage des Valenzbandmaximums E_{VBM} , des Fermi-niveaus E_{F} und der Sekundärelektronenkante $E_{\text{Bin}}^{\text{SEK}}$ sind eingezeichnet. Rechts ist das daraus abgeleitete Oberflächen-Banddiagramm inklusive Austrittsarbeit φ_{Probe} dargestellt.

Für die Funktion jedes elektronischen Bauteils, das aus einer Abfolge unterschiedlicher Materialien aufgebaut ist, in denen Ladungsträger erzeugt oder transportiert werden, ist die Anpassung der Energiebänder zwischen diesen Materialien von äußerster Wichtigkeit. Mit der Möglichkeit, in integrierten Vakuumsystemen (Daisy-Sol, Daisy-Mat) verschiedene Materialien zu präparieren und ohne Oberflächenverunreinigung mithilfe der Photoelektronen-Spektroskopie zu charakterisieren, eröffnet sich das Feld der Grenzflächencharakterisierung. Mithilfe der Photoelektronen-Spektroskopie können dabei chemische Reaktionen, das Wachstumsverhalten, die Bildung von Grenzflächen-Dipolen und vor allem die Anpassung der Energiebänder von Halbleitern im Kontakt untersucht werden [213, 220]. Letzteres wird allgemein als „Grenzflächenexperiment“ bezeichnet. Die Vorgehensweise ist im Folgenden beschrieben. Abbildung 5.4 dient der Veranschaulichung der Vorgehensweise.

Die Bandanpassung zwischen zwei Materialien wird ausgehend von einem Substratmaterial und einem Schichtmaterial bestimmt. Hierbei muss beachtet werden, dass die Entscheidung darüber, welches Material das Substrat und welches die Schicht bildet, insbesondere bei zu Eigendefekten neigenden Materialien erheblich die tatsächliche elektronische Anpassung und damit das Ergebnis der Messung bestimmen kann. In jedem Fall muss als Substrat eine leitfähige Probe dienen.

Bei einem Grenzflächenexperiment werden zunächst vom Substratmaterial XP-Spektren der Valenzbandregion und der relevanten (die chemischen Hauptkomponenten des Materials betreffenden) Rumpfniveaus aufgenommen. Hieraus kann ein Banddiagramm des Substrats erstellt werden, welches die Lage des Fermi-niveaus relativ zu den Bandkanten beinhaltet. Insbesondere wird für die weitere Analyse der energetische Abstand $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ zwischen dem Valenzbandmaximum (VBM) und den Rumpfniveaus (CL^4) benötigt. Diese Energiedifferenz ist für nicht entartete Halbleiter und Isolatoren eine Materialkonstante und wird durch reine Potentialbildung an Grenzflächen nicht beeinträchtigt⁵. Aus den energetischen Lagen der Rumpfniveaus des Substratmaterials kann nun unter Subtraktion von $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ in den folgenden Schritten auf die Lage des Valenzbandmaximums E_{VBM} zurückgeschlossen werden.

⁴ englisch: *Core Level*

⁵ Dies gilt jedoch nicht mehr ohne Weiteres im Fall entarteter Halbleiter, worauf im Ergebnisteil ausgiebig am Beispiel von $\text{SnO}_2\text{:F}$ eingegangen wird.

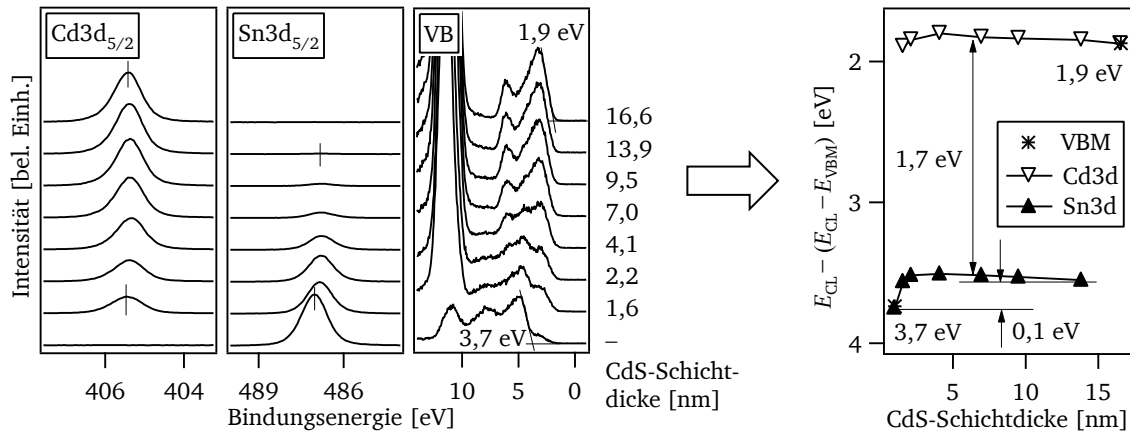


Abbildung 5.4: Beispiel für ein *in-situ*-XPS-Grenzflächenexperiment: CdS wurde über RF *Magnetron Sputter Deposition* auf einem geheizten $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrat abgeschieden. Links sind die Spektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und der $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emissionslinien sowie der Valenzbandregion dargestellt. Die Abstände zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie der beiden Materialien vor bzw. nach der Grenzflächenbildung sind eingezeichnet (3,7 eV für $\text{SnO}_2\text{:F}$ und 1,9 eV für CdS). Aus der Auftragung der relativen Verläufe der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emissionslinien nach Abzug von $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ (rechts) kann die Bandverbiegung des $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrats (0,1 eV) sowie der Valenzbandversatz zwischen beiden Materialien (1,7 eV) abgelesen werden. Die Dicke der CdS-Schicht wurde über Gleichung 5.6 anhand der Intensität der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie bestimmt.

Nun werden schrittweise geringe Mengen des Schichtmaterials auf das Substrat abgeschieden. Nach jeder Abscheidung wird die Probe mithilfe von XP-Spektren der relevanten Rumpfniveaus von Substrat- und Schichtmaterial charakterisiert. Die dabei angestrebten Schichtdicken sollten ausgehend von etwa 1 \AA jeweils das Doppelte der vorangegangenen Schichtdicke betragen. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass die Abschwächung der Substratmissionen und der Anstieg der Schichtmissionen kontinuierlich verläuft und im Laufe eines Experiments in 6–10 Schritten die Grenzfläche vollständig charakterisiert ist. Das Experiment ist fertiggestellt, wenn die Substratmissionen unter die Nachweisgrenze der Methode abgedämpft sind und dadurch gewährleistet ist, dass es sich bei der abschließend gemessenen Valenzbandstruktur um den reinen Beitrag der Schicht handelt. Desweiteren sollten zwischen vorletztem und letztem Schritt keine Potentialänderungen der Schichtmissionen mehr auftreten, sodass Ladungsübertrag und Ausbildung von Raumladungszonen als abgeschlossen gelten können.

Unter diesen Bedingungen kann nun ein Banddiagramm der Grenzfläche konstruiert werden. Hierzu werden ausgehend von der Lage des Fermienergie im reinen Substrat (erster Schritt) und in der Schicht (letzter Schritt) die Verläufe der Valenzbandmaxima zur Grenzfläche hin anhand der Verschiebungen der Rumpfniveaus von Substrat und Schicht (Zwischenschritte) mithilfe von $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ bestimmt. Die Verläufe der Bindungsenergien werden günstigerweise über der Gesamtdicke des Schichtmaterials aufgetragen. Im Bereich mittlerer Schichtdicke verlaufen die so bestimmten Bindungsenergien der Valenzbänder idealerweise parallel, sodass direkt die Diskontinuität zwischen den Valenzbandmaxima von Substrat und Schicht bestimmt werden kann. Sind von Substrat und Schicht außerdem aus UP-Messungen Austrittsarbeiten bekannt, kann zudem der Verlauf des inneren elektrostatischen Potentials, angegeben über ein virtuelles Vakuumniveau inklusive Grenzflächendipol, abgeleitet werden. Die Lage der Leitungsbandminima E_{LBM} kann aus Photoemissionsmessungen nicht direkt bestimmt werden, da es sich dabei um unbesetzte Zustände handelt, die folglich nicht photoionisiert werden können (mit Ausnahme von stark entarteten n-Halbleitern). Erschwert wird die Interpretation von Grenzflächenexperimenten, wenn chemische Reaktionen an der Grenzfläche auftreten oder wenn die Rumpfniveau-Bindungsenergien nicht parallel zueinander verlaufen.

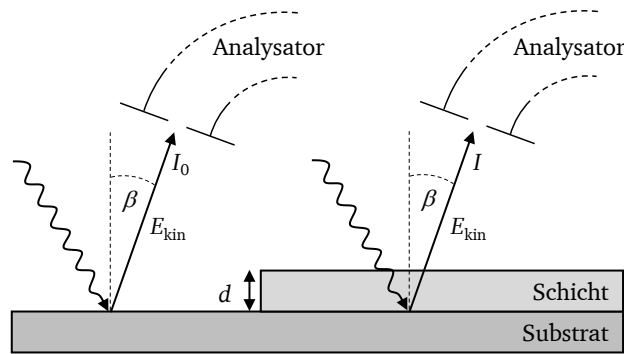


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes zur Bestimmung von Schichtdicken mittels Photoemission.

Die für diese Vorgehensweise benötigte Schichtdicke der dünnen Schicht kann durch eine Abwandlung des Lambert-Beer'schen Gesetzes [224] ebenfalls aus Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen bestimmt werden. Hierfür werden die Emissionslinien des Substratmaterials herangezogen. Die dazu beitragenden Photoelektronen durchdringen auf ihrem Weg vom Ort der Ionisation zur Oberfläche das Schichtmaterial. Dabei werden sie teilweise absorbiert bzw. gestreut, was sich durch eine exponentielle Abnahme ihrer im Detektor ankommenden Anzahl (und damit der Intensität I der Photoemissionslinie) bemerkbar macht. Es ergibt sich Gleichung 5.6 [214].

$$I(d) = I_0 \cdot \exp \frac{-d}{\lambda_{\text{PE}} \cdot \cos(\beta)} \quad (5.6)$$

Es sind hierbei I und I_0 jeweils die Intensität der Substratmissionlinie der Messung mit und ohne zusätzliche Bedeckung durch die Schicht mit Dicke d , λ_{PE} die mittlere freie Weglänge der Substrat-Photoelektronen mit kinetischer Energie E_{kin} im Schichtmaterial und β der Winkel zwischen Oberflächennormalen der Probe und der optischen Achse des Analysators. Die Photoelektronen legen demnach im Mittel in der Schicht den Weg $d/\cos(\beta)$ zurück (vergleiche Abbildung 5.5).

5.4 Experimentelle Umsetzung der Photoelektronen-Spektroskopie

Wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben, wurden für diese Arbeit Experimente an zwei verschiedenen integrierten UHV-Anlagen durchgeführt.

Messungen am Daisy-Sol

Am Daisy-Sol wurde ein Photoelektronen-Spektrometer des Herstellers VG Scientific, Modell Escalab 250 [219] verwendet. Das Spektrometer verfügt über eine Röntgenröhre mit Aluminium-Anode. Ein Kristall-Monochromator verringert die Linienbreite der Röntgenstrahlung auf ≈ 350 meV und fokussiert den Röntgenstrahl auf eine Fläche mit dem Durchmesser $500 \mu\text{m}$. Für alle XPS-Messungen am Daisy-Sol wurde Al K_α -Anregungsstrahlung mit einer Energie von $h\nu = 1486,60$ eV verwendet. Der Analysator befindet sich beim Escalab 250 senkrecht über der Probenoberfläche (Winkel $\beta = 90^\circ$ in Gleichung 5.6, vergleiche auch Abbildung 5.5). Die Photoelektronen passieren zunächst eine Säule mit fünf elektromagnetischen Linsen sowie zwei Blenden, von denen eine in der Bildebene des

Linsensystems befindliche („*selective area aperture*“) die Fläche und die andere in der Fokusebene befindliche den Winkel einschränkt, unter dem die Photoelektronen in den Analysator eintreffen können. Unter der geerdeten Probenbühne befindet sich eine weitere elektromagnetische Linse („*cross lens*“, XL), die für eine bis zu 10-fache Verstärkung des Messsignals sorgt, indem sie die Photoelektronen über der Probenoberfläche bündelt, wo sich ihre Flugbahnen überkreuzen und dadurch eine günstigere Flugrichtung zum Analysator erhalten.

Als Linsenmodus wurde durchgängig „*LargeAreaXL*“ verwendet, was bedeutet, dass eine möglichst große Probenfläche bei Verwendung der magnetischen XL-Linse abgedeckt wurde. Als Analysatormodus wurde der CAE-Modus verwendet (siehe Abschnitt 5.1).

Die Messeinstellungen für die Aufnahme von Spektren gleichen Typs wurden für alle Messungen beibehalten. Es wurden für Übersichtsspektren eine Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 50 \text{ eV}$, eine Integrationszeit pro Messpunkt von 50 ms und eine Schrittweite von 0,5 eV verwendet. Für die Aufnahme von Detailspektren wurde für alle Messungen eine Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 10 \text{ eV}$, eine Integrationszeit pro Messpunkt von 50 ms und eine Schrittweite von 0,05 eV verwendet. Daraus ergab sich für die Detailspektren eine Energieauflösung des Analysators von $\Delta E_{\text{CHA}} = 0,5 \text{ eV}$ [219]. Die Photoelektronen wurden mithilfe von fünf Channeltrons detektiert, deren Signale zum Gesamtsignal addiert wurden.

Messungen am Daisy-Mat

Am Daisy-Mat wurde ein Photoelektronen-Spektrometer des Herstellers Physical Electronics, Modell Phi 5700 verwendet. Das Spektrometer verfügt ebenfalls über eine Röntgenröhre mit Aluminium-Anode. Ein Kristall-Monochromator verringert die Linienbreite der Röntgenstrahlung auf $\approx 400 \text{ meV}$ und fokussiert den Röntgenstrahl auf einen Durchmesser von etwa $1000 \mu\text{m}$. Für alle XPS-Messungen am Daisy-Mat wurde Al K_α -Anregungsstrahlung mit einer Energie von $h\nu = 1486,60 \text{ eV}$ verwendet. Der Analysator befindet sich beim Phi 5700 in einem Winkel von $\beta = 45^\circ$ zur Probenoberflächen-Normalen (siehe Gleichung 5.6 und Abbildung 5.5). Die Photoelektronen passieren zunächst eine Säule mit elektromagnetischen Linsen sowie einer Blende, die den Bereich der Probenoberfläche, von dem Photoelektronen den Analysator passieren können, auf einen Durchmesser von $800 \mu\text{m}$ begrenzt [218]. Die Probenbühne ist geerdet.

Als Analysatormodus wurde der CAE-Modus verwendet (siehe Abschnitt 5.1). Die Messeinstellungen für die Aufnahme von Spektren gleichen Typs wurden für alle Messungen beibehalten. Es wurden für Übersichtsspektren eine Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 187,85 \text{ eV}$, eine Integrationszeit pro Messpunkt von 100 ms und eine Schrittweite von 0,8 eV verwendet. Für die Aufnahme von Detailspektren wurde für alle Messungen eine Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 5,85 \text{ eV}$, eine Integrationszeit pro Messpunkt von 50 ms und eine Schrittweite von 0,05 eV verwendet. Die Photoelektronen wurden mithilfe von sechzehn Channeltrons detektiert, deren Signale zum Gesamtsignal addiert wurden.

Kalibrierung und Auswertung von XPS-Daten

Die Kalibrierung, Darstellung und Bearbeitung der XPS-Daten dieser Arbeit wurde mithilfe der Software Igor Pro ausgeführt. Die Daten wurden zunächst eingelesen und aus den kinetischen Energien E_{kin} sowie der Lichtenergie $h\nu$ und der Spektrometeraustrittsarbeit φ_{Spek} die Bindungsenergien E_{Bin} nach Gleichung 5.1 bestimmt.

Schwankungen in den Werten von $h\nu$ und φ_{Spek} sowie Ungenauigkeiten bei der Einstellung der Analysatorpotentiale (insbesondere U_{retard} am Daisy-Sol, aber auch am Daisy-Mat) erzwingen eine kritische Auseinandersetzung mit den absoluten Werten für die Bindungsenergie. Diese Effekte führen zu einer Parallelverschiebung des Spektrums relativ zum Ursprung oder sogar zu einer linearen

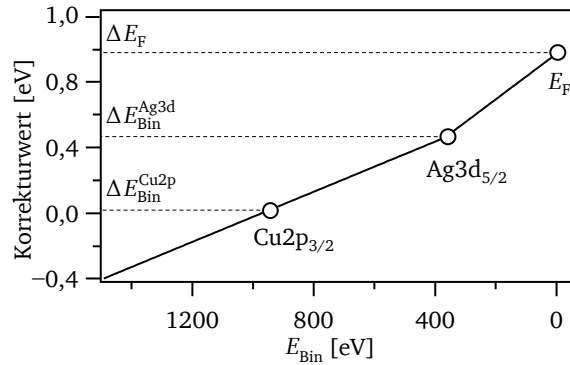


Abbildung 5.6: Graphische Veranschaulichung der verwendeten Bindungsenergiekorrektur von XP-Spektren.

Stauchung bzw. Streckung der Bindungsenergieachse. Weitere Fehlerquellen können zu Abweichungen höherer Ordnung führen. Um diesen Umständen zu entsprechen, wurde zeitnah (mindestens einmal pro Messtag) eine Referenzmessung durchgeführt. Dafür wurden Metallfolien (Silber, Kupfer, Gold) zunächst im Spektrometer durch Beschuss mit Argon-Ionen der Energie 3 kV (Daisy-Sol) bzw. 1 kV (Daisy-Mat) mithilfe einer Ionenquelle von Adsorbaten und Oxidschichten befreit. An den dadurch entstandenen sauberen Metalloberflächen wurden Detailspektren der intensivsten Metall-emissionslinien ($\text{Ag}3d_{5/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Au}4f_{7/2}$) sowie der Region um die Fermikante E_{F} aufgenommen. Die Bindungsenergien dieser Emissionslinien betragen $E_{\text{Bin}}^{\text{Ag}3d} = 368,29 \text{ eV}$, $E_{\text{Bin}}^{\text{Cu}2p} = 932,67 \text{ eV}$, $E_{\text{Bin}}^{\text{Au}4f} = 84,00 \text{ eV}$ sowie $E_{\text{F}} = 0 \text{ eV}$ [221]. Anhand der relativen Bindungsenergie-Verschiebungen dieser Referenzmessungen ΔE_{Bin} kann nun überprüft werden, ob die Bindungsenergieskala um einen konstanten Betrag verschoben oder sogar linear oder mit höherer Ordnung gestaucht oder gestreckt ist.

Bei einigen Messungen am Daisy-Mat und den meisten Messungen am Daisy-Sol wurden drei Referenzpunkte ($\text{Ag}3d_{5/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$, E_{F}) für die Korrektur angewendet, da in diesen Fällen einen lineare oder sogar mit höherer Ordnung fortschreitende Stauchung oder Streckung des Spektrums vorlag.

Für die Korrektur mit drei Referenzpunkten wurde jedes Spektrum einzeln entsprechend der Bindungsenergie seines Mittelwerts korrigiert. Der hierfür eingesetzte Korrekturwert wurde passend zu jeder Bindungsenergie aus einer linearen Regression zwischen den Verschiebungen der gemessenen Emissionslinien der Metallreferenzen ΔE_{Bin} berechnet (vergleiche Abbildung 5.6). Spektren, deren Mittelpunkte außerhalb der von den Metallreferenzen abgedeckten Bindungsenergien lagen ($E_{\text{Bin}} < 0$ bzw. $E_{\text{Bin}} > E_{\text{Bin}}^{\text{Cu}2p}$), wurden linear aus den angrenzenden Bereichen weitergeführt. Abweichungen höherer Ordnung wurden somit vernachlässigt.

Um die genaue Lage des Maximums einer Emissionslinie und deren integrale Intensität zu bestimmen, muss der unspezifische Untergrund substrahiert werden. Dies wurde anhand verschiedener Untergrundfunktionen mithilfe der Software Igor Pro durchgeführt. Für intensive zu Metallatomen gehörende Emissionslinien wurde eine Untergrundkorrektur nach SHIRLEY [225] angewendet. Hierbei wird die Untergrundfunktion an der Stelle E_{Bin} proportional zum Integral unter der Messkurve in beliebig gesetzten Grenzen berechnet. Diese Annahme ist physikalisch gerechtfertigt, da Photoelektronen durch den Prozess der inelastischen Streuung mit großer Wahrscheinlichkeit kinetische Energie verlieren und demnach bei höheren Bindungsenergien detektiert werden, als sie ursprünglich im Atom besaßen. Daher wird der Untergrund an einer Stelle E_{Bin} größtenteils von Photoelektronen gebildet, die ohne den Streuprozess bei geringeren E_{Bin} detektiert worden wären und ist demnach proportional zur Gesamtzahl dieser Photoelektronen. Die Shirley-Methode wurde in dieser Arbeit für die Emissionslinien der Orbitale $\text{Sn}3d_{5/2}$, $\text{Cd}3d_{5/2}$, teilweise O1s und S2p verwendet.

Im Fall weniger intensiver Photoemissionslinien oder solcher, die sich mit anderen darunterliegenden, oft breiteren spektralen Charakteristika überlagern, ist die Shirley-Hintergrundfunktion nur bedingt sinnvoll. Hier ist oft eine Polynomfunktion zielführend, wie sie z. B. für die Emissionslinien der Orbitale Al2p, teilweise O1s und S2p zum Einsatz kam. Befinden sich in einem Spektrum mehrere deutlich voneinander getrennte Maxima (in dieser Arbeit z. B. S2p-Emissionslinien mit starker chemischer Verschiebung), kann die Tougaard-Funktion [226] verwendet werden, in die wiederum das Integral der Messkurve, gewichtet mit Energieverlust-Querschnitten, eingeht.

Nach der Untergrundkorrektur wurde aus den Spektren durch näherungsweise Integration zwischen geeigneten Grenzen nach der Trapezformel [227] die Intensität der Emissionslinie bestimmt, welche sowohl für die Bestimmung von Stöchiometrien (Gleichung 5.4) als auch Schichtdicken (Gleichung 5.6) verwendet wurde. Die hierfür verwendeten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren ASF und mittleren freien Weglängen λ_{PE} sind in den Tabellen A.1 und A.2 im Anhang angegeben. Die mittleren freien Weglängen wurden mithilfe der Software `imfpwin`⁶ abgeschätzt. Basierend auf der sogenannten G1-Gleichung von GRIES *et al.* [228] wird anhand der Summenformel und der physikalischen Dichte des Schichtmaterials die mittlere freie Weglänge λ_{PE} für verschiedene E_{kin} berechnet. In Gleichung 5.6 wird dann derjenige Wert für λ_{PE} verwendet, der für die kinetische Energie der zu I_0 und I gehörenden Substratmissionslinie bestimmt wurde. Abbildung 5.7 zeigt als Beispiel die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Al₂O₃, die annähernd eine Wurzelabhängigkeit von E_{kin} zeigt.

Desweiteren wurden die Bindungsenergien der Emissionslinien ausnahmslos an untergrundkorrigierten Daten bestimmt. Hierfür wurde bei einer weitgehend symmetrischen Linienform das Maximum der Emissionslinie verwendet. Bei Überlagerung verschiedener Komponenten in einer Emissionslinie wurden durch Fitprozeduren einzelne Gauß-Lorentz-förmige Verteilungen an die Messkurve angepasst. Dabei wurde eine Voigt-Profilfunktion verwendet, die einer Faltung einer Gauß-Funktion mit einer Lorentz-Funktion entspricht. Hierbei können die Gewichtung von Gauß- und Lorentz-Anteil, die Intensität, der Mittelwert der Verteilungsfunktion und die Gauß-Weite angepasst werden.

Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums wurde in dieser Arbeit durch lineare Extrapolation der Valenzbandkante erhalten. Dafür wurde der lineare Bereich der Kante mit einer Geraden angenähert; Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums wurde dann am Schnittpunkt dieser Geraden mit einer horizontalen Linie durch den Untergrund im Bereich negativer Bindungsenergien bestimmt.

⁶ NIST *electron inelastic mean free path database*, Version 1.1, herausgegeben vom *National Institute for Standards and Technology*, USA.

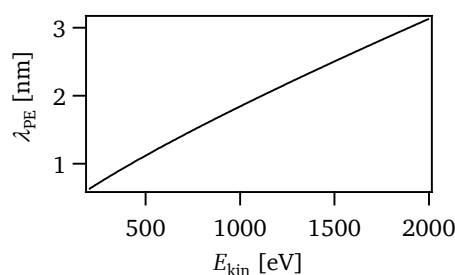


Abbildung 5.7: Mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Al₂O₃ in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Die Werte wurden mithilfe der Software `imfpwin` unter Verwendung der Gries-Gleichung [228] bestimmt. Dabei wurde eine physikalische Dichte von Al₂O₃ von 3,94 g/cm³ angenommen [229].

6 Elektrische Messungen

6.1 Elektrische Solarzellencharakterisierung

6.1.1 $j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen unter Beleuchtung

Die Funktion einer Solarzelle besteht darin, Sonnenlicht in elektrische Leistung umzuwandeln. Die elektrische Leistungsdichte wird aus dem Produkt aus Stromdichte j und Spannung U gebildet. Für die Charakterisierung und Bewertung von Solarzellen ist daher die Messung der $j(U)$ -Kennlinie der erste Schritt; sie lässt Vergleiche zwischen Solarzellen mit unterschiedlicher Geometrie zu [112]. Da die Effizienz einer Solarzelle von der Leistungsdichte des eingestrahnten Spektrums abhängt, ergibt sich die Notwendigkeit, $j(U)$ -Kennlinien unter definierten Bedingungen aufzunehmen, um die Qualität verschiedener Solarzellen vergleichen zu können [112]. Die Internationale Elektrotechnische Kommission (IEC) hat daher hierfür in zwei Normen [230, 231] die Rahmenbedingungen festgelegt. Um die Messung der $j(U)$ -Kennlinien global bei konstanten Lichtverhältnissen zu ermöglichen, werden sogenannte Solarsimulatoren verwendet, die das Strahlungsspektrum der Sonne unter AM1,5G-Bedingungen¹ nachbilden [112].

Wird das AM1,5G-Normspektrum über der Wellenlänge integriert, erhält man eine Leistungsdichte von 1000 W/m^2 . Die Konversionseffizienz einer Solarzelle wird mit Bezug auf das AM1,5G-Normspektrum angegeben. Aus Gleichung 2.59 folgt für die Effizienz:

$$\eta_{\text{AM1,5G}} = \frac{U_{\text{OC}} \cdot j_{\text{SC}} \cdot FF}{1000 \text{ W/m}^2} \quad (6.1)$$

In dieser Arbeit wurde ein Solarsimulator (Modell 81150 des Herstellers LOT Oriol) verwendet. Er besteht aus einer 300 W starken Xenon-Bogenlampe, einem Filterset, das das Spektrum der Lampe besser an das AM1,5G-Normspektrum anpasst, einigen Linsen und Umlenkspiegeln sowie einer Verschlussblende.

Das Spektrum der Xenon-Bogenlampe sowie die Transmission des eingebauten Filters sind in Abbildung 6.1 abgebildet und dem AM1,5G-Normspektrum aus der ersten Fassung der Norm [232] gegenübergestellt. Es ist deutlich sichtbar, dass das Spektrum des Solarsimulators vor allem im langwelligeren Bereich ab 750 nm einen qualitativ anderen Verlauf zeigt als das AM1,5G-Normspektrum.

¹ AM1,5G: *Air Mass 1,5 Global*. Das AM1,5G-Spektrum wurde 1989 ebenfalls in einer Norm der Internationalen Elektrotechnischen Kommission [232] festgehalten, welche im Jahre 2008 in einer zweiten Auflage neu definiert wurde [233]. Der Begriff *Air Mass* steht für das Spektrum der Sonne, das nach Durchdringen der Erdatmosphäre entsteht. Der Zusatz 1,5 repräsentiert den Faktor, um den die in der Atmosphäre zurückgelegte Wegstrecke die senkrechte Atmosphärendicke übertrifft. Der Faktor 1,5 wird unter einem Winkel von 48° erreicht, was beispielsweise dem Sonnenhöchststand in der Stadt Freiburg zu Äquinoktium entspricht. Der weitere Zusatz *Global* beschreibt, dass für das Spektrum auch Streulicht berücksichtigt wurde, welches durch Reflektion an der Erdoberfläche und in der Atmosphäre entsteht. Dabei wird für die Berechnung des AM1,5G-Spektrums ein Neigungswinkel der Solarzelle von 37° zur Erdoberfläche hin zur Sonne angenommen.

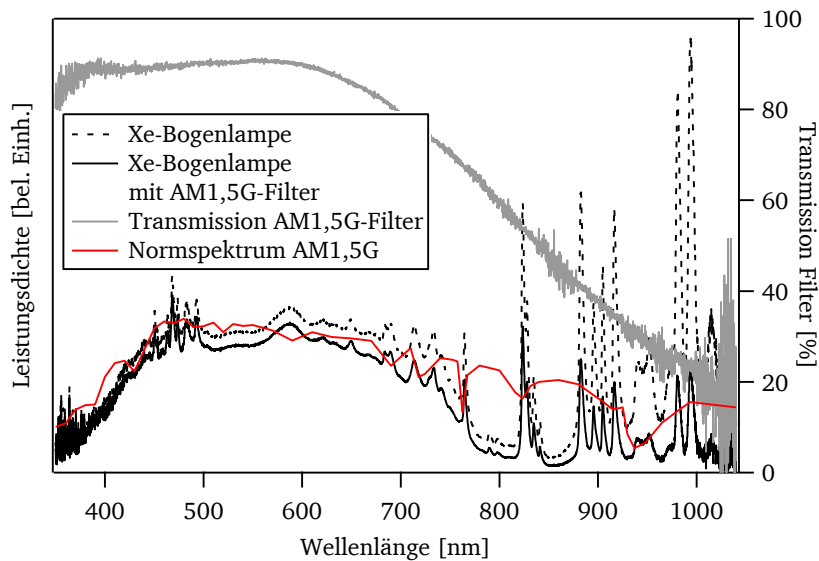


Abbildung 6.1: Spektrum der Xenon-Bogenlampe des Solarsimulators mit und ohne AM1,5G-Filter sowie dessen Transmissionskurve im Vergleich zum AM1,5G-Normspektrum [232]. Aufgetragen sind die Leistungsdichten der Spektren im Bereich von 350 nm bis 1040 nm. Dabei sind die Spektren aus Gründen der Übersichtlichkeit unterschiedlich skaliert dargestellt.

Die absolute Genauigkeit der so bestimmten Solarzellenkenngrößen ist daher als gering einzustufen². Relative Unterschiede zwischen den Solarzellen in dieser Arbeit können aber dennoch diskutiert werden. Leichte Abweichungen ergeben sich daraus, dass das Spektrum des Solarsimulators zeitlichen Fluktuationen sowie der Alterung der Lampe unterworfen ist.

Die Proben wurden zur Aufnahme von $j(U)$ -Kennlinien in einen Halter eingespannt, sodass sie mit der Glasseite (Superstrat) auf einer Aussparung zu liegen kamen, die die Abschattung der Solarzelle verhinderte. Mithilfe von Federkontakten aus Gold wurden nun die einzelnen Rückkontakte und der gemeinsame Frontkontakt der 9 Pixel einer Probe kontaktiert (siehe Abbildung 4.9). Die $j(U)$ -Kennlinie wurde aufgenommen, indem über ein SourceMeter des Herstellers Keithley (Modell 2400) zwischen Frontkontakt und Rückkontakt eine Spannung angelegt und der durch die Solarzelle fließende Strom nach einem Zweipunktmessaufbau gemessen wurde. Die Spannung wurde jeweils von +1,2 V bis -1,0 V in Schritten von 0,01 V variiert. Dabei wurde der Strom nach einer Haltezeit von 1 ms aufgenommen und über eine Integrationszeit von 0,2 ms gemittelt.

Der Halter mit der Solarzelle wurde dabei umgekehrt bündig unter den Solarsimulator gestellt, sodass für jede Messung gleiche Abstände und Winkel galten. Die genaue Strahlungsintensität des Solarsimulators wurde vor jeder Benutzung des Solarsimulators mithilfe eines Pyranometers (Modell CMP 11 des Herstellers Kipp & Zonen) kalibriert. Dabei wurde die Lampenleistung so angepasst, dass ein Messwert von 840 W/m^2 vom Pyranometer ausgegeben wurde. Dieser Wert hatte in einer Kalibration während der Installation des Solarsimulators eine entsprechende Leistungsdichte von 1000 W/m^2 im relevanten Wellenlängenbereich ergeben, wie es AM1,5G-Vorgaben entspricht [232]. Für die Aufnahme von Dunkelkennlinien wurde die Probe mit einem schwarzen Karton abgedeckt.

Der gemessene Strom wurde anschließend durch Division durch die nominelle Solarzellenfläche in eine Stromdichte überführt. Die Kennwerte der Solarzelle wie U_{OC} , j_{SC} , FF , η , Serien- und Parallelwiderstand wurden mit einer Software der Antec GmbH ermittelt.

² Vergleichsmessungen von CdTe-Solarzellen an einem Solarsimulator am Fraunhofer ISE in Freiburg, dessen Energiedichte über das Kalibrationslabor des Fraunhofer ISE kalibriert wurde, ergaben relative Abweichungen der Effizienz von etwa +10 % zu den Messungen aus Darmstadt.

6.1.2 Externe Quanteneffizienz

Um genauer zu untersuchen, welche Anteile des Lichtspektrums von der Solarzelle zur Erzeugung von Elektrizität genutzt werden und bei welchen Wellenlängen Verluste auftreten, kann die externe Quanteneffizienz η_{EQE} der Solarzelle hinzugezogen werden (Gleichung 2.60). Die externe Quanteneffizienz steht in engem Zusammenhang mit der spektralen Empfindlichkeit s , die in Abhängigkeit der Wellenlänge λ die pro (auf die Fläche A) eingestrahlte Lichtleistung P_{opt} erzeugte Kurzschlussstromdichte j_{SC} wiedergibt (Gleichung 6.2). Beide Größen lassen sich nach Gleichung 6.3 ineinander umformen [113].

$$s(\lambda) = \frac{j_{\text{SC}}(\lambda) \cdot A}{P_{\text{opt}}(\lambda)} \quad (6.2)$$

$$\eta_{\text{EQE}}(\lambda) = s(\lambda) \cdot \frac{h c_0}{e \lambda} \quad (6.3)$$

Als Maß für die Anzahl der Ladungsträger, die bei einer bestimmten Wellenlänge pro Anzahl eingestrahler Photonen gebildet werden, kann die Photostromdichte j_{DUT} ³ herangezogen werden, die die Solarzelle unter Kurzschlussbedingungen in Abhängigkeit der Wellenlänge erzeugt. Um die Anzahl der Photonen genau zu bestimmen, müsste eigentlich das verwendete Spektrum bekannt sein. In der Praxis bedient man sich der Verwendung einer Referenzsolarzelle, die eine bekannte spektrale Empfindlichkeit s_{Ref} bzw. externe Quanteneffizienz $\eta_{\text{EQE}}^{\text{Ref}}$ in Abhängigkeit der Wellenlänge besitzt. Werden die Photostromdichten der Referenzzelle j_{Ref} und der zu charakterisierenden Solarzelle unter denselben Bedingungen gemessen, so wird die externe Quanteneffizienz der Probe $\eta_{\text{EQE}}^{\text{DUT}}$ ohne Kenntnis des verwendeten Spektrums einer Messung zugänglich. Nach einigen Umformungen [234], die hier nicht im Detail nachvollzogen werden sollen, gelangt man zu folgendem Ausdruck für die externe Quanteneffizienz, der nun nur noch experimentell bestimmbare oder bekannte Parameter enthält (Gleichung 6.4).

$$\eta_{\text{EQE}}^{\text{DUT}}(\lambda) = s_{\text{Ref}}(\lambda) \cdot \frac{h c_0}{e \lambda} \cdot \frac{j_{\text{DUT}}(\lambda)}{j_{\text{Ref}}(\lambda)} = \eta_{\text{EQE}}^{\text{Ref}}(\lambda) \cdot \frac{j_{\text{DUT}}(\lambda)}{j_{\text{Ref}}(\lambda)} \quad (6.4)$$

Aus der externen Quanteneffizienz kann durch Umformung der Gleichungen 6.2 und 6.3 und Integration über die Wellenlänge die tatsächliche Kurzschlussstromdichte $j_{\text{SC,EQE}}$ der Solarzelle unter Beleuchtung mit einem beliebigen Spektrum, z. B. dem AM1,5G-Normspektrum mit Leistung $P_{\text{AM1,5G}}(\lambda)$, berechnet werden (Gleichung 6.5) [115].

$$j_{\text{SC,EQE}} = \int \frac{e \lambda}{h c_0} \cdot \eta_{\text{EQE}}(\lambda) \cdot P_{\text{AM1,5G}}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (6.5)$$

Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Quanteneffizienz-Messplatzes ist andernorts [234] ausführlich besprochen und soll hier aufgrund der geringen Bedeutung für die Ergebnisse dieser Arbeit nur kurz erläutert werden. Als Lichtquelle dient eine 150 W starke Halogenlampe, deren Licht

³ englisch: *Device under Test* – zu untersuchendes Bauteil

daraufrin einen Chopper passiert, der das Licht mit einer Frequenz von 37 Hz unterteilt. Das Licht wird dann in einem Gittermonochromator (Hersteller HORIBA Jobin Yvon GmbH) in Wellenlängenbereiche mit Halbwertsbreite unter 5 nm unterteilt. Eine Linsenoptik fokussiert den Strahl, der anschließend einen Strahlteiler durchläuft, sodass der Strahl in zwei etwa 2 mm × 2 mm großen Bereichen gleichzeitig auf die zu untersuchende und die Referenz-Solarzelle fällt. Die beleuchteten Bereiche sind dabei immer kleiner als die Flächen der Solarzellen. Beide Solarzellen sind mit Federkontakten aus Gold kontaktiert. Da der Strahlteiler nicht genau dasselbe Spektrum auf Probe und Referenz leitet, wird zunächst anhand zweier Referenzzellen die Charakteristik des Strahlteilers bestimmt. Der bei den Messungen entstehende Photostrom wird in einem Vorverstärker des Typs 1211 des Herstellers Ithaco in ein Spannungssignal umgewandelt, das im Folgenden vom Lock-in-Verstärker (Typ 5105 von Signal Recovery) gemessen wird. Die Wellenlänge wird im Bereich von 370 nm bis 1100 nm in Schritten von 10 nm durchgestimmt. Die gemessenen Signale werden in einem in Vorgängerarbeiten [234] erstellten LabView-Programm nach Gleichung 6.4 in die externe Quanteneffizienz der untersuchten Solarzelle $\eta_{\text{EQE}}^{\text{DUT}}$ umgerechnet.

6.2 Elektrische Pufferschichtcharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sehr dünne Pufferschichten aus Al_2O_3 mittels ALD und MS auf rauhen und verunreinigten TCO-Substraten abgeschieden. Die ALD ist eine Abscheidemethode, zu deren Stärken die ausgeprägte Kontrolle und Homogenität der Schichtdicke zählt. Ob dies auch bei den genannten Substrateigenschaften umsetzbar ist und inwieweit sich daraus Unterschiede zwischen den Al_2O_3 -Schichten ergeben, die mittels ALD und MS abgeschieden wurden, wurde untersucht.

Mittels $j(U)$ -Kennlinien wurde der Frage nachgegangen, bis zu welchen Schichtdicken der Ladungstransport durch die Al_2O_3 -Schicht durch Tunneln oder andere Mechanismen in ausreichendem Maße möglich ist, ohne die Funktion der Solarzelle zu beeinträchtigen. Mithilfe der Impedanzspektroskopie wurde untersucht, mit welchem Ersatzschaltbild die zusätzliche Al_2O_3 -Pufferschicht in das Schema der CdTe-Solarzelle integriert werden muss und welche Rolle dabei der Kapazität der Schicht und ihren Widerständen zukommt. Desweiteren sollte untersucht werden, ob die Al_2O_3 -Schichten elektrisch und morphologisch dicht auf den rauhen TCO-Substraten aufwachsen und ob es dabei Unterschiede zwischen den Depositionsmethoden gibt.

Hierfür wurden Proben in Plattenkondensatorgeometrie hergestellt. Die Geometrie der Proben ist in Abbildung 6.2 abgebildet. Die untere Elektrode des Kondensators wurde dabei durch das TCO gebildet ($\text{SnO}_2:\text{F}$, Pilkington „Tec15“). Die Al_2O_3 -Schicht mit einigen nm Schichtdicke diente als Dielektrikum. Als zweite Elektrode wurden mithilfe einer Schattenmaske Reihen kreisförmiger Platinkontakte⁴ in zwei Größen aufgebracht. Die großen Kontakte verfügten über einen Durchmesser von 600 μm , die kleinen von 200 μm . Die etwa 100 nm dicken Kontakte wurden mithilfe eines *Sputter*-Depositionsgeräts (Modell Q300TD des Herstellers Quorum) abgeschieden.

Die Proben wurden dann mithilfe von Federkontakten aus teilweise mit Gold beschichtetem Wolfram kontaktiert. Dabei wurden verschiedene Elektrodenkombinationen verwendet: entweder die Kombination aus zwei kleinen oder einer kleinen und einer großen Elektrode. Durch die Kontaktierung zweier oberer Elektroden, die jeweils mit der unteren TCO-Elektrode einen Kondensator bilden, wurde als Ersatzschaltbild dieses Netzwerks eine Serienschaltung mindestens zweier Kondensatoren vorgeschlagen (Abschnitt 7.1). Die direkte Kontaktierung des unteren Elektrodenmaterials wurde für die systematische Untersuchung vermieden, da im Fall der ALD- Al_2O_3 -Schichten im Gegensatz zu den MS- Al_2O_3 -Schichten nicht ausgeschlossen werden konnte, dass das TCO-Substrat trotz der Abschattung durch den Probenrahmen überall mit dem Dielektrikum beschichtet wurde und dies

⁴ Gold als Kontaktmaterial war in diesem Fall nicht geeignet, da sich herausstellte, dass die Goldschichten nicht auf Al_2O_3 hafteten, sondern sich davon ablösten.

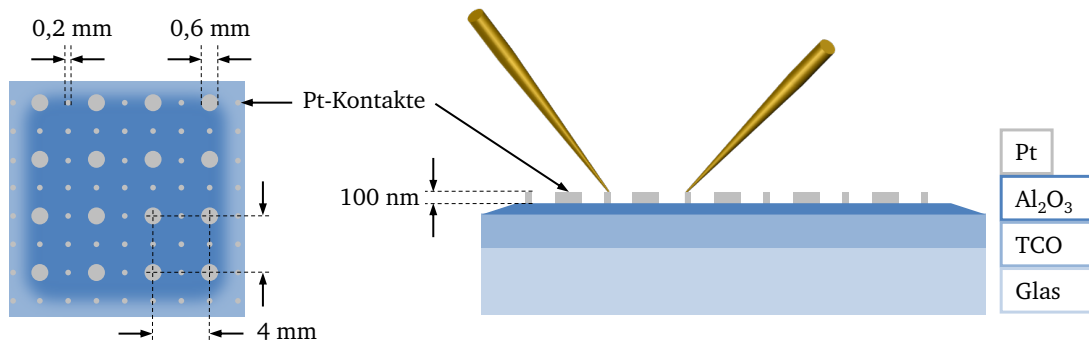


Abbildung 6.2: Geometrie der Proben zur elektrischen Charakterisierung der Al₂O₃-Pufferschichten. Links: Aufsicht auf die Probe mit Al₂O₃-Schicht und Platinkontakten. Rechts: Querschnitt der Probe durch eine Reihe sich abwechselnder Kontaktgrößen und exemplarische Kontaktierung. Die Schichtdicken sind zur Verdeutlichung nicht maßstabsgetreu wiedergegeben.

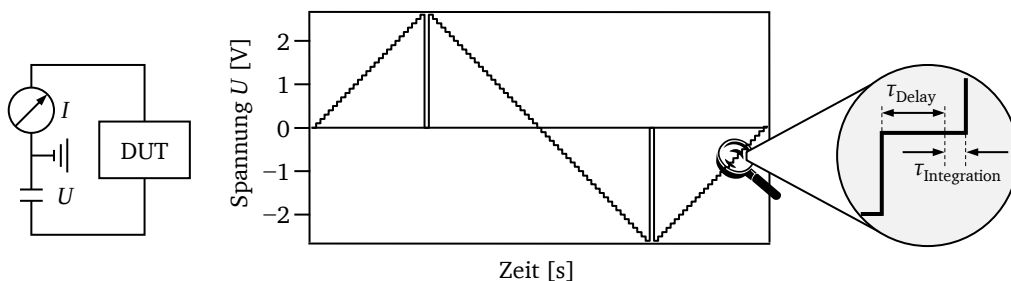


Abbildung 6.3: Aufnahme von $j(U)$ -Kennlinien der Al₂O₃-Pufferschichten. Links: Verwendetes Messnetzwerk mit „Device under Test“ (DUT), Spannungsquelle U und Strommessgerät I . Mitte: Verwendetes Spannungsprofil. Rechts: Detailansicht zur Verdeutlichung der Zeiten, die für die Strommessung vorgegeben wurden.

einen Einfluss auf die Messung haben könnte. Welche Kontaktierung im Einzelfall angewendet wurde, ist im Ergebnisteil angegeben. Die Proben wurden dann elektrisch anhand der Aufnahme von $j(U)$ -Kennlinien und mittels Impedanz-Spektroskopie charakterisiert⁵.

6.2.1 $j(U)$ -Kennlinien von Pufferschichten

Aufgrund der geringen Höhe der erwarteten Ströme kam für die Aufnahme von $j(U)$ -Kennlinien an den Pufferschichten ein Picoammeter 6487 des Herstellers Keithley zum Einsatz, das aus einer Spannungsquelle und einem sehr empfindlichen Strommessgerät besteht. Die Kontaktierung der Probe erfolgte unter dem Lichtmikroskop mithilfe von Federkontakten aus Gold-beschichtetem Wolfram, die über BNC⁶-Kabel an das Keithley 6487 angeschlossen wurden. Die Ansteuerung des Keithley 6487 erfolgte über ein im Fachgebiet angefertigtes LabView-Programm. Das in dieser Arbeit verwendete Spannungsprofil ist in Abbildung 6.3 abgebildet.

Die Spannung wurde dabei in Schritten von 0,05 V variiert. Die Maximalwerte im positiven wie im negativen Bereich wurden von Probe zu Probe angepasst, um ein Durchbrennen der Kontakte zu vermeiden. Der zu einem Spannungswert gehörende Strommesswert wurde jeweils nach einer

⁵ In dieser Arbeit werden Ergebnisse aus einer Diplomarbeit [222] vorgestellt, in der auf dieselbe Weise CdS_xO_y-Fensterschichten in elektrischer und dielektrischer Hinsicht untersucht wurden. Hierfür kam die in Abbildung 6.2 gezeigte Probengeometrie mit CdS_xO_y anstelle von Al₂O₃ und dieselbe Kontaktierung zum Einsatz.

⁶ Bayonet Neill Concelman

Verzögerungsdauer von $\tau_{\text{Delay}} = 0,2\text{ s}$ aufgezeichnet und über einen Zeitraum von $\tau_{\text{Integration}} = 0,1\text{ s}$ gemittelt. Diese Werte waren in Vorversuchen zur zeitlichen Relaxation des Stromsignals als ausreichend befunden worden.

6.2.2 Impedanz-Spektroskopie an Pufferschichten

Die Impedanz-Spektroskopie ist eine umfangreiche Methode zur Untersuchung von elektrischen, dielektrischen und elektrochemischen Eigenschaften einzelner Materialien oder gesamter Bauteile [235]. Die zentrale Messgröße ist die Impedanz Z des untersuchten Systems. Die Impedanz beschreibt den komplexen Widerstand des Systems auf einen allgemeinen elektrischen Stromfluss, hervorgerufen z.B. durch eine angelegte zeitlich veränderliche elektrische Spannung [236]. Die Impedanz ist eine komplexe Größe und kann daher kartesisch in Form eines Realteils \Re und eines Imaginärteils \Im oder in der polaren Notation nach der Euler'schen Formel dargestellt werden (Gleichung 6.6).

$$Z = \Re(Z) + i \Im(Z) = |Z| \cdot e^{i\theta} \quad (6.6)$$

Hierbei entspricht der Phasenwinkel θ dem zeitlichen Versatz zwischen Stimulus und Reaktion. Er kann Werte zwischen -90° und $+90^\circ$ annehmen. Der Realteil der Impedanz R_Z ist mit dem elektrischen Widerstand R des Bauteils verknüpft, sein Imaginärteil wird Reaktanz oder Blindwiderstand X_Z genannt (Gleichungen 6.7 und 6.8).

$$\Re(Z) = |Z| \cos(\theta) = R_Z \quad (6.7)$$

$$\Im(Z) = |Z| \sin(\theta) = X_Z \quad (6.8)$$

$$|Z| = \sqrt{(\Re(Z))^2 + (\Im(Z))^2} \quad (6.9)$$

$$D = \tan(\delta) = \left| \frac{\Re(Z)}{\Im(Z)} \right| = \frac{R_Z}{X_Z} \quad \text{mit } \delta[^\circ] = 90 - \theta[^\circ] \quad (6.10)$$

Der Tangens des Winkels δ wird Verlust-Tangens genannt und beschreibt die dielektrischen Verluste D , die im Bauteil auftreten (Gleichung 6.10). Dabei wird elektrische Energie für die Anregung von Relaxationsmechanismen im Bauteil verbraucht und geht dadurch „verloren“.

Bei Anlegen einer Wechselspannung mit einer bestimmten Frequenz f reagiert ein Bauteil mit einem Stromfluss. Verhält sich das Bauteil bei dieser Frequenz rein resistiv, dann ist der Imaginärteil der Impedanz X_Z Null, und die Impedanz entspricht dem Widerstand R der Probe, der immer positiv ist. Der Phasenwinkel beträgt 0° und der Strom folgt der angelegten Spannung ohne zeitlichen Versatz. Ist der Imaginärteil der Impedanz von Null verschieden, jedoch der Realteil Null, so kann die Reaktanz X_Z hingegen zwei Formen annehmen: Bei einem sich rein kapazitiv verhaltenden Bauteil folgt der Strom der Spannung mit einem Versatz um $\theta = -90^\circ$; bei einem sich rein induktiv verhaltenden Bauteil beträgt der Versatz $\theta = +90^\circ$. Die entsprechenden Beziehungen zwischen der Reaktanz X_Z und der Kapazität C bzw. der Induktivität L lauten dann:

$$X_Z^C = \frac{1}{2\pi f C} = \frac{1}{\omega C} \quad (6.11)$$

$$X_Z^L = 2\pi f L = \omega L \quad (6.12)$$

mit der Kreisfrequenz ω . Reale Bauteile lassen sich in den seltensten Fällen eindeutig den drei elektrischen Grundkomponenten R , L und C zuordnen, sondern können vielmehr nur durch komplexe elektrische Schaltkreise angenähert werden. Ihre Impedanz kann daher jeden Phasenwinkel θ zwischen -90° und $+90^\circ$ aufweisen. Vor allem aber ist der Phasenwinkel nicht unabhängig von der angelegten Frequenz. Der Grund hierfür ist die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\epsilon(f)$ der Materialien, die ihre Ursache in den sehr unterschiedlich ausgeprägten Relaxations- und Resonanzphänomenen hat, mit denen elektrische Ladungen in Festkörpern auf angelegte Wechselfelder reagieren. Die Untersuchung dieses Zusammenhangs ist letztlich der Gegenstand der Impedanz-Analyse.

Die Impedanz-Messungen wurden an einem Impedanz-Messgerät des Typs 4294A des Herstellers Agilent durchgeführt. Dieses Gerät beinhaltet eine Wechselspannungsquelle und ein elektrisches Netzwerk zur Messung des Stroms in Abhängigkeit der Zeit. Tatsächlich wird dabei nicht direkt der Strom gemessen, sondern ein elektrischer Kompensations-Schaltkreis wird derart angepasst, dass der resultierende Strom verschwindet („Auto-Balancing Bridge Method“). Die zur Anpassung nötige Kompensations-Spannung wird dabei gemessen und in einen Probenstrom umgerechnet. Die Wertepaare aus Strom I und Spannung U werden in einen Realteil $\Re(Z)$ und einen Imaginärteil $\Im(Z)$ der Impedanz umgerechnet. Das Spannungsprofil kann aus einer Superposition einer Bias⁷-Spannung U_{Bias} und einer um diese Spannung alternierenden Wechselspannung mit Amplitude ΔU bestehen. Das Gerät variiert die Frequenz f der angelegten Wechselspannung in von einer LabView-Routine vorgegebenen Schritten. Es sind Messungen zwischen 40 Hz und 110 MHz sowie zwischen +40 V und -40 V möglich. Die Kontaktierung der Platin-Elektroden wurde so optimiert, dass durch leichtes Bewegen der Messspitzen eine Minimierung des Realteils des Stromsignals erfolgte, resultierend in einem möglichst geringen Serienwiderstand.

Da bei der Impedanz-Analyse zwei unabhängige Parameter in Abhängigkeit der Frequenz f bestimmt werden, nämlich $\Re(Z)$ und $\Im(Z)$, können analytisch auch nur aus zwei Komponenten bestehende elektrische Schaltkreise eindeutig daraus errechnet werden, beispielsweise eine Parallelschaltung eines Kondensators C_p mit einem Widerstand R_p („RC-Glied“) oder eine Serienschaltung eines Kondensators C_s mit einem Widerstand R_s . In der Regel besitzt die Annäherung durch die Parallelschaltung von C und R eher für niedrige Frequenzen Gültigkeit, wohingegen bei hohen Frequenzen eher die Reihenschaltung Anwendung findet. Um die erhaltenen Messdaten mithilfe komplexerer Ersatzschaltbilder zu interpretieren, können keine analytischen Gleichungen verwendet werden. Stattdessen wurden mithilfe der Software LEVM [237] mittels Fitprozeduren Lösungen gesucht (Abschnitt 7.1).

Die Plausibilität der Impedanz-Daten wurde mithilfe des Kramers-Kronig-Tests überprüft. Die Kramers-Kronig-Relationen [238, 239] stellen einen Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil bestimmter über den gesamten Bereich x bekannter komplexer Funktionen $Z(x)$ und ihrem Realteil her, sowie umgekehrt. Die hierfür notwendigen Eigenschaften der Funktion treffen auf die dielektrische Funktion $\epsilon(f)$ von Materialien und alle daraus abgeleiteten Größen, darunter die Impedanz, zu [240]. Für eine exakte Gültigkeit der Relationen müssen Real- und Imaginärteil der Funktion jedoch über den gesamten Frequenzbereich bekannt sein. Dies ist experimentell nicht umsetzbar. BOUKAMP hat jedoch einen Algorithmus entwickelt, der es mithilfe der Anpassung der

⁷ englisch: *Bias* – Vorspannung

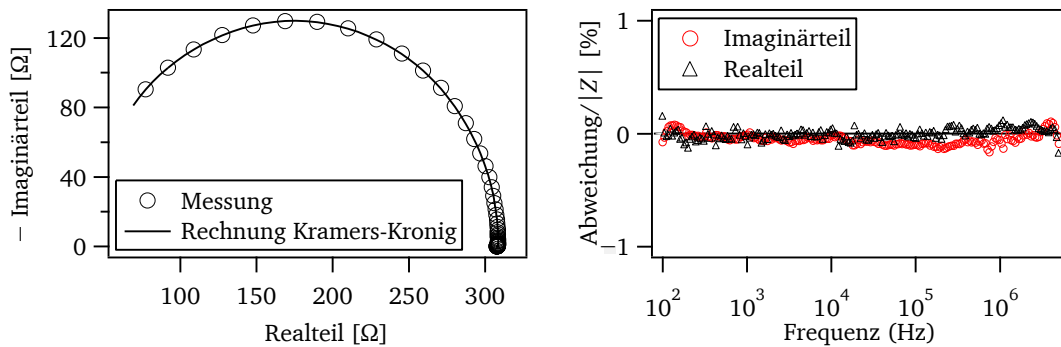


Abbildung 6.4: Exemplarisches Resultat des Kramers-Kronig-Tests zur Überprüfung von Impedanz-Messungen. Die Messung wurde an einer Probe mit 1,5 nm MS- Al_2O_3 ohne *Bias*-Spannung durchgeführt. Die Kontaktierung erfolgte über zwei kleine Platin-Elektroden.

Messdaten über ein serielles Netzwerk aus RC-Gliedern ermöglicht, die Kramers-Kronig-Relationen mit hinreichender Genauigkeit auf Impedanz-Daten innerhalb diskreter Frequenzbereiche anzuwenden [241, 242]. Die Abweichungen zwischen den gemessenen Werten für Realteil und Imaginärteil der Impedanz und den mithilfe der Kramers-Kronig-Relationen aus dem jeweils anderen Teil berechneten Werten werden in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen. Dabei sollten keine systematischen Fluktuationen um die Frequenzachse auftreten, und die Abweichungen sollten sich im einstelligen Prozentbereich bewegen.

Fällt der Kramers-Kronig-Test nach BOUKAMP [241, 242] negativ aus, so muss davon ausgegangen werden, dass die Messung mindestens einer der folgenden Bedingungen nicht genügt: Kausalität; das heißt, dass die gemessene Reaktion der Probe ausschließlich durch die erzeugte Störung hervorgerufen wird. Linearität; das bedeutet, dass das System keine Reaktionen höherer Ordnung zeigt. Stabilität; das bedeutet, dass sich die Probe während der Messung nicht verändert (z. B. durch Diffusion, Oxidation, Degradationseffekte, Temperatur- oder Druckveränderungen, Probenpolarisation oder Magnetisierung) [241, 242].

Der Test wurde auf alle in dieser Arbeit gezeigten Impedanz-Messdaten angewandt. Die Abweichungen zwischen den aus der Transformation erhaltenen Werten und den Messwerten bezogen auf den Betrag der Impedanz $|Z|$ betragen dabei – mit Ausnahme von wenigen Ausreißern – weniger als 1%. Bei niedrigen Frequenzen waren die Abweichungen statistischer Natur, bei höheren Frequenzen ließen sich leichte Fluktuationen der Abweichungen um die Frequenzachse erkennen. Da jedoch in dieser Arbeit die Anwendung der untersuchten Materialsysteme nicht im Hochfrequenzbereich, sondern im Gleichstrombereich angesiedelt ist, wird dies für die hier getroffenen Aussagen vernachlässigt. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Messungen in ausreichendem Maße kausal, linear und stabil verliefen. Abbildung 6.4 zeigt exemplarisch das Resultat einer dieser Gegenüberstellungen.

Desweiteren muss bei der Interpretation der Impedanz-Daten beachtet werden, dass das Impedanz-Messgerät in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des untersuchten Systems und der angelegten Frequenz unterschiedliche Messgenauigkeiten aufweist [236]. Allgemein wird die beste Genauigkeit für mittlere Frequenzen (etwa im Bereich 1 kHz bis 1 MHz) und mittlere Leitfähigkeiten erreicht [236]. Daher wurden in dieser Arbeit solche Bereiche der Messungen zu hohen und geringen Frequenzen ausgespart, in denen der Einfluss systematischer Fehler vermutet wurde.

7 Computer-Simulationen

7.1 Impedanz-Analyse (LEVM)

Um Impedanz-Messdaten mithilfe von Ersatzschaltbildern zu interpretieren, die mehr als zwei unbekannte Variablen enthalten (z. B. mehr als ein RC-Glied), sind keine eindeutigen analytischen Lösungen verfügbar. Zu jeder Messung kann jedoch mithilfe der Software LEVM [237, 243] eine Näherungslösung bestimmt werden. Die Software LEVM bedient sich eines komplexen nicht-linearen *least-squares*-Algorithmus und passt auf diese Art vorher ausgewählte Ersatzschaltbilder an die gemessenen Daten an. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, ein physikalisch plausibles Ersatzschaltbild und geeignete Startwerte zu wählen.

An ausgewählten Impedanz-Messungen dieser Arbeit wurden mithilfe der Software LEVM Ersatzschaltbilder angepasst, die aus seriellen Schaltungen aus RC-Gliedern, Widerständen und Induktivitäten bestanden (Abbildung 7.1 rechts). Dabei wurden die RC-Glieder gewählt, um die Eigenschaften der Al_2O_3 -Schichten zu beschreiben. Da die meisten Messungen über die Kontaktierung zweier Platinkontakte auf den Al_2O_3 -Schichten stattfanden, ist zu erwarten, dass diese Messungen nicht durch ein einziges RC-Glied wiedergegeben werden können, da zwei Al_2O_3 -Kondensatoren in den Stromkreis eingingen. Die Eigenschaften der unteren TCO-Elektrode sowie der Platinkontakte und der Zuleitungsdrähte¹ wurden mit einem seriellen Widerstand R_s wiedergegeben. In der Regel zeigten unterschiedlichste, am Agilent-Messgerät aufgenommene Messungen bei hohen Frequenzen eine Zunahme des Phasenwinkels θ , die über den steigenden Einfluss der Induktivität des Messaufbaus erklärt wurde. Hierfür wurde dem Ersatzschaltbild eine serielle Induktivität L_s hinzugefügt.

Für die Interpretation von Impedanz-Daten eignet sich in besonderem Maße die Auftragung des Imaginärteils der Impedanz $\Im(Z)$ über dem Realteil $\Re(Z)$. Diese Auftragung wird Cole-Cole-Plot genannt, der darin dargestellte Verlauf trägt die Bezeichnung Ortslinie. Abbildung 7.1 gibt eine solche Ortslinie des rechts daneben dargestellten Ersatzschaltbildes an, das für diese Arbeit in der Regel verwendet wurde und eine gute Anpassung an fast alle Daten ergab. Für die Simulation der Ortslinie wurde passend zu den tatsächlich gefundenen Werten eine sehr geringe Induktivität von $L_s \approx 10^{-7}$ H angenommen.

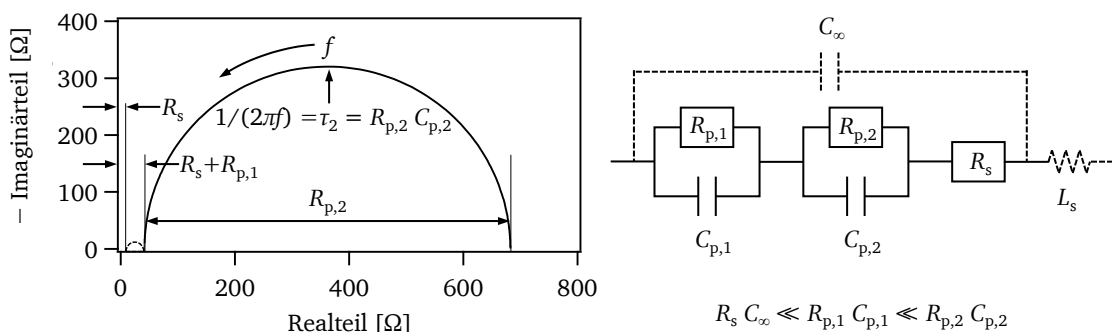


Abbildung 7.1: Cole-Cole-Plot von Impedanz-Daten mit Ortslinie des rechts dargestellten Ersatzschaltbildes aus zwei RC-Gliedern in Serie, einem Serienwiderstand sowie einer vernachlässigbaren seriellen Induktivität L_s .

¹ Nach gruppeninternen Messungen an hochleitfähigen Platin-Schichten beträgt deren Beitrag zum Widerstand $\leq 1 \Omega$.

Aus dem Cole-Cole-Plot können direkt wichtige Parameter des Bauteils erhalten werden. Jeder darin sichtbare Kreis entspricht einem RC-Glied. Das Maximum des Kreises wird bei solchen Frequenzen f erreicht, für die gilt $\frac{1}{2\pi f} = \tau = RC$. Diese Frequenz entspricht der Relaxationsfrequenz des jeweiligen RC-Gliedes, da an dieser Stelle der Imaginärteil der Impedanz maximal wird und demnach der größte dielektrische Verlust auftritt. Die entsprechende Zeitkonstante τ ist die Relaxationszeit. Die Kreise erscheinen dabei nacheinander mit steigendem Realteil nach sinkenden Relaxationsfrequenzen. Dementsprechend gilt, dass der erste Kreis ausgehend von verschwindenden Realteilen tatsächlich aus dem Serienwiderstand R_s und einer dazugehörigen, als verschwindend angenommenen Kapazität C_∞ gebildet wird. Aufgrund der sehr geringen Relaxationszeit dieses Gliedes (entsprechend einer hohen Relaxationsfrequenz) wird der zugehörige Kreis im Cole-Cole-Plot in der Regel nicht beobachtet [235]. Der nächste, gestrichelt dargestellte Kreis beginnt, bei Annahme eines Ersatzschaltbildes wie in Abbildung 7.1 dargestellt, auf der Realteil-Achse bei einem Wert, der dem Serienwiderstand entspricht. Er endet bei einem Wert, der der Summe aus Serienwiderstand und Parallelwiderstand desjenigen RC-Glieds mit der nach $R_s C_\infty$ zweitgeringsten Relaxationszeit entspricht (hier $R_{p,1} C_{p,1}$). Ist diese Relaxationsfrequenz jedoch so hoch, dass die Messung diese nicht erfasst, so wird auch dieser Kreis nicht beobachtet (und ist daher gestrichelt dargestellt). Der darauffolgende Kreis entspricht demnach der nächsthöheren Relaxationszeit (hier $R_{p,2} C_{p,2}$); er endet bei der Summe aus Serienwiderstand und den Parallelwiderständen der bis dahin betrachteten RC-Glieder (hier $R_s + R_{p,1} + R_{p,2}$).

Eine eindeutige Trennung der einzelnen Kreise auf der Realteilachse tritt nur auf, solange sich die einzelnen Relaxationszeiten $\tau = RC$ um mindestens zwei Größenordnungen unterscheiden [235]. Gilt diese Bedingung nicht mehr, so ergibt sich eine Überlagerung der einzelnen Kreise im Cole-Cole-Plot und daraus beliebige Formen der Ortslinie, wie anhand von simulierten Impedanz-Daten idealer Schaltkreise gezeigt wird.

Außer den klassischen Bausteinen der Elektrotechnik – dem Widerstand ($\theta = 0^\circ$), der Kapazität ($\theta = -90^\circ$) und der Induktivität ($\theta = 90^\circ$) – kann auch ein sogenanntes „Constant Phase Element“ (CPE) eingesetzt werden [235]. Dies entspricht einem mathematisch konstruierten Mischbaustein, dessen Charakter verschiedene Anteile der klassischen Bausteine aufweisen kann und der daher mit einem gemischten Phasenwinkel $0^\circ < \theta < 90^\circ$ oder $0^\circ > \theta > -90^\circ$ versehen ist. Die Impedanz eines solchen CPE ist in Gleichung 7.1 wiedergegeben [235, 243, 244]:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{T_{\text{CPE}}} (i\omega)^{-\alpha_{\text{CPE}}} \quad (7.1)$$

$$\text{mit } \theta = \frac{\pi}{2} \alpha_{\text{CPE}} \text{ im Bogenmaß} \quad (7.2)$$

Dabei beschreibt der Exponent α_{CPE} die Mischnatur des CPE. Für $\alpha_{\text{CPE}} = 0$ wird ein Widerstand, für $\alpha_{\text{CPE}} = 1$ ein Kondensator und für $\alpha_{\text{CPE}} = -1$ eine Induktivität erhalten. Daraus ergibt sich direkt der Zusammenhang zwischen α_{CPE} und θ in Gleichung 7.2. Der Vorfaktor T_{CPE} beschreibt somit für die beschriebenen Grenzfälle direkt die Ausprägung der jeweiligen Größe des klassischen Elements (z. B. für $\alpha_{\text{CPE}} = 1$ die Kapazität). Die Ortslinie eines CPE wird durch einen Halbkreis erhalten, dessen Mittelpunkt jedoch nicht auf der Realteilachse, sondern darunter gelegen ist. Der Exponent α_{CPE} beschreibt auf diese Weise auch die Abweichung des Kreismittelpunkts von der Realteilachse [235].

Die konkrete Bedeutung eines CPE erschließt sich aus seiner Abklingcharakteristik: im Gegensatz zu einem einzelnen RC-Glied weist es keine einzelne Zeitkonstante auf, sondern wird vielmehr über eine Verteilung von Zeitkonstanten beschrieben. Eine Entsprechung dieser Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene ist über Materialsysteme mit sehr inhomogenen Eigenschaften (z. B. hohe Rauigkeit, Verteilung von Aktivierungsenergien für *Hopping*-Prozesse) gegeben.

7.2 Berechnung von Potentialverläufen (MATLAB)

Um Potentialverläufe an Halbleitergrenz- und -oberflächen vorherzusagen, muss die eindimensionale Poisson-Gleichung (Gleichung 2.22), eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, gelöst werden. In Abschnitt 2.1.3 wurde gezeigt, dass für bestimmte Szenarien an Grenz- und Oberflächen Näherungen getroffen werden können, die eine analytische Lösung der Poisson-Gleichung ermöglichen, etwa die *Depletion Approximation* und die Boltzmann-Näherung bzw. die Näherung der Nichtentartung. In vielen realen Situationen an Halbleitergrenzflächen gelten jedoch keine dieser Näherungen, beispielsweise für entartete Halbleiter, wie die in dieser Arbeit charakterisierten SnO₂:F-Substrate. Die in dieser Arbeit experimentell mittels XPS bestimmten Potentialverläufe an Grenz- und Oberflächen von SnO₂:F wurden durch numerische Lösung der Poisson-Gleichung auf Plausibilität überprüft.

Zu diesem Zweck wurde das Computerprogramm MATLAB genutzt, ein Programm zur Lösung numerischer Probleme mithilfe von Matrizen. Dabei können Differentialgleichungen n -ter Ordnung mithilfe von n Randbedingungen numerisch gelöst werden. Für diese Arbeit wurden Randwertprobleme mithilfe eines Algorithmus gelöst, der in MATLAB im sogenannten solver `bvp45` vorgegeben ist. Dabei wurden als Randbedingungen beispielsweise Werte für das elektrostatische Potential ϕ oder für das elektrische Feld $\mathcal{E} = -\frac{d\phi}{dx}$ am linken ($x = 0$) und rechten ($x = \infty$) Rand des betrachteten Potentialverlaufs $\phi(x)$ vorgegeben. Desweiteren wird dem solver ein geeigneter Startwert für die iterative Optimierung der numerischen Lösung genannt. Der MATLAB-Code wurde in Vorgängerarbeiten [201] entwickelt.

Exemplarische Randbedingungen für die Berechnung einer Oberflächenbandverbiegung mit der Oberfläche bei $x = 0$ und einem bekannten konstanten Wert des Potentials an der Oberfläche (beispielsweise durch Kenntnis einer Schottky-Barriere) sind in Gleichung 7.3 und 7.4 gezeigt:

$$\mathcal{E}(\infty) = 0 \quad (7.3)$$

$$\phi(0) = \text{konstant} \quad (7.4)$$

Für die Lösung der Poisson-Gleichung wird als Ladungsdichte $\rho(x)$ die Summe der Ladungsträgerdichten von Elektronen n , ionisierten Akzeptoren N_A^- , ionisierten Donatoren N_D^+ und Löchern p multipliziert mit deren Ladung q verwendet (Gleichung 2.23). Für die einzelnen Ladungsträgerdichten werden in der Regel die Gleichungen 2.8, 2.9, 2.18 und 2.17 verwendet. Die darin enthaltenen Integrale wurden mithilfe der Trapezformel [227] näherungsweise aus diskreten Wertepaaren berechnet. In einigen Fällen wurde die Boltzmann-Näherung für Minoritätsladungsträgerdichten verwendet (Gleichungen 2.11 und 2.12).

7.3 Solarzellensimulation (SCAPS)

Um ein besseres theoretisches Verständnis der beobachteten Effekte an Solarzellen mit Al₂O₃-Pufferschichten zu erhalten, wurden Simulationen von $j(U)$ -Kennlinien durchgeführt. Hierfür wurde die Software SCAPS verwendet, die von der Universität Gent im *Department of Electronics and Information Systems* für Dünnschichtsolarzellen mit Heterokontakten entwickelt wurde [245]. SCAPS ist insbesondere für die Simulation von Gleichstrom- und Wechselstrom-Charakteristika von Chalkogenid-Solarzellen ausgelegt.

SCAPS löst nicht-lineare Differentialgleichungen mithilfe der Finite-Elemente-Methode. Für die Prozesse in Solarzellen sind die relevanten Gleichungen die eindimensionale Poisson-Gleichung (Gleichung 2.22) sowie die Kontinuitätsgleichungen für Elektronen (Gleichung 2.53) und Löcher (Gleichung 2.54) [114]. Die Solarzelle wird als eindimensionales Materialsystem in x -Richtung betrachtet, das in N Abschnitte unterteilt wird, woraus sich $3N$ Differentialgleichungen mit drei Unbekannten ergeben: dem elektrostatischen Potential ϕ , der Elektronendichte n sowie der Löcherdichte p .

Aus der Einschränkung auf eine Ortskoordinate x ergibt sich, dass laterale Inhomogenitäten von Materialeigenschaften nicht wiedergegeben werden können.

Für die Energiebandanpassungen zwischen den einzelnen Materialien wird in SCAPS die Elektronenaffinitäts-Regel verwendet (Gleichungen 2.29–2.34). Die Injektion von Ladungsträgern über Band-Diskontinuitäten hinweg wird im Rahmen der thermionischen Emission beschrieben (Gleichung 2.49). An Halbleiter|Metall-Grenzflächen wird der Transport der Majoritätsladungsträger ebenfalls über thermionische Emission beschrieben, derjenige der Minoritätsladungsträger über ihre Oberflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit. SCAPS ermöglicht die Beschreibung von Diskontinuitäten der Quasi-Ferminiveaus von Elektronen und Löchern an Grenzflächen. Die Ladungsträgerkonzentrationen in den Halbleitern werden in SCAPS über die Boltzmann-Näherung aus den Lagen der Quasi-Ferminiveaus berechnet (Gleichungen 2.11 und 2.12). Daher können die Eigenschaften von entarteten Halbleitern nicht exakt wiedergegeben werden.

Die Beschreibung von Rekombination an Defekten im Volumen und an Grenzflächen erfolgt über den Shockley-Read-Hall-Formalismus (Gleichung 2.61). Die Besetzung von Fallenzuständen wird dabei über die Boltzmann-Statistik erhalten (Gleichungen 2.62 und 2.63). Die energetische Lage der Defektzustände kann als einfacher Zustand, als Gauß-Verteilung, als homogene Verteilung oder als „tail states“ der Leitungsbänder oder Valenzbänder angenommen werden. Für die hier durchgeführten Simulationen wurden durchweg einfache Volumen-Defektzustände in der Mitte der Bandlücke angenommen. Für Grenzflächendefekte wurden Positionen innerhalb der Bandlücken beider angrenzender Materialien angenommen. Grenzflächen-Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband des einen Materials und Löchern aus dem Valenzband des anderen Materials wird in SCAPS ebenfalls berücksichtigt; Auger-Rekombination wird jedoch vernachlässigt.

Die Möglichkeit des Tunnelns von Ladungsträgern war ursprünglich nicht in SCAPS implementiert [245], wurde aber später unter Verwendung der WKB-Näherung hinzugefügt [118]. Erst dies ermöglicht die theoretische Untersuchung des Einflusses von Al_2O_3 -Pufferschichten in dieser Arbeit. Dabei wird sowohl Tunneln innerhalb eines Bandes, als auch über Defektzustände berücksichtigt. *Hopping*-Prozesse von Ladungsträgern werden jedoch vernachlässigt.

Für die Simulationen von $j(U)$ -Kennlinien und den zugehörigen Banddiagrammen wurde die Spannung in Schritten von 0,02 V variiert. Die Temperatur betrug dabei 300 K. Um das Verhalten von Solarzellen auch unter Beleuchtung zu simulieren, ist in SCAPS das Absorptionsverhalten der Materialien implementiert. Hierbei kann zwischen einem modellhaften exponentiellen Absorptionskoeffizienten für Energien $> E_G$ oder einer tatsächlich gemessenen Absorptionskurve gewählt werden. Für diese Arbeit wurden die Absorptionsdaten aus dem Modell von GLOECKLER *et al.* verwendet [121], auf dem auch einige der übrigen gewählten Parameter basieren. Die Beleuchtung der Halbleiterschichten erfolgte dabei durch ein AM1,5G-Spektrum.

Die Parameter, die für die Eigenschaften der einzelnen Materialien sowie der Grenzflächen vorgegeben wurden, sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Dieses Modell wird im Folgenden als Ausgangsmodell bezeichnet. Einige der Parameter sind nicht konsistent mit den übrigen Ergebnissen dieser Arbeit gewählt. Diese betreffen jedoch zumeist Eigenschaften der Materialien, die nicht fundamental in die Form der erhaltenen Energiebanddiagramme und $j(U)$ -Kennlinien eingreifen. Der Grund für die Abweichungen ergab sich teilweise aus der Notwendigkeit, ein Modell vorzugeben, welches für SCAPS lösbar ist: Die Berücksichtigung von Tunnelmechanismen an Grenzflächen und unter Beteiligung von Defektniveaus sowie die großen Band-Diskontinuitäten des Ausgangsmodells erzeugen eine starke Komplexität der zu lösenden Gleichungen, was von SCAPS nicht in allen Fällen bearbeitet werden kann. In Abbildung 7.2 ist das Banddiagramm der Solarzelle gezeigt, das sich aus der Ausgangsstruktur ergibt. Dieses wurde mithilfe von SCAPS unter Annahme eines völlig fallfreien Systems unter Kurzschlussbedingungen im Dunkeln berechnet. Darin sind die Beträge der Energiebarrieren an den Grenzflächen der Materialien eingetragen.

Tabelle 7.1: Material- und Grenzflächenparameter für die Simulation mit SCAPS. Dabei bedeuten M = Metall, GF = Grenzfläche, OF = Oberfläche, LB = Leitungsband, VB = Valenzband, A = Akzeptor, D = Donator, e = Elektronen, h = Löcher, v_{th} = thermische Geschwindigkeit, χ = Elektronenaffinität, E_G = Bandlücke, φ_B = Energiebarriere, N = Zustandsdichte, S = Einfangquerschnitt, v_{OF} = Oberflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit, d = Schichtdicke, ϵ_s = statische Permittivität, μ = Ladungsträgerbeweglichkeit, m_{eff} = effektive Masse, t = *trap* (Fallenzustand). Als Volumendefekte der einzelnen Materialien wurden neutrale Defekte gewählt, als Grenzflächendefekte im Bereich des Frontkontakts akzeptorartige Zustände.

	M1	SnO ₂ :F	Al ₂ O ₃	CdS	CdTe	M2
d [nm]	–	500	0–2	100	4000	–
ϵ_s	–	11,5	9	10	9,4	–
N_{LB} [cm ⁻³]	–	$2,2 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{18}$	$8,0 \cdot 10^{17}$	–
N_{VB} [cm ⁻³]	–	$1,8 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	–
$v_{th,e}$ [cm/s]	–	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	–
$v_{th,h}$ [cm/s]	–	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	–
μ_e [cm ² /V·s]	–	100	100	100	320	–
μ_h [cm ² /V·s]	–	25	25	25	40	–
$m_{eff,e}/m_e$	–	0,3	1,0	1,0	1,0	–
$m_{eff,h}/m_e$	–	1,3	1,0	1,0	1,0	–
N_D [cm ⁻³]	–	$1,0 \cdot 10^{17}$	0	$1,0 \cdot 10^{17}$	0	–
N_A [cm ⁻³]	–	0	0	0	$2,0 \cdot 10^{14}$	–
χ [eV]	4,1	4,0	2,0	4,0	3,9	5,1
E_G [eV]	–	3,6	6,7	2,4	1,5	–
$\varphi_{B,e}$ [eV]	–	+0,1	+2,0	–	+0,1	–1,2
$\varphi_{B,h}$ [eV]	–	+3,5	+1,1	–	–1,0	–0,3
N_t [cm ⁻³]	–	$1,0 \cdot 10^{15}$	0	$1,0 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	–
S_e, S_h [cm ²]	–	10^{-13}	–	10^{-12}	10^{-13}	–
N_{GF} [cm ⁻²]	–	–	0– 10^{12}	–	–	–
S_e [cm ²]	–	–	10^{-15}	–	–	–
S_h [cm ²]	–	–	10^{-12}	–	–	–
$v_{OF,e}$ [cm/s]	–	10^7	–	–	–	10^4
$v_{OF,h}$ [cm/s]	–	10^4	–	–	–	10^7

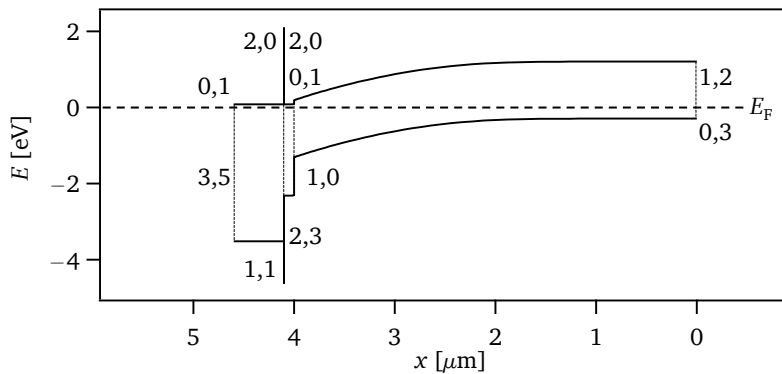
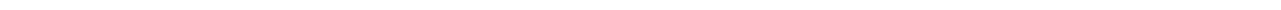


Abbildung 7.2: Ausgangsstruktur für Simulationen mit SCAPS: Energiebanddiagramm unter Kurzschlussbedingungen im Dunkeln. Es wurde ein fallenfrees System angenommen ($N_t = N_{GF} = 0$), und die Al₂O₃-Schichtdicke betrug 1 nm. Die Schichtreihenfolge und die übrigen Parameter entsprechen Tabelle 7.1. Die Beträge der Energiebarrieren an den Grenzflächen der Materialien sind eingetragen.



Teil III

Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil dieser Arbeit gliedert sich zunächst nach den drei Gruppen der untersuchten Puffer- bzw. Fensterschichten im Frontkontakt von CdTe-Solarzellen.

In Kapitel 8 werden die SnO₂-basierten Materialien untersucht. Nach einer Übersicht werden zunächst die kommerziellen „Tec15“-Substrate beschrieben, die aus SnO₂:F bestehen. Im Vergleich hierzu werden sowohl kommerziell erhältliche Pufferschichten auf „Tec15B“-Substraten charakterisiert, als auch in dieser Arbeit hergestellte und mit Vorgängerarbeiten verglichene intrinsische SnO₂-Pufferschichten. Im Anschluss wird der Einfluss verschiedener Behandlungen der SnO₂-Oberflächen beschrieben. Auch der Einfluss verschiedener Oberflächenbehandlungen auf die Morphologie der SnO₂:F-Schichten sowie der darauf abgeschiedenen CdS-Schichten wird diskutiert. Es wird weiterhin die Kontaktbildung von SnO₂:F mit SnO₂ und CdS behandelt. Im Anschluss werden die verschiedenen Beobachtungen jeweils – sofern möglich – mit Solarzellenkenndaten korreliert.

In Kapitel 9 wird das Puffermaterial Al₂O₃ behandelt. Hier werden systematisch die Ergebnisse gegenübergestellt, die an ALD-Al₂O₃ und MS-Al₂O₃ erhalten wurden. Zu diesem Zweck werden die Grenzflächenanpassungen von Al₂O₃ mit SnO₂:F, ITO, CdS und CdTe diskutiert. Auf die Rolle der Abscheidemethode von Al₂O₃ für das Wachstum auf TCO-Oberflächen wird eigens eingegangen. Im Anschluss werden die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Al₂O₃ vorgestellt und für ALD und MS gegenübergestellt. Hier wird auch der Effekt der Al₂O₃-Pufferschichten in der Solarzelle beleuchtet und mit Simulationen abgeglichen.

In Kapitel 10 wird das Fenstermaterial CdS vorgestellt. Zunächst werden die elektronischen Eigenschaften des Materials in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen diskutiert. Dabei wird der Einfluss von Substrat, Abscheidemethode und Temperatur herausgestellt. Im Anschluss wird gezeigt, wie die Schichteigenschaften gezielt mit Sauerstoff modifiziert werden können. Zunächst wird hierfür der Einfluss eines Heizschrittes an Atmosphäre untersucht. Desweiteren werden die Ergebnisse einer Diplomarbeit vorgestellt, in der die Zugabe von Sauerstoff bei der Abscheidung von CdS mittels MS untersucht wurde. Insbesondere wird hier die chemische Zusammensetzung der Schichten mit deren optischen und elektrischen Eigenschaften und dem resultierenden Solarzellenverhalten korreliert.

Im Anschluss an die drei Kapitel, die die Ergebnisse dieser Arbeit an drei verschiedenen Materialgruppen vorstellen, schließt eine Zusammenfassung an (Kapitel 11), die zudem übergeordnete Phänomene und Beobachtungen zu den Material- und Grenzflächenmodifikationen sowie Pufferschichten herausarbeitet und daraus theoretische Konzepte und Perspektiven ableitet.

8 Das TCO-Material $\text{SnO}_2\text{:F}$ und SnO_2 -Pufferschichten

Da $\text{SnO}_2\text{:F}$ und SnO_2 in den Solarzellen dieser Arbeit, die in Superstratkonfiguration aufgebaut sind, als Substrate für die Schichtabscheidung von CdS und abschließend CdTe dienen, ist die Charakterisierung ihrer Oberflächeneigenschaften von Relevanz für das Verständnis und die gezielte Beeinflussung des Wachstumsverhaltens der Halbleiterschichten, aber auch der Phänomene, die an den Grenzflächen des Frontkontakt auftreten. Hierbei spielen zum Einen die Oberflächenpotentiale wie das Fermi-niveau eine wesentliche Rolle, zum Anderen die Morphologie, Ausbildung der Kristallinität und der Reinheitszustand der Oberflächen. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Oberflächeneigenschaften SnO_2 -basierter Materialien im Allgemeinen und deren Beeinflussbarkeit vorgestellt. Abschließend werden separat die „Tec15“-Substrate des Herstellers Pilkington und die selbst hergestellten SnO_2 -Pufferschichten behandelt.

8.1 Übersicht über die elektronischen Oberflächeneigenschaften von SnO_2 -basierten Materialien

8.1.1 Lage des Fermi-niveaus

In der Arbeitsgruppe wurden im Laufe der Jahre eine Vielzahl von SnO_2 -basierten Materialien mittels MS hergestellt und mittels XPS charakterisiert. Zusätzlich wurden kommerzielle Substrate wie das „Tec15“ Produkt von Pilkington und die Variante mit nominell undotierter Pufferschicht „Tec15B“ oder ITO| SnO_2 -Substrate, die von der Firma Antec bereitgestellt wurden, für Solarzellen verwendet und charakterisiert. Abbildung 8.1 zeigt eine Übersicht der erhaltenen Bindungsenergien des Valenzbandes und der Sn3d-Linie sowie deren Zusammenhang für undotiertes SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{:F}$ („Tec15“ und „Tec15B“), $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ und $\text{SnO}_2\text{:Ta}$ ¹. Dabei wurde nur ein Teil der undotierten und Fluor-dotierten Schichten der in die Übersicht einbezogenen Proben in dieser Arbeit charakterisiert. Einige der dargestellten Daten wurden *in situ* an frisch präparierten Oberflächen erhalten, andere an Proben, die dem Kontakt zu Luft ausgesetzt waren oder Oberflächenbehandlungen wie Ausheizen im Vakuum oder in Sauerstoffatmosphäre oder einer Plasmabehandlung unterworfen wurden.

Auf der linken Seite sind die gemessenen Fermi-niveau-Positionen an der Oberfläche in einem Banddiagramm von SnO_2 mit Bandlücke 3,6 eV eingezeichnet. Zunächst fällt auf, dass ausnahmslos alle Proben Fermi-niveau-Positionen in der oberen Hälfte der Bandlücke oder innerhalb des Leitungsbandes aufweisen. Alle Proben sind also – ungeachtet der Oberflächenbehandlung – mehr oder weniger stark n-dotiert. Während nominell undotierte SnO_2 -Proben größtenteils nicht-entartet, aber intrinsisch n-dotiert sind, zeigen die mit Tantal, Antimon oder Fluor dotierten Proben häufig Fermi-niveau-Positionen innerhalb des Leitungsbandes, sind also entartet. Dabei beschränken sich $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ und $\text{SnO}_2\text{:Ta}$ etwa gleichermaßen auf Positionen bis 0,3 eV über dem Leitungsband. Die $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten erreichen Werte bis 0,5 eV darüber, während einige der Schichten Werte innerhalb der Bandlücke oder an der Leitungsbandkante aufweisen. Letztere gehören jedoch zu $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Proben, die einer Oberflächenbehandlung im Vakuum unterzogen wurden. Die Werte um die Leitungsbandkante wurden nach Ausheizen im Vakuum erreicht; die Werte um 3 eV über dem Valenzband stellten sich

¹ $\text{SnO}_2\text{:Ta}$ wurde in der parallel angefertigten Dissertation von MIRKO WEIDNER hergestellt und untersucht [246].

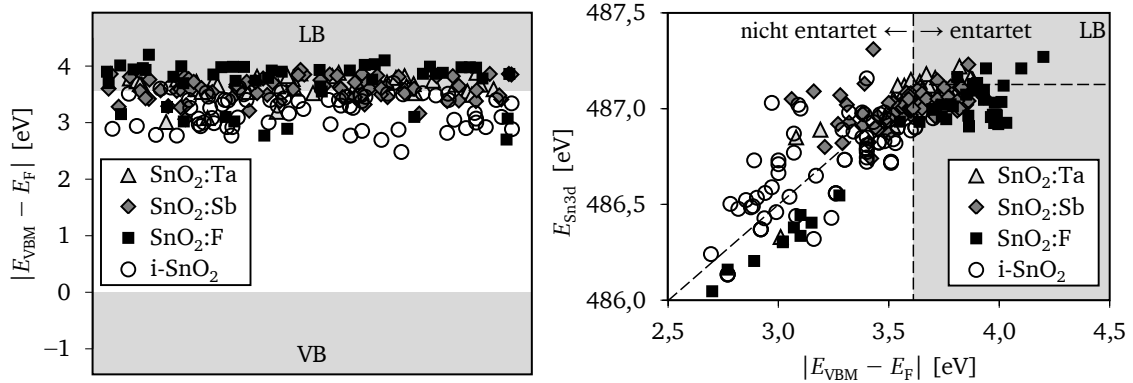


Abbildung 8.1: Übersicht über Bindungsenergien von SnO_2 -basierten Materialien. Die Werte wurden mittels XPS bestimmt. Teile der Daten entstammen Arbeiten von MIRKO WEIDNER, CHRISTOPH KÖRBER, ROBERT SCHAFRANEK, JOCHEN FRITSCHKE, EDUARD FELDMER, KRISHNAKUMAR VELAPPAN, MAREIKE FRISCHBIER, JOHANNES TÜRCK, ANJA SCHNEIKART und S. P. HARVEY (Arbeitsgruppe T. O. MASON, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA). Links: Fermienergie-Positionen an Oberflächen bezogen auf die Bandkanten von kristallinem SnO_2 . Rechts: Bindungsenergie der Sn3d-Linie in Abhängigkeit des Abstands zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie. Dabei bedeuten VB = Valenzband, LB = Leitungsband, i = nominell undotiert. Es wurde eine Bandlücke von 3,6 eV angenommen.

nach einer Behandlung mit Sauerstoff ein. In Abschnitt 8.2.4 wird auf diese Veränderungen des Fermienergie-Niveaus an der Oberfläche von $\text{SnO}_2:\text{F}$ genauer eingegangen.

Im Fall von undotiertem SnO_2 fällt auf, dass die Fermienergie-Positionen unbehaltener Oberflächen einen größeren Bereich abdecken als bei den dotierten Materialien. Hier ist der Sauerstoffpartialdruck der entscheidende Faktor, der über die Lage des Fermienergie-Niveaus bestimmt [154], da Sauerstoff-Leerstellen in SnO_2 möglicherweise als Donatoren wirken [247]. In welchen Bereichen das Fermienergie-Niveau der Schichten zu erwarten ist, hängt auch entscheidend vom verwendeten *Target* ab. Wie in Tabelle 4.2 im Experimenterteil vermerkt, wurden in dieser Arbeit und Vorgänger- bzw. Parallelarbeiten verschiedene *Targets* von verschiedenen Herstellern verwendet. Die Reproduzierbarkeit der elektronischen Eigenschaften beschränkt sich dabei im besten Fall auf ein *Target*; selbst *Targets* vom selben Hersteller mit denselben Spezifikationen bringen Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften hervor.

In Abbildung 8.1 rechts ist die Bindungsenergie der Sn3d-Emissionslinie gegenüber der des Valenzbandmaximums der Auswahl SnO_2 -basierter Proben aufgetragen. Als Bindungsenergien der Sn3d-Emissionslinien gelten dabei die Maxima der Linien. Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, ist der energetische Abstand zwischen Kernniveau-Emissionslinien und Valenzbandmaximum eines Materials eigentlich eine Konstante. Demnach würde bei der Gegenüberstellung von beiden Bindungsenergien eine Gerade mit Steigung 1 eV/eV erwartet. Diese ist in Abbildung 8.1 rechts als gestrichelte diagonale Linie dargestellt. Die Werte für Proben mit energetischem Abstand von E_{VBM} zu E_{F} von $< 3,6$ eV sind zwar einer starken Streuung unterworfen, folgen aber weitgehend dieser Abhängigkeit. Die starke Streuung bzw. die Ausbildung parallel verlaufender Linien mit je gleicher Steigung, aber unterschiedlicher Lage könnte teilweise durch Proben zustände kommen, die aufgrund reduzierender Abscheidebedingungen Mischphasen von SnO_2 und SnO zeigen.

Es ist jedoch sichtbar, dass die lineare Abhängigkeit der Sn3d-Bindungsenergie vom Fermienergie-Niveau für Bindungsenergien des Valenzbandes über 3,6 eV nicht mehr gilt. Die Bindungsenergie der Maxima der Sn3d-Emissionslinien ist in diesem Bereich fast unabhängig von der Lage des Fermienergie-Niveaus. In diesem Energiebereich befindet sich das Oberflächen-Fermienergie-Niveau im Leitungsband, da die Energiedifferenz zwischen Fermienergie-Niveau und Valenzband die Bandlücke von 3,6 eV überschreitet. Der

Halbleiter ist also an der Oberfläche (und womöglich auch im Volumen) entartet. Für entartetes SnO_2 gilt offenbar nicht mehr, dass der energetische Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Kernniveau – sofern die Lage des Maximums der Linie verwendet wird – eine Konstante ist. Dieselbe Beobachtung findet sich in der Literatur für $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ [247] und für hochdotiertes In_2O_3 [248].

Als Erklärung für diese Beobachtung dienen durch Leitungselektronen hervorgerufene Abschirmungseffekte [247–249]. Bei der Photoionisation eines Kernniveaus bleibt ein gebundenes Photoloch zurück. Die Coulomb-Anziehung zwischen diesem Photoloch und den frei beweglichen Leitungselektronen führt dazu, dass sich die Leitungselektronendichte in der Nähe des Photolochs erhöht. Dies führt zu einer Relaxation des Energiezustands des Photolochs und damit zu einer Verkleinerung der Bindungsenergie des emittierten Elektrons gegenüber dem Fall ohne Relaxation. Daraus ergibt sich eine abgeschirmte Komponente der Kernniveau-Emissionslinie und eine unabgeschirmte Komponente, die bei höheren Bindungsenergien liegt. In einer alternativen Beschreibung kann die Aufspaltung in zwei Komponenten auch diskreten Streuprozessen mit Oberflächenplasmonen zugeordnet werden [249]. Die beschriebene Abschirmung gehört unabhängig von der Interpretation der zugrundeliegenden Prozesse zu den Endzustandseffekten. EGDELL *et al.* konnten an keramischen Proben zeigen, dass aus den Bindungsenergien der abgeschirmten und der unabgeschirmten Komponente durch Wichtung mit den relativen Intensitäten der beiden Komponenten eine mittlere Bindungsenergie berechnet werden kann, die die erwartete Abhängigkeit von der Lage des Fermi-niveaus mit Steigung $1 \text{ eV}/\text{eV}$ zeigt [247]. Diese Energie wird in Anlehnung an das Zentrum astronomischer Kreisbewegungen als Barizentrum oder Baryzentrum der Photoemissionslinie bezeichnet. Sie stellt in diesem Sinne einen projizierten Anfangszustand vor dem Eintreten der Endzustandseffekte dar.

Auch die O1s-Linie von hochdotiertem SnO_2 zeigt die asymmetrische Linienform aufgrund von Abschirmungseffekten durch Leitungselektronen [247]. Die Leitungsbänder von $\text{SnO}_2:\text{F}$ werden größtenteils aus den Sn5s-Orbitalen gebildet [143, 144, 149], und ihre Elektronendichte ist daher hauptsächlich in der Nähe von Sn-Atomen zu finden. Dadurch sollte die Abschirmung der Sn3d-Photolöcher effektiver als die der O1s-Photolöcher ausfallen, da die Kernniveaus bei ihren jeweiligen Atomen lokalisiert sind. Dies wurde auch im Laufe dieser Arbeit beobachtet. Trotzdem weisen auch die O1s-Linien eine deutliche Asymmetrie auf und zeigen die durch Abschirmeffekte hervorgerufene Veränderung des energetischen Abstands zwischen Valenzbandmaximum und Kernniveaus in XP-Spektren mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband.

Die entarteten $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Proben in dieser Arbeit zeigen die erwartete Aufspaltung der Sn3d-Emissionslinie in eine ungeschirmte und eine geschirmte Komponente. Abbildung 8.2 links zeigt die Überlagerung dieser beiden Komponenten und die resultierende asymmetrische Linienform einer entarteten $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Probe im Vergleich zu einer undotierten (intrinsischen) SnO_2 -Probe, deren Sn3d-Linie keine Asymmetrie aufweist. Die einzelnen Komponenten wurden durch Fitprozeduren mittels Voigt-Funktionen erhalten. Das unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedene i- SnO_2 weist eine symmetrische Sn3d-Linie auf, die mithilfe einer einzigen Voigt-Funktion mit Maximum bei etwa 486,5 eV wiedergegeben werden kann. Dasselbe gilt für eine unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedene i- SnO_2 -Probe (hier nicht gezeigt). Im Fall von $\text{SnO}_2:\text{F}$ zeigt sich eine schmalere geschirmte Komponente und eine breitere ungeschirmte Komponente, was im Einklang mit den Ergebnissen von EGDELL *et al.* [247, 249] steht. Das daraus durch Wichtung mit den relativen Flächenanteilen der beiden Komponenten bestimmte Barizentrum der Linie liegt bei 487,42 eV.

In Abbildung 8.2 rechts sind Valenzbandspektren der beiden diskutierten Proben – $\text{SnO}_2:\text{F}$ und unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenes i- SnO_2 – sowie einer weiteren undotierten i- SnO_2 -Probe, die unter oxidierenden Bedingungen abgeschieden wurde, abgebildet. Während die Energiedifferenz zwischen den Barizentren der Sn3d-Linien der entarteten $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Probe und der i- SnO_2 (red)-Probe 0,9 eV beträgt, unterscheiden sich die Bindungsenergien der Valenzbandmaxima um 1,0 eV. Die Barizentren der Photoemissionslinien verschieben sich hier also in Abhängigkeit des

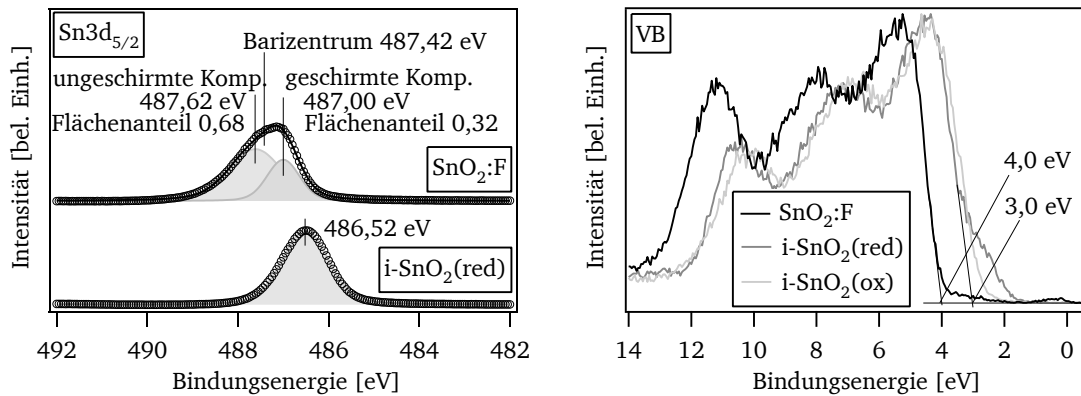


Abbildung 8.2: Gegenüberstellung der spektralen XPS-Charakteristika von $i\text{-SnO}_2$ und $\text{SnO}_2\text{:F}$. Die $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Probe ist ein „Tec15“-Substrat aus Charge 1, das vor der Messung nach der Reinigungsprozedur A (siehe Abschnitt 4.2) gereinigt wurde. Die beiden etwa 70 nm dicken $i\text{-SnO}_2$ -Schichten wurden nach den Parametern aus Tabelle 4.2 (Abschnitt 4.3.2) bei 400 °C auf einem ebensolchen „Tec15“-Substrat abgeschieden und direkt nach der Herstellung *in situ* mit XPS charakterisiert. Dabei wurde eine Probe unter reiner Argon-Atmosphäre hergestellt („red“), eine unter einer Mischung aus Argon und Sauerstoff mit 12 % Sauerstoff („ox“). Links: Untergrundkorrigierte, normierte $\text{Sn}3d$ -Emissionslinien der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Probe und der unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen $i\text{-SnO}_2$ -Probe. Dabei sind die Messwerte durch Kreise und die Summe der durch Fitprozeduren erhaltenen Intensitäten durch Linien dargestellt. Die einzelnen dazu benötigten Voigt-Profile sind grau gefüllt dargestellt. Rechts: normierte Valenzbandspektren der drei Proben.

Ferminiveaus im Rahmen der Messgenauigkeit parallel zum Valenzband, im Einklang mit Beobachtungen aus der Literatur [247–249].

Die undotierte, unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedene $i\text{-SnO}_2$ -Schicht weist eine Fermi-niveau-Position von 3,0 eV über dem Valenzbandmaximum auf. Es bleibt demnach ein Abstand von 0,6 eV zum Leitungsband. Die bei oxidierenden Bedingungen abgeschiedene $i\text{-SnO}_2$ -Schicht zeigt einen etwas geringeren Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum von 2,7 eV. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, dass Sauerstoff-Leerstellen in SnO_2 als Donatoren wirken [145–147], wobei auch DFT-Berechnungen existieren, die für die Sauerstoff-Leerstelle in SnO_2 eine tiefe Störstelle vorhersagen [165]. Maximal intrinsische Eigenschaften mit dem niedrigsten Fermi-niveau werden im Allgemeinen jedoch unter einem Überangebot an Sauerstoff erhalten [154].

8.1.2 Die Form der Valenzbandspektren

In Abbildung 8.2 rechts ist die typische Ausprägung der Valenzbandstruktur von SnO_2 aus drei Maxima mit zu höherer Bindungsenergie absteigender Intensität erkennbar. Die Charakteristika von 3 eV bis etwa 9 eV entstammen dabei hauptsächlich den Beiträgen von $\text{O}2p$ und $\text{Sn}5p/\text{Sn}4d$ -Atomorbitalen, wohingegen das dritte Maximum jenseits von 9 eV auf eine Hybridisierung von $\text{Sn}5s$ - und $\text{O}2p$ -Orbitalen zurückzuführen ist [149]. Im Vergleich zu beiden $i\text{-SnO}_2$ -Proben ist das Valenzbandmaximum von $\text{SnO}_2\text{:F}$ zu deutlich höheren Bindungsenergien verschoben: Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum beträgt hier 4,0 eV. Das Fermi-niveau befindet sich also an der Oberfläche 0,4 eV über der Leitungsbandkante. Entsprechend ist im Bindungsenergiebereich zwischen 0 eV und 0,4 eV eine geringe Intensität an Photoelektronen zu erkennen. Diese könnte aus Leitungsbandzuständen des entarteten $\text{SnO}_2\text{:F}$ emittiert werden. Nach SCHLEIFE *et al.* [149] ist jedoch die Zustandsdichte in der Nähe der Leitungsbandkante sehr gering. Zusätzlich müssen jedoch die Photoionisations-Querschnitte der beteiligten Orbitale durch Photonen der Röntgenstrahlung berücksichtigt werden: Diese betragen für $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung $1 \cdot 10^{-3}$ für $\text{Sn}5s$ (Leitungsbandzustände), $2 \cdot 10^{-4}$ für $\text{O}2p$ (Valenzbandzustände), $8 \cdot 10^{-4}$ für $\text{Sn}5p$ (Valenzbandzustände) und $5 \cdot 10^{-2}$ für

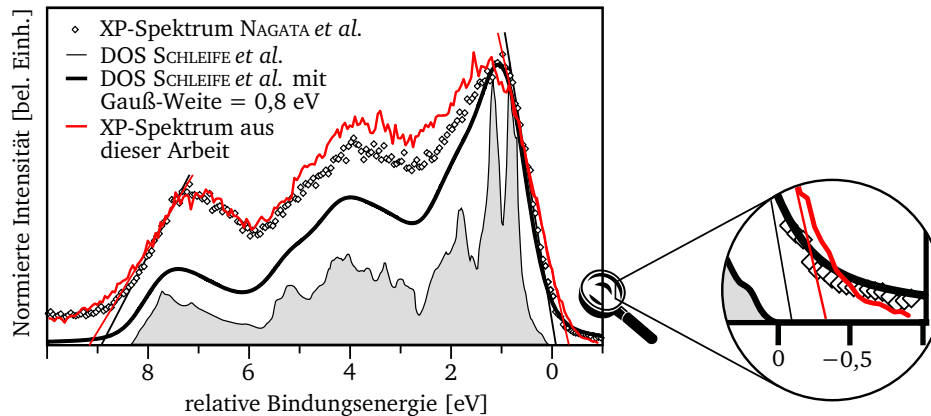


Abbildung 8.3: Valenzbandstruktur von SnO_2 : Die grau gefüllte Zustandsdichte (DOS^1) entstammt DFT^2 - und MBPT^3 -Rechnungen von SCHLEIFE *et al.* [149]. Unter Anwendung einer Gauß- und einer Lorentz-Verbreiterung von je 0,8 eV auf diese Zustandsdichte wird der schwarze durchgezogene Verlauf erhalten [149]. Im Vergleich hierzu ist ein XP-Valenzbandspektrum von epitaktischem (101)- SnO_2 von NAGATA *et al.* [164] mit schwarzen Rechtecken abgebildet. Desweiteren ist ein Valenzbandspektrum von SnO_2 aus dieser Arbeit abgebildet. Diese Schicht wurde bei 400 °C mittels MS auf einem „Tec15“-Substrat unter 12 % O_2 abgeschieden und *in situ* mit XPS charakterisiert. Die experimentell bestimmten XP-Spektren wurden auf ihre höchste Intensität normiert und auf der Bindungsenergieachse derart verschoben, dass ihre Maxima mit denen der berechneten verbreiterten Zustandsdichte zur Deckung kamen. Die Skalierung der Energieachse ist dabei jedoch identisch. (Reprinted with permission of [149], © (2011) by the American Physical Society and [164], © (2010) by AIP Publishing LLC.)

$\text{Sn}4d$ (Valenzbandzustände) [250]. Es ist demnach möglich, Leitungsbandzustände von SnO_2 mittels XPS nachzuweisen, aber dennoch wahrscheinlich, dass Oberflächen- und/oder Adsorbatzustände zur beobachteten Intensität beitragen.

Ein weiterer Unterschied in der Form der Valenzbandspektren der beiden *i*- SnO_2 -Proben gegenüber $\text{SnO}_2:\text{F}$ in Abbildung 8.2 rechts betrifft die Höhe des dritten Maximums um 10–12 eV. Hier kommt es im Fall von $\text{SnO}_2:\text{F}$ zu einer Überlagerung mit der $\text{Zn}3d$ -Emissionslinie, die aufgrund von leichten Oberflächenverunreinigungen der $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrate mit Zink eingebracht wird. Der Ursprung der Zink-Verunreinigungen ist nicht geklärt; diese lassen sich mit den Standardreinigungsprozeduren nur teilweise entfernen. Auch eine zehnmünütige Plasmabehandlung mit Sauerstoff beseitigt diese nicht vollständig. Mit den unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen der $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrate beschäftigt sich Abschnitt 8.2.4.

In Abbildung 8.3 ist erneut die Valenzbandstruktur von SnO_2 dargestellt. Dabei werden experimentell bestimmte XP-Spektren aus dieser Arbeit und von NAGATA *et al.* [164] theoretischen Verläufen gegenübergestellt, wie sie mittels DFT^2 und MBPT^3 berechnet wurden [149]. Dabei sind die experimentellen Valenzbandspektren derart auf der Bindungsenergieachse verschoben, dass ihre Maxima mit denen der berechneten Zustandsdichte zur Deckung kommen. Die Skalierung der Energieachse ist dabei jedoch identisch. Genauereres kann der Bildunterschrift entnommen werden.

Der Vergleich dient dazu, abzuschätzen, ob die Bestimmung des Valenzbandmaximums von SnO_2 über die lineare Extrapolation der Valenzbandkante auf die Energieachse, wie sie in dieser Arbeit vorgenommen wurde, eine systematische Fehlerquelle darstellt. In der Literatur wird dies beispielsweise für In_2O_3 beschrieben [251]. Die Verbreiterung der Valenzbandstruktur aufgrund der apparativ begrenzten Auflösung und der natürlichen Linienverbreiterung führt dazu, dass die ex-

¹ englisch: *Density of States* – Zustandsdichte

² englisch: *Density Functional Theory* – Dichtefunktionaltheorie

³ englisch: *Many Body Perturbation Theory* – Viel-Körper-Störungstheorie

perimentell bestimmte Valenzbandkante in der Regel flacher verläuft als diejenige aus berechneten Zustandsdichten. SCHLEIFE *et al.* konnten jedoch anhand des Vergleichs ihrer Berechnungen mit den experimentellen Daten von NAGATA *et al.* [164] zeigen, dass deren XP-Spektren eine gute Übereinstimmung mit künstlich verbreiterten Verläufen ihrer berechneten Zustandsdichte zeigen [149]. In Abbildung 8.3 sind die Daten aus [164] und [149] wiedergegeben. Es ist erkennbar, dass der flache Ausläufer des Valenzbandes in den berechneten, unverbreiterten Zustandsdichten recht gut mit der linearen Extrapolation sowohl der künstlich verbreiterten Bandstruktur (schwarze durchgezogene Linie) als auch der Daten von NAGATA *et al.* [164] übereinstimmt. Dieser Umstand lässt zunächst die Schlussfolgerung zu, dass für SnO₂ – im Gegensatz zu In₂O₃ [251] – die Methode zur Bestimmung des Valenzbandmaximums über eine lineare Extrapolation der Kante keine großen systematischen Fehler erzeugt.

Der Vergleich mit dem Spektrum aus dieser Arbeit (rote Linie in Abbildung 8.3) zeigt jedoch eine deutlichere Abweichung. Wird die Bindungsenergieachse des Spektrums so angepasst, dass die kleineren beiden Maxima gut mit dem Spektrum von NAGATA *et al.* [164] übereinstimmen, befindet sich das größte der beiden Maxima bei zu hohen Bindungsenergien. Da die Valenzbandkante jedoch insgesamt flacher verläuft als bei NAGATA *et al.* [164], wird selbst bei dieser Anpassung eine um 0,3 eV geringere Bindungsenergie für das Valenzbandmaximum abgelesen (rote Hilfslinie). Wird auf das höchste Maximum verschoben, beträgt die Abweichung sogar etwa 0,5 eV.

Diese Beobachtung legt nahe, dass bei der linearen Extrapolation der Daten aus dieser Arbeit der energetische Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Ferminiveau systematisch um einige hundert meV unterschätzt wird. Die Gründe für die Abweichung zwischen den Daten von NAGATA *et al.* [164] und dieser Arbeit könnten an den unterschiedlichen lokalen Strukturen aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsmethoden der SnO₂-Schichten liegen. Während NAGATA *et al.* epitaktische SnO₂-Schichten charakterisierten, die mittels Plasma-assistierter Molekularstrahl-Epitaxie hergestellt wurden [164], sind die Schichten aus dieser Arbeit polykristalliner Natur und weisen aufgrund des *Sputter*-Prozesses große Mengen an Defekten auf. Diese könnten zu einer Verbreiterung der obersten Valenzbandstruktur führen, da diese hauptsächlich von O2p-Zuständen herrührt, deren Energiezustände aufgrund ihrer gerichteten Natur besonders anfällig für Fluktuationen in den Bindungslängen und -abständen sind (im Gegensatz zu den kugelsymmetrischen metallischen s-Orbitalen [252, 253], die in vielen Metalloxiden das Leitungsband bilden). Aufgrund der Verbreiterung der spektralen Charakteristika im Valenzband bei defektreichen Proben könnten so zu geringe Bindungsenergien von E_{VBM} aus einer linearen Extrapolation der Valenzbandkante resultieren. Diese Überlegungen werden von Untersuchungen von WEIDNER [254] unterstützt, die ergaben, dass polykristalline SnO₂-Schichten, die mittels MS abgeschieden wurden, bis zu Substrattemperaturen von etwa 500 °C keine ausreichende optische Transparenz im sichtbaren Bereich aufwiesen, was anhand der Verschiebung der Absorptionskante auf eine verringerte optische Bandlücke zurückgeführt werden konnte. Die geringe optische Bandlücke wurde von WEIDNER mit der Ausbildung von Defekten begründet [254].

8.1.3 Oberflächenterminierung

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen den drei Valenzbandspektren in Abbildung 8.2 rechts ist die Form der Zustandsdichte an der Valenzbandkante. Während bei der SnO₂:F-Schicht, die vor der Messung an Luft gereinigt wurde, die Valenzbandkante steil bis auf eine geringe Intensität abfällt, zeigt sich bei der *in situ* charakterisierten, unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen i-SnO₂-Probe eine zusätzliche Zustandsdichte bei Bindungsenergien von 2–3 eV, die bei der unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen i-SnO₂-Probe nicht auftritt. Diese Intensität kann direkt auf die Sn^{+II}-Atome an der reduzierten Oberfläche zurückgeführt werden [162, 247, 255]: Aufgrund der Reduktion von Sn^{+IV} zu Sn^{+II} werden Sn5s-Zustände gefüllt. Diese hybridisieren mit

Sn5p-Zuständen [247] und befinden sich dann – bei ähnlichen absoluten Energien wie in SnO [162] – in SnO₂ nahe der Valenzbandkante oder tiefer in dessen Bandlücke [162] und erscheinen dadurch in Photoemissionsspektren als Schulter in der Valenzbandkante.

In Vorgängerarbeiten wurde ausführlich die Ausbildung der unterschiedlichen Oberflächenterminierungen und deren Auswirkungen auf Oberflächenpotentiale und Sauerstoffaustausch an polykristallinen, mittels MS abgeschiedenen SnO₂-Schichten untersucht [163]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Untersuchungen an Einkristallobereflächen gut auf polykristalline Dünnschichten übertragbar sind. Bei mittels MS hergestellten Dünnschichten ist der Sauerstoffpartialdruck in der *Sputter*-Atmosphäre ausschlaggebend für das chemische Potential des Sauerstoffs. Sauerstoffpartialdrücke unter $2,5 \cdot 10^{-2}$ Pa (entsprechend 5 % bei einem Gesamtdruck von 0,5 Pa) führen zur Ausbildung von reduzierten Oberflächen, die eine Unterstöchiometrie aufweisen, was sich in einer Verringerung des O/Sn-Verhältnisses in XPS-Messungen von etwa 65/35 bis auf etwa 60/40 ausdrückt [154, 163]. Gleichzeitig bildet sich ab Sauerstoffpartialdrücken über demselben Wert eine zusätzliche Oberflächenkomponente in der O1s-Linie, die womöglich auf die unterschiedliche Koordination des *bridging oxygen* der oxidierten Oberfläche zurückzuführen ist [163]. Außerdem wird an reduzierten SnO₂-Oberflächen ein geringeres Ionisationspotential von etwa 7,8 eV gegenüber etwa 8,8 eV bei oxidierten Oberflächen beobachtet [154, 163], was mit der höheren Elektronendichte an der oxidierten Oberfläche durch den *bridging oxygen* zusammenhängt. Die i-SnO₂-Probe mit der Bezeichnung „ox“ in Abbildung 8.2 wurde bei einem Sauerstoffgehalt von 12 % (entsprechend $6 \cdot 10^{-2}$ Pa bei einem Gesamtdruck von 0,5 Pa) abgeschieden, was nach KÖRBER [163] im Bereich der Sättigung der Oberflächenoxidation liegt. Somit weist diese Probe im Gegensatz zu der in reinem Argon abgeschiedenen Probe auch keine zusätzliche zu Sn^{+II} gehörende Zustandsdichte an der Valenzbandkante auf. Das mittels XPS bestimmte O/Sn-Verhältnis der Probe mit reduzierter Oberfläche beträgt 62/38, das der Probe mit oxidiertem Oberfläche 66/34 – auch dies im Einklang mit den Ergebnissen von KÖRBER [154, 163].

8.2 Das TCO-Material SnO₂:F

In diesem Abschnitt sollen die elektronischen Oberflächen- und Volumen-Eigenschaften der „Tec15“-Substrate und der Modifikation mit nominell undotiertem Puffermaterial „Tec15B“² vorgestellt werden. In REM-Aufnahmen an Querschnitten konnte die Pufferschicht nicht als separate Schicht erkannt werden, was darauf schließen lässt, dass die Kristallisation der Pufferschichten gemeinsam mit dem Grundmaterial SnO₂:F stattfindet. Mithilfe von Sekundärionen-Massenspektrometrie-Tiefenprofilen konnte jedoch anhand des Fluorprofils gezeigt werden, dass die Pufferschichtdicke zwischen den unterschiedlichen Chargen der „Tec15B“-Substrate geringfügig variiert und in der Größenordnung von 50–100 nm liegt. Hierfür wird auf Abschnitt 8.2.3 verwiesen. Es ist anzunehmen, dass die Pufferschicht anschließend an die darunterliegende SnO₂:F-Schicht mittels Sprüh-Pyrolyse auf das noch heiße Glassubstrat aufgebracht wird. Dabei wird wohl der fluorhaltige Präkursor (z. B. Flusssäure) durch eine reine Sauerstoffquelle ersetzt oder dessen Zugabe eingestellt. Parallel dazu findet offenbar die Pyrolyse und Kristallisation der Gesamtschicht statt. Im Folgenden werden Ergebnisse für Substrate mit und ohne zusätzliche kommerzielle Pufferschicht gegenübergestellt. Dabei werden die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen verwendeten Chargen herausgestellt.

8.2.1 Elektrische Eigenschaften

Die Leitfähigkeiten σ der verschiedenen „Tec15“- und „Tec15B“-Substrate wurden aus Vierpunkt-Messungen bestimmt; die Ladungsträgerbeweglichkeit μ der Majoritätsladungsträger – hier Elektro-

² englisch: *Buffer* – Puffer

Tabelle 8.1: Elektrische Eigenschaften von „Tec15“- und „Tec15B“-Substraten. Dabei sind R_{sq} = Schichtwiderstand, σ = Leitfähigkeit, μ_e = Hall-Mobilität der Elektronen, n = Ladungsträgerdichte der Elektronen, E_F^{kalk} = Ferminiveau nach Berechnungen, E_F^{XPS} = Ferminiveau nach XPS-Messungen, E_F^{opt} = Ferminiveau nach optischen Messungen, E_{LBM} = Energie des Leitungsbandminimums. Für die Berechnung von $E_F^{XPS} - E_{LBM}$ aus $E_{VBM} - E_F$ wurde eine Bandlücke von 3,6 eV angenommen [142, 149, 150]. Für die Berechnung von $E_F^{kalk} - E_{LBM}$ aus n wurden parabolische Bänder und eine effektive Elektronenmasse im Leitungsband von $m_{eff,e} = 0,3 m_e$ [149] angenommen. Für die Hall-Effekt-Messungen wurden ein Strom von 10–20 mA und eine magnetische Flussdichte von 1,3 T verwendet. Für die experimentelle Bestimmung von σ und n wurde eine Schichtdicke von 400 nm angenommen.

Substrat	Charge	R_{sq} [Ω/sq]	σ [S/cm]	μ_e [cm ² /V·s]	n [cm ⁻³]	$E_F^{kalk} - E_{LBM}$ [eV]	$E_F^{XPS} - E_{LBM}$ [eV]	$E_F^{opt} - E_{LBM}$ [eV]
Tec15	1	13,0	1924	33,8	$3,56 \cdot 10^{20}$	0,61	0,4	–
Tec15	2	13,2	1890	30,5	$3,87 \cdot 10^{20}$	0,64	0,5	0,4–0,5
Tec15B	1	13,3	1873	29,7	$3,93 \cdot 10^{20}$	0,65	0,4	–
Tec15B	2	12,2	2049	33,6	$3,80 \cdot 10^{20}$	0,64	0,4	–
Tec15B	3	13,2	1891	31,1	$3,93 \cdot 10^{20}$	0,65	0,3	–

nen mit μ_e – aus Hall-Effekt-Messungen. Beide Größen sind nach Gleichung 2.41 mit der Ladungsträgerkonzentration n der Elektronen verbunden. Dabei sind sowohl die Bestimmung von σ , als auch von n abhängig von der angenommenen Schichtdicke, wohingegen μ davon unabhängig ist.

Für alle folgenden Berechnungen wurde eine Schichtdicke der SnO₂:F-Schicht von 400 nm angenommen, wie sie an REM-Querschnitten beobachtet wurde und auch von Projektpartnern mittels Ellipsometrie bestimmt wurde. Für die „Tec15B“-Substrate wurden mittels SIMS zwar nach oben abweichende Schichtdicken gefunden (siehe Abschnitt 8.2.3, Abbildung 8.10); dabei betrug die Dicke der hochdotierten Grundsicht jedoch immer ähnliche Werte. Da davon ausgegangen wird, dass die zusätzliche undotierte Pufferschicht nicht wesentlich zur Querleitfähigkeit der Substrate beiträgt, wird für alle Substrate ein Schichtdickenwert von 400 nm verwendet.

Tabelle 8.1 stellt die erhaltenen Werte für die verschiedenen Chargen gegenüber. Die SnO₂:F-Schichten aller Chargen zeigen (unter Annahme derselben Schichtdicke) ähnliche spezifische Leitfähigkeiten im Bereich um 1900 S/cm, eine Ladungsträgerbeweglichkeit der Majoritätsladungsträger im Bereich von $\mu_e = 29\text{--}34$ cm²/V·s sowie Ladungsträgerkonzentrationen der Elektronen von $n = 3,9 \cdot 10^{20}$ cm⁻³, wobei die „Tec15“-Probe aus Charge 1 hier etwas geringere Werte erreicht. Die vergleichsweise hohe Homogenität der Ergebnisse entspricht aufgrund der Spezifikationen der kommerziellen Substrate den Erwartungen; die Schichtwiderstand-Spezifikation von $\leq 15 \Omega/sq$ wird in allen Fällen eingehalten.

Weiterhin sind in Tabelle 8.1 exemplarische Werte für den Abstand von Oberflächen-Fermienergie zu Leitungsbandminimum $E_F^{XPS} - E_{LBM}$ eingetragen, die aus der Bindungsenergie des Valenzbandmaximums aus XP-Spektren (siehe Abbildung 8.6) unter Annahme einer Bandlücke von 3,6 eV [142, 149, 150] berechnet wurden.

Im Vergleich hierzu sind zwei Abschätzungen für die Lage des Volumen-Fermienergie angegeben: Zum Einen ist dies der berechnete Wert $E_F^{kalk} - E_{LBM}$, der aus der experimentell bestimmten Ladungsträgerkonzentration n mithilfe von Gleichung 2.8 erhalten wurde [154]. Hierfür wurde von einer parabolischen Dispersion des Leitungsbandes ausgegangen, was nach berechneten Zustandsdichten [149] in der Nähe des Leitungsbandminimums gerechtfertigt ist. Es wurde eine effektive Masse der Elektronen im Leitungsband von $m_{eff,e} = 0,3 m_e$ [149] angenommen. Abbildung 8.4 zeigt die berechnete Ladungsträgerkonzentration n in Abhängigkeit des Abstands zwischen Fermienergie und Leitungsbandminimum. Aus dieser Auftragung kann für eine gegebene Ladungsträgerkonzentration

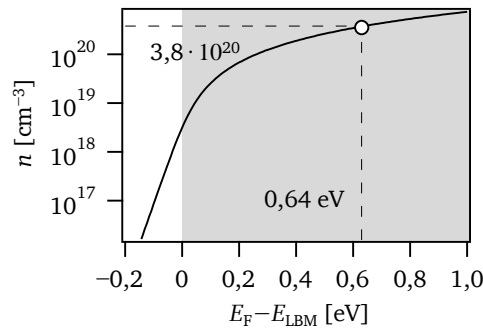


Abbildung 8.4: Berechneter Verlauf der Ladungsträgerkonzentration von SnO_2 in Abhängigkeit der Lage des Fermi-niveaus im Leitungsband: Für die Berechnung wurden parabolische Leitungsbander und eine effektive Masse der Elektronen im Leitungsband von $0,3 m_e$ [149] angenommen. Der experimentell für eine SnO_2 :F-Schicht bestimmte Wert für die Ladungsträgerkonzentration und die sich daraus ergebende theoretische Lage des Volumen-Fermi-niveaus im Leitungsband sind eingezeichnet. Das Leitungsband ist grau hinterlegt.

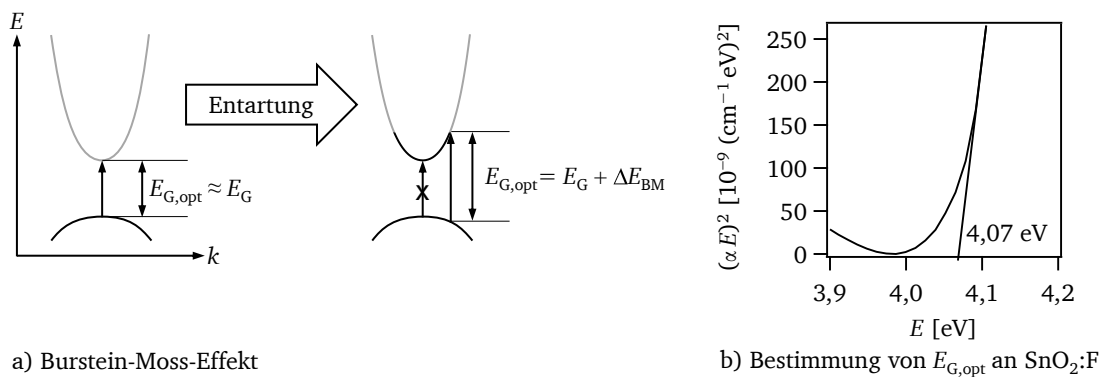


Abbildung 8.5: a) Schematische Darstellung des Burstein-Moss-Effekts. Es sind die Banddispersionen $E(k)$ für einen undotierten und einen entarteten Halbleiter dargestellt. Besetzte Zustände sind schwarz, unbesetzte grau dargestellt. Aus der Besetzung der Leitungsbandzustände beim entarteten Halbleiter ergibt sich die Vergrößerung der optischen Bandlücke $E_{G,\text{opt}}$ von E_G auf $E_G + \Delta E_{\text{BM}}$; b) Bestimmung der optischen Bandlücke der SnO_2 :F-Schicht eines „Tec15“-Substrats aus Charge 2 über die Auftragung von $(\alpha E)^2$ über der Energie.

tration n die Lage des Volumen-Fermi-niveaus abgeschätzt werden; die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Es ergeben sich rechnerische Lagen des Volumen-Fermi-niveaus von etwa 0,61–0,65 eV über dem Leitungsbandminimum.

Zum Anderen ist der Wert $E_{\text{F}}^{\text{opt}} - E_{\text{LBM}}$ angegeben, der mittels optischer Transmission an einem „Tec15“-Substrat aus Charge 2 ermittelt wurde: Der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-niveau kann im Fall eines entarteten Halbleiters über die optische Bandlücke abgeschätzt werden. Durch die Besetzung der untersten Zustände des Leitungsbandminimums ist die direkte Anregung von Ladungsträgern über die Bandlücke hinweg vom Maximum des Valenzbandes zum Minimum des Leitungsbandes nicht mehr möglich. Optisch erlaubte, direkte Übergänge finden erst ab Energien statt, die der Energiedifferenz zwischen dem ersten freien Zustand im Leitungsband und dem zum selben Wellenvektor k gehörenden Zustand im Valenzband entsprechen. Dieser Zusammenhang ist bekannt als Burstein-Moss-Effekt [256] und wird in Abbildung 8.5 a) schematisch anhand der Banddispersion verdeutlicht.

Die Vergrößerung der optischen Bandlücke von $E_{G,\text{opt}} \approx E_G$ auf $E_{G,\text{opt}} = E_G + \Delta E_{\text{BM}}$, der sogenannte Burstein-Moss-Shift ΔE_{BM} , beträgt dabei in der Näherung parabolischer Bänder (Gleichung 8.1) [256]:

$$\Delta E_{\text{BM}} = (E_{\text{F}} - 4k_{\text{B}}T - E_{\text{LBM}}) \cdot \left(1 + \frac{m_{\text{eff,e}}}{m_{\text{eff,h}}} \right) \quad (8.1)$$

Die optische Bandlücke der „Tec15“-Substrate (Charge 2) wurde aus der in Abbildung 3.5 gezeigten Transmissionsmessung abgeschätzt. Die Bestimmung der optischen Bandlücke eines direkten Halbleiters erfolgt über die Berechnung des Absorptionskoeffizienten α . Dieser kann unter Vernachlässigung der Reflexion R unter Zuhilfenahme der Gleichungen 8.2, 8.3 und 8.4 aus der Transmission T und der Dicke der Probe d bestimmt werden.

$$1 = R(E) + T(E) + A(E) \quad (8.2)$$

$$T(E) = \frac{I(E)}{I_0(E)} = \exp(-\alpha(E) \cdot d) \quad (8.3)$$

$$\alpha(E) = \frac{-\ln T(E)}{d} \quad (8.4)$$

Die Auftragung von $(\alpha E)^2$ über E liefert für direkte Halbleiter mit parabolischer Bandstruktur eine Gerade, deren lineare Extrapolation auf die Energieachse die optische Bandlücke $E_{\text{G,opt}}$ ergibt [82]. Diese Vorgehensweise wurde auf die Transmissionsdaten einer „Tec15“-Probe angewendet; die Schichtdicke wurde hierbei wiederum mit 400 nm angenommen. Das Resultat ist in Abbildung 8.5 b) dargestellt. Die optische Bandlücke beträgt demnach 4,07 eV, wobei je nach Interpretation auch andere Werte zwischen 4,0 eV und 4,1 eV erhalten werden können, da kein streng linearer Abschnitt beobachtet wird. Unter Verwendung von $m_{\text{eff,e}} = 0,3 m_{\text{e}}$ und $m_{\text{eff,h}} = 1,3 m_{\text{e}}$ [149] sowie einer fundamentalen Bandlücke von $E_{\text{G}} = 3,6 \text{ eV}$ [142, 149, 150] folgen daraus nach Gleichung 8.1 für die Energiedifferenz $E_{\text{F}}^{\text{opt}} - E_{\text{LBM}}$ bei Raumtemperatur Werte zwischen etwa 0,4 eV und 0,5 eV.

Ein Vergleich der drei auf unterschiedlichen Wegen erhaltenen Lagen des Ferminiveaus zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen dem Volumen-Fermi-niveau aus der optischen Methode und dem Oberflächen-Fermi-niveau aus XP-Spektren: Die exemplarisch in Tabelle 8.1 aufgeführten Werte für die Lage des Oberflächen-Fermi-niveaus über dem Leitungsbandminimum der unterschiedlichen Substrate aus allen Chargen betragen $0,4 \pm 0,1 \text{ eV}$, wenn von einer elektronischen Bandlücke von SnO_2 von 3,6 eV ausgegangen wird [142, 149, 150]. Der Mittelwert aller unbehandelten (lediglich gereinigten) SnO_2 :F-Substrate aus der Übersicht in Abbildung 8.1 beträgt ebenfalls etwa 0,4 eV über dem Leitungsbandminimum. Dabei unterscheidet sich der Mittelwert der „Tec15B“-Substrate im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von dem der „Tec15“-Substrate. Die Volumen-Fermi-niveau-Position eines „Tec15“-Substrats (Charge 2) befindet sich nach der Bestimmung der optischen Absorptionskante etwa 0,4–0,5 eV oberhalb des Leitungsbandminimums.

Rechnerisch wurden aus der Ladungsträgerkonzentration, die mittels Hall-Effekt- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurde, jedoch Volumen-Fermi-niveau-Positionen von 0,6–0,7 eV über dem Leitungsbandminimum bestimmt. Es stellt sich die Frage, woher die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen stammen. Die naheliegendste Erklärung ist eine Unsicherheit in der Bestimmung der Schichtdicke bei der Berechnung. Der Hersteller Pilkington bietet in den Spezifikationen für die „Tec15“- und „Tec15B“-Schichten nur eine bestimmte Transmission und einen bestimmten Schichtwiderstand an. Über die Einstellung von spezifischer Leitfähigkeit und Schichtdicke können diese Spezifikationen eingehalten werden. Somit ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Schichtdicken der Substrate von Charge zu Charge oder sogar Glasscheibe zu Glasscheibe variieren, um den geforderten minimalen Schichtwiderstand zu erreichen. Da mit steigender Schichtdicke jedoch auch die Transmission

der Substrate abnimmt, die ebenfalls in den Spezifikationen vorgegeben ist, ist die Anpassung der Schichtdicke nur in begrenztem Maße möglich, und es kann davon ausgegangen werden, dass die Substrate in der Regel wenigstens ähnliche Schichtdicken aufweisen – wenngleich die Transmission in erheblichem Maße von der um Größenordnungen dickeren Glasschicht mitbestimmt wird. Wird – um eine Vorstellung vom Einfluss der Schichtdicke auf die bestimmten Größen zu erhalten – exemplarisch eine Schichtdicke von 600 nm für die Berechnung der Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration angenommen, so ergäbe sich statt eines Wertes von beispielsweise $\sigma = 1890 \text{ S/cm}$ ein Wert von $\sigma = 1260 \text{ S/cm}$, $n = 2,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und eine rechnerische Lage des Fermi-niveaus bei etwa 0,5 eV über dem Valenzbandmaximum. Von einer 600 nm übersteigenden Schichtdicke ist nicht auszugehen. Deutlich geringere Schichtdicken als 400 nm würden in noch höheren Ladungsträgerkonzentrationen resultieren, die aufgrund der Begrenzung des Fermi-niveaus durch kompensatorische Defekte nach oben hin zunehmend unwahrscheinlich erscheinen, auch wenn in SnO_2 Berechnungen zufolge nicht unbedingt intrinsische Defekte hierfür verantwortlich sein müssen [153]. Zusammenfassend gilt also, dass die mittels Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen bestimmte Volumen-Fermi-niveau-Position je nach angenommener Schichtdicke im Rahmen realistischer Werte um 0,1–0,3 eV höher ausfällt als die mittels XPS bestimmte Oberflächen-Fermi-niveau-Position.

Wird die eventuelle Unterschätzung der Fermi-niveau-Position aufgrund der apparativ und in Folge von Defekten verbreiterten Valenzbandstruktur, wie sie in Abschnitt 8.1, Abbildung 8.3 exemplarisch an einem Spektrum ermittelt wurde, berücksichtigt, so liegt das Fermi-niveau an der Oberfläche eventuell einige hundert meV höher als experimentell bestimmt. Damit würde eine bessere Übereinstimmung des Oberflächen-Fermi-niveaus mit dem berechneten Volumen-Fermi-niveau erreicht, jedoch auf Kosten der Übereinstimmung mit der optischen Methode.

Es wird demnach geschlussfolgert, dass die Annahme der Schichtdicke von 400 nm für die Berechnung des Fermi-niveaus aus der Ladungsträgerkonzentration eine erhebliche Fehlerquelle darstellt. Desweiteren wird angenommen, dass die Näherung parabolischer Bänder für diesen hohen Entartungsgrad allmählich an Gültigkeit verliert, sodass die Fermi-niveau-Position auf diese Weise zusätzlich rechnerisch überschätzt wird. Für alle weiteren Diskussionen wird schlussfolgernd vorausgesetzt, dass an SnO_2 :F-Oberflächen im Kontakt mit Luft eine Flachbandsituation mit einer Fermi-niveau-Position von 0,4 eV über dem Leitungsbandminimum vorherrscht.

Die Möglichkeit einer Oberflächen-Bandverbiegung kann jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Hierfür könnten Adsorbate aus der Umgebungsatmosphäre verantwortlich sein. Da die Substrate an Atmosphäre hergestellt werden, besteht keine Möglichkeit, die Substrate in nicht-verunreinigtem Zustand zu erhalten. Im nächsten Abschnitt wird genauer auf die möglichen Potentialverläufe der „Tec15“- und „Tec15B“-Substrate an den Oberflächen und die Rolle von Adsorbaten eingegangen. Abschnitt 8.2.4 beschäftigt sich eingehend mit den Auswirkungen verschiedener Oberflächenbehandlungen im Vakuum auf die Oberflächenpotentiale der SnO_2 :F-Schichten. In beiden Abschnitten wird davon ausgegangen, dass die bestimmten Oberflächen-Fermi-niveau-Positionen nicht systematisch korrigiert werden müssen. Eine Korrektur müsste jedoch in jedem Fall zu höheren Lagen erfolgen, sodass die im Folgenden getroffenen Aussagen in den meisten Fällen von dieser Korrektur unterstützt würden.

8.2.2 Oberflächenpotentiale

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Oberflächenpotentialen der SnO_2 :F-Substrate, um ein Detailverständnis der Energiebandanpassungen an den Grenzflächen des Frontkontakts zu erhalten. Da in dieser Arbeit unter anderem der Einfluss von undotierten, hochohmigen Pufferschichten auf dem TCO-Material auf CdTe-Dünnschichtsolarzellen untersucht wurde, wurden auch die kommerziell erhältlichen Pufferschichten mittels XPS charakterisiert und teilweise für die Produktion von Solarzellen verwendet. Die Substrate des Typs „Tec15“ entstammten zwei verschiedenen Chargen

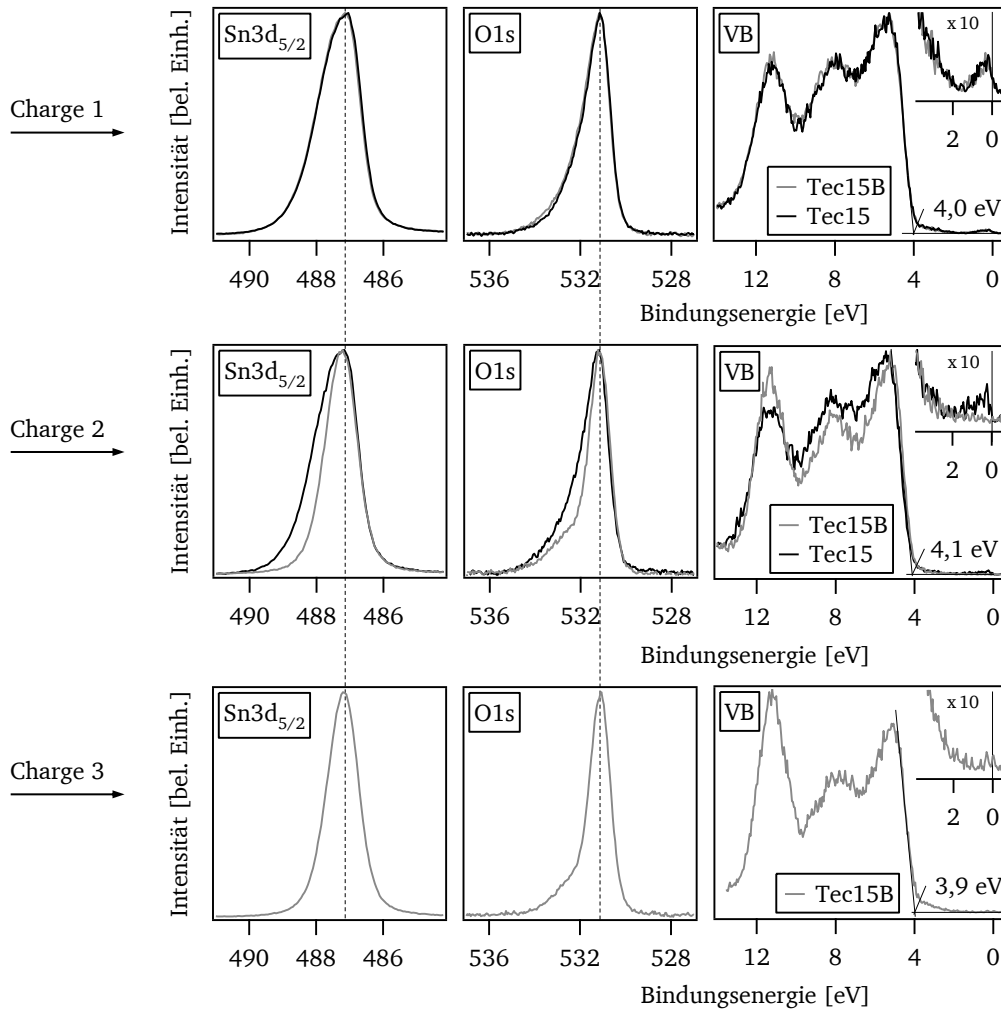


Abbildung 8.6: Gegenüberstellung exemplarischer XP-Detailspektren von „Tec15“-Substraten mit („Tec15B“, grau) und ohne („Tec15“, schwarz) zusätzlich vom Hersteller aufgebracht undotierter Pufferschicht. Die Detailspektren von Sn3d_{5/2} und O1s sind untergrundkorrigiert und normiert. Die VB-Detailspektren sind lediglich normiert. Die Proben aus Charge 1 wurden vor der Charakterisierung nach der Reinigungsprozedur A, die aus Charge 2 und 3 nach der Reinigungsprozedur B aus Abschnitt 4.2 gereinigt.

(1 und 2), die weitgehend gleiche Eigenschaften aufwiesen; die Substrate des Typs „Tec15B“ entstammten drei unterschiedlichen Chargen, von denen Charge 1 in den Oberflächen-Eigenschaften von Charge 2 und 3 abwich und eher „Tec15“-Substraten ähnelte. Im letzten Abschnitt wurden für alle fünf Probentypen vergleichbare elektrische Volumen-Eigenschaften gefunden. Im Folgenden wird gezeigt, dass sich die Substrate jedoch in ihren Oberflächeneigenschaften deutlich voneinander unterscheiden und sich grob in die zwei genannten Gruppen einteilen lassen. Abbildung 8.6 zeigt eine Gegenüberstellung exemplarischer XP-Spektren von „Tec15“- und „Tec15B“-Substraten, nach Chargen sortiert.

Zunächst soll Charge 1 diskutiert werden. Weder in der Form noch in der Lage der spektralen Charakteristika kann ein Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Pufferschicht aus Charge 1 festgestellt werden. Selbst angesichts der Oberflächenverunreinigung der Substrate durch die Lagerung an Luft und durch Zink zeigen die Spektren eine bemerkenswerte Ähnlichkeit. Beide Substrat-typen zeigen eine Fermi-niveau-Position von 4,0 eV über dem Valenzbandmaximum, was dem bereits genannten Mittelwert für diese Art von Substraten aus einer Vielzahl von Messungen entspricht. Beide Proben zeigen eine leichte Fermikante (siehe vergrößerter Ausschnitt in den VB-Spektren). Ob

diese Fermikante aufgrund von Leitungsband-, Adsorbat- und/oder Oberflächenzuständen auftritt, sei zunächst dahingestellt. Die erhöhte Emission des dritten Maximums der Valenzbandzustandsdichte bei etwa 11 eV deutet bei beiden Proben auf die bereits angesprochene Verunreinigung mit Zink hin. Beide Proben zeigen eine vergleichbare Zink-Intensität. Die Sn3d_{5/2}-Linie zeigt bei beiden Proben aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration der Substrate die bereits im vorherigen Abschnitt diskutierte Asymmetrie. Die O1s-Linie zeigt bei höheren Bindungsenergien leichte Unterschiede in der Ausbildung einer Schulter, die auf Adsorbate (z. B. Wasser) zurückgeführt werden kann. Die Grund-Asymmetrie der O1s-Linie wird jedoch ebenfalls durch Abschirmungseffekte durch die Leitungselektronen hervorgerufen, wie an sauberen SnO₂:Sb-Oberflächen gezeigt werden konnte [247] (obwohl die Auswertung der O1s-Linie solcher Proben durch die Überlagerung der O1s-Linie mit der Sb3d_{5/2}-Linie erschwert ist).

Die Ununterscheidbarkeit der Oberflächenpotentiale der „Tec15“- und „Tec15B“-Substrate aus Charge 1 lässt zunächst den Schluss zu, dass die kommerziellen nominell undotierten SnO₂-Pufferschichten von Pilkington aus Charge 1 nicht hochohmig sind, sondern sich tatsächlich nicht wesentlich von der darunter liegenden SnO₂:F-Schicht unterscheiden. Die Ursache hierfür könnte in den hohen Temperaturen des Substrats bei Aufbringen der organischen Präkursoren bei der Sprüh-Pyrolyse liegen: Eventuell kommt es bereits beim Aufsprühen zu einer Durchmischung der Präkursoren oder es findet ein Ausgleich der Fluorkonzentration des Volumens der SnO₂:F-Schicht und der obersten nominell undotierten Pufferschicht durch die Diffusion von Fluor aus tieferen Schichten an die Oberfläche statt. Absolute Fluorkonzentrationen wurden für diese Charge nicht bestimmt, und da außerdem die genauen Herstellungsbedingungen nicht bekannt sind, kann die getroffene Aussage nicht überprüft werden und bleibt daher zunächst spekulativ. Es wurde jedoch mittels SIMS-Tiefenprofilen nachgewiesen, dass durchaus eine Oberflächenschicht mit einer um zwei Größenordnungen geringeren Fluorkonzentration und einer Schichtdicke von etwa 50 nm vorhanden ist. Hierfür wird auf Abschnitt 8.2.3 verwiesen. Es wird vorweggegriffen, dass ein „Tec15B“-Substrat aus Charge 2 eine um eine Größenordnung geringere Fluorkonzentration in der zudem etwas dickeren Pufferschicht aufwies, sodass geschlussfolgert werden kann, dass die Pufferschicht der Charge 1 aufgrund einer zu hohen Fluorkonzentration nicht als intrinsisch angesehen werden kann. Daraus resultiert offenbar die hohe Lage des Fermi-niveaus und die Asymmetrie der Kernniveau-Emissionslinien sowie die daraus folgende Ununterscheidbarkeit von „Tec15B“- und „Tec15“-Substraten aus Charge 1 in der Photoemission.

Im Gegensatz zu Charge 1 zeigen XP-Spektren von „Tec15B“-Substraten aus Charge 2 und 3 (Abbildung 8.6, mittlere und untere Reihe) durchaus deutliche Unterschiede zu „Tec15“-Substraten aus Charge 1 und 2 und „Tec15B“-Proben aus Charge 1. Die beiden Proben aus Charge 2 weisen zwar beide ein Fermi-niveau bei einer Energie von 4,1 eV über dem Valenzbandmaximum auf, die „Tec15B“-Probe aus Charge 3 bei einer Energie von 3,9 eV (im Rahmen der üblichen Werte); die Form des Valenzbandes, der O1s-Linie und der Sn3d-Linie sowie die Bindungsenergiemaxima letzterer unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander. Die „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 weisen eine höhere Zink-Verunreinigung auf und zeigen eine etwas schärfere Valenzbandstruktur im Bereich der beiden Maxima zu geringeren Bindungsenergien. Während die Spektren der „Tec15“- und „Tec15B“-Proben aus Charge 1 und die „Tec15“-Probe aus Charge 2 in Abbildung 8.6 im Wesentlichen dieselben Linienformen und Bindungsenergien – mit einem Unterschied von 0,1 eV – aufweisen, besitzen die „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 jedoch eine symmetrische Linienform der Sn3d-Linie und eine deutlich symmetrischere Form der O1s-Linie. Die verbleibende Schulter in der O1s-Linie kann auf sauerstoffhaltige Adsorbate zurückgeführt werden, wie im nächsten Abschnitt 8.2.4 gezeigt wird. Das Ausbleiben der Asymmetrie der Kernniveaus lässt zunächst darauf schließen, dass es sich bei der Oberfläche der „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 tatsächlich um undotiertes SnO₂ handelt. Die Schichtdicke dieser Pufferschicht übertrifft offenbar ein Vielfaches der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen, die für die Sn3d- und die O1s-Linie in SnO₂ im Bereich von 2 nm liegt (siehe Tabelle A.2 im Anhang). In Abschnitt 8.2.3 wird anhand

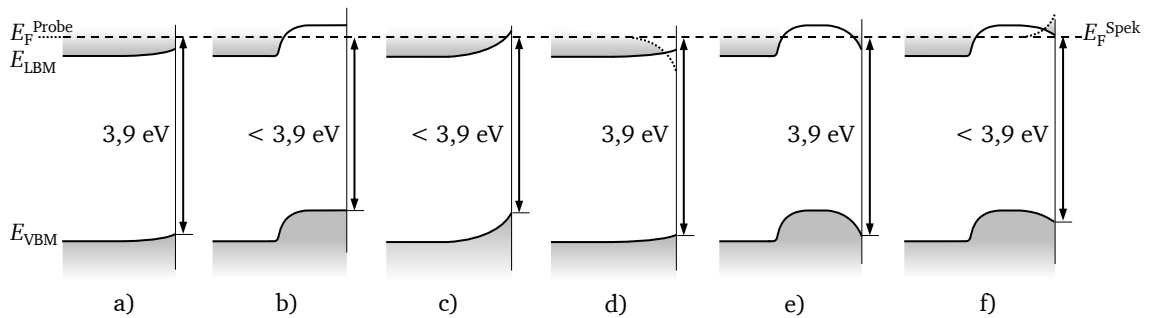


Abbildung 8.7: Möglicher Verlauf der Halbleiterpotentiale eines „Tec15B“-Substrats an der Oberfläche; besetzte Zustände sind dabei grau-schattiert eingezeichnet: a) Quasi-Flachbandfall; b) $n^+|n$ -Homokontakt zwischen Volumen und undotierter Oberflächenschicht mit abgeschlossener Raumladungszone; c) $n^+|n$ -Homokontakt zwischen Volumen und undotierter Oberflächenschicht mit Oberfläche in der Raumladungszone oder Oberflächenbandverbiegung; d) Fall c) mit zusätzlicher Oberflächen-Photospannung; e) $n^+|n$ -Homokontakt zwischen Volumen und undotierter Oberflächenschicht mit abgeschlossener Raumladungszone, aber zusätzlicher Oberflächen-Bandverbiegung; f) Fall e) mit zusätzlicher Oberflächen-Photospannung.

von SIMS-Tiefenprofilen gezeigt, dass die Pufferschicht 50–100 nm dick ist und über sehr geringe Fluorkonzentrationen verfügt.

Die Bindungsenergien der O1s-Linie und der Sn3d-Linie unterscheiden sich zwischen „Tec15“- und „Tec15B“-Proben jedoch nur wenig; es werden für die undotierten Puffer sogar etwas höhere Werte beobachtet. Für undotiertes SnO_2 würden eigentlich geringere Werte erwartet als für hochdotierte Proben, und trotz der deutlich symmetrischeren Linienform der Kernniveaus besitzt die „Tec15B“-Probe aus Charge 2 wie die „Tec15“-Probe ein Oberflächen-Ferminiveau, das sich etwa 0,5 eV über der Leitungsbandkante befindet. Bei Charge 3 sind es 0,3 eV. Wird jedoch die Bindungsenergie-Differenz von Kernniveau zum Valenzband betrachtet, so fällt diese für die Probe mit Pufferschicht etwas größer aus als für diejenige ohne. Dies entspricht dem Trend aus der Übersicht in Abbildung 8.1 rechts, der den Abschirmungseffekten der Kernniveau-Photolöcher durch Leitungselektronen zugeschrieben wurde. Demnach würden die „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 weniger Leitungselektronen im Oberflächenbereich besitzen als die „Tec15“-Proben und die „Tec15B“-Probe aus Charge 1. Im vergrößerten Ausschnitt in den Valenzbandspektren von Abbildung 8.6 unten ist außerdem zu erkennen, dass die „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 im Gegensatz zu Charge 1 trotz der hohen Ferminiveau-Position keine deutlich ausgeprägte Fermikante zeigen, was ein weiterer Hinweis auf das Fehlen von Leitungselektronen an der Oberfläche ist.

Es bleibt allerdings der Widerspruch bestehen, dass die „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 eine Ferminiveau-Position von 0,3–0,5 eV über dem Leitungsbandminimum aufweisen, ohne offenbar über hohe Elektronenkonzentrationen zu verfügen. Im Folgenden sollen verschiedene Ansätze diskutiert werden, die diese Beobachtung erklären könnten. Hierfür wird auf Abbildung 8.7 verwiesen, in der verschiedene Möglichkeiten der Potentialbildung an den „Tec15B“-Oberflächen vorgeschlagen sind.

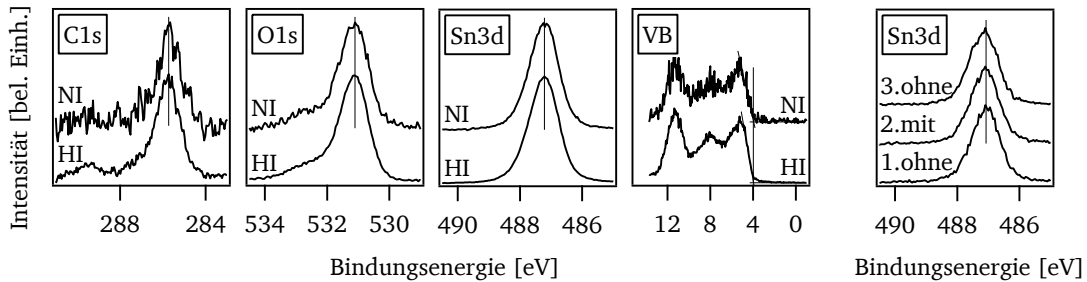
Der Quasi-Flachbandfall in Abbildung 8.7 a) kann aufgrund der symmetrischen Spektren der Kernniveaus ausgeschlossen werden. Auch der Fall b), in dem die Dicke der undotierten Schicht die Informationstiefe der XPS-Messungen von einigen nm übertrifft und die Ausbildung der Raumladungszone zwischen entartetem Volumenmaterial und undotierter Oberflächenschicht bis zum Erreichen der XPS-Informationstiefe abgeschlossen ist, kann ausgeschlossen werden: In diesem Fall müsste die gemessene Energiedifferenz zwischen Valenzbandmaximum und Ferminiveau weit geringer ausfallen (kleiner als 3,6 eV). Der Fall b) wäre aufgrund der in SIMS-Messungen beobachteten weniger dotierten Oberflächen-Pufferschichten von 50–100 nm Dicke zunächst zu erwarten.

Ein Ansatz wäre, dass die Ausbildung der Raumladungszone zwischen entartetem Volumenmaterial und undotierter Pufferschicht bis zur Oberfläche nicht abgeschlossen ist, sodass sich die Oberfläche in der Raumladungszone befindet, oder eine Oberflächen-Bandverbiegung, z. B. aufgrund von Adsorbaten, vorliegt. Dadurch käme es an der Oberfläche zu einer Ladungsträger-Verarmung. Diese Möglichkeit ist in 8.7 c) dargestellt. Würde die Tiefe der Raumladungszone dieser Bandverbiegung die Informationstiefe der XPS-Messung deutlich überschreiten, würde eine geringere Energiedifferenz zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie gemessen. Unterschreite die Tiefe der Raumladungszone jedoch die Informationstiefe deutlich, so würde eine asymmetrisch verbreiterte Linienform der Kernniveaus aufgrund der integralen Überlagerung des Potentialverlaufs in die Proben-tiefe hinein resultieren, und die Valenzbandstruktur fiel möglicherweise weniger scharf aus. Tatsächlich ist jedoch das Gegenteil der Fall. Somit scheidet unabhängig von der Breite der Oberflächenbandverbiegung auch Möglichkeit c) als Erklärung aus.

In Fall d) wird die Ausgangssituation von Fall c) kombiniert mit der Ausbildung einer Oberflächen-Photospannung in Betracht gezogen: Zwar fanden die Messungen im Dunkeln statt, und aufgrund der großen Bandlücke von SnO_2 findet ohnehin kaum Absorption im optischen Bereich statt; der Beschuss der Probe mit Röntgenstrahlung ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) kann jedoch selbst eine Anregung von Ladungsträgern über die Bandlücke des Materials hinweg bewirken, oder es kommt zu Sekundär-anregungen aufgrund inelastischer Stöße von Photoelektronen mit Valenzbandelektronen [257]. In diesem Fall gälte die aufgrund der Erdung der Probe und des Spektrometers normalerweise gültige Bedingung $E_F^{\text{Probe}} = E_F^{\text{Spek}}$ nicht mehr für die beleuchtete Oberfläche der Probe, da hier aufgrund des Energieeintrags durch die Röntgenstrahlung und der daraus resultierenden Ladungsträger-trennung keine Gleichgewichtsbedingungen mehr herrschten. Diese Situation ist in Abbildung 8.7 d) anhand des abweichenden Proben-Fermienergie vom Spektrometer-Fermienergie angedeutet. Somit wäre erklärbar, dass zwar mit Bezug auf das Fermienergie des Spektrometers eine Valenzband-Bindungsenergie von $3,9 \text{ eV}$ gemessen wird. Das Fermienergie der Probenoberfläche wäre aufgrund der Photospannung aber nicht mehr oberhalb der Leitungsbandkante zu finden³. Somit wären an der Oberfläche wenige Leitungselektronen vorhanden, was sowohl die symmetrische Linienform der Kernniveaus, als auch die fehlende Intensität an der (Spektrometer)-Fermikante erklären würde.

Bevor der experimentellen Überprüfung einer etwaigen Photospannung nach Abbildung 8.7 d) nachgegangen wird, sollen der Vollständigkeit halber die übrigen Möglichkeiten der Oberflächen-Potentialbildung nach Abbildung 8.7 e) und f) besprochen werden: In Fall e) wird hypothetisch angenommen, dass die Ausbildung der Raumladungszone zwischen entartetem Volumenmaterial und undotierter Pufferschicht bis zur Oberfläche wie in Fall b) abgeschlossen ist, es jedoch im Bereich der Oberfläche zu einer Bandverbiegung in die andere Richtung kommt. In diesem Fall käme es demnach zu einer Oberflächen-Ladungsträger-Akkumulation. Damit würde ein hohes Fermienergie gemessen werden, und unter der Annahme, dass die Breite der Raumladungszone im Vergleich zur Informationstiefe der XPS-Messung groß ausfällt, fiel auch die Valenzbandstruktur entsprechend scharf aus. Berücksichtigt man die geringere Energie der Oberflächen-Plasmonenschwingungen des so gebildeten quasi-zweidimensionalen Elektronengases im Vergleich zu Volumen-Plasmonenschwingungen [249], so könnte die fehlende Asymmetrie der Kernniveaus trotz hoher Oberflächen-Fermienergie-Lage eventuell erklärt werden, wobei diese Annahme im Einzelfall quantitativ überprüft werden muss. Allerdings wäre weiterhin unklar, warum es an der Fermikante zu keiner deutlichen Emission von Leitungselektronen kommt, da diese zumindest bis in eine gewisse Tiefe hinein, die die Informationstiefe der XPS-Messungen aufgrund der Schärfe der spektralen Charakteristika übertreffen müsste, vorhanden sein müssten.

³ Da das Fermienergie eine Gleichgewichtsgröße ist, existiert im thermischen Ungleichgewicht genau genommen kein gemeinsames Fermienergie aller Ladungsträger mehr; stattdessen besitzen Elektronen und Löcher jeweils ihre eigenen Quasifermienergie $E_{F,n}$ und $E_{F,p}$. Das Fermienergie der Majoritätsladungsträger, hier $E_{F,n}$, unterscheidet sich jedoch relativ wenig von der Fermienergie-Position im Gleichgewicht.



a) unterschiedliche Intensitäten des Röntgenlichts

b) mit/ohne Elektronenquelle

Abbildung 8.8: Untersuchungen zur Ausbildung einer Röntgenlicht-induzierten Oberflächen-Photospannung eines „Tec15B“-Substrats aus Charge 3: a) XP-Spektren, die bei verschiedenen Intensitäten des Röntgenlichts aufgenommen wurden. Die oberen Spektren wurden bei etwa 35-fach niedrigerer Intensität (NI) als die unteren Spektren aufgenommen, die bei der üblichen hohen Intensität (HI) aufgenommen wurden. b) XP-Spektren einer Sn3d-Linie, aufgenommen mit und ohne zusätzliche Elektronenquelle. Dabei wurde die etwa 35-fach geringere Röntgenlicht-Intensität genutzt. Alle Spektren sind normiert. Die Detailspektren von Sn3d, O1s und C1s sind zudem untergrundkorrigiert. Die Probe wurde nach Reinigungsprozedur B (Abschnitt 4.2) gereinigt.

In Abbildung 8.7 f) wird zusätzlich zu der Grundsituation aus Fall e) eine Oberflächen-Photospannung angenommen. Diese würde jedoch sowohl in geringeren Energiedifferenzen zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie als auch eine Ladungsträger-Akkumulation an der Oberfläche bewirken, was ebenso im Widerspruch zur fehlenden Fermikante steht.

Von allen in Abbildung 8.7 betrachteten Möglichkeiten der Potentialbildung an „Tec15B“-Oberflächen kommt am ehesten Möglichkeit d) in Frage. Dieses Modell ist zudem plausibel, da es eine dünne Verarmungsschicht an der Oberfläche annimmt, wie sie auch vom Hersteller Pilkington angegeben wird, und eine Erklärung für die übrigen Beobachtungen liefert. Die Ausbildung einer Röntgenlicht-induzierten Photospannung kann überprüft werden, indem entweder die Intensität der Röntgenstrahlung bei der Messung entsprechend verringert wird, oder indem die Probenoberfläche mit langsamen Elektronen aus einer Elektronenquelle („flood gun“) „geflutet“ wird. Beide Maßnahmen müssten in einer Reduktion der Oberflächen-Photospannung resultieren und nach Abbildung 8.7 d) zu geringeren Bindungsenergien aller Photoemissionslinien führen [257]. Beide Ansätze wurden angewendet; die Ergebnisse sind in Abbildung 8.8 dargestellt. Keine der Maßnahmen bewirkte eine Verschiebung der Photoemissionslinien der „Tec15B“-Probe. Demnach ist auch die Ausbildung einer Oberflächen-Photospannung zur Erklärung der hohen Fermienergieposition trotz symmetrischer Kernenergie und fehlender Emissionen an der Fermikante unwahrscheinlich, oder die Verringerung der Röntgenlicht-Intensität um einen Faktor von 35 sowie der Emissionsstrom der Elektronenquelle (25 mA) waren nicht ausreichend, um eine entsprechend drastische Abnahme der Oberflächen-Photospannung zu bewirken.

Die Zustandsdichte in der Nähe des Fermienergielevels könnte letzte Hinweise auf die Beantwortung der Frage nach dem Ursprung der hohen Fermienergie-Position an der Oberfläche der „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 geben: Stammt die Intensität an der Fermikante aus Oberflächen-Adsorbatzuständen und nicht – wie bisher angenommen – aus dem Leitungsband des SnO_2 , so würde dies bedeuten, dass die „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 über weniger Adsorbate verfügen. In diesem Fall wäre jedoch nicht ersichtlich, warum es überhaupt zu einer Oberflächen-Bandverbiegung kommen sollte. Auch die Vermutung, dass die Zink-Verunreinigung der Oberfläche für die Ausbildung der Fermikante verantwortlich sein könnte, lässt sich ausschließen, da die „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 mehr Zinkverunreinigungen aufweisen als die anderen Proben in Abbildung 8.6, jedoch eine geringere Intensität an der Fermikante.

8.2.3 Dotierung

Das Zustandekommen der hohen Fermi-niveau-Position der „Tec15B“-Proben aus Charge 2 und 3 konnte bisher nicht zufriedenstellend geklärt werden. Es soll daher an dieser Stelle auf die Rolle der Dotierung übergegangen werden, und das Vorhandensein der undotierten Pufferschichten der „Tec15B“-Substrate und deren Schichtdicken sollen experimentell nachgewiesen werden. Im Folgenden werden zwei mögliche Dotierelemente – Fluor und Wasserstoff – behandelt und ihre Bedeutung für die Lage des Fermi-niveaus von $\text{SnO}_2\text{:F}$ und die Unterschiede zwischen den verschiedenen Chargen untersucht.

Fluor

Mittels XPS konnte an einer „Tec15“-Probe aus Charge 2 durch lange Integrationszeiten des Signals das Dotierelement Fluor nachgewiesen werden (siehe Abbildung 8.9). Die entsprechende Intensität an einer „Tec15B“-Probe aus Charge 3 fiel bei gleichen Messbedingungen deutlich geringer aus, wobei hier aufgrund der insgesamt geringeren Intensität der Spektren (aufgrund der stärkeren Oberflächenverunreinigung der „Tec15B“-Probe und einer geringeren Intensität der Röntgenstrahlung aufgrund von Alterungsprozessen der Röntgenröhre) ein direkter Vergleich irreführend ist. Auffallend ist außerdem die Differenz der Bindungsenergien zwischen den F1s-Emissionslinien der beiden Proben, die nicht weiter untersucht wurde.

Die quantitative Bestimmung der Fluorkonzentration mit XPS ist zwar im Prinzip möglich, jedoch erschwert, da die Substrate Oberflächenkontaminationen wie Kohlenstoff und Zink aufweisen und die Intensität der F1s-Linie sehr gering ausfällt. Außerdem werden mit XPS Oberflächenzusammensetzungen bestimmt, die wesentlich von den Werten im Volumen abweichen können. Trotz der Einschränkungen soll eine Abschätzung erfolgen: Photoelektronen aus der F1s-Linie mit einer Bindungsenergie von 687 eV werden von Oberflächenverunreinigungen aufgrund ihrer mittleren freien Weglänge nicht im selben Maße abgeschwächt wie etwa Photoelektronen aus der O1s-Linie mit einer Bindungsenergie von 531 eV, die aus diesem Grunde nicht für die Abschätzung geeignet sind. Die $\text{Sn}3p_{3/2}$ -Linie befindet sich jedoch bei ähnlicher Bindungsenergie (717 eV) wie die F1s-Linie; daraus folgt eine ähnliche mittlere freie Weglänge. Daher kann durch Wichtung der integralen Intensitäten von F1s-Linie und $\text{Sn}3p_{3/2}$ -Linie mit atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (siehe Tabelle A.1 im Anhang) nach Gleichung 5.4 trotz der Oberflächenverunreinigungen eine Abschätzung des Fluor/Zinn-Verhältnisses erfolgen. Der Wert hierfür bewegt sich für die „Tec15“-Probe aus Charge 2 im Bereich von 0,8 %. Das Fluor/Sauerstoff-Verhältnis könnte demnach im Bereich von etwa 1–2 % liegen, wenn von stöchiometrischem SnO_2 ausgegangen wird.

Unter der Annahme, dass das Dotierelement Fluor auf Sauerstoffplätzen eingebaut wird und dort einen einfachen $\text{F}_\text{O}^\bullet$ -Donator (in Kröger-Vink-Notation) bildet, kann aus der gemessenen Ladungsträgerkonzentration der „Tec15“-Substrate von $n = 3,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ die Konzentration der elektrisch aktiven Fluoratome abgeschätzt werden: Das Volumen der Elementarzelle von Rutil- SnO_2 , die vier Sauerstoffatome enthält, beträgt $71,552 \text{ \AA}^3$ [157]. Die Dichte der Sauerstoffatome in SnO_2 beträgt demnach $5,6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Es werden also 0,7 % der Sauerstoffatome durch elektrisch aktives Fluor ersetzt, wenn davon ausgegangen wird, dass $\text{F}_\text{O}^\bullet$ der einzige Donator ist und es keine kompensierenden Akzeptoren gibt. Das Verhältnis von Fluor zu Sauerstoff, das mittels XPS bestimmt wurde, beträgt etwa das Doppelte, was angesichts der relativen Ungenauigkeit und der Oberflächensensitivität der Stöchiometriebestimmung mittels XPS eine gute Übereinstimmung darstellt.

MIENTUS *et al.* [141] hatten an mit MS hergestellten $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten Ladungsträgerkonzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei Fluor/Sauerstoff-Verhältnissen von etwa 2–7 % gefunden⁴, also

⁴ mittels Rutherford Backscattering Spectrometry bestimmt

bei etwas höheren Fluorkonzentrationen. Dabei wurde nach derselben Vorgehensweise abgeschätzt, dass nur wenige Prozent der Fluoratome elektrisch aktiv sind. Die fast doppelt so hohe Ladungsträgerkonzentration der „Tec15“-Substrate bei hypothetisch geringeren Fluoranteilen deutet auf eine bessere elektrische Aktivität der Fluoratome in dem kommerziellen Material von Pilkington hin, was durch den unterschiedlichen Herstellungsprozess bedingt sein kann. MIENTUS *et al.* hatten die Bildung von SnF₂- oder SnF₄-Fremdphasen für die geringe elektrische Aktivität ihrer Fluordotierung verantwortlich gemacht [141].

Im Gegensatz dazu weist das Fluor/Zinn-Verhältnis der „Tec15B“-Probe aus Charge 3 an der Oberfläche nach derselben Methode nur einen Wert von 0,2% auf; dieser Wert ist jedoch aufgrund der fast verschwundenen Intensität der F1s-Linie erheblich fehlerbelastet. Angesichts der Unterschiede in den spektralen Charakteristika zwischen dem „Tec15“-Substrat aus Charge 2 und dem „Tec15B“-Substrat aus Charge 3 erscheint es jedoch wahrscheinlich, dass in dessen oberflächennaher Pufferschicht tatsächlich kaum Fluor vorliegt, während es bei Charge 1 möglicherweise zu einer stärkeren Durchmischung der Schichten kam oder eine zu hohe Restkonzentration an Fluor-haltigen Präkursoren während der Abscheidung der Pufferschichten vorhanden war.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden an ausgewählten Substraten mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) Tiefenprofile aufgenommen, um den Verlauf der Fluorkonzentration zu bestimmen und für die verschiedenen Substrattypen zu vergleichen. SIMS verfügt über eine sehr geringe Nachweisgrenze im ppm-Bereich [213] und eignet sich daher besser als XPS zum Nachweis von Dotierelementen, deren Konzentrationen häufig weit unterhalb des Prozentbereichs angesiedelt sind. Allerdings ist die quantitative Bestimmung von Elementkonzentrationen mittels SIMS in Ermangelung an Standards gegenüber der XPS erschwert [213], sodass die folgende Diskussion sich auf qualitative Aussagen beschränkt.

Für die SIMS-Untersuchungen wurden Substrate des Typs „Tec15“ Charge 2 und „Tec15B“ Charge 1 und 2 herangezogen. Die SIMS-Messungen wurden im Fachgebiet Materialanalytik von Professor Enssinger durchgeführt. Als Primärionen wurde Cs⁺ mit einer Energie von 14,5 keV verwendet. Es wurden nur negative Sekundärionen mit Energien von 50–75 eV betrachtet. Ionen geringerer Energie wurden nicht erfasst, um Interferenzen mit Molekülionen zu vermeiden. In einem Übersichtsspektrum wurden zunächst Sauerstoff, Fluor, Chlor, Zinn, Silizium, Kohlenstoff und Wasserstoff nachgewiesen. Die mittels XPS nachgewiesenen Zink-Verunreinigungen konnten nicht beobachtet werden, da diese in der SIMS in der Regel nicht als negative Ionen auftreten. Abbildung 8.10 a)–c) zeigt die Tiefenverläufe der Zählraten der Isotope ¹H, ¹²C, ¹⁶O, ¹⁹F, ²⁸Si, ³⁵Cl und ¹²⁰Sn bis in eine Tiefe von einigen hundert nm (logarithmische Auftragung der Ordinate). Zusätzlich ist in d) das Verhältnis

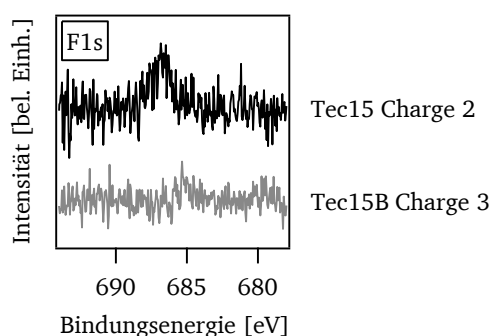


Abbildung 8.9: Gegenüberstellung von F1s-Detailspektren von „Tec15“-Substraten mit („Tec15B“, grau) und ohne („Tec15“, schwarz) zusätzlich vom Hersteller aufgebrachtener undotierter Pufferschicht. Die Spektren sind untergrundkorrigiert, jedoch nicht normiert. Ein direkter Vergleich der F1s-Intensitäten ist daher irreführend. Die Proben wurden vor der Charakterisierung nach der Reinigungsprozedur B aus Abschnitt 4.2 gereinigt.

der Zählraten von ^{120}Sn zu ^{16}O für die unterschiedlichen Substrate abgebildet (lineare Auftragung der Ordinate).

Die Ergebnisse geben nicht nur Antworten auf die Frage nach den Ursachen für die Unterschiede zwischen den Substraten, sondern auch Hinweise auf die Umsetzung der Sprüh-Pyrolyse, mittels derer die Substrate hergestellt wurden. Im Fall aller Substrate ist zu erkennen, dass ab einer Tiefe von 100 nm weitgehend konstante Zinn- und Sauerstoffsignale gemessen werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass ein SnO_2 -Wirtsmaterial mit homogener Stöchiometrie vorliegt. Dies ist erkennbar an der linearen Auftragung des Verhältnisses der gemessenen Zählraten in Abbildung 8.10 d). Die Variation der Signale in den ersten ≈ 20 nm ist als Artefakt aufgrund der Konditionierung der beschossenen Oberflächen zu betrachten. Es ist jedoch erkennbar, dass das „Tec15“-Substrat eine etwas zinnreichere Matrix besitzt als die „Tec15B“-Substrate. Die Messung des „Tec15“-Substrats wurde vor dem vollständigen Abtragen der Schicht abgebrochen; es wurde jedoch in einer zweiten Messung mit höherer Abtraggeschwindigkeit beobachtet, dass die gesamte „Tec15“-Schicht aus zwei aufeinanderfolgenden Wellenprofilen im Kohlenstoffsignal bestand, wie es auch an den „Tec15B“-Substraten erkannt werden kann. Auf diese Weise kann die Abtragzeit in einen Tiefenwert überführt werden, der nach Abschluss zweier solcher Wellenprofile die Gesamtschichtdicke der Schicht erreicht. Diese wird analog zu den bisherigen Betrachtungen zu den „Tec15“-Substraten mit 400 nm angegeben. Auf die periodische Variation im Kohlenstoffsignal wird später detaillierter eingegangen.

Das Silizium-Signal, das in allen drei Tiefenprofilen in den ersten ≈ 50 nm gemessen wird, ist auf Glassplitter auf der Oberfläche zurückzuführen, die trotz der gründlichen Reinigung (Prozedur B) auf gebrochenen Glassubstraten üblicherweise zu Beginn beobachtet werden. Am steilen Anstieg des Siliziumsignals nach etwa 4500 s in Abbildung 8.10 b) und c) kann erkannt werden, dass hier das Ende der SnO_2 :F-Schicht erreicht wird. Die zugehörige Tiefe entspricht also in etwa der Gesamtdicke der Schicht. Im Vergleich zwischen den Fluorsignalen der unterschiedlichen Substrate in Abbildung 8.10 a)–c) wird deutlich, dass die Grundstärke der hochdotierten SnO_2 :F-Schicht immer etwa gleich ausgelegt ist, was aufgrund der Spezifikation des maximalen Schichtwiderstands erwartet werden konnte, und dass die zusätzliche niedrigdotierte Pufferschicht die Gesamtschichtdicke zusätzlich erhöht, dadurch jedoch aufgrund der geringeren Dotierung offenbar den Widerstand entlang der Schicht nicht wesentlich beeinflusst, was aus dem Vergleich der elektrischen Eigenschaften der Substrate in Tabelle 8.1 deutlich wird.

Der deutlichste Unterschied in den Fluorsignalen der unterschiedlichen Proben ist, dass im Gegensatz zum „Tec15“-Substrat die „Tec15B“-Substrate tatsächlich über eine Pufferschicht an der Oberfläche mit um Größenordnungen geringerer Fluorkonzentration als das SnO_2 :F-Grundmaterial verfügen. Hier treten nun auch die Unterschiede zwischen den Chargen 1 und 2 der „Tec15B“-Substrate eindeutig zu Tage: Während bei Charge 1 die Fluorkonzentration im Puffer um etwa zwei Größenordnungen geringer ist als im SnO_2 :F-Grundmaterial, sind dies bei Charge 2 vier Größenordnungen. Auch die Schichtdicke des Puffers beträgt bei Charge 2 mit etwa 50 nm nur etwa die Hälfte der Pufferschichtdicke bei Charge 1. Die trotz der offensichtlich angestrebten geringerdotierten Pufferschicht bei „Tec15B“ Charge 1 deutlich höhere Fluorkonzentration in diesem Puffer gegenüber dem Puffer in Charge 1 unterstützt einige der Vermutungen über die Unterschiede, die in den Oberflächenpotentialen der Substrate gefunden worden waren (Abschnitt 8.2.2). Charge 1 verfügt demnach möglicherweise über eine ausreichend hohe Fluor-Dotierung in der Pufferschicht, um asymmetrische XPS-Emissionslinien und entartete Fermienergie-Niveaus hervorzuheben, wohingegen bei Charge 2 eine deutlich geringere Dotierung erreicht wurde, sodass die Proben offenbar an der Oberfläche intrinsisch sind, woraus sich symmetrische Emissionslinien und das Ausbleiben einer Fermikante ergeben.

Nach wie vor ungeklärt und nicht in Einklang zu bringen mit diesen Beobachtungen sind die bei allen Chargen aller Substrate beobachteten hohen Fermienergie-Niveaus an der Oberfläche, die ungeachtet des Puffers eine entartete Oberflächensituation beschreiben, dabei jedoch nur teilweise im Zusam-

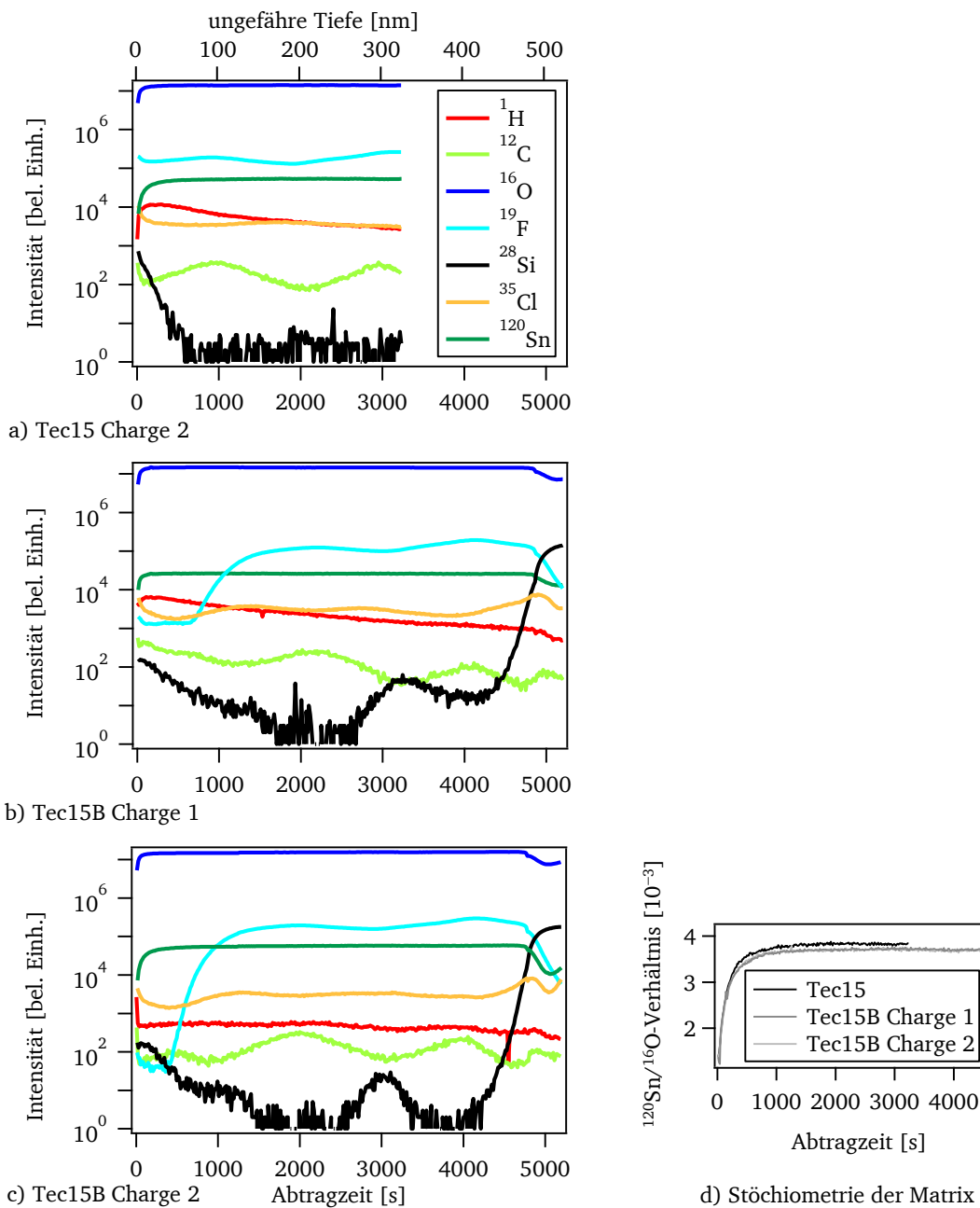


Abbildung 8.10: SIMS-Tiefenprofile eines a) „Tec15“-Substrats aus Charge 2, b) „Tec15B“-Substrats aus Charge 1 und c) „Tec15B“-Substrats aus Charge 2 (logarithmische Skalierung) sowie d) das Verhältnis der Zählraten der Isotope ^{120}Sn zu ^{16}O aus diesen Messungen (lineare Skalierung). Die Messungen wurden an einem Cameca IMS5F Spektrometer des Fachgebiets Materialanalytik von Professor Ensinger bei einem Basisdruck von $1,7 \cdot 10^{-7}$ Pa durchgeführt. Als Primärionen wurde Cs^+ mit einer Energie von 14,5 keV verwendet. Für die Tiefenprofile wurde ein Cs^+ -Primärionenstrom von 7,5 nA verwendet, der eine Fläche von $(250 \mu\text{m})^2$ abtrug. Die Sekundärionen wurden ausgehend von einer Fläche mit einem Durchmesser von $150 \mu\text{m}$ detektiert. Es wurden nur negative Sekundärionen mit Energien von 50–75 eV betrachtet. Die Massenauflösung betrug $m/\Delta m = 300$.

menhang mit einer Fermikante und einer Kernniveau-Linien-Asymmetrie auftreten. Abschließend können zur Klärung dieses Widerspruchs nur unbefriedigende Erklärungen vorgeschlagen werden. Es sind drei Situationen mit jeweils unterschiedlichen Gegenargumenten vorstellbar:

- Während der XPS-Messungen entspricht das Oberflächen-Ferminiveau der Probe nicht dem Ferminiveau des Spektrometers, das als Eichung für die Bindungsenergieskala dient. Diese Situation entspräche der Ausbildung einer Röntgen-induzierten Oberflächen-Photospannung, die aufgrund der Untersuchungen mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten und einer Elektronenquelle (Abbildung 8.8) als unwahrscheinlich gelten kann.
- Die Bestimmung des energetischen Abstands zwischen Oberflächen-Ferminiveau und Valenzbandmaximum durch die Extrapolation der linearen Kante des Valenzbandspektrums führt nur bei bestimmten Proben zu einer erheblichen Überschätzung des Ferminiveaus. In dieser Situation müssten die Emissionslinien der Kernniveaus Bindungsenergien passend zu intrinsischem SnO₂ aufweisen, was ebenso nicht der Fall ist, sodass die Messungen als in sich stimmig gelten können.
- Im Kontakt der undotierten Oberflächen der „Tec15B“-Substrate aus Charge 2 und 3 zu Luft kommt es zu einer Bandverbiegung nach unten zur Oberfläche hin. Aufgrund dessen wird eine hohe Ferminiveau-Position gemessen. Die Fermikante ist nicht sichtbar, da es nur zur Ausbildung einer zweidimensionalen Oberflächen-Ladungsträgeranreicherung kommt, die aufgrund der schmalen Raumladungszone an der Oberfläche eine geringe Gesamtzahl an Ladungsträgern aufweist. Die symmetrischen Linienformen ergeben sich daraus, dass dieses zweidimensionale Elektronengas keine vollständigen Plasmonen ausbildet oder deren Anisotropie zu veränderten Anregungswahrscheinlichkeiten führt. Alternativ ergeben sich die symmetrischen Linienformen aus einer bestimmten Überlagerung von Potentialverlauf und der exponentiellen Dämpfung der Photoelektronen von der Oberfläche weg.

In parallel angefertigten Arbeiten von WEIDNER [246] konnte gezeigt werden, dass *in situ* präparierte SnO₂:Sb-Schichten mit hohen Ferminiveau-Positionen von beispielsweise 3,7 eV im Kontakt zu Luft eine Ladungsträger-Akkumulation und somit eine Bandverbiegung nach unten erfahren. Dies konnte auf adsorbierte Wassermoleküle zurückgeführt werden, da auch eine Oberflächenbehandlung im Kontakt mit Wasserdampf zu diesem Effekt führte. Der dritten Situation wird daher die höchste Wahrscheinlichkeit eingeräumt, obwohl Widersprüche und Ungereimtheiten bestehen bleiben. Mit den Möglichkeiten und Schwierigkeiten, Potentialverläufe an Oberflächen von entarteten Halbleitern numerisch zu berechnen und mit vorhergesagten (simulierten) Linienformen in Einklang zu bringen, beschäftigt sich ein Teil von Abschnitt 8.2.2.

Weitere Verunreinigungen

Außer Fluor wurden in den Substraten von Pilkington in den SIMS-Tiefenprofilen Chlor, Fluor, Kohlenstoff und Wasserstoff nachgewiesen. Die Wasserstoffzählrate nimmt dabei in die Tiefe aller Schichten hinein stetig leicht ab, wobei im Fall des „Tec15B“-Substrats aus Charge 2 der geringste Gradient und gleichzeitig in Oberflächennähe die geringste Wasserstoffintensität gefunden wird. Mit möglichen Implikationen dieser Beobachtung beschäftigt sich der nächste Abschnitt.

Im Gegensatz zu Wasserstoff zeigen die Kohlenstoff- und Fluorsignale und in Maßen auch das Chlorsignal im Bereich der hochdotierten Grundsicht eher periodische Verläufe mit der Tiefe. Bei diesen Elementen kommt es im Abstand von etwa 200 nm zu der Ausbildung von Maxima in der Zählrate, wobei Kohlenstoff und Fluor parallel verlaufen, Chlor jedoch antiparallel dazu (in linearer Auftragung der Zählrate eindeutig erkennbar, hier nicht gezeigt). Die Gesamtdicke der SnO₂:F-Grundsichten wird wie bereits genannt von zweien dieser Perioden gebildet (für „Tec15“ nicht

vollständig dargestellt). Desweiteren ist vor allem bei den „Tec15B“-Substraten erkennbar, dass beim Übergang zwischen zweien dieser Perioden eine erhöhte Siliziumintensität erscheint.

Diese Beobachtungen geben Hinweise darauf, dass bei der Sprüh-Pyrolyse der SnO₂:F-Schichten diskrete Schritte der Präkursorauftragung durchlaufen werden, um die final benötigte Schichtdicke zu erreichen, wobei möglicherweise zwei Mal zeitlich voneinander getrennt ein Fluor- und Kohlenstoffhaltiger Präkursor oder eine entsprechende Mischung eingesetzt werden. Die erhöhte Siliziumkonzentration zwischen diesen Schritten könnte eventuell über die Ablagerung von Stäuben aus der Atmosphäre der Glasherstellungsanlage eingebracht werden. Die Anwesenheit von Fluor und Wasserstoff kann über den kontrollierten Einsatz von HF als Fluorquelle zur Dotierung sowie von H₂O erklärt werden, wie in einem vom Hersteller Pilkington unterhaltenen Patent [158] angegeben. Die Chlorverunreinigung könnte auf die Verwendung von SnCl₄ oder einer Reihe weiterer dort genannter Chloride als Zinnpräkursor zurückgeführt werden, sie wurde auch von Li *et al.* in Pilkington-Substraten gefunden [258]. Die Antiparallelität der Chlor- und Kohlenstoffsignale deutet eventuell darauf hin, dass abwechselnd ein organischer Zinnpräkursor mit weniger Chlor-, jedoch mehr Kohlenstoffgehalt und ein solcher mit den umgekehrten Eigenschaften aufgebracht werden. Zeitgleich mit Letzterem wird eventuell HF als Dotiermittel hinzugefügt, was die parallel verlaufenden Signale von Kohlenstoff und Fluor und das dazu antiparallel verlaufende Chlor-Signal erklären würde. Offenbar ist das dabei entstehende Verhältnis zwischen Zinn und Sauerstoff jedoch konstant (siehe Abbildung 8.10 d)). Im Gegensatz dazu wird in dem von Pilkington unterhaltenen Patent [158] eine homogene Mischung aller Präkursoren mit einem inerten Trägergas beschrieben. Eventuell kommt es demnach erst auf dem heißen Glassubstrat während der Pyrolyse zur Entmischung der Präkursoren oder aufgrund inhomogener Temperaturverhältnisse zu einem Gradienten im Umsetzungsgrad der Pyrolyse und damit den Elementkonzentrationen. Die Kohlenstoff- und Chlor-Rückstände weisen in der Tat auf eine lokal nicht vollständige Pyrolyse der SnO₂:F-Schichten hin.

Trotz der bemerkenswerten Reproduzierbarkeit der elektrischen (siehe Tabelle 8.1) und optischen Eigenschaften der Substrate zwischen den Chargen ist es anhand von Abbildung 8.10 offensichtlich, dass die Eigenschaften der Pufferschichten der „Tec15B“-Substrate innerhalb der Chargen aufgrund sehr unterschiedlicher Fluorgehalte stark variieren. Nach den bisherigen Ergebnissen ist es wahrscheinlich, dass der Hersteller Pilkington die Herstellungsbedingungen für die Substrate mit Pufferschicht zwischen Charge 1 und Charge 2 angepasst hat, um so eine geringere Dotierung des Puffers zu erreichen – möglicherweise sogar in der Reaktion auf die Veröffentlichung der Daten aus Abbildung 8.6, obere Reihe, in [259]. Möglicherweise kam es auf den Glasscheiben während der Herstellung auch zu einem lateralen Gradienten in den Pufferschichteigenschaften, sodass beispielsweise randnahe Abschnitte weniger stark dotiert sind oder andere Schichtdicken aufweisen als solche, die sich bei der Herstellung eher in der Mitte der Glasscheibe befanden. Hierfür spricht, dass sich in der Arbeitsgruppe in seltenen Fällen auch „Tec15B“-Substrate aus Charge 1 in Umlauf befanden, die eine geringfügig symmetrischere Linienform der Sn3d- und O1s-Linie und eine geringere Intensität an der Fermikante aufwiesen (hier nicht gezeigt). Möglicherweise wurden diese Proben – obiger Annahme folgend – eher anderen Regionen der Glasscheibe entnommen.

Wasserstoff

Mittels SIMS und XPS konnte Fluor in „Tec15“- und „Tec15B“-Substraten nachgewiesen werden, was bisher für die hohe Leitfähigkeit der SnO₂:F-Schichten und die Unterschiede zwischen den Substrattypen verantwortlich gemacht wurde. Zuletzt soll im Zusammenhang mit der Dotierung diskutiert werden, ob die hohe Ladungsträgerkonzentration der „Tec15“- und „Tec15B“-Substrate tatsächlich nur durch Fluor, oder womöglich auch durch einen anderen Defekt verursacht werden könnte. Hierfür käme beispielsweise Wasserstoff in Frage. Bei der Sprüh-Pyrolyse von SnO₂:F kommen wasserstoffhaltige Präkursoren zum Einsatz [158], sodass die Inkorporation von größeren

Mengen Wasserstoff in die SnO₂:F-Schichten wahrscheinlich ist und auch an allen Substrattypen mittels SIMS nachgewiesen werden konnte (Abbildung 8.10). Dabei zeigt sich bei dem Substrat „Tec15B“ aus Charge 1 zusätzlich zur erhöhten Fluorkonzentration in der Pufferschicht auch eine um etwa eine Größenordnung höhere Wasserstoffkonzentration als im Puffer des entsprechenden Substrats aus Charge 2. Zusätzlich zur unterschiedlichen Fluorkonzentration könnte demnach auch der Wasserstoffgehalt eine Rolle für die Stärke der Dotierung der Pufferschichten spielen.

Wasserstoff als Ursache für die n-Leitung von Oxiden wird in der Literatur ausgiebig diskutiert [147, 260–269]. Nach DFT-Berechnungen von VAN DE WALLE *et al.* [89] bildet monoatomarer interstitieller Wasserstoff in Halbleitern und Isolatoren einen amphoteren Defekt, dessen Umladepunkt in Relation zu den Bandkanten von ihnen für eine Reihe von Materialien berechnet wurde. SnO₂ befindet sich nicht unter den ausgewählten Materialien; es wurde jedoch für ZnO ein Umladepunkt in der Nähe des Leitungsbandminimums gefunden, sodass interstitieller Wasserstoff in ZnO als flacher Donator wirkt [89]. Der Leitungsbandversatz zwischen ZnO und SnO₂ kann aus dem experimentell bestimmten Valenzbandversatz von 0,0 eV [94] abgeschätzt werden; unter Verwendung der Bandlückenenergien von 3,6 eV für SnO₂ [142, 149, 150]) und 3,3 eV für ZnO [270] folgt ein Leitungsbandversatz von 0,3 eV, wobei SnO₂ das höher gelegene Leitungsband aufweist. Danach könnte interstitieller Wasserstoff – der *Vacuum Pinning Rule* folgend – auch in SnO₂ einen flachen Donator bilden.

Auch die Ergebnisse weiterer Berechnungen mittels DFT unterstützen die Vermutung, dass Wasserstoff in den Oxiden ZnO, SnO₂ und In₂O₃ flache Donatorstörstellen bildet und so wesentlich zur Leitfähigkeit beiträgt [260, 263–265, 267–269]. Für diese Oxide liegen auch experimentelle Belege vor: Elektrische Messungen an unterschiedlich ausgelagerten SnO₂:Sb-Kristallen ergaben einen zu Wasserstoff gehörenden flachen Donator mit einer Aktivierungsenergie von 50 meV [147]. Für SnO₂ wurden außerdem mittels Infrarot (IR)-Spektroskopie in Verbindung mit Myonenspinrotation und -relaxation (μ SR) flache Donatorstörstellen mit einer Aktivierungsenergie von 18 meV und dem typischen Absorptionsverhalten freier Ladungsträger gefunden [261]. IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben vergleichbare Ergebnisse [262, 266]: Das Vorhandensein von O–H-Streckmoden mit der Absorptionscharakteristik flacher Donatorstörstellen in Verbindung mit einer Leitfähigkeits-erhöhung von in Wasserstoff oder Deuterium ausgelagerten SnO₂-Proben deutet ebenfalls auf eine Wasserstoffdotierung von SnO₂ hin [262]. Die Autoren verbinden – gestützt von DFT-Rechnungen – gewisse Schwingungsmoden, die allerdings thermisch nicht stabil sind, mit interstitiellem Wasserstoff. Sie begründen die thermische Instabilität mit der hohen Mobilität von H_i in SnO₂ [262]. Andere Schwingungsmoden, die im Gegensatz dazu thermisch stabil sind, werden von den Autoren mit der Möglichkeit einer Bildung von Defektkomplexen in Zusammenhang mit Zinn-Leerstellen H–V_{Sn} verknüpft [262].

BEKISLI *et al.* [266] fanden ähnlich wie HLAING Oo *et al.* [262] zwei verschiedene Schwingungsmoden, von denen eine bei erhöhten Temperaturen nicht stabil war, die andere jedoch durchaus. Sie wiesen erstere ebenfalls dem interstitiellen Wasserstoff-Defekt H_i zu, letztere einem substitutionellen Defekt aus einem Wasserstoffatom auf einer Sauerstoff-Leerstelle H_O. Die Schwingungsmoden dieses Defekts wurden bis 600 °C beobachtet. In der Tat stützen DFT-Rechnungen für ZnO [267] und SnO₂ [265] die Annahme, dass dieser H_O-Defekt im Gegensatz zu interstitiellem Wasserstoff stabil ist. Dabei wurde für beide Materialien gefunden, dass das Wasserstoffatom auf dem Sauerstoffplatz Bindungen zu allen umgebenden metallischen nächsten Nachbaratomen bildet [265, 267]. Diese Bindung wird „*multi-center bond*“ genannt. Die Bildungsenthalpie dieses Defekts in ZnO fällt nach den Rechnungen von JANOTTI *et al.* [267] bei reduzierenden Bedingungen nur 0,1 eV höher aus als für den H_i-Defekt. Die Energie, die dann jedoch benötigt wird, H_O wieder in H_i und V_O umzuwandeln, beträgt nach [267] für ZnO 3,8 eV; nach [265] beträgt sie für SnO₂ 2,2 eV, was für einen stabilen Defekt spricht. Die Diffusionsbarriere des H_O-Defekts beträgt 2,5 eV in ZnO [267]. Für den H_i-Defekt in SnO₂ berechnen SINGH *et al.* [265] eine Diffusionsbarriere von 0,6 eV. Diese Werte könnten die

beobachtete Temperaturstabilität einiger Schwingungsmoden, die auf Wasserstoff zurückgeführt wurden, in SnO_2 [266] begründen. Demnach wäre Wasserstoff zwar als interstitieller Defekt ein thermisch instabiler Donator, könnte jedoch durch Komplexbildung mit anderen Defekten durchaus bis zu einigen hundert °C stabiler und wenig mobiler Natur sein und somit wesentlich zur Leitfähigkeit beitragen. Die Ergebnisse könnten außerdem eine weitere Erklärung dazu liefern, warum bei Oxiden der Sauerstoffpartialdruck bei der Herstellung die Leitfähigkeit entscheidend beeinflusst [265, 267], da die Bildung der H_O -Defekte, die als stabile Donatoren wirken, das Vorhandensein von Sauerstoff-Leerstellen voraussetzt. Nach VARLEY *et al.* [269] könnten wiederum die Defektkomplexe von Wasserstoff mit Kationen-Leerstellen in halbleitenden Oxiden deren Akzeptorzustände passivieren und so zu erhöhten Leitfähigkeiten beitragen, während zusätzlich die Ladungsträgerbeweglichkeit von den Wasserstoff-Defekten profitieren könnte, indem diese die Ladung negativ geladener Streuzentren reduzieren.

Der Einbau von Wasserstoff bei der Abscheidung von $\text{SnO}_2:\text{F}$ mittels Sprüh-Pyrolyse könnte demnach insgesamt eine Rolle bei der Ausbildung der hohen Leitfähigkeit der „Tec15“-Substrate bei relativ geringer Fluorkonzentration spielen. Desweiteren könnten auch die unterschiedlichen Oberflächenpotentiale der „Tec15B“-Substrate in Maßen eine Folge des Wasserstoffgehalts insbesondere in Oberflächennähe sein. Der beobachtete Tiefengradient im Wasserstoffgehalt wiederum könnte auf die hohe Mobilität eines Großteils der Wasserstoff-Defekte hinweisen und damit interstitiellen Wasserstoff als wahrscheinlichen Defekt auszeichnen.

Im Zusammenhang hiermit wird ein Einschub eingebracht und auf einen anderen Aspekt der Beeinflussung von Oberflächenpotentialen von SnO_2 eingegangen, der im nächsten Abschnitt behandelt wird, aber bereits an dieser Stelle nützliche Hinweise liefert. Es wird darin gezeigt, dass eine Sauerstoff-Plasmabehandlung der „Tec15“- und „Tec15B“-Oberflächen in einer drastischen Reduktion der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche resultiert. Es ist denkbar, dass bei der Plasmabehandlung mit Sauerstoff durch Oberflächenreaktionen und Diffusion ein Gradient in der Konzentration von Dotierelementen an der Oberfläche erzeugt wird, der zumindest zum Teil den beobachteten Potentialsprung von etwa 1 eV verursacht. Hierbei ist es unter Berücksichtigung der Elektronegativität der Defektspezies, aber auch deren Mobilität, wahrscheinlicher, dass Sauerstoff mit den hochmobilen Wasserstoff-Defekten reagiert als mit Fluor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher untersucht, ob womöglich Unterschiede in den Fluor- und Wasserstoffkonzentrationen an den Oberflächen der unterschiedlich vorbehandelten Substrate mittels SIMS nachgewiesen werden können. Dafür wurden „Tec15“-Substrate aus Charge 2 mit und ohne vorherige Sauerstoff-Plasmabehandlung charakterisiert. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Zählrate des Wasserstoffs an der Oberfläche ein und derselben Probe lateral (oder zeitlich) stärker variierte, als sie sich von der jeweils anderen Probe unterschied, sodass keine systematische Aussage getroffen werden konnte. Es ist auch denkbar, dass die mobilen Wasserstoff-Defekte infolge der Vakuumbedingungen während der SIMS-Messung aus der Probe herausdiffundieren und somit der Wasserstoffgehalt eine Funktion der Verweildauer im Vakuum ist. Die Proben verweilten jedoch auch vor XPS-Messungen unterschiedlich lange im Vakuum, streuten jedoch in ihren Oberflächeneigenschaften innerhalb einer Charge nicht stark. Da außerdem jedes SIMS-Tiefenprofil eine Fläche von $(150\ \mu\text{m})^2$ abstrahiert, was der Größenordnung der untersuchten Fläche bei XPS-Messungen entspricht, ist es schlussfolgernd unwahrscheinlich, dass der Wasserstoffgehalt an der unmittelbaren Probenoberfläche, der in den SIMS-Messungen durchaus um eine Größenordnung variierte, wesentlich zur Lage des Fermi-niveaus in XP-Spektren beiträgt.

Unterschiede im Fluorgehalt an der Oberfläche wurden in den SIMS-Messungen zur Plasmabehandlung innerhalb einer Probe und zwischen den Proben hingegen nicht beobachtet, was auf die geringe Mobilität der Fluor-Defekte hinweist und außerdem zeigt, dass die Plasmabehandlung mit Sauerstoff keinen Einfluss auf die Fluorkonzentration an der Oberfläche ausübt. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass es aufgrund der fehlenden Möglichkeit einer *in-situ*-SIMS-Charakterisierung unum-

gänglich war, die „Tec15“-Probe nach der Plasmabehandlung für wenige Minuten dem Kontakt mit Luft auszusetzen.

Abschließend wird geschlussfolgert, dass Fluor in weitaus größerem Maße als Wasserstoff die n-Dotierung der kommerziell erhältlichen SnO₂:F-Substrate bestimmt, und dass die räumliche Verteilung der Fluordotierung dabei zu Unterschieden der Oberflächenpotentiale der verschiedenen untersuchten Substrattypen bzw. -chargen führt.

8.2.4 Oberflächenbehandlung

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, welche Veränderungen die Oberflächenpotentiale von SnO₂:F-Substraten des Herstellers Pilkington erfahren, wenn diese gewissen Oberflächenbehandlungen ausgesetzt werden.

Da die „Tec15“- und „Tec15B“-Substrate im Zustand ihrer Lieferung erhebliche Verunreinigungen aufwiesen (Fingerabdrücke, Staub, Druckerschwärze vom Verpackungsmaterial), wurden alle Substrate zunächst nach einer der Reinigungsprozeduren aus Abschnitt 4.2 mechanisch gereinigt. Der Zustand der so gereinigten Substrate wurde bereits in den letzten Abschnitten beschrieben. Verbleibende Kohlenstoffverunreinigungen und eine geringe Zinkverunreinigung mussten dabei in Kauf genommen werden. Die Kohlenstoffverunreinigungen, die hauptsächlich adsorbierten Kohlenwasserstoffen zugeschrieben werden, können üblicherweise durch Ausheizen der Substrate unter Vakuumbedingungen bei erhöhten Temperaturen beseitigt werden. Um die dabei auftretende Reduzierung der Oberfläche zu vermeiden, können die Substrate auch unter Sauerstofffluss ausgeheizt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Substrate vollständig von ihren organischen Verunreinigungen zu befreien, besteht in dem Beschuss der Substratoberfläche mit einem Sauerstoff-Plasma oder einem gemischten Sauerstoff-Wasserstoff-Plasma, wie es in dieser Arbeit teilweise für die Hydroxylierung der TCO-Oberflächen für die Vorbereitung auf ALD-Prozesse verwendet wurde. Die genauen Parameter für die jeweilige Oberflächenbehandlung sind im Experimenterteil in Abschnitt 4.2 aufgeführt.

Mit jeder dieser Oberflächenbehandlungen gehen außer der Reinigung der Oberfläche von organischen Adsorbaten weitere Veränderungen einher, auf die im Folgenden eingegangen werden soll. Die deutlichste Veränderung, die dabei zutage tritt, betrifft die Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche. Gerade dieser Effekt ist jedoch überraschend, da entartete Halbleiter aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerkonzentration im Allgemeinen ähnlich wie Metalle eine hohe Anzahl frei beweglicher Ladungsträger aufweisen [253] und daher keine starken Raumladungszonen ausbilden sollten. Tabelle 8.2 fasst die gefundenen Energiedifferenzen zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-niveau zusammen. Die Werte stellen Durchschnittswerte und deren Standardabweichungen dar.

Wie zuvor weisen die gereinigten Substrate zunächst eine durchschnittliche Lage des Fermi-niveaus von etwa 4,0 eV über dem Valenzbandmaximum auf. Die Mittelwerte für „Tec15“-Substrate

Tabelle 8.2: Einfluss der Oberflächenbehandlung auf das Oberflächen-Fermi-niveau von SnO₂:F. Jeder der Werte stellt einen Mittelwert aus vier bis 25 Proben und dessen Standardabweichung dar. Zwischen den unterschiedlichen Chargen wurde dabei nicht unterschieden.

Substrat	nach Reinigung $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$ [eV]	im Vakuum geheizt $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$ [eV]	nach Sauerstoff-Plasma $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$ [eV]
Tec15 + Tec15B	3,95 ± 0,10	3,76 ± 0,14	3,01 ± 0,18
Tec15	3,95 ± 0,11	3,77 ± 0,14	2,96 ± 0,22
Tec15B	3,96 ± 0,07	3,76 ± 0,15	3,09 ± 0,05

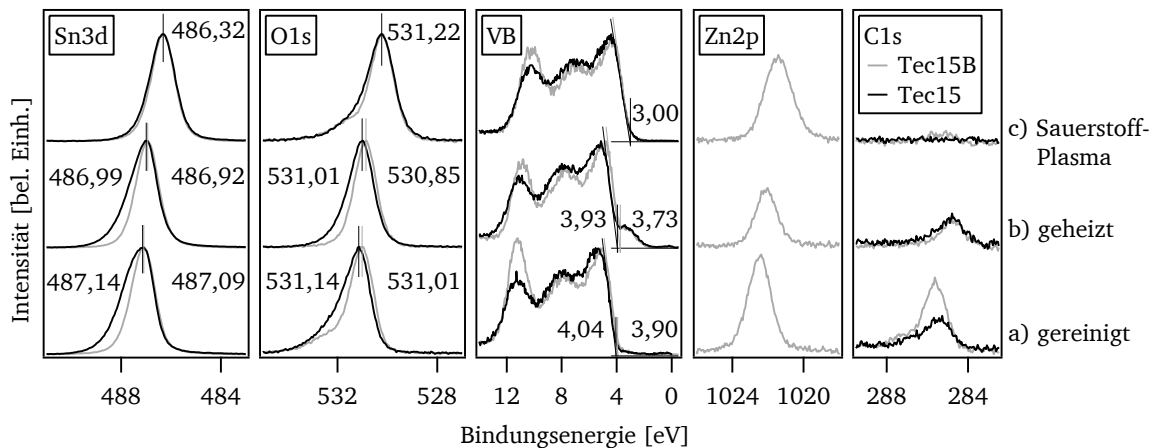


Abbildung 8.11: Einfluss verschiedener Oberflächenbehandlungen von „Tec15“- und „Tec15B“-Substraten auf die spektralen Charakteristika der XP-Spektren. Dabei sind die Spektren der „Tec15“-Proben (aus Charge 1 und 2) schwarz und diejenigen der „Tec15B“-Proben (aus Charge 3) grau dargestellt. Die Emissionslinien von Sn3d und O1s sind untergrundkorrigiert und normiert, diejenigen des VB nur normiert. Die Emissionslinien von C1s und Zn2p sind weder untergrundkorrigiert, noch normiert. Die Spektren in a) wurden direkt nach der Reinigung der Proben aufgenommen. Die Spektren in b) wurden an gereinigten Proben nach einem Heizschritt bei 520 °C im Vakuum aufgenommen, der dem Temperaturprofil der CSS-NR-CdS-Abscheidung aus Abbildung 4.8 nachempfunden ist. Die Spektren in c) wurden an gereinigten Proben nach einer Sauerstoff-Plasmabehandlung von 10 min aufgenommen.

und „Tec15B“-Substrate unterscheiden sich dabei nicht signifikant; auch die verschiedenen Chargen verhalten sich ähnlich.

Nach einem Heizschritt im Vakuum oder unter Sauerstofffluss verringert sich diese Lage auf durchschnittlich 3,8 eV, wobei für längere Ausheizzeiten und höhere Temperaturen geringere Werte erhalten werden. Auch hier bestehen keine signifikanten Unterschiede zwischen Proben mit und ohne undotierter Pufferschicht. Es wurden verschiedene Temperaturen zwischen 300 °C und 520 °C und verschiedene Atmosphären verwendet. Die niedrigsten Fermienergie-Positionen von etwa 3,5 eV wurden bei langen Zeiten, hohen Temperaturen und unter Sauerstoffatmosphäre erreicht. Dahingegen wurden für das Fermienergie nach einem Heizschritt im Vakuum, der dem Temperaturprofil der Abscheidung von NR-CdS mittels CSS nach Abbildung 4.8 in der CdS-Kammer entspricht, Werte von 3,7–4,0 eV über dem VBM gefunden.

Nach einer Sauerstoff-Plasmabehandlung, die 10–30 min andauerte, wurde das Fermienergie bei durchschnittlich 3,0 eV gefunden. Dabei war kein Einfluss der Behandlungsdauer im untersuchten Intervall zu erkennen. Auch hier verhielten sich die „Tec15B“-Substrate wie die „Tec15“-Substrate.

Im Folgenden wird näher auf die auftretenden Veränderungen der spektralen Charakteristika eingegangen. Abbildung 8.11 zeigt eine Übersicht dieser Veränderungen exemplarisch an einigen „Tec15“-Proben der Charge 1 und 2 sowie „Tec15B“-Proben der Charge 3, sodass sich die Effekte getrennt an den beiden sich bisher stark in den Oberflächeneigenschaften unterscheidenden Substratgruppen beobachten lassen („Tec15“ Charge 1 und 2 sowie „Tec15B“ Charge 1 auf der einen, „Tec15B“ Charge 2 und 3 auf der anderen Seite).

In der untersten Reihe a) sind die Eigenschaften der unbehandelten Substrate zu erkennen, die bereits in Abschnitt 8.2.2 anhand von Abbildung 8.6 diskutiert wurden: Sowohl „Tec15“ als auch „Tec15B“ verfügen über Fermienergie-Positionen, die einige hundert meV über dem Leitungsbandminimum liegen. Nichtsdestotrotz weist die „Tec15B“-Probe aus Charge 3 symmetrische Linienformen der Sn3d- und O1s-Linien auf, wobei in der O1s-Linie die bereits angesprochene Sauerstoff-

Adsorbat-Komponente als Schulter zu höheren Bindungsenergien erkannt werden kann. Wie zuvor an anderen Proben gezeigt, verfügt nur die „Tec15“-Probe über eine Fermikante. Die Zink- und Kohlenstoffverunreinigungen sind hingegen auf der „Tec15B“-Probe stärker vertreten, was an der erhöhten Intensität im Valenzband um 12 eV erkannt werden kann. Die ebenfalls abgebildete Zn2p-Linie der „Tec15B“-Probe verdeutlicht dies. Desweiteren zeigt das Valenzband der „Tec15B“-Probe etwas schärfere Strukturen. Insgesamt unterscheiden sich die Bindungsenergien der beiden Proben trotz der Unterschiede in den Linienformen jedoch nur um etwa 0,1 eV.

Durch den Heizschritt im Vakuum bei 520 °C (Abbildung 8.11 b)) verringern sich die Bindungsenergien aller Emissionslinien um etwa 0,1 eV im Fall der „Tec15“-Probe und um etwa 0,2 eV im Fall der „Tec15B“-Probe. Damit gehen Veränderungen in den Linienformen einher: Die Sn3d-Linie weist bei der „Tec15“-Probe passend zur etwas nach unten verschobenen Lage des Fermiveaus eine geringere Asymmetrie auf. Die Sn3d-Linie der „Tec15B“-Probe, die bereits vor dem Heizschritt weitgehend symmetrisch war, zeigt kaum eine Veränderung. Die auf die Sauerstoff-Adsorbate zurückgeführte Schulter in der O1s-Linie verschwindet, da der adsorbierte Sauerstoff beim Ausheizen im Vakuum desorbiert. Die O1s-Linie der „Tec15“-Probe weist nur noch eine geringe Asymmetrie auf, diejenige der „Tec15B“-Probe ist symmetrisch. Im Valenzband zeigt sich bei beiden Proben die hinzugekommene Emission bei etwa 3 eV, die auf die Reduktion in der Oberflächenterminierung der Proben hinweist und auf Sn^{+II}-Oberflächenatome zurückgeführt wird [162, 247, 255]. Die Fermikante des „Tec15“-Substrats ist weiterhin erkennbar. Desweiteren nimmt die Zinkverunreinigung beider Substrattypen ab, was besonders deutlich bei der „Tec15B“-Probe zutage tritt. Auch die Kohlenstoff-haltigen Adsorbate können teilweise desorbieren; es bleibt jedoch eine Restverunreinigung bestehen.

Das Temperaturprofil, dem die TCO-Substrate bei der Abscheidung von CSS-CdS nach ihrer Reinigung unterworfen werden, führt demnach zu einer Reduktion der SnO₂:F-Oberfläche, zu einer geringen Bandverbiegung nach oben zur Oberfläche hin und beseitigt nur einen Bruchteil der Zink- und Kohlenstoffverunreinigungen. Im Fall anderer CdS-Abscheidemethoden wie etwa der MS werden noch geringere Temperaturen eingesetzt, sodass beobachtet wurde, dass die beschriebenen Effekte dort sogar weniger deutlich ausfallen. Sofern keine weitere Pufferschicht auf das TCO-Substrat aufgebracht wird, dient eine solche Oberfläche dann als Substrat für das anschließende Wachstum von CdS. Es ist vorstellbar, dass es aufgrund der Verunreinigungen zur Hemmung der Nukleation von CdS kommt, und sich dadurch Löcher in den CdS-Schichten bilden, die zu deutlichen Verlusten vor allem der Leerlaufspannung U_{OC} führen können.

Aus diesem Grund wurde der Einfluss einer Plasmabehandlung zur vollständigen Beseitigung der Oberflächenverunreinigungen untersucht. In Abbildung 8.11 c) ist gezeigt, zu welchen Veränderungen der SnO₂:F-Oberflächen eine solche Plasmabehandlung führt. Zunächst ist an der C1s-Linie erkennbar, dass die Plasmabehandlung die Kohlenstoff-haltigen Adsorbate bereits nach 10 min fast restlos entfernt. Auch die Intensitäten der Zinklinien verringern sich gegenüber den lediglich gereinigten Substraten geringfügig, verschwinden jedoch nicht vollständig.

Eine besonders deutliche Veränderung betrifft die Bindungsenergien der Valenzbandmaxima und Kernniveaus, die durch die Plasmabehandlung sämtlich um etwa 1 eV zu geringeren Werten verschoben werden; es resultiert für beide Substratgruppen eine Fermiveau-Position von 3,0 eV über dem Valenzband, wie bereits in Tabelle 8.2 festgehalten wurde. Das Fermiveau liegt damit an der Oberfläche deutlich unter dem Leitungsbandminimum. Gleichzeitig fallen die Sn3d- und O1s-Kernniveaus weitgehend symmetrisch aus und unterscheiden sich nur noch geringfügig zwischen den beiden Substrattypen, wobei die Emissionslinien des „Tec15“-Substrats noch eine geringfügige Asymmetrie aufweisen. In der O1s-Linie kann bei beiden Substrattypen erneut die Sauerstoffkomponente bei höheren Bindungsenergien erkannt werden. Diese kann nun eindeutig adsorbierten Sauerstoffatomen zugeordnet werden. Die Valenzbandstruktur der „Tec15B“-Substrate ist nach wie vor etwas schärfer mit einer etwas steileren Kante. Aufgrund der Oxidation der Probenoberflächen verschwindet die auf Sn^{+II} zurückgeführte Zustandsdichte an der Valenzbandkante. Die gefunde-

Tabelle 8.3: Einfluss der Sauerstoff-Plasmabehandlung auf Oberflächenpotentiale von TCOs, bestimmt mittels *in-situ*-XPS an einzelnen Proben. Die Daten entstammen unveröffentlichten Arbeiten von ANJA SCHNEIKART. Dabei entstammte die SnO₂:F-Probe Charge 2 der „Tec15“-Substrate, die SnO₂:F|SnO₂-Probe Charge 2 der „Tec15B“-Substrate; die ZnO:Al-Probe wurde von der Firma Schott erworben und die ITO|SnO₂-Probe von der ehemaligen Firma Antec bereitgestellt.

Substrat	nach Reinigung $ E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} $ [eV]	nach Plasma $ E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} $ [eV]	nach Reinigung E_{I} [eV]	nach Plasma E_{I} [eV]
SnO ₂ :F	4,0	2,8	7,7	8,2
SnO ₂ :F SnO ₂	3,9	3,1	7,8	8,8
ZnO:Al	3,6	2,7	–	7,6
ITO SnO ₂	3,2	2,9	7,5	8,4

ne Lage des Fermineaus für SnO₂-Oberflächen nach der Plasmabehandlung und die Linienformen der Kernniveaus stimmen exzellent mit Beobachtungen von NAGATA *et al.* [164] überein, die für Sauerstoff-plasmabehandelte SnO₂-Oberflächen eine Verarmungsrandschicht mit ebensolchen Fermineau-Lagen fanden und außerdem zeigen konnten, dass diese sich direkt im Kontaktverhalten zu Gold widerspiegeln. Für plasmabehandelte SnO₂-Oberflächen wurde eine Schottky-Barriere mit einer Höhe von 0,6 eV gefunden (entsprechend einer Energiedifferenz zwischen Fermineau und Valenzbandmaximum von 3,0 eV, wobei der mittels XPS an der freien Oberfläche bestimmte Wert bei 2,9 eV lag); für unbehandelte SnO₂-Oberflächen ergab sich jedoch ein Ohm'scher Kontakt mit Ladungsträger-Akkumulation an der Grenzfläche. Auch NAGATA *et al.* führten die Verarmungsrandschicht nach der Plasmabehandlung auf adsorbierte Akzeptorzustände zurück, die sie molekularem Sauerstoff zuwiesen [164]. Die Abweichung des beobachteten Ohm'schen Kontakts zwischen unbehandeltem SnO₂ und Gold von der nach der Elektronenaffinitäts-Regel erwarteten Schottky-Barriere von einigen hundert meV erklärten die Autoren mit unteroxidierten Zinnatomen an der Oberfläche, die zu einer Oberflächen-Akkumulationsschicht führen [164].

In parallel durchgeführten Arbeiten von ANJA SCHNEIKART konnte gezeigt werden, dass die beobachteten Effekte der Sauerstoff-Plasmabehandlung nicht nur auf SnO₂:F-Oberflächen von Pilkington-Substraten, sondern auch auf anderen TCO-Oberflächen (ZnO:Al, ITO|SnO₂) beobachtet werden. Tabelle 8.3 gibt die gefundenen Oberflächenpotentiale wieder.

In allen Fällen resultierte durch die Plasmabehandlung eine Verringerung des Oberflächen-Fermineaus – erkennbar an einer Verschiebung aller Emissionslinien und des Valenzbandmaximums zu geringeren Bindungsenergien – eine Schulter in der O1s-Emissionslinie, die auf Sauerstoff-adsorbate hinweist, sowie eine symmetrische Linienform der Metall-Emissionslinien.

Bei allen TCOs wurde parallel dazu anhand von UP-Spektren auch eine Veränderung der Austrittsarbeit φ beobachtet, aus der im Zusammenhang mit der Lage des Oberflächen-Fermineaus nach Gleichung 2.2 und 2.3 das Ionisationspotential E_{I} berechnet wurde. Dieses stieg durch die Plasmabehandlung je nach TCO um 0,5–1,0 eV (wobei im Fall des ZnO:Al kein Wert für das lediglich gereinigte Substrat gemessen werden konnte). Dies kann sowohl im Zusammenhang mit der Oberflächenterminierung als auch -orientierung der TCOs stehen. Für SnO₂ wurde ein 1 eV größeres Ionisationspotential für oxidierte ($E_{\text{I}} = 8,9$ eV) als für reduzierte Oberflächen ($E_{\text{I}} = 7,9$ eV) gefunden [271, 272]. Ein Einfluss der Oberflächenorientierung konnte bei SnO₂ ebenso nachgewiesen werden [273, 274], wird aber als Erklärung für den Effekt der Plasmabehandlung als unwahrscheinlich erachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass die SnO₂-Oberflächen aus Tabelle 8.3 durch die Sauerstoff-Plasmabehandlung aus einem teiloxidierten Zustand in einen höheroxidierten Zustand überführt werden, wobei offenbar für die verschiedenen Proben unterschiedliche Oxidationsgrade erreicht wurden.

Auch für ZnO bzw. ZnO:Al kann das Ionisationspotential Werte annehmen, die sich um etwa 1 eV unterscheiden [271]. Für unpolare (10 $\bar{1}$ 0)-Oberflächen wird ein Wert um 7,8 eV gefunden, der auch für die Sauerstoff-terminierte (000 $\bar{1}$)-Oberfläche erhalten wird [271, 272]. Für die Zink-terminierte (0001)-Oberfläche hingegen wird ein Wert um 6,9 eV erhalten [271, 272]. In diesem Zusammenhang muss angemerkt werden, dass die (0001)-Oberfläche von ZnO keine Änderung der Terminierung durch nachträgliche Oberflächenbehandlungen erfahren sollte, da sie polar ist [271], wobei dies experimentell nicht untersucht wurde. Dadurch wird gefolgert, dass die ZnO:Al-Oberfläche, die nach der Plasmabehandlung ein Ionisationspotential passend zur unpolaren (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche oder zur Sauerstoff-terminierten (000 $\bar{1}$)-Oberfläche zeigt, vermutlich keine (0001)-Orientierung aufweist.

Die Oberflächen von ITO weisen eine Abhängigkeit des Ionisationspotentials vom Sauerstoffpartialdruck auf, die jedoch in ihrer Systematik und dem Einfluss des Dotierelements Zinn nicht abschließend geklärt ist [271, 272, 275]. Für In₂O₃ hingegen konnte gezeigt werden, dass die polare (100)-Oberfläche je nach Bedingungen verschiedene Rekonstruktionen durchläuft, die unterschiedliche Ionisationspotentiale aufweisen. Für die unter sehr oxidierenden Bedingungen stabile Sauerstoffdimer-terminierte Oberflächen-Rekonstruktion wird ein Ionisationspotential von 7,7 eV gemessen [275]. Die entsprechende Indium-terminierte Oberfläche verfügt über ein geringeres Ionisationspotential (berechneter Wert 6,8 eV), wobei diese Terminierung nur unter sehr reduzierenden Bedingungen erreicht wird [275]. Dazwischen ist eine stöchiometrische Terminierung möglich, die nach Berechnungen ein Ionisationspotential von 8,6 eV aufweisen sollte [275]. Die unpolaren (111)- und (110)-Oberflächen von In₂O₃ hingegen zeigen keine Änderung des Ionisationspotentials durch eine nachträgliche Oxidation der Probenoberfläche, da für diese Oberflächen nur eine Terminierung – die stöchiometrische – stabil ist [275].

Berechnung der Oberflächen-Bandverbiegung nach Sauerstoff-Plasmabehandlung

Die Beobachtung starker Veränderungen der Oberflächenpotentiale der entarteten SnO₂:F-Substrate durch die Sauerstoff-Plasmabehandlung ist angesichts der hohen Ladungsträgerdichten der Substrate überraschend und soll im Folgenden theoretischen Überlegungen standhalten. Sofern der adsorbierte Sauerstoff für die geringen Fermi-niveau-Positionen an den TCO-Oberflächen verantwortlich ist, muss dessen Energiezustand oder – wenn eine Verteilung von Zuständen vorliegt – deren Neutralitätsniveau demnach bei etwa dieser Energie relativ zum Vakuumniveau gefunden werden (vergleiche Abbildung 3.7). Da für alle Oberflächen aus Tabelle 8.3 ähnliche Werte für die Austrittsarbeiten φ nach der Plasmabehandlung beobachtet wurden (nicht aufgeführt), ist es denkbar, dass der Adsorbatzustand etwa diese energetische Lage relativ zum Vakuumniveau einnimmt. In Abbildung 3.7, die als Erklärung für die Fermi-niveau-Abhängigkeit von Sauerstoffadsorption und -austausch angeführt wurde, wurde in Anlehnung an die Arbeiten von KÖRBER [163] eine etwas höher gelegene Lage des Sauerstoffadsorbats in der Nähe der Leitungsbandkante angenommen. Eine quantitative Aussage wäre insofern möglich, indem diejenige Fermi-niveau-Position an der Oberfläche von beispielsweise SnO₂ bestimmt würde, bei der ein Übergang zwischen reiner Oberflächenoxidation (Zunahme des Ionisationspotentials bei gleichbleibender Fermi-niveau-Position) und Adsorption (Änderung der Fermi-niveau-Position in Folge einer Oberflächen-Bandverbiegung) auftritt. Hierzu müsste das Oberflächen-Fermi-niveau gezielt über die Verwendung bestimmter Depositionsparameter wie Sauerstoffpartialdruck und Temperatur eingestellt werden können, wobei auch der Einfluss des verwendeten *Targets* nicht vernachlässigt werden darf. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht systematisch überprüft, ob und bei welcher Fermi-niveau-Position dieser Übergang stattfindet und ob es sich dabei um den Wert handelt, den die resultierende Lage der Oberflächenpotentiale nach der Plasmabehandlung suggeriert.

Im Folgenden soll jedoch die Plausibilität der Annahme überprüft werden, dass tatsächlich negativ geladene Oberflächenzustände, die von Adsorbaten herrühren, für die Bandverbiegung an den

SnO₂:F-Oberflächen (und den anderen TCO-Oberflächen) verantwortlich sind. Hierfür müssen die Breite der so erzeugten Raumladungszone und die Ladungsdichte, die die Adsorbate auf der Oberfläche hierzu bereitstellen müssen, abgeschätzt werden. Die formale Beschreibung einer solchen Oberflächen-Bandverbiegung erfolgt nach der Anpassung an das Ladungsneutralitätsniveau (Abschnitt 2.1.4). Wenn davon ausgegangen wird, dass die Adsorbate ein genügend großes Reservoir an Energiezuständen bereitstellen, um die Oberflächen-Bandverbiegung im Halbleiter zu verursachen, kann die Beschreibung auch analog zu einem Schottky-Kontakt zwischen einem Halbleiter und einem Metall erfolgen.

Im Grundlagenteil wurde für den Schottky-Kontakt mit Gleichung 2.28 bereits ein Ausdruck für die Weite einer im Kontakt zu einem Ladungsträgerreservoir aufgebauten Raumladungszone in Abhängigkeit der Höhe der resultierenden Bandverbiegung hergeleitet. Diese Gleichung wurde jedoch aus der in jedem Fall gültigen Poisson-Gleichung unter Zuhilfenahme der *Depletion Approximation* gefunden, die besagt, dass im Bereich der Raumladungszone die Störstellen vollständig ionisiert sind, sodass die Ladungsdichte $\rho(x)$ als Kastenfunktion angenähert werden kann. Im Fall eines n⁺-Halbleiters gelten jedoch weder die Näherung der Nichtentartung noch die *Depletion Approximation*, da selbst tief im Volumen des entarteten Halbleiters alle Störstellen ionisiert sind; demnach stellt sich die Netto-Ladungsdichte ρ in der Raumladungszone über unkompenzierte Störstellen ein, deren Anzahl nicht abrupt zunimmt, sondern im Maße der Abnahme der Elektronendichte im Leitungsband, die über Gleichung 2.8 von der Lage des Fermi-niveaus relativ zur Leitungsbandkante abhängt.

Da für einen entarteten Halbleiter die *Depletion Approximation* und damit Gleichung 2.28 nicht gültig sind, kann die Poisson-Gleichung, die eine Differentialgleichung zweiter Ordnung darstellt, nicht analytisch gelöst werden, sodass die Potentialverläufe numerisch berechnet werden müssen. Hierfür wurde die Software MATLAB herangezogen, die Differentialgleichungen numerisch lösen kann. Die Grundlagen und die Vorgehensweise hierzu wurden im Experimentaltel in Abschnitt 7.2 beschrieben.

Als Randbedingungen wurden für die Berechnung in diesem Fall der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum von 3,0 eV an der Oberfläche ($x = 0$) und ein verschwindendes elektrisches Feld für hinreichend große x -Werte von 400 nm (entsprechend der angenommenen Schichtdicke der SnO₂:F-Schichten) angenommen. Die Donatorkonzentration wurde gemäß den experimentell bestimmten Werten angenommen, sodass für die Fermi-niveau-Position weit von der Oberfläche entfernt der experimentell gefundene Wert erhalten wurde. Unter Annahme von effektiven Massen $m_{\text{eff,e}} = 0,3 m_e$ für Elektronen und $m_{\text{eff,h}} = 1,3 m_e$ für Löcher [149], einer Bandlücke von 3,6 eV [142, 149, 150] sowie einer statischen Permittivität ϵ_s von SnO₂ von 11,5⁵ ergibt sich der Potentialverlauf in Abbildung 8.12. Dabei gibt Abbildung 8.12 a) den Verlauf für eine Ladungsträgerkonzentration in SnO₂:F von $n = 1,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ an, wie sie aus dem mittels XP-Valenzbandspektren bestimmten Oberflächen-Fermi-niveau un behandelter Substrate nach Gleichung 2.8 berechnet wurde (Tabelle 8.1). Diese wird im Volumen der Donatordichte N_D gleichgesetzt. Abbildung 8.12 b) zeigt den entsprechenden Verlauf für $n = 3,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, wie aus Hall-Effekt- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt (Tabelle 8.1).

Verschiedene Aspekte des Ergebnisses in Abbildung 8.12 können nun dazu genutzt werden, die Plausibilität der Annahme geladener Oberflächenzustände als Ursache für die Potentialänderung der „Tec15“-Substrate durch die Sauerstoff-Plasmabehandlung zu überprüfen. Zunächst wird die berech-

⁵ Dieser Wert wurde aus den anisotropen Grenzwerten für $\epsilon_s \parallel c$ von 14 und $\epsilon_s \perp c$ von 9 [151] arithmetisch gemittelt. Diese Mittelung ist eine starke mathematische Vereinfachung. Strenggenommen ist die statische Permittivität ein Tensor. Die Permittivität, die in den Bandverlauf eingeht, ist demnach eine Funktion der kristallographischen Kornorientierung senkrecht zur Oberfläche. Der Bandverlauf kann also für jedes Korn unterschiedlich ausfallen; bei einer polykristallinen Probe ergibt sich eine effektive statische Permittivität, die von der Textur abhängt. Für die Berechnung des Potentialverlaufs, in den die Permittivität linear eingeht, wird dieser Einfluss vernachlässigt, und es wird ein einfacher Mittelwert gebildet.

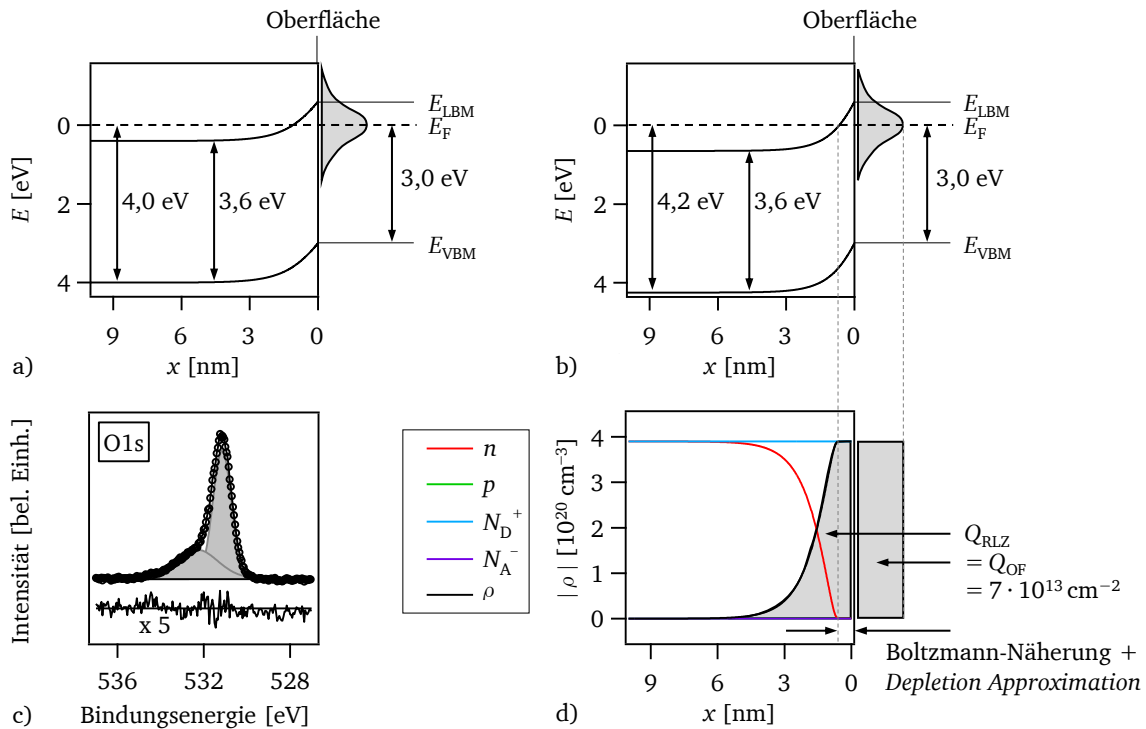


Abbildung 8.12: Berechneter Bandverlauf an der Oberfläche von Sauerstoff-plasmabehandeltem $\text{SnO}_2\text{:F}$. Die Zustandsdichte der Oberflächen-Adsorbate ist als grau gefüllte Gauß-Verteilung angedeutet. Für die Berechnungen in MATLAB wurden angenommen: parabolische Bänder und eine effektive Masse der Elektronen von $m_{\text{eff,e}} = 0,3 m_e$ und der Löcher von $m_{\text{eff,h}} = 1,3 m_e$ nach [149], eine Bandlücke von 3,6 eV [142, 149, 150], eine statische Permittivität von 11,5, eine verschwindende Akzeptorkonzentration, ein Donatorniveau mit einer Energie E_D , die in beliebiger Weise 2 eV über dem Leitungsbandminimum E_{LBM} angenommen wurde, eine Donatordichte von a) $N_D = 1,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, berechnet aus dem Oberflächen-Ferminiveau aus XP-Spektren, und b) $N_D = 3,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, bestimmt über Hall-Effekt- und Leitfähigkeitsmessungen (siehe Tabelle 8.1). c) Anpassung der O1s-Linie einer „Tec15B“-Probe aus Charge 2 nach der Sauerstoff-Plasmabehandlung (Kreise) mittels zweier Voigt-Profile (grau gefüllte Flächen). Die Fehlerkurve ist fünffach vergrößert dargestellt. d) Verläufe der Ladungsdichten an der Oberfläche, die sich aus der Berechnung von b) ergeben.

nete Oberflächenladungsdichte abgeschätzt. Anschließend wird die Form der Photoemissionslinien eines solchen entarteten Halbleiters mit Verarmungsrandschicht betrachtet.

Berechnung der Oberflächen-Ladungsdichte nach Sauerstoff-Plasmabehandlung

Abbildung 8.12 d) zeigt die Verläufe der Ladungsträgerdichten an der Oberfläche, die sich aus der MATLAB-Berechnung für den Fall b) mit Donatordichte $N_D = 3,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ergeben. Am Verlauf der Gesamtladungsdichte ρ ist nun eindeutig erkennbar, dass die Boltzmann-Näherung und die *Depletion Approximation* nur in einem sehr oberflächennahen Bereich von etwa 1 nm gültig sind, da hier das Ferminiveau unter das Leitungsbandminimum fällt. Für den übrigen Anteil der Raumladungszone, die etwa 5 nm umfasst, gilt aufgrund der Entartung des Materials keine solche Näherung.

Die Gesamtladung Q_{OF} , die die $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht an den Oberflächen-Adsorbatzustand abgegeben haben muss, ergibt sich aus der Integration der Ladungsdichte über die gesamte Raumladungszone; diese ist in Abbildung 8.12 d) grau hinterlegt dargestellt und beträgt für den Fall in Abbildung 8.12 a) $Q_{\text{RLZ}} = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und b) $Q_{\text{RLZ}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Unter der Annahme, dass jedes Sauerstoffatom an der Oberfläche beispielsweise zwei Elektronen aufnehmen kann, müsste die Dichte

der Sauerstoffatome an der Oberfläche die Hälfte der berechneten Ladungsdichte, also für Fall a) beispielsweise $0,2 \text{ nm}^{-2}$, betragen, sodass jedes Adsorbat eine Fläche von 5 nm^2 einnähme. Dies erscheint angesichts der (001)-Grundfläche der Elementarzelle von SnO_2 von $0,22 \text{ nm}^2$ realistisch und entspricht demnach etwa 2% einer Monolage, wenn von zwei Sauerstoffatomen pro Grundfläche der (001)-Oberfläche ausgegangen wird (siehe Elementarzelle in Abbildung 3.4).

Abbildung 8.12 c) zeigt die Anpassung einer O1s-Linie einer „Tec15B“-Probe aus Charge 2 nach der Sauerstoff-Plasmabehandlung. Die Linie kann gut mittels zweier Voigt-Profile angepasst werden. Dabei beträgt der energetische Abstand zwischen den beiden Komponenten 1,1 eV. Die Intensität der auf die Adsorbate zurückgeführten Komponente zu höheren Bindungsenergien beträgt etwa 30% der Gesamtintensität der O1s-Linie. Dies erscheint mehr als die berechnete benötigte Bedeckung; die Oberflächenempfindlichkeit der XPS-Messungen muss dabei jedoch berücksichtigt werden. Die Annahme erscheint also insgesamt plausibel, dass es sich bei der Ursache der Schulter zu höheren Bindungsenergien der O1s-Linie um die Sauerstoff-Adsorbate handelt, die die Oberflächen-Bandverbiegung von 1 eV bewirken, indem sie Elektronen aus dem Leitungsband des Halbleiters aufnehmen.

Berechnung der Sn3d-Linienform nach Sauerstoff-Plasmabehandlung

Desweiteren kann über die Breite der Raumladungszone in Abbildung 8.12 überprüft werden, ob die Beobachtung von symmetrischen Linienformen der Sn3d-Linie der „Tec15“-Substrate nach der Sauerstoff-Plasmabehandlung in Einklang zu bringen ist mit der Ausbildung einer Oberflächen-Bandverbiegung aufgrund des Ladungstransfers unter Beteiligung von Adsorbatzuständen. Hierfür wurde zum Vergleich die erwartete Linienform für die in Abbildung 8.12 dargestellten Situationen berechnet. Dazu wurde das Programm Igor Pro verwendet.

Die erwartete Linienform $I(E_{\text{Bin}})$ der Sn3d-Linie ergibt sich aus einem Integral über die Tiefe x eines symmetrischen Voigt-Profiles, dessen Intensität sich in Abhängigkeit von x aus dem exponentiellen Abfall der Intensität der Photoelektronen mit steigender Probentiefe $I(x)$ nach Gleichung 5.6 mit $d = x$ und $\beta = 90^\circ$ (für Messungen am Daisy-Sol) ergibt, und dessen energetisches Maximum in Abhängigkeit von x nach dem Potentialverlauf $E(x)$ nach Abbildung 8.12 abhängt. Dabei wird die sich mit der Lage des Fermineiveaus verändernde Linienform der Sn3d-Linie vernachlässigt, die wie zuvor gezeigt strenggenommen nur für $E_{\text{LBM}} \geq E_{\text{F}}$ ein symmetrisches Voigt-Profil aufweist. Desweiteren wird die Voigt-Profilfunktion, die eigentlich eine Faltung aus Gauß- und Lorentz-Verteilung ist, durch eine Pseudo-Voigt-Funktion ersetzt, die in ihrer allgemeinen Form eine lineare Superposition von Gauß- und Lorentz-Verteilung mit den Anteilen c und $(1-c)$ und den Halbwertsbreiten ΔE_{FWHM} ⁶ ist (die hier als identisch angenommen wurden). Durch Wichtung der Pseudo-Voigt-Funktion über die Intensität $I(x)$ und Ersetzen des Mittelwerts der Verteilungsfunktion durch die Funktion $E(x)$ sowie Integration über die Probentiefe x in den Grenzen von 0 (Oberfläche) bis zum Erreichen der Gesamtschichtdicke d wird Gleichung 8.5 erhalten.

$$I(E_{\text{Bin}}) = I_0 \int_{x=0}^{x=d} e\left(-\frac{x}{\lambda_{\text{PE}}}\right) \left(c \cdot e\left(-4 \ln(2) \left(\frac{E_{\text{Bin}} - E(x)}{\Delta E_{\text{FWHM}}}\right)^2\right) + (1-c) \cdot \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{E_{\text{Bin}} - E(x)}{\Delta E_{\text{FWHM}}}\right)^2} \right) dx \quad (8.5)$$

Da der Potentialverlauf $E(x)$ aufgrund fehlender Näherungsmöglichkeiten nicht analytisch bekannt ist, sondern numerisch mithilfe der Software MATLAB berechnet wurde, wird das Integral für die Berechnung mit Igor Pro über die Summe diskreter Einzelschritte genähert. Dabei beträgt die Schrittweite der x -Werte 0,08 nm, und die Gesamtdicke der Schicht wird ersetzt durch diejenige Dicke, bei

⁶ englisch: Full Width Half Maximum

Tabelle 8.4: Parameter für die Simulation der Sn3d-Linienform bei Oberflächen-Bandverbiegung mithilfe von Igor Pro. Die Lage des Oberflächen-Ferminiveaus $|E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}|$ (OF) wurde als Randbedingung für die Berechnung des Potentialverlaufs $E(x)$ in MATLAB vorgegeben. Die Lage des Ferminiveaus im Volumen $|E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}|$ (Vol) ergab sich dabei durch die Berechnung aus der Donatordichte N_{D} . Als zweite Randbedingung wurde jeweils ein verschwindendes elektrisches Feld im Volumen (400 nm Tiefe) vorgegeben. Für die Berechnung der Linienform mit Igor Pro wurden Halbwertsbreiten ΔE_{FWHM} und das Gauß-Lorentz-Verhältnis c aus Messungen sowie die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen λ_{PE} aus Tabelle A.2 im Anhang verwendet. Die Schrittweite bezieht sich auf die verwendete Tiefenauflösung des Potentialverlaufs $E(x)$ und damit auf die Rigorosität der Näherung des Integrals in Gleichung 8.5 durch die entsprechende Summe.

Parameter Simulation	$ E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} $ (OF) [eV]	$ E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} $ (Vol) [eV]	N_{D} [cm ⁻³]	ΔE_{FWHM} [eV]	c	λ_{PE} [nm]	Schrittweite [nm]
I	3,00	4,00	$1,9 \cdot 10^{20}$	1,06	0,26	1,906	0,08
II	3,00	4,24	$3,9 \cdot 10^{20}$	1,06	0,26	1,906	0,08
III	3,20	4,24	$3,9 \cdot 10^{20}$	1,06	0,26	1,906	0,08
IV	3,20	4,20	$3,5 \cdot 10^{20}$	1,06	0,26	1,906	0,08
V	3,00	4,00	$1,9 \cdot 10^{20}$	1,06	0,26	1,906	0,04
VI	3,00	4,00	$1,9 \cdot 10^{20}$	0,80	0,26	1,906	0,08

der der Vorfaktor $I^{(x)}/I_0$ auf 0,001 abgefallen ist. Dies ist bei einer Annahme von $\lambda_{\text{PE}} = 1,906$ nm bei $x = 13$ nm der Fall, entsprechend einer Schrittzahl von 165. Eine enger gewählte Schrittweite von 0,04 nm verursachte keine weiteren Abweichungen im Ergebnis (siehe Abbildung 8.13 Simulation V gegenüber Simulation I). Desweiteren wurde für die Energieschrittweite der Funktion $l(E_{\text{Bin}})$ ein Wert von 0,04 eV verwendet, der im Bereich der Energieschrittweite der gemessenen Sn3d-Linie von 0,05 eV liegt.

Die resultierende Linienform $l(E_{\text{Bin}})$ hängt stark von der gewählten Halbwertsbreite ΔE_{FWHM} , dem Gauß-Lorentz-Verhältnis c und dem gewählten Potentialverlauf $E(x)$ ab. Im Folgenden sollen einige Ergebnisse wiedergegeben werden, welche durch geeignete Wahl realistischer Parameter gewonnen wurden. Diese sind in Tabelle 8.4 aufgelistet.

Die Halbwertsbreite und das Gauß-Lorentz-Verhältnis eines einzelnen Linienprofils betreffend wurden einerseits Werte verwendet, die für undotierte *in situ* hergestellte SnO₂-Schichten erhalten wurden, da bei diesen Proben ein Flachbandfall an der Oberfläche angenommen wurde. In Abbildung 8.2 wurde bereits eine solche Sn3d-Linie mittels Fitprozeduren angepasst. Die dabei gefundene Halbwertsbreite betrug etwa 1,0 eV, das Gauß-Lorentz-Verhältnis etwa 0,26. Desweiteren wurden auch ein geringerer Wert von 0,8 eV für die Gauß-Weite verwendet (Simulation VI), da die SnO₂-Proben *in situ* bei 400 °C hergestellt wurden und demnach gegenüber den SnO₂:F-Substraten, die bei höheren Temperaturen abgeschieden werden [158], eine höhere Defektdichte und damit eine stärkere Linienverbreiterung aufweisen könnten.

Für den Potentialverlauf wurden verschiedene Fälle untersucht. Zum Einen wurden die beiden Fälle aus Abbildung 8.12 verwendet (Simulationen I und II). Zum Anderen wurde ein Verlauf verwendet, der sich aus der Annahme ergäbe, dass die Lage des Ferminiveaus in XPS-Messungen von SnO₂ systematisch um 0,2 eV unterschätzt wird. Daraus ergeben sich als Randbedingungen für die Berechnung des Potentialverlaufs in MATLAB eine Ferminiveau-Position an der Oberfläche von 3,2 eV und im Volumen von 4,2 eV oberhalb des Valenzbandmaximums, wobei letztere durch die Annahme einer Donatorkonzentration von $3,5 \cdot 10^{20}$ cm⁻³ erreicht wurde (Simulation IV). Simulation III stellt eine Kombination der Simulationen II und IV dar.

Abbildung 8.13 a) zeigt an einem Beispiel die erhaltenen Zwischenschritte und das Endergebnis einer Simulation; Abbildung 8.13 b) zeigt die berechneten Endergebnisse verschiedener Simulationen im Vergleich zur gemessenen Sn3d-Linie eines „Tec15“-Substrats nach der Sauerstoff-

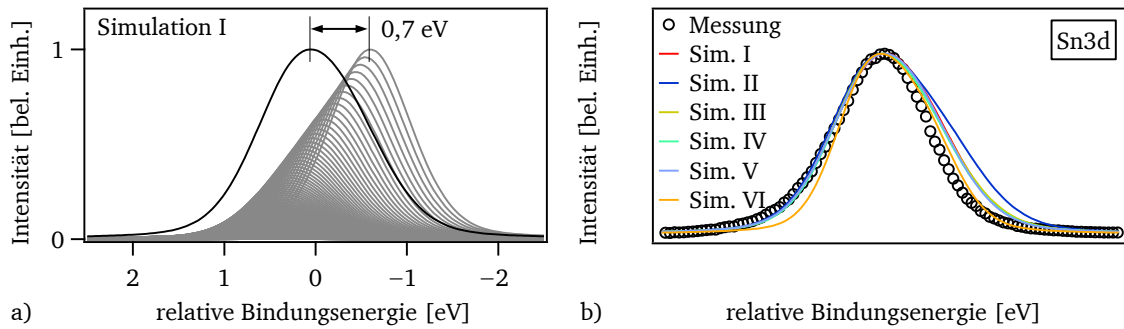


Abbildung 8.13: Mithilfe von Igor Pro simulierte Sn3d-Linienformen bei Auftreten einer Oberflächen-Bandverbiegung. Für die Simulationen wurden die Parameter aus Tabelle 8.4 verwendet. a) Die Funktionenschar mit 165 verschiedenen x -Werten ist grau dargestellt; die schwarz abgebildete Gesamtlinie ist die normierte Summe dieser Schar. Der Nullpunkt der Energie gehört dabei jeweils zum Mittelwert derjenigen Gauß-Lorentz-Kurve, die in der Tiefe x auftritt, bei der das Leitungsbandminimum mit der Fermienergie zusammentrifft, und markiert damit den Übergang zwischen entartetem und nichtentartetem Halbleiter. b) zeigt eine Gegenüberstellung der aus den Simulationen I–VI erhaltenen Ergebnisse mit einer gemessenen Sn3d-Linie eines „Tec15“-Substrats nach einer Sauerstoff-Plasmabehandlung. Dabei sind die Maxima der Gesamtlinienformen aufeinander zur Deckung gebracht

Plasmabehandlung. Dabei sind in Abbildung 8.13 b) die Profile mit ihren Maxima aufeinander zur Deckung gebracht. In Abbildung 8.13 a) ist die Energieskala auf denjenigen Wert kalibriert, bei dem Fermienergie und Leitungsband zusammenfallen. Tabelle 8.4 gibt die Parameter wieder, die in die Simulationen der Linienformen in Abbildung 8.13 eingingen. Im Anhang sind in Abbildung A.1 die dazugehörigen Zwischenschritte und die tatsächlichen energetischen Lagen der simulierten Summen-Linienformen relativ zu ihren Summanden sichtbar. Dabei wurden die Bezeichnungen der Simulationen konsistent gewählt.

Es ist erkennbar, dass die Linienformen, die aus der Simulation erhalten wurden, durchweg eine Asymmetrie zu geringeren Bindungsenergien zeigen. Dies tritt entgegen der intuitiven Erwartung gemäß einer Bandverbiegung von der Oberfläche weg zu höheren Bindungsenergien auf, da auch der exponentielle Abfall der Intensität mit der Tiefe berücksichtigt werden muss, dessen Abklingkonstante in derselben Größenordnung liegt wie die Weite der Raumladungszone. Die Asymmetrie fällt erwartungsgemäß umso stärker aus, je stärker die Bandverbiegung gewählt wird (Simulation II gegenüber Simulation I). Für die Form der resultierenden Linie ist jedoch auch die Halbwertsbreite entscheidend, wie im Vergleich zwischen Simulation VI und Simulation I deutlich wird. Insbesondere das Verhältnis der Halbwertsbreite zu dem Anteil der Bandverbiegung, der innerhalb der mittleren freien Weglänge auftritt, ist hierbei von Bedeutung. Bei Annahme einer Halbwertsbreite von etwa 1,0 eV, wie für undotierte SnO₂-Schichten beobachtet, und einer ebenso großen Bandverbiegung (Simulation I) weicht die berechnete Linienform vor allem zu geringeren Bindungsenergien noch deutlich von der gemessenen Linienform ab. Bei Wahl einer etwas geringeren Halbwertsbreite wird zwar eine Annäherung auf Seiten geringerer Bindungsenergie erhalten, jedoch auf Kosten der Übereinstimmung auf Seiten hoher Bindungsenergie. Würde die aufgrund von Abschirmungseffekten durch Plasmonen von vornherein asymmetrische Sn3d-Linienform einer entarteten SnO₂-Probe, wie sie bereits in den letzten Abschnitten beschrieben wurde, in die Rechnung miteinbezogen, so müssten für alle Einzelprofile, deren Mittelwerte im positiven Bereich der Energieskala liegen (in dem das Leitungsband unter dem Fermienergielevel liegt), asymmetrische Ausläufer zu höheren Bindungsenergien miteinbezogen werden, deren Form jedoch wiederum eine Funktion der Lage des Fermienergielevels und damit von x wäre. Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass diese Betrachtung zu einer Verbreiterung der berechneten Linienform zu Seiten höherer Bindungsenergie führen würde.

Desweiteren könnte auch eine etwas geringere Bandverbiegung vorliegen, die so zu einer weniger starken Asymmetrie führen würde.

Somit sind die berechneten Linienformen bei geeigneter Wahl realistischer Parameter zunächst in der Lage, die beobachtete symmetrische Gesamtlinienform der Sn3d-Linie Sauerstoff-plasmabehandelter SnO₂:F-Oberflächen zu erklären. Kritisch anzumerken ist jedoch die starke Abweichung des Maximums der resultierenden Summenkurven der simulierten Linien im Vergleich zum Maximum der an der Oberfläche vorliegenden Linienform. In Abbildung 8.13 links und in Abbildung A.1 (Anhang) werden Abweichungen bis zu 0,7 eV beobachtet. Dies würde bedeuten, dass das Emissionslinienmaximum einer Oberfläche mit Bandverbiegung um mehr als die Hälfte dieser Bandverbiegung gegenüber dem Signal aus der obersten Atomlage bei $x = 0$ verschoben sein kann, wenn die Größe der Bandverbiegung im Bereich der Halbwertsbreite der die Linie hervorrufenden Einzellinie liegt. Wird diese Aussage auf andere spektrale Charakteristika wie das Valenzband übertragen (wobei die unterschiedlichen mittleren freien Weglängen aufgrund unterschiedlicher kinetischer Energien der Photoelektronen in die Überlegungen miteinbezogen werden müssen), so bedeutet dies, dass mithilfe der XPS die Oberflächen-Ferminiveau-Position um diesen Betrag überschätzt wird und tatsächlich das Ferminiveau sogar noch geringere Werte an der Oberfläche annimmt, als bisher betrachtet. Daraus ergibt sich jedoch eine noch stärkere Bandverbiegung und damit wiederum eine andere Ausgangssituation, die in die Berechnung des Potentialverlaufs als Randbedingung eingeht. Es resultiert daraus ein anderer Bandverlauf, der seinerseits die Linienform und deren Maximum beeinflusst.

Die Einflüsse verhalten sich demnach rekursiv, und die Berechnungen von Potentialverlauf und Linienform müssten eigentlich iterativ ausgeführt werden, bis keine weitere Änderung mehr auftritt. Diese Betrachtung spielt nur dann eine Rolle, wenn Informationstiefe der XP-Spektren und Breite der Raumladungszone der Oberflächenbandverbiegung in derselben Größenordnung liegen, da nur dann der Potentialverlauf an der Oberfläche maßgeblich zur Linienform der Photoemissionslinien beiträgt. Dies ist nur bei sehr hochdotierten Halbleitern der Fall. Es wird hierdurch insgesamt deutlich, dass im Fall von Oberflächenpotential-Änderungen entarteter Halbleiter intuitive Vorstellungen zu Irrtümern führen können.

Die beobachteten symmetrischen Linienformen werden schlussfolgernd trotz dieser Überlegungen als realer Effekt aufgrund einer Oberflächen-Bandverbiegung infolge der Adsorption geladener Sauerstoffatome gedeutet. Diese Adsorbate können in der O1s-Linie als zusätzliche Komponente nachgewiesen werden, und ihr Bedeckungsgrad von weniger als einer Monolage, der nach der Ladungsneutralität erforderlich ist, erscheint realistisch.

8.3 Die Rolle der SnO₂:F-Oberfläche in der Solarzelle

Nachdem in den vergangenen Abschnitten die Auswirkungen von verschiedenen Oberflächenbehandlungen und -zuständen von SnO₂:F-Oberflächen und die Unterschiede zwischen den Chargen der „Tec15“- und „Tec15B“- Substrate diskutiert wurden, stellt sich die Frage, welche Rolle der Oberflächenbeschaffenheit des SnO₂:F-Substrats in der CdTe-Dünnschichtsolarzelle zukommt und ob sich die beobachteten Effekte in der Solarzelle auswirken. Diese Fragen sind teilweise schwer zu beantworten, da für die Beobachtung übergeordneter Phänomene eine Vergleichbarkeit der Solarzellen untereinander über einen langen Zeitraum vorausgesetzt werden muss. Einige der möglichen Einflussgrößen – darunter die Reinigungsprozeduren und die Verwendung unterschiedlicher Chargen – wurden jedoch chronologisch angepasst.

8.3.1 Einfluss der Chargen

Die verschiedenen Chargen der Substrate wurden zeitlich nacheinander eingesetzt, sodass der Einfluss der Unterschiede zwischen den Chargen nicht von anderen zeitlichen Einflüssen getrennt werden kann. Für die Solarzellen und Modellexperimente dieser Arbeit wurden allerdings hauptsächlich „Tec15“-Substrate eingesetzt, deren Eigenschaften sich zwischen den beiden verwendeten Chargen nicht nennenswert unterschieden, was auch den Grund dafür darstellt, dass die vorhandenen Unterschiede erst im späteren Verlauf dieser Arbeit erkannt wurden. Eine ausführliche und systematische Diskussion der Auswirkungen der verschiedenen Chargen der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrate mit und ohne zusätzlichen kommerziellen Puffer auf die Solarzelle wird daher hier nicht geführt. Insgesamt wurde auch im Vergleich zu parallel laufenden Forschungsarbeiten zu keinem Zeitpunkt ein eindeutiger Einfluss der kommerziellen Pufferschicht aus Charge 1 oder 2 erkennbar. Die Verwendung der „Tec15B“-Substrate aus Charge 3, die in der Arbeitsgruppe gegen Ende dieser Arbeit einsetzte, führte jedoch zu einer leichten Verbesserung der Kurzschlussstromdichte. Dies wurde auf eine etwas höhere Transmission der Substrate aus Charge 3 zurückgeführt, was womöglicherweise an einer Alterung der Substrate aus Charge 1 und 2 während der langen Lagerung vor ihrem Einsatz in Solarzellen liegen könnte. Zudem wurden die „Tec15B“-Substrate aus Charge 3, die von einem Projektpartner zur Verfügung gestellt wurden, vorher in dessen Glasreinigungsanlage mechanisch vorgereinigt und dort nur stehend gelagert, sodass möglicherweise eine Schonung der Oberfläche und eine bessere Reinigung erreicht wurden. Desweiteren ist es wahrscheinlich, dass der Hersteller Pilkington von Charge zu Charge zu verbesserten Rezepturen gelangt ist, um beispielsweise Absorptionsverluste im Substrat zu verringern. Genauere Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

8.3.2 Einfluss der Oberflächenpotentiale

Zur Oberflächenbehandlung der Substrate können einige Aussagen getroffen werden. Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass mit einer Heizbehandlung und einer Sauerstoff-Plasmabehandlung, die beide ursprünglich zum Zwecke der Reinigung der Substratoberflächen eingeführt wurden, einige drastische Veränderungen der Oberflächenpotentiale einhergehen. Einige dieser Veränderungen oder Unterschiede im Oberflächenzustand sind jedoch reversibel und werden im weiteren Verlauf der Solarzellenproduktion teilweise egalisiert (siehe Abbildung 8.14). Wird beispielsweise eine Probenoberfläche, die im Vakuum geheizt wurde, danach einer Sauerstoff-Plasmabehandlung unterworfen, so unterscheidet sie sich kaum von einer Probenoberfläche, die nur der Plasmabehandlung unterworfen wurde. Wird umgekehrt eine Probe, die einem Sauerstoff-Plasma ausgesetzt war, nachträglich im Vakuum geheizt, so desorbieren die Sauerstoff-Adsorbate von der Oberfläche und es stellt sich ein ähnlicher Zustand ein, der auch nach einer bloßen Heizbehandlung im Vakuum auftritt, oder ein Zwischenzustand zwischen beiden Extremen, mit dem Unterschied, dass die Oberfläche anders als nach der bloßen Heizbehandlung vollständig von Kohlenstoff-haltigen Adsorbaten befreit ist.

Abbildung 8.14 zeigt dies anhand einer „Tec15B“-Probe aus Charge 2 für ausgewählte Oberflächenbehandlungen, die die TCO-Substrate im Verlauf der Solarzellenproduktion durchliefen. So unterscheiden sich die Spektren der Probe, die nur einer Sauerstoff-Plasmabehandlung (OP) unterworfen wurde, nicht von denen der Probe, die vor der Plasmabehandlung bereits einen Heizschritt bei 520 °C durchlief (H1+OP). Wird eine solche Probe im Anschluss – für die Prozessierung einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle – in Vorbereitung auf die CdS-Abscheidung mittels MS auf 300 °C vorgeheizt (H1+OP+H2 bzw. H1+OP+H3), so stellt sich ein Zwischenzustand bezüglich der Oberflächenpotentiale ein, der in etwa dem Ergebnis der reinen, moderaten Heizbehandlungen H2 und H3 entspricht (nicht gezeigt).

Entsprechend ist nicht davon auszugehen, dass die durch Vorbehandlungen eingestellten Potentiale an den Oberflächen der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrate alleine eine wesentliche Rolle für die weitere Prozes-

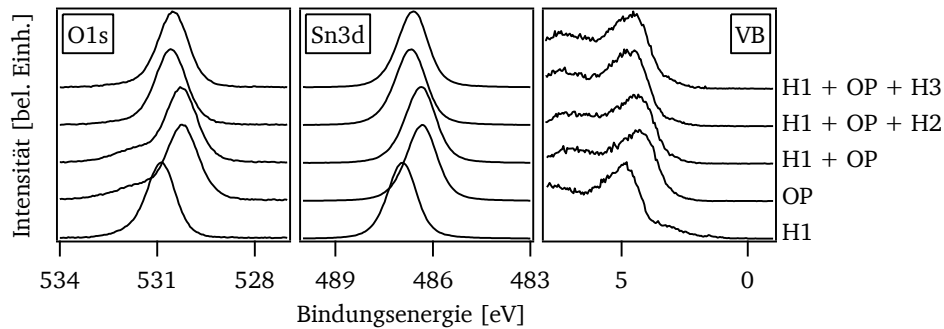


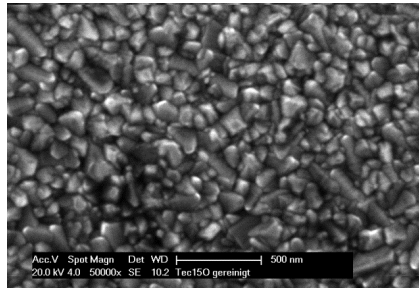
Abbildung 8.14: Überlagerung der Einflüsse verschiedener Oberflächenbehandlungen von $\text{SnO}_2\text{:F}$. Die Messungen entstammen Arbeiten von JOHANNES TÜRK. Bei allen Proben handelt es sich um „Tec15B“-Substrate aus Charge 2, die vor der *in-situ*-Oberflächenbehandlung und -charakterisierung mittels XPS nach Reinigungsprozedur 2 aus Abschnitt 4.2 gereinigt wurden. Die Sn3d- und O1s-Detailspektren sind normiert und untergrundkorrigiert, die VB-Spektren nicht. Die Vorgeschichte der Probenbehandlung kann rechts abgelesen werden. Dabei bezeichnet H1 einen Heizschritt im Vakuum bei 520°C , der dem Temperaturprofil des Substrats bei der CSS-HT-Abscheidung von CdTe aus Abbildung 4.8 entspricht. H2 und H3 bezeichnen Heizschritte, die dem Aufheizprofil des Substrats für die MS-Abscheidung von CdS bei 300°C nach Tabelle 4.2 entspricht. Bei H2 wurde dabei im Vakuum, bei H3 unter einem Argon-Partialdruck von $0,5\text{ Pa}$ geheizt. OP bezeichnet die 10-minütige Sauerstoff-Plasmabehandlung.

sierung der Solarzelle spielen, sofern die Abscheidebedingungen für die anschließenden Schichten (Puffermaterialien oder CdS-Fensterschicht) ihrerseits Substratheizschritte beinhalten. Dies ist für CdS für beide verwendeten Abscheidemethoden – CSS und MS – der Fall. Für MS-CdS wird in Abschnitt 10.2 entsprechend gezeigt, dass die Bandanpassung zwischen dem $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrat und CdS keine Änderung durch die Sauerstoff-Plasmabehandlung erfährt. Auch für die Abscheidung von ALD- Al_2O_3 -Pufferschichten sind moderat erhöhte Temperaturen von 200°C nötig. Hierbei wird jedoch erwartet, dass insbesondere die Sauerstoff-Plasmabehandlung, aber auch eine kombinierte Sauerstoff-Wasserstoff-Plasmabehandlung einen Einfluss auf das anfängliche Wachstum des ALD- Al_2O_3 ausübt. Hierzu wird auf Kapitel 9 und darin insbesondere Abschnitt 9.1.3 verwiesen. Da die Modelluntersuchungen zum Wachstum von ALD- Al_2O_3 jedoch weitgehend am integrierten System Daisy-Mat ausgeführt wurden, an dem keine Plasmaquelle zur Verfügung stand, konnte dieser Einfluss nicht im erforderlichen Maße untersucht werden. Auch der Einfluss der Sauerstoff-Plasmabehandlung der TCO-Substrate auf das Verhalten von Solarzellen mit ALD- Al_2O_3 -Pufferschicht konnte nicht untersucht werden, da diejenigen Solarzellen, deren ALD- Al_2O_3 -Pufferschicht am Daisy-Sol prozessiert wurden (wo eine Plasmaquelle zur Verfügung stand), fast in allen Fällen Kurzschlüsse darstellten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die ALD-Kammer am Daisy-Sol gleichzeitig als CVD-Kammer für ZnO diente, welches die gesamte Innenwand der Kammer als poröse Schicht bedeckte und bei kleinen Erschütterungen von den Wänden auf die Probenoberfläche abbröselte.

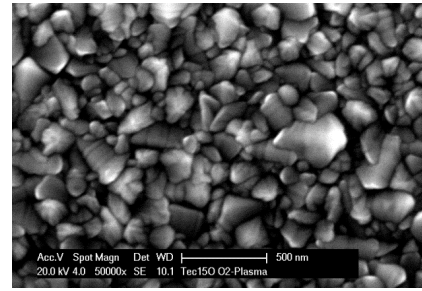
Die Abscheidungen von Al_2O_3 -Puffer- oder CdS_xO_y -Fensterschichten mittels MS fanden hingegen bei Raumtemperatur statt, sodass in diesem Fall die Vorbehandlung der Substrate auch im Sinne der Potentialbildung einen Einfluss ausüben könnte. Dieser Einfluss wurde jedoch nicht untersucht.

8.3.3 Einfluss der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Oberfläche auf die Nukleation von CdS

Abgesehen vom Einfluss der Substratvorbehandlung auf die Oberflächenpotentiale wurde außerdem eine deutliche Reinigung der Substrate von ihren Kohlenstoff-haltigen Adsorbaten sowie teilweise von der Zink-Verunreinigung beobachtet. Dieser Effekt könnte sowohl für die Nukleation der darauffolgenden Schichten, als auch für Rekombinationsverluste an Grenzflächendefekten für die



a) Tec15 gereinigt



b) Tec15 nach Sauerstoff-Plasma

Abbildung 8.15: Einfluss der Sauerstoff-Plasmabehandlung auf die Morphologie der „Tec15“-Substrate (Charge 2). Die REM-Aufnahmen wurden an einem Gerät des Typs FEI XL30 FEG mittels Sekundärelektronen erhalten.

Solarzelle eine Rolle spielen. Hier muss zwischen den unterschiedlichen Abscheidemethoden, die für die nachfolgenden Puffer- bzw. Fensterschichten eingesetzt wurden, unterschieden werden. Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass mittels MS abgeschiedene Schichten weniger stark in ihrer Nukleation und ihrem Wachstumsverhalten von den Beschaffenheiten des Substrats beeinflusst werden, da die auf das Substrat auftreffenden Atome, Ionen und Moleküle durch die angelegten Potentiale über eine hohe kinetische Energie verfügen. Dadurch verläuft die Schichtbildung nicht unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen; die Materialien sind in der Regel feinkörnig und zeigen kaum *Pinholes*. Bei den Methoden der thermischen Verdampfung wie der CSS hingegen befindet sich die Probenoberfläche im thermischen Gleichgewicht mit der sie umgebenden Gasphase, und es kommt verstärkt zur Reevaporation. Die Schichtbildung verläuft in den klassischen Stadien von Nukleation bis zur Bildung eines kritischen Keimradius, Keimwachstum, Koaleszenz der Keime und Kornvergrößerung. Die Gleichgewichts-Korngrößen entsprechen dann oft in etwa der Schichtdicke, und an Tripelpunkten oder Störungen der Substratoberfläche kommt es zu *Pinholes*. Auch Unterschiede in der Substrattemperatur von einigen hundert °C stellen einen Unterschied zwischen den Abscheidemethoden CSS und MS für CdS in dieser Arbeit dar.

Es wurde zunächst untersucht, ob die Morphologie der SnO₂:F-Substrate selbst durch die Plasmabehandlung verändert wird. Abbildung 8.15 zeigt REM-Aufnahmen der erhaltenen Oberflächen. Die Probe, die mit Sauerstoffplasma behandelt wurde, zeigt größere Körner als die lediglich gereinigte Probe. Ein derartig drastischer Effekt kann jedoch nicht der zehnmütigen Plasmabehandlung zugeschrieben werden und wird auf unterschiedliche Positionen der Proben auf einer Glasplatte oder Variationen in den Herstellungsbedingungen zurückgeführt. Abgesehen von den Unterschieden in der Korngröße wird kein Effekt erkannt. NAGATA *et al.* [164] hatten an sehr glatten, epitaktischen SnO₂-Schichten eine Aufrauhung und Beschädigung der Oberflächen durch eine Sauerstoff-Plasmabehandlung beobachtet, wobei die Sauerstoffionen mit ähnlichen Beschleunigungsspannungen wie in dieser Arbeit auf die Probenoberflächen beschleunigt wurden und ähnliche Behandlungszeiten von einigen Minuten verwendet wurden. An anfänglich rauheren Schichten konnte der Effekt aufgrund der geringen Ausprägung jedoch nicht quantifiziert werden [164]. Dementsprechend wird an den SnO₂:F-Substraten von Pilkington, die bereits unbehandelt Rauigkeiten von etwa 19 nm zeigen⁷, keine makroskopische Veränderung der Oberflächenmorphologie erwartet.

CdS ist dasjenige Fenstermaterial, dessen Schicht-Geschlossenheit für die Solarzelle vermutlich die größte Rolle spielt. Um den Einfluss der Oberflächenreinheit oder mikroskopischer Änderungen der Morphologie durch die Plasmabehandlung auf die Nukleation und Schichtbildung von CdS zu untersuchen, werden auch von CdS auf unterschiedlich vorbehandelten SnO₂:F-Oberflächen rasterelek-

⁷ Root Mean Square-Wert mittels Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen an 40 μm × 40 μm-Flächen bestimmt [160]

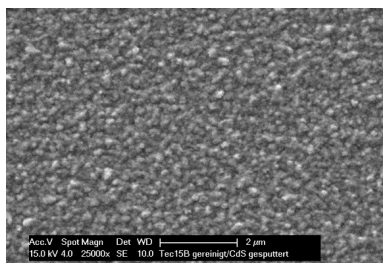
tronenmikroskopische Aufnahmen herangezogen. Die Beobachtungen werden mit Solarzellenkenn-
daten verglichen. Dabei wird zwischen MS-CdS und CSS-CdS unterschieden.

Einfluss der SnO₂:F-Oberfläche auf die Nukleation von MS-CdS

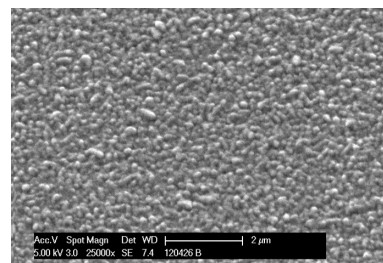
Abbildung 8.16) zeigt REM-Aufnahmen an MS-CdS, das auf unterschiedlich vorbehandelte „Tec15B“-
Substrate (Charge 2) abgeschieden wurde. Die MS-CdS-Schichten zeigen keine Löcher oder Inhomo-
genitäten. Es sind auch keine deutlichen Unterschiede in den Korngrößen oder -formen zu erkennen.
Es werden für alle Proben globulare Körner mit Durchmessern um 100 nm erhalten. Weder der Ef-
fekt der Oberflächenreinigung noch der Aufrauung führt also zu sichtbaren Veränderungen der
CdS-Morphologie, wenn CdS mittels MS abgeschieden wird. Da die Schichten bereits auf lediglich
gereinigten Substraten keinerlei *Pinholes* aufweisen, ist dies nicht überraschend.

Letztendlich gibt nur das Verhalten fertigprozessierter Solarzellen Aufschluss darüber, ob die Sub-
stratvorbehandlung hier überhaupt einen Einfluss ausübt. Es wurde untersucht, ob es durch die
Sauerstoff-Plasmabehandlung und das Vorheizen der Substrate oder die Kombination aus beiden
Maßnahmen zu Verbesserungen kommt. Abbildung 8.17 zeigt die Ergebnisse zweier Probenserien.

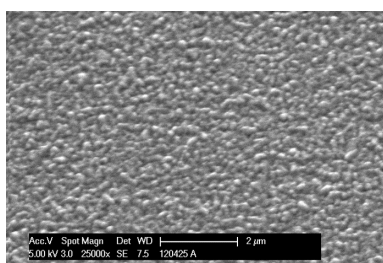
Probenserie 1 zeigt insgesamt höhere Wirkungsgrade als Probenserie 2, obwohl der Zeitraum der
Anfertigung sich nur um 14 Tage unterschied. Die möglichen Gründe hierfür sind vielfältig und wur-
den in der Einleitung zu Kapitel 4 bereits diskutiert. Die Unterschiede im Wirkungsgrad η zwischen
beiden Probenserien sind dabei nicht auf die Kurzschlussstromdichte j_{SC} zurückzuführen, sondern
auf Leerlaufspannung U_{OC} und Füllfaktor FF . Dies weist darauf hin, dass die Schichtdicken der Halb-
leitermaterialien kontrolliert konstant gehalten wurden und keine Schwankungen in der Leistung
des Solarsimulators die Ursache für die Diskrepanzen bilden, sondern eher Rekombinationsprozesse
dabei eine Rolle spielen. Hierfür kann jedoch eine Vielzahl von Ursachen vorliegen.



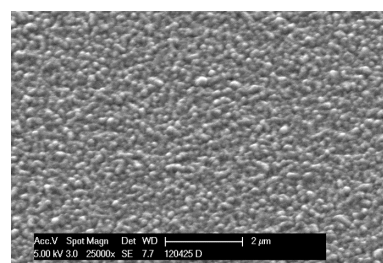
a) Tec15B + MS-CdS



b) Tec15B + 10 min OP + MS-CdS



c) Tec15B + H1 + 30 min OP + MS-CdS



d) Tec15B + H1 + 10 min OP + MS-CdS

Abbildung 8.16: Einfluss verschiedener Oberflächenbehandlungen von SnO₂:F („Tec15B“ Charge
2) auf die Morphologie von MS-CdS. H1 bezeichnet einen Heizschritt im Vakuum bei 520 °C, der
dem Temperaturprofil des Substrats bei der CSS-HT-Abscheidung von CdTe aus Abbildung 4.8 ent-
spricht. OP bezeichnet die Sauerstoff-Plasmabehandlung. Die REM-Aufnahmen wurden an einem
Gerät des Typs FEI XL30 FEG mittels Sekundärelektronen erhalten.

Die beiden Probenserien zeigen teilweise ähnliche Trends, aber auch Unterschiede im Verhalten. Ein Einfluss der Vorbehandlung auf die Effizienz wird nur für Probenserie 1 erhalten, und zwar für die Plasmabehandlung (OP) und eine Kombination dieser mit dem Heizschritt (H1+OP). Hierfür sind insbesondere Verbesserungen im Füllfaktor und teilweise in der Leerlaufspannung verantwortlich. Für Probenserie 2 werden vergleichbare Effizienzen und Füllfaktoren für die Heizbehandlung und die Kombination mit der Sauerstoff-Plasmabehandlung erhalten, während die Leerlaufspannung durch die kombinierte Vorbehandlung abnimmt.

Die Homogenität der einzelnen Solarzellenpixel innerhalb einer Probe kann durch die Zahl der nicht-funktionierenden Zellen (der durch den Grauwert wiedergegebene Ausschuss von je 9 Pixeln pro Probe) sowie durch die Standardabweichung der Kenngrößen der verbliebenen Zellen (Fehlerbalken) charakterisiert werden. Es ist erkennbar, dass bei beiden Probenserien der Ausschuss durch die Kombination einer Heiz- und einer Plasmabehandlung von etwa der Hälfte der Pixel auf Null reduziert werden kann. Heizbehandlung oder Plasmabehandlung alleine führen jedoch bei beiden Serien zu einem höheren Ausschuss von etwa einem Drittel der Pixel, wobei keine Referenzzelle ohne Vorbehandlung zu Vergleichszwecken zur Verfügung steht. In diesem Zusammenhang muss jedoch kritisch angemerkt werden, dass die in Abbildung 8.17 verwendeten Proben über MS-CdS-Schichten verfügten, die mit nach unten zeigender *Magnetron*-Kathode hergestellt wurden. Hierbei kann es auch durch herunterfallende Materialbrocken zu Kurzschlüssen kommen, sodass die Unterschiede im Ausschuss in Abbildung 8.17 nicht nur durch die TCO-Behandlung, sondern auch durch zufällig herunterfallende CdS-Partikel ausgelöst worden sein könnten.

Die Homogenität innerhalb der verbleibenden Solarzellenpixel (Fehlerbalken) weist bei beiden Probenserien darauf hin, dass hier vor allem die Plasmabehandlung einen positiven Einfluss auf die Solarzellen ausübt. Der Unterschied zwischen reiner Plasmabehandlung und Kombination mit einem Heizschritt fällt sehr gering aus (Probenserie 1). Die Größe der Streuung hängt allerdings auch von der Anzahl der in die Berechnung der Standardabweichung eingehenden Pixel ab, die aufgrund des unterschiedlichen Ausschusses zwischen den einzelnen Solarzellen nicht konstant ist. Die Ursache der Streuung ist im Fall der besseren Probenserie 1 vor allem im Füllfaktor zu suchen, im Fall der schlechteren Probenserie 2 jedoch in der Kurzschlussstromdichte. Letzteres kann auch durch Variationen in der Zellfläche begründet sein, sodass hier die Substratvorbehandlung nicht unbedingt als Ursache angesehen werden muss.

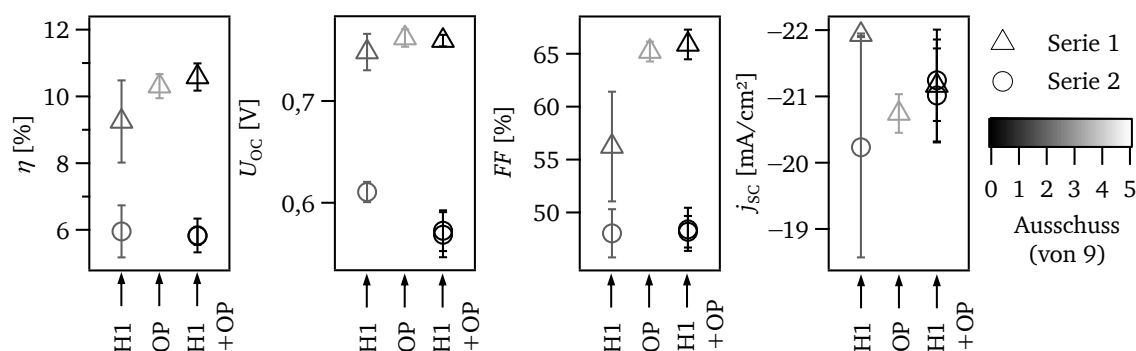


Abbildung 8.17: Einfluss der Sauerstoff-Plasmabehandlung auf Solarzellen-Kenngrößen unter Verwendung von MS-CdS. Die Symbole geben jeweils den Mittelwert aller funktionierenden Zellpixel einer Probe wieder, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen zwischen diesen Zellpixeln dar. Der Grauwert gibt die Zahl der nicht-funktionierenden Zellpixel pro Probe an, wobei der hellste Wert dem höchsten Ausschuss entspricht. H1 bezeichnet wie zuvor einen Heizschritt im Vakuum bei 520 °C, der dem Temperaturprofil des Substrats bei der CSS-HT-Abscheidung von CdTe aus Abbildung 4.8 entspricht. OP bezeichnet die Sauerstoff-Plasmabehandlung. Die CdS-Schicht wurde auf „Tec15B“-Substrate (Charge 2) mittels MS bei 300 °C abgeschieden, es folgte eine HT-CdTe-Schicht. Die Aktivierung fand bei 380 °C für 25 min statt.

Insgesamt ist also die Kombination aus Heizschritt und anschließender Plasmabehandlung als geeignete Substratvorbehandlung für homogene, effiziente Solarzellen anzusehen. Abweichungen von diesen Bedingungen schlagen sich im Ausschuss und der Homogenität sowie bei Probenreihe 1 im Füllfaktor nieder, der damit einen Hinweis darauf liefert, dass Unterschiede in den Rekombinationsprozessen vorliegen könnten. Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass kleinste Abweichungen im Aktivierungsprozess einen starken Effekt auf den Füllfaktor ausüben und hier somit die Gefahr der Überinterpretation besteht. Im Bereich des Ausschusses soll erneut auf die mögliche Rolle herunterfallender Partikel während der MS-CdS-Abscheidung hingewiesen werden.

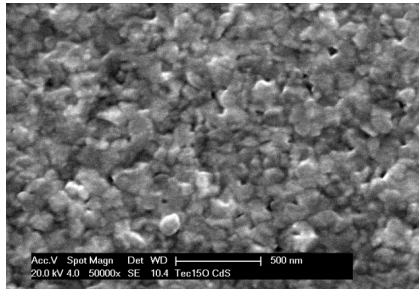
Eine weitere Probenreihe mit denselben Prozessparametern wurde zu einem späteren Zeitpunkt angefertigt. Diese sollte zeigen, ob bei Verwendung einer nach oben zeigenden *Magnetron*-Kathode für die MS-CdS-Abscheidung eindeutig geklärt werden könnte, ob die Reduktion des Ausschusses tatsächlich durch die TCO-Vorbehandlung erreicht wird. Diese Probenreihe zeigte jedoch keinerlei Einfluss der Plasmabehandlung auf die Solarzelleneigenschaften, wobei diese insgesamt einer sehr starken Streuung unterworfen waren. Insgesamt ist der positive Einfluss der Plasmabehandlung der SnO₂:F-Substrate auf die Schichtbildung von MS-CdS demnach offenbar als moderat anzusehen.

Einfluss der SnO₂:F-Oberfläche auf die Nukleation von CSS-CdS

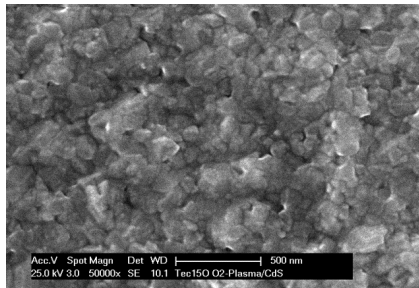
Abbildung 8.18 zeigt REM-Aufnahmen an CSS-CdS, das auf unterschiedlich vorbehandelten „Tec15“-Substraten (Charge 2) abgeschieden wurde. Im Vergleich zu den MS-Schichten werden deutlich größere Körner erhalten, die eher flach ausfallen und sich mitunter gegenseitig überlappen, sodass tiefe Zwischenräume erhalten werden. Angesichts der Schichtdicke von etwa 100 nm sind die Höhendifferenzen als kritisch zu beurteilen. Es sind außerdem einige Unterschiede in Abhängigkeit der Substratbehandlung erkennbar: Die CdS-Schichten in a) und b), die auf vorbehandelten Substraten abgeschieden wurden, zeigen etwas gröbere und kompaktere Körner. Insbesondere bei der Schicht in b), die auf plasmabehandeltes SnO₂:F abgeschieden wurde, werden weniger *Pinholes* erkannt. Auch bei geringeren Vergrößerungen ist dies zu beobachten (nicht dargestellt). Die resultierende Oberfläche wirkt etwas flacher mit weniger starken Vertiefungen. Die bloße Sauerstoff-Plasmabehandlung in b) scheint sich auf die Morphologie von CSS-CdS positiv auszuwirken, wenngleich eine Kombination mit einer vorherigen Heizbehandlung, dargestellt in c), nachteilig erscheint.

Auch in der Literatur wird über den positiven Einfluss einer Plasmabehandlung von kommerziellen SnO₂:F-Substraten auf die Nukleation von thermisch verdampftem CdS berichtet. SWANSON *et al.* [276, 277] untersuchten den Einfluss der Verwendung eines gemischten Sauerstoff-Stickstoff-Plasmas zur Reinigung von SnO₂:F-Substraten für CdTe-Dünnschichtsolarzellen. Sie verwendeten das Produkt „Tec10“ des Herstellers Pilkington, das mit den in dieser Arbeit verwendeten „Tec15“-Substraten vergleichbar ist, thermisch evaporierte CdS- und CdTe-Dünnschichten⁸, und das Plasma wurde mit ähnlichen Beschleunigungsspannungen betrieben wie in dieser Arbeit. Die Autoren konnten zeigen, dass die *Pinhole*-Dichte in den CdS-Schichten durch die Plasmareinigung abnahm. Daraus resultierte eine Erhöhung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors und damit der Zelleffizienz. Die Verbesserungen wurden trotz einer durch das Plasma leicht verringerten Transmission der „Tec10“-Substrate kaum von Einbußen in der Kurzschlussstromdichte beeinträchtigt, da es den Autoren gelang, dünnere CdS-Schichten zu verwenden, ohne Einbußen in U_{OC} und FF hinnehmen zu müssen [276]. Dies führten sie auf die geringere Neigung der CdS-Schichten zur Bildung von *Pinholes* nach der Plasmabehandlung der TCOs zurück. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass die Homogenität des Solarzellenverhaltens durch die Plasmareinigung verbessert werden kann [277]. Auch TASHKANDI *et al.* beobachteten eine drastische Abnahme der *Pinhole*-Dichte von CSS-

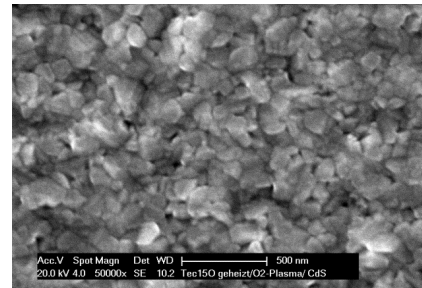
⁸ Es wurde die Abscheidemethode *Heated Pocket Deposition* verwendet, die große Ähnlichkeit mit der CSS-Methode aufweist.



a) Tec15 + CSS-CdS



b) Tec15 + 10 min OP + CSS-CdS



c) Tec15B + H1 + 10 min OP + CSS-CdS

Abbildung 8.18: Einfluss verschiedener Oberflächenbehandlungen von $\text{SnO}_2:\text{F}$ („Tec15“ Charge 2) auf die Morphologie von CSS-CdS. H1 bezeichnet einen Heizschritt im Vakuum bei 520°C , der dem Temperaturprofil des Substrats bei der CSS-HT-Abscheidung von CdTe aus Abbildung 4.8 entspricht. OP bezeichnet die Sauerstoff-Plasmabehandlung. Die CSS-Schichten wurden nach den Parametern für HR-CdS in Tabelle 4.3 abgeschieden. Die REM-Aufnahmen wurden an einem Gerät des Typs FEI XL30 FEG mittels Sekundärelektronen erhalten.

CdS-Dünnschichten auf TCOs, die einer Plasmabehandlung unterworfen wurden [278], wobei nicht bekannt ist, wie sich das Plasma zusammensetzte.

Dass die Gaszusammensetzung bei der Plasmabehandlung eine erhebliche Rolle spielt, ist zu erwarten. So wurde beispielsweise bei der Verwendung eines reinen Wasserstoff-Plasmas zur Reinigung von $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Oberflächen eine chemische Reduktion der Oberfläche bis zur Ausbildung metallischen Zinns beobachtet [279], was erwartungsgemäß negative Folgen für die Effizienz einer Dünnschichtsolarzelle mit amorphem Siliziumabsorber mit sich brachte. Für Farbstoffsolarzellen brachte eine Sauerstoff-Plasmabehandlung der TiO_2 -Substrate eine Verbesserung der Solarzellenkenngrößen [280], die hauptsächlich auf eine verbesserte Adsorption der Farbstoffmoleküle auf der TiO_2 -Oberfläche zurückgeführt wurde. Ein Plasmaätzschritt mit einem Gemisch aus Argon und Chlor auf $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substraten führte außerdem für Farbstoffsolarzellen aufgrund der dadurch erreichten Strukturierung des TCOs zur Erhöhung der Kurzschlussstromdichte [281]. LIM *et al.* [282] fanden eine Verbesserung der Haftung von CBD-CdS auf Sauerstoff-plasmabehandelten Polyethylen-Terephthalat-Substraten, was sie auf eine erhöhte Hydrophilie der Substratoberflächen zurückführen konnten.

Abbildung 8.19 zeigt den Einfluss der Sauerstoff-Plasmabehandlung der „Tec15“-Substrate (Charge 2) auf Kenngrößen fertiger Solarzellen mit CSS-CdS-Fensterschicht. Links sind jeweils die Ergebnisse von Referenzzellen ohne Plasmabehandlung dargestellt, rechts diejenigen bei Verwendung der Plasmabehandlung. Die Untersuchung eines Heizschrittes des Substrats fällt weg, da dieses bei der HR-CSS-Abscheidung von CdS ohnehin auf 470°C vorgeheizt wird (Tabelle 4.3) und die Untersuchungen der CdS-Morphologie (Abbildung 8.18) keinen Vorteil einer zuvor durchgeführten Heizbehandlung zeigte.

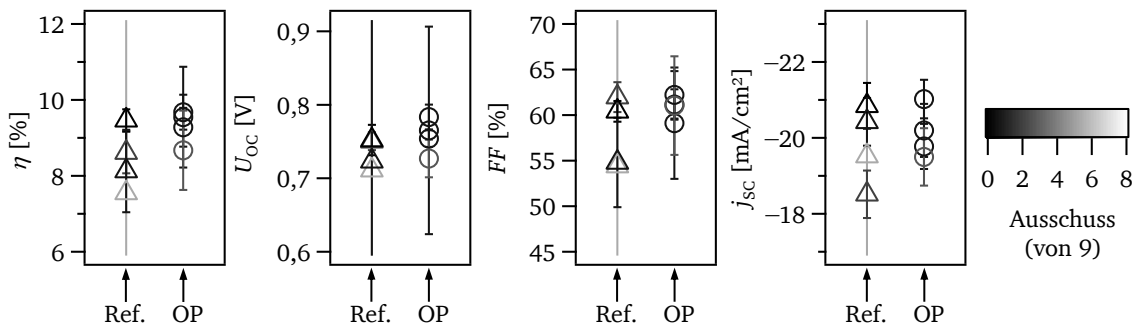


Abbildung 8.19: Einfluss der Sauerstoff-Plasmabehandlung auf Solarzellen-Kenngrößen unter Verwendung von CSS-CdS. Die Symbole geben jeweils den Mittelwert aller funktionierenden Zellpixel einer Probe wieder, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen zwischen diesen Zellpixeln dar. Der Grauwert der Symbole gibt die Zahl der nicht-funktionierenden Zellpixel pro Probe an. Dabei entspricht der hellste Grauwert dem höchsten Ausschuss. OP bezeichnet die Sauerstoff-Plasmabehandlung für 10 min. Die Referenzzellen (Ref.) wurden ohne Sauerstoff-Plasmabehandlung (OP) hergestellt. Die CdS-Schicht wurde jeweils auf „Tec15B“-Substrate (Charge 2) nach den HR-CSS-Parametern in Tabelle 4.3 abgeschieden, es folgte eine HT-CdTe-Schicht. Die Aktivierung fand bei 400 °C für 25 min statt.

Die Sauerstoff-plasmabehandelten Solarzellen erreichen im Mittel geringfügig höhere Effizienzen neben einer ausgeprägteren Reduktion der Streuung der Ergebnisse, der Ausreißer zu geringen Effizienzen und des Ausschusses an nicht-funktionierenden Pixeln pro Probe (Grauwert). Die Verbesserung der Effizienz wird vor allem auf eine Zunahme der Leerlaufspannung zurückgeführt. Parallel dazu tritt sowohl für den Füllfaktor, als auch die Kurzschlussstromdichte eine Reduktion der Ausreißer zu geringeren Werten auf.

Demnach führt bei der Verwendung von CSS-CdS eine saubere TCO-Oberfläche in Übereinstimmung mit [276–278] auch in dieser Arbeit zu Verbesserungen der Leerlaufspannung, die vermutlich auf die Vermeidung der Rekombination an der TCO|CdS-Grenzfläche aufgrund einer reduzierten Verunreinigungs- und *Pinhole*-Dichte zurückzuführen ist. Diese Effekte wurden mittels XPS (Entfernung der Kohlenstoffverunreinigung) und REM (Verbesserung der Morphologie) nachgewiesen. Zusätzlich wird eine verbesserte Homogenität der Ergebnisse erhalten, wie bereits zuvor für MS-CdS beobachtet. Diese kann wohl ebenfalls in Zusammenhang mit einer Verringerung von Rekombinationsverlusten durch die Reinigung der TCO-Oberflächen gebracht werden.

8.3.4 Einfluss der SnO₂:F-Oberfläche auf die Nukleation der Pufferschichten

Der Einfluss der Vorbehandlung von SnO₂:F-Substraten in Kombination mit verschiedenen Puffermaterialien wie Al₂O₃, SnO₂ oder CdS_xO_y wurde nicht im Hinblick auf resultierende Solarzellenkenngrößen untersucht, auch wenn in den folgenden Kapiteln in Modellexperimenten näher auf die Bedeutung der SnO₂:F-Vorbehandlung und deren Folgen für die Nukleation und das Wachstum der unterschiedlichen Puffermaterialien eingegangen wird. Insbesondere die Bandanpassung zwischen den TCO-Oberflächen und den Puffermaterialien könnte hiervon beeinflusst werden, was am Beispiel von ALD-Al₂O₃ (Abschnitt 9.1.1) und CdS (Abschnitt 8.4) untersucht wurde. Daher wird an dieser Stelle auf die entsprechenden Abschnitte verwiesen.

8.4 Die Grenzflächen SnO₂:F|CdS und SnO₂|CdS

In einigen Arbeiten wurde bereits die Anpassung der Grenzfläche zwischen SnO₂-basierten Materialien und CdS untersucht [19, 24, 25, 283–286]. Für diese Arbeiten wurden die CdS-Schichten

entweder durch thermische Evaporation [19, 24, 25, 284–286] oder CSS [283] abgeschieden. Als Substrat dienten entweder undotierte SnO_2 -Pufferschichten auf kommerziellen ITO-Substraten [19, 24, 25, 283–285] – mit teils unterschiedlichen Vorbehandlungen [284] – oder *in situ* hergestellte SnO_2 -basierte Materialien – beispielsweise $i\text{-SnO}_2$ und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ [286]. In dieser Arbeit wurde jedoch das Produkt „Tec15“ als $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrat für die Herstellung von Solarzellen und für die Modellexperimente verwendet. Die Grenzflächenanpassung zwischen $\text{SnO}_2\text{:F}$ und CdS wurde bisher nicht untersucht. Desweiteren wurde ein Großteil der Solarzellen mit CdS-Schichten prozessiert, die mittels *Magnetron Sputter Deposition* (MS) abgeschieden wurden. Daher wird im Folgenden die Bandanpassung der Grenzfläche zwischen $\text{SnO}_2\text{:F}$ und MS-CdS vorgestellt.

Abbildung 8.20 stellt die Spektren der Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-CdS}$ dar. Abgebildet sind die Spektren des Valenzbandmaximums (VBM) und der Emissionlinien von Sn3d, S2p, O1s, Cd3d und C1s. Dabei beschreiben die untersten Spektren jeweils das „Tec15“-Substrat nach einer 10-minütigen Sauerstoff-Plasmabehandlung (siehe Abschnitt 4.2). Die zweituntersten Spektren beschreiben jeweils das Substrat nach einem anschließenden Heizschritt im Vakuum, der dem Heizschritt für die folgende Abscheidung von MS-CdS nachempfunden ist. Hierfür wurde das Substrat auf der MS-CdS-Probenbühne für 15 min bei 300 °C unter einem Argon-Druck von 0,5 Pa geheizt. Für die anschließende MS-Abscheidung von CdS wurde dieselbe Substrattemperatur und Atmosphäre gewählt, die übrigen Parameter können Tabelle 4.2 entnommen werden. Dieser Zwischenschritt ermöglicht es, zwischen den Einflüssen des Heizens und der CdS-Abscheidung zu unterscheiden.

Es ist zunächst zu erkennen, dass die Plasmabehandlung in der vollständigen Beseitigung organischer Verunreinigungen des $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrats resultiert. Beim anschließenden Heizschritt und dem Transfer der Probe durch das Vakuumsystem wurde jedoch eine geringe Menge an organischen Adsorbaten zurückerhalten. Es ist weiterhin zu erkennen, dass analog zu den Betrachtungen in den letzten Abschnitten die Plasmabehandlung dazu führt, dass der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum des $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrats an der Oberfläche sehr geringe Werte von 3,3 eV annimmt. Ebenso kann an der Form der O1s-Linie zu höheren Bindungsenergien die Komponente erkannt werden, die den Sauerstoff-Oberflächenadsorbaten durch die Plasmabehandlung zugeschrieben wird. Hier wird erneut die Oberflächen-Bandverbiegung in $\text{SnO}_2\text{:F}$ durch den Ladungstransfer zu den Sauerstoffadsorbaten beobachtet. Durch den Heizschritt in Argon wird ein Teil dieser Oberflächen-Bandverbiegung beseitigt: das Fermi-niveau befindet sich nun 3,7 eV über dem Valenzbandmaximum – das TCO ist also auch an der Oberfläche noch als schwach entartet anzusehen –, wohingegen für das Volumen des TCOs ein Wert von 4,0 eV angenommen wird. Die Verringerung der Oberflächen-Bandverbiegung wird vom Verschwinden der Oberflächenkomponente in der O1s-Linie und von der Verschiebung der O1s- und Sn3d-Linien zu höheren Bindungsenergien begleitet. All diese Beobachtungen stimmen mit den bisher getroffenen Aussagen über den Einfluss verschiedener *in situ* ausgeführter Oberflächenbehandlungen von $\text{SnO}_2\text{:F}$ überein (siehe Abschnitt 8.2.4).

Durch die Abscheidung von CdS kommen außer den zu Schwefel und Cadmium gehörenden Linien keine spektralen Charakteristika hinzu. Nach etwa 17 nm ist die CdS-Schicht geschlossen, es sind keine Emissionen des Substrats oder Verunreinigungen mehr messbar und das resultierende Valenzbandspektrum kann vollständig CdS zugeordnet werden. Das Fermi-niveau befindet sich nun 1,9 eV über dem Valenzband von CdS. Dieser Wert ist für MS-CdS auf $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substraten üblich, wie in Abschnitt 10.1 gezeigt wird.

Abbildung 8.21 zeigt die relativen Verläufe der Bindungsenergien des Valenzbandmaximums (VBM), der Emissionlinien von Sn3d, S2p, O1s und Cd3d in Abhängigkeit der CdS-Schichtdicke. Die Dicke der CdS-Schicht wurde anhand von Gleichung 5.6 unter Verwendung der Intensität der Sn3d_{5/2}-Emissionslinie des $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrats bestimmt (für die mittlere freie Weglänge wird auf Tabelle A.2 im Anhang verwiesen). Die verwendeten Bindungsenergie-differenzen $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ wurden am ersten und letzten Schritt der Grenzflächenanalyse bestimmt und sind im Anhang in Tabelle A.3 aufgeführt.

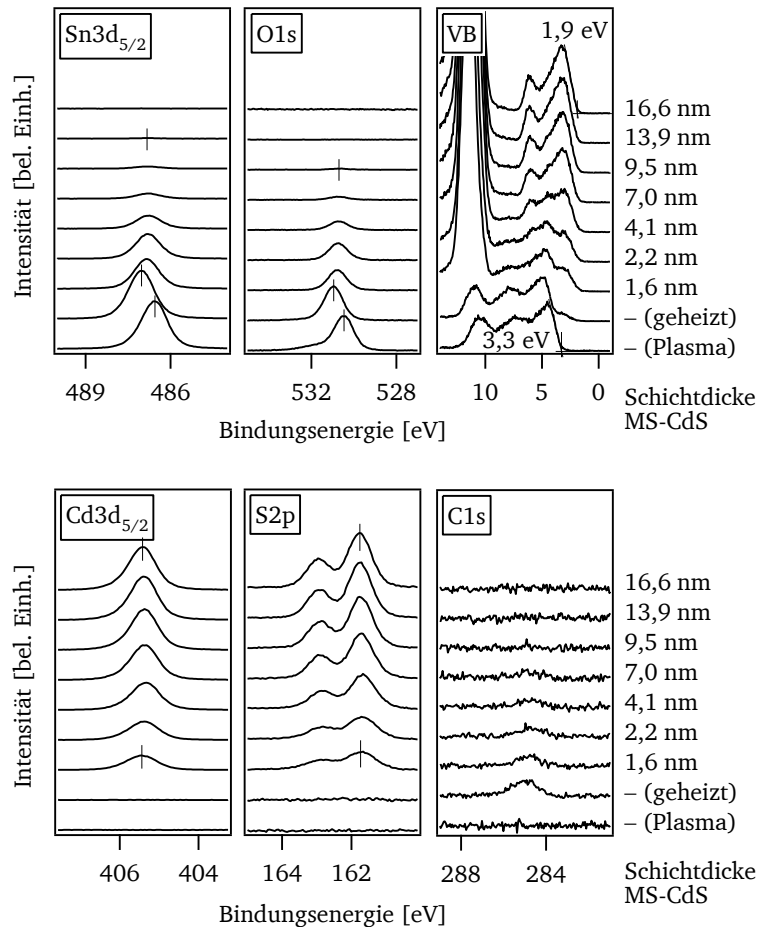


Abbildung 8.20: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-CdS}$. Die Spektren sind mit Ausnahme von VB untergrundkorrigiert und von unten nach oben nach steigender CdS-Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden.

Die jeweils zu Substrat und Schicht gehörenden Bindungsenergien verlaufen in Abhängigkeit der CdS-Schichtdicke parallel. Auf diese Weise kann die Grenzfläche einfach interpretiert werden: Alle Potentialverläufe sind auf das Substrat zurückzuführen, das nach der Abscheidung von etwa 17 nm CdS eine Lage des Fermi-niveaus von 3,6 eV über dem Valenzbandmaximum besitzt. Demnach fällt das Fermi-niveau von $\text{SnO}_2:\text{F}$ an der Grenzfläche mit dem Leitungsbandminimum zusammen. Der Valenzbandversatz zwischen $\text{SnO}_2:\text{F}$ und MS-CdS kann zu 1,7 eV abgelesen werden. Daraus ergibt sich ein Leitungsbandversatz von 0,5 eV, wobei das Leitungsband des CdS bei höheren Energien liegt, und somit eine negative Energiebarriere für den Elektronentransport von ebenfalls 0,5 eV. Unter der Annahme, dass das $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrat im Volumen eine Fermi-niveau-Position von 4,0 eV über dem Valenzbandmaximum aufweist, wie für unbehandelte Substrate beobachtet (siehe Abschnitt 8.1), wird das Banddiagramm der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-CdS}$ in Abbildung 8.21 rechts abgeleitet. Die Potentiale des $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrats biegen unter dieser Annahme zur Grenzfläche hin nach oben, CdS hingegen zeigt keine Bandverbiegung.

Die Ergebnisse der Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-CdS}$ sollen im Folgenden im Vergleich zu anderen Grenzflächenexperimenten von SnO_2 -basierten Materialien mit CdS diskutiert werden. Tabelle 8.5 fasst die Ergebnisse aus Vorgängerarbeiten und Literatur zusammen, Abbildung 8.22 stellt diese Gegenüberstellung graphisch dar. An dieser Stelle soll auch auf Abschnitt 10.2 verwiesen werden: Dort wird gezeigt, dass der hier gefundene Valenzbandversatz von 1,7 eV auch dann auftritt,

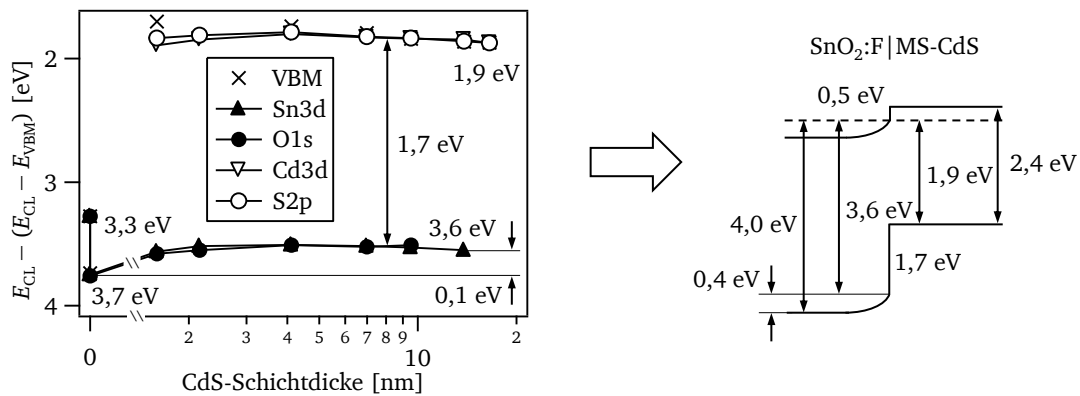


Abbildung 8.21: Mittels *in-situ*-XPS bestimmte Grenzflächenanpassung von SnO₂:F|MS-CdS. Links sind die relativen Verläufe der Bindungsenergien mit steigender CdS-Schichtdicke dargestellt. Dabei ist die Schichtdicke aus Gründen der besseren Sichtbarkeit logarithmisch aufgetragen. Rechts ist die daraus abgeleitete Bandanpassung an der Grenzfläche abgebildet.

wenn das SnO₂:F-Substrat vor der CdS-Abscheidung keiner Plasmabehandlung unterzogen wird. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Veränderung der Oberflächenpotentiale von SnO₂:F durch die Plasmabehandlung beim anschließenden Heizschritt vor und während der MS-CdS-Abscheidung weitgehend rückgängig gemacht wird.

Für den Valenzbandversatz zwischen SnO₂ und CdS wurden Werte zwischen 0,8 eV und 1,7 eV gefunden, was eine starke Variation darstellt. Der geringste Wert wird von FRITSCHÉ unter Verwendung eines Substrats beobachtet, das mithilfe einer Ionenquelle durch *Sputtering* von Verunreinigungen befreit wurde [284]. In diesem Fall sorgen jedoch Grenzflächenreaktionen für eine Modifikation der Bandanpassung [284]. Die weiteren Daten lassen sich in drei Gruppen einordnen: Es werden entweder Werte für den Valenzbandversatz von etwa 1,2 eV, 1,5 eV oder 1,7 eV beobachtet. Mit Ausnahme der Ergebnisse von NILES [287] wurden die geringen Werte sämtlich für ITO-Substrate mit zusätzlicher SnO₂-Pufferschicht erhalten. Nach KRISHNAKUMAR [283] sind die geringen Werte, die von FRITSCHÉ in [19, 284, 285] erhalten wurden, auf die Verwendung dieser Pufferschichten mit von SnO₂ abweichender Stöchiometrie zurückzuführen. Daher werden sie aus der folgenden Diskussion ausgespart. Die höchsten Werte von 1,7 eV werden für hochdotierte Substrate wie SnO₂:F in dieser Arbeit oder SnO₂:Sb von KÖRBER [286] beobachtet, für undotierte SnO₂-Schichten folgt ein etwas geringerer Versatz von 1,5 eV [283, 286].

Die CdS-Schicht zeigt in keinem der Fälle eine Bandverbiegung im Kontakt zu SnO₂. Unterschiede in der Fermienergie-Lage von SnO₂ an der Grenzfläche schlagen sich dadurch direkt in Unterschieden in der Valenzbandanpassung nieder, da die Fermienergie-Lagen der CdS-Schicht in den meisten Fällen zwischen 1,9 eV und 2,1 eV über dem Valenzband zu finden sind. Eine Ausnahme bildet hier das Ergebnis von NILES [287]: Die CdS-Schicht weist mit 2,3 eV über dem Valenzbandmaximum eine höhere Lage des Fermienergie-Niveaus auf als die übrigen Schichten; zusammen mit der relativ niedrigen Fermienergie-Position des SnO₂-Substrats fällt entsprechend der Valenzbandversatz geringer aus. Eventuell spielt hierfür der Ionenbeschuss der Substrate und die geringe Dauer des anschließenden Ausheizprozesses eine Rolle.

Diese Beobachtungen legen nahe, dass CdS, das in den gezeigten Fällen größtenteils mittels thermischem Verdampfen hergestellt wurde, mit wenigen Ausnahmen auf Fermienergie-Positionen um $2,0 \pm 0,1$ eV festgelegt ist (siehe hierfür auch Abschnitt 10.1.1), und die Bandanpassung zu SnO₂-basierten Materialien mit dessen Möglichkeiten gekoppelt ist, die jeweilige Fermienergie-Position einzustellen. Offenbar ist SnO₂ teilweise durch die Ausbildung einer Bandverbiegung in der Lage,

Tabelle 8.5: Übersicht über mittels XPS bestimmte Bandanpassungen zwischen SnO₂ und CdS. Die Vorzeichen von Valenzbandversatz ΔE_{VBM} und Leitungsbandversatz ΔE_{LBM} sind so definiert, dass positive Werte ein jeweils höher liegendes Band im CdS bezeichnen. Der Leitungsbandversatz ΔE_{LBM} wurde aus den gemessenen Valenzbandversätzen ΔE_{VBM} der angegebenen Referenzen unter der Annahme konsistenter Bandlücken von 2,4 eV für CdS und 3,6 eV für SnO₂ neu berechnet. Daher weichen einige Werte für ΔE_{LBM} leicht von den in den entsprechenden Referenzen angegebenen ab. Die Energiebarriere für Elektronentransport $\varphi_{\text{B,e}}$ ist in Flussrichtung der Elektronen von CdS zu SnO₂ definiert. Die Abkürzungen stehen für PVD = thermisches Verdampfen, MS = *Magnetron Sputter Deposition*, CSS = *Close Space Sublimation*, i = intrinsisch/undotiert, v. = vor Abscheidung der CdS-Schicht, n. = nach Abscheidung der CdS-Schicht.

Substrat	Abscheide-Methode CdS	ΔE_{VBM} [eV]	ΔE_{LBM} [eV]	$ E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} $ SnO ₂ (v.) [eV]	$ E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} $ SnO ₂ (n.) [eV]	$ E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} $ CdS (n.) [eV]	$\varphi_{\text{B,e}}$ [eV]	Referenz
SnO ₂ :F	MS	+1,7	+0,5	4,0	3,6	1,9	-0,5	Abb. 8.21
SnO ₂ :Sb	PVD	+1,7	+0,5	3,6	3,7	2,0	-0,4	[286]
i-SnO ₂ ¹	PVD	+1,5	+0,3	3,4	3,5	2,0	-0,3	[283, 286]
i-SnO ₂ ²	PVD	+1,5	+0,3	3,2	3,5	2,0	-0,3	[283, 286]
ITO i-SnO ₂	CSS	+1,5	+0,3	3,7	3,7	2,2	-0,2	[283]
i-SnO ₂ ³	PVD	+1,1	-0,1	3,7	3,4	2,3	-0,1	[287]
ITO i-SnO ₂	PVD	+1,2	+0,0	3,2	3,2	2,0	+0,0	[19, 285]
ITO i-SnO ₂ ⁴	PVD	+0,8	-	3,2	2,9	2,1	-	[284]
ITO i-SnO ₂ ⁵	PVD	+1,2	+0,0	3,3	3,3	2,1	+0,0	[284]
ITO i-SnO ₂ ⁶	PVD	+1,2	+0,0	3,2	3,3	2,1	+0,0	[284]
ITO i-SnO ₂ ⁷	PVD	+1,2	+0,0	3,1	3,1	1,9	+0,0	[284]

¹ unter reduzierenden Bedingungen abgeschieden

² unter oxidierenden Bedingungen abgeschieden

³ mit Argon-Ionen bei 0,5 kV Beschleunigungsspannung beschossen, anschließend bei 400 °C unter Vakuumbedingungen für 5 min geheizt

⁴ mit Argon-Ionen bei 1 kV Beschleunigungsspannung für 15 min beschossen; dadurch Bildung von SnO_{2-x}S_y bei Abscheidung von CdS; Bandlücke nicht bekannt, daher kein Wert für ΔE_{LBM} und $\varphi_{\text{B,e}}$ angegeben.

⁵ mit Isopropanol gespült

⁶ bei 400 °C unter Vakuumbedingungen geheizt

⁷ bei 400 °C in einem Sauerstoff-Partialdruck von 10⁻⁴ Pa, geheizt

die entsprechenden Differenzen auszugleichen. Bemerkenswert ist, dass selbst (oder gerade) in den Fällen hochdotierter Substrate die gesamte Bandverbiegung vom Substrat aufgebracht wird, wohingegen die CdS-Schicht flache Bänder aufweist. Dies gibt einen weiteren Hinweis darauf, dass die Ausbildung von Raumladungszonen in entarteten Halbleitern durchaus möglich ist und beobachtet wird. Die Netto-Ladungsdichte, die dabei in vielen Fällen zur Ausbildung von Raumladungszonen in den SnO₂-basierten Materialien führt, wird offenbar nicht durch eine entsprechende Raumladung in der CdS-Schicht, sondern von Ladungen in Grenzflächenzuständen kompensiert.

Es ist zu diesem Zeitpunkt schwer zu bestimmen, welcher Valenzbandversatz zwischen den Materialien für den „natürlichen“ Fall ohne *Pinning* eingestellt würde. Mit den möglichen Gründen für und Einflüssen auf das Fermi-niveau-*Pinning* von CdS beschäftigt sich Abschnitt 10.1. Dort wird auch gezeigt, dass eine Nachbehandlung der CdS-Schicht mit Sauerstoff die Bandanpassung der Grenzfläche SnO₂:F|CdS gewissermaßen nachträglich beeinflussen kann, wie es bereits in [288] mittels eines XPS-*Sputter*-Tiefenprofils für die nachträgliche Chlor-Aktivierung der Solarzelle gefunden wurde. Daher wird für die weitere Diskussion auf diesen Abschnitt verwiesen.

Abschließend soll die Bandanpassung der SnO₂|CdS-Grenzflächen unter dem Gesichtspunkt der Tauglichkeit für den Solarzellen-Frontkontakt bewertet werden. Der große Valenzbandversatz von

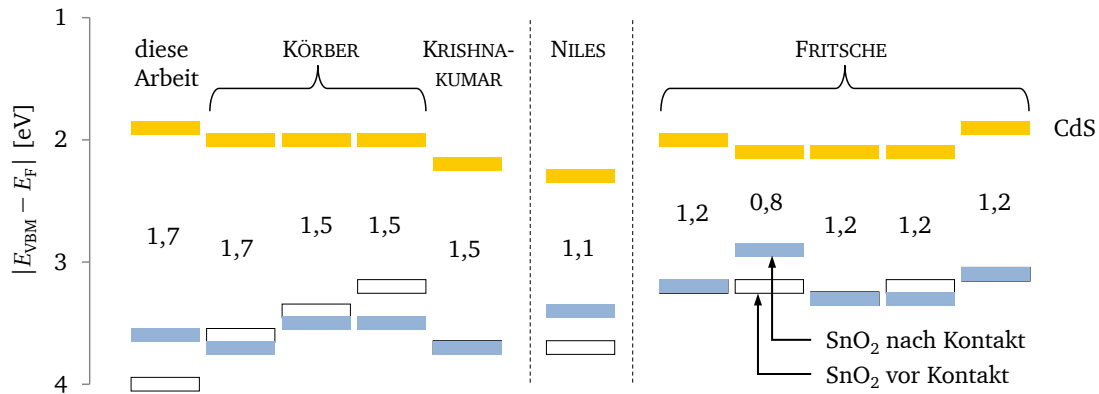


Abbildung 8.22: Übersicht über Valenzbandversätze von $\text{SnO}_2 | \text{CdS}$ nach [19, 283–287]. Die gefüllten Rechtecke geben die Valenzbandlagen nach Ausbildung der Grenzfläche, die leeren Rechtecke diejenigen vor Ausbildung der Grenzfläche wieder. Für CdS wurde in allen Fällen derselbe Wert erhalten, also keine Bandverbiegung beobachtet.

$\geq 0,8 \text{ eV}$ und der kleine Leitungsbandversatz von $\leq 0,5 \text{ eV}$, der in allen Experimenten beobachtet wurde, unterstützt die Trennung von Elektronen und Löchern am $\text{SnO}_2 | \text{CdS}$ -Heterokontakt. Es ist jedoch angesichts der üblichen Einbußen in der Quanteneffizienz in Wellenlängenbereichen unter 500 nm , die auf die Absorption des Lichts in CdS zurückgeführt werden können, fraglich, ob überhaupt nennenswerte Mengen an Löchern in CdS gebildet werden, die den Kontakt zum TCO erreichen. Die hohe n-Dotierung von sowohl CdS als auch SnO_2 in allen beschriebenen Modellexperimenten und realen Solarzellen führt zu einer sehr geringen Lebensdauer von Löchern in beiden Materialien.

Dahingegen erfüllen beide Materialien in der Solarzelle die Funktion, die am $\text{CdS} | \text{CdTe}$ -Heterokontakt von den Löchern getrennten freien Elektronen im Leitungsband des CdTe und CdS über die Grenzflächen hinweg zum Metallkontakt an der Frontseite der Solarzelle zu transportieren. Hier kann also die Barrierenbildung an der Grenzfläche von SnO_2 und CdS erheblichen Einfluss insbesondere auf die Leerlaufspannung U_{OC} und die Kurzschlussstromdichte j_{SC} der Solarzelle ausüben. Im Idealfall verlaufen die Leitungsbande von SnO_2 und CdS mit verschwindender Barriere $\varphi_{B,e}$. Jede Abweichung von diesem Idealverhalten führt in der Theorie zu Verlusten (siehe Abschnitt 2.3.2). Verläufe des Leitungsbandes nach unten Richtung Kontakt hin – sowohl in Form von Versätzen als auch Bandverbiegungen – führen zu Einbußen in U_{OC} .

In diesem Sinne wäre (unter Aussparung der Bandanpassungen aus den Referenzen [19, 284, 285], die eventuell eine andere Oberflächenphase und damit Bandlücke aufweisen,) undotiertes SnO_2 für die Solarzelle besser geeignet als hochdotiertes SnO_2 . Als TCO-Kontakt muss die SnO_2 -Schicht jedoch dotiert werden, damit sie die nötige Querleitfähigkeit besitzt, um die Elektronen am Frontkontakt über die gesamte Fläche der Solarzelle abzuführen. Mit Erhöhung der Dotierung der SnO_2 -Schicht geht jedoch offenbar nach Tabelle 8.5 eine Erhöhung des Valenzbandversatzes und damit die Einstellung einer Energiebarriere für Elektronen einher. Um diese zu vermeiden, wurden in dieser Arbeit intrinsische SnO_2 -Pufferschichten auf $\text{SnO}_2:\text{F}$ untersucht. Dies verlagert das Problem jedoch nach den Ergebnissen aus Abschnitt 8.5.2 lediglich an die Grenzfläche zwischen hochdotiertem $\text{SnO}_2:\text{F}$ und i- SnO_2 -Pufferschicht, da die Bandverbiegung stattdessen an dieser Grenzfläche auftritt. In letzter Konsequenz müsste also die CdS-Schicht entsprechend höher dotiert werden, um Einbußen in der Photospannung zu vermeiden: Die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus, die letztendlich die Photospannung bestimmt, ist im Bereich des p|n-Übergangs zwischen CdTe und CdS aufgrund der dort verstärkt stattfindenden Absorption besonders wichtig. CdS höher zu dotieren, ist jedoch nur bedingt möglich, wie in Abschnitt 10.1 gezeigt wird. Es wird jedoch in Abschnitt 10.2 nachgewiesen,

dass Sauerstoff dazu beitragen kann, sowohl höhere Fermienergie-Niveaus in CdS als auch eine geringere Barriere an der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-CdS}$ einzustellen.

Zuletzt soll angemerkt werden, dass die Energiebandanpassung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ mit CdS, die in [26] von KEPHART *et al.* anhand von theoretischen Überlegungen und unter Heranziehen der Ergebnisse von FRITSCHKE [284] vorgeschlagen wird, experimentell nicht bestätigt wird. Die Autoren nehmen zwar eine Barrierenbildung mit ähnlicher Ausprägung eines Leitungsbandversatzes an, gehen jedoch zusätzlich von einer Bandverbiegung in der CdS-Schicht nach oben zur Grenzfläche hin aus, die zu einer Barriere führt. In Bereichen mit dünner CdS-Schichtdicke vermuten die Autoren eine Verschiebung der CdS|CdTe-Grenzfläche in die Raumladungszone der CdS-Schicht hinein und begründen auf diese Weise auf spekulativer Basis den Verlust der Leerlaufspannung entsprechender Solarzellen, der allgemein auftritt, wenn eine kritische CdS-Schichtdicke unterschritten wird. Auf diese Weise soll die positive Wirkung von undotierten Pufferschichten im Allgemeinen mit der Ausbildung einer günstigeren Energiebandanpassung der Pufferschicht|CdS-Grenzfläche erklärt werden; an dieser Grenzfläche vermuten die Autoren eine Anpassung ohne Leitungsbandversatz und mit umgekehrter Bandverbiegung, wofür sie – ebenfalls auf dünner experimenteller Basis – unterschiedliche Austrittsarbeiten von TCO und Pufferschicht verantwortlich machen.

Die Abwesenheit einer Bandverbiegung der CdS-Schicht an allen an dieser Stelle verglichenen Grenzflächen mit SnO_2 -basierten Materialien steht im Widerspruch zu den Annahmen von KEPHART *et al.* [26], sodass zumindest für SnO_2 -Pufferschichten auf $\text{SnO}_2\text{:F}$ kein solcher Effekt vermutet wird.

8.5 Undotiertes SnO_2 als Pufferschicht

In Abschnitt 8.4 wurde gezeigt, dass die Energiebandanpassung zwischen SnO_2 -basierten Frontkontaktmaterialien und CdS abhängig von den Fermienergie-Niveaus in beiden Materialien ist. Für die Solarzelle günstige Barrierenbildungen wurden dabei für undotierte SnO_2 -Schichten auf TCO-Substraten gefunden. Zudem wird für verschiedenste Dünnschicht-Solarzellen gefunden, dass die Modifikation eines TCO-Kontaktmaterials mit dessen undotierter Variante Verbesserungen der Solarzellenkenngrößen bewirken kann [31, 33, 50–56, 58, 61–66] (siehe Kapitel 1). Für die Kombination aus hochdotiertem und undotiertem SnO_2 für CdTe-Solarzellen wurde dies beispielsweise in [26, 52–56, 58] untersucht, wobei es teilweise zu deutlichen Verbesserungen kam.

In dieser Arbeit wurden daher undotierte SnO_2 -Pufferschichten *in situ* mittels MS auf die $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrate abgeschieden und deren Eigenschaften, ihre Bandanpassung mit $\text{SnO}_2\text{:F}$ und ihre Bedeutung für Solarzellen untersucht.

8.5.1 Eigenschaften von MS- SnO_2

Die Abscheidung von SnO_2 -Pufferschichten mittels MS fand nach den Parametern in Tabelle 4.2 statt. Dabei wurden als variable Parameter nur die Substrattemperatur und der Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung untersucht. Die Substrattemperatur betrug entweder Raumtemperatur oder 400°C , für den Sauerstoffgehalt im Prozessgas wurden entweder 0% oder 12% eingesetzt. Eine weitere wichtige Einflussgröße, die nicht immer gezielt beeinflusst werden kann, ist das *Target*-Material, wie Abbildung 8.23 zeigt. Die Wahl eines Herstellers oder selbst der Wechsel eines *Targets* unter Beibehaltung des Herstellers kann die erreichbaren Fermienergie-Niveaus entscheidend beeinflussen. Auf eine wichtige Einschränkung bei der Interpretation der folgenden Daten soll jedoch zu Beginn eingegangen werden: In der Vakuumkammer, in der die SnO_2 -Pufferschichten mittels MS abgeschieden wurden, wurden in parallel durchgeführten Arbeiten außerdem Rückkontaktmaterialien auf Basis von Sb_2Te_3 abgeschieden. In einigen Proben, die in der besagten Vakuumkammer hergestellt wurden, wurden Verunreinigungen von Antimon sogar in XP-Übersichtsspektren beob-

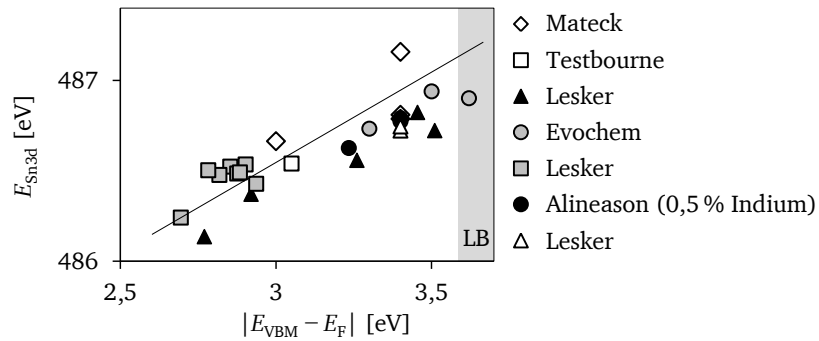


Abbildung 8.23: Bindungsenergien der Emissionslinien von SnO_2 für verschiedene *Targets*. Der jeweilige Hersteller bzw. Händler ist in der Legende rechts angegeben.

achtet. Antimon ist ein häufig verwendetes Dotierelement zur n-Dotierung von SnO_2 [148]. Die zeitliche Variation der Sb_2Te_3 -Kontamination der Vakuumkammer, aber auch die Temperatur während der SnO_2 -Abscheidung sowie die Vorgeschichte der Temperaturprofile, die die Probenheizung und andere Bauteile im Kammerinneren vor der SnO_2 -Abscheidung durchliefen, beeinflussen demnach die Eigenschaften der SnO_2 -Schichten, darunter insbesondere die Lage des Fermi-niveaus.

Im Allgemeinen wurden mit undotierten SnO_2 -*Targets* im Laufe dieser Arbeit Fermi-niveau-Positionen zwischen 2,7 eV und 3,7 eV über dem Valenzbandmaximum beobachtet, wobei zum Erreichen der höchsten Werte sicherlich die Antimon-Verunreinigung der Vakuumkammer beitrug. Nach Abbildung 8.23 ist ersichtlich, dass über die gesamte Bandbreite dieser Fermi-niveau-Positionen weitgehend parallele Verläufe von Sn3d-Emissionslinie und Valenzbandmaximum beobachtet werden, wie es für ein nicht-entartetes Material erwartet wird. Trotz der Antimon-Verunreinigung einiger Schichten kann als übergeordneter Trend beobachtet werden, dass unter sauerstoffreichen Abscheidebedingungen in der Regel größere Energiedifferenzen zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum erreicht werden als unter sauerstoffarmen Bedingungen. Die Unterschiede betragen bei ansonsten gleichen Abscheidebedingungen etwa 0,2–0,4 eV, wie bereits in Abbildung 8.2 exemplarisch an zwei *in situ* mittels MS hergestellten i- SnO_2 -Schichten gezeigt wurde. Wie für i- SnO_2 und SnO_2 :Sb beschrieben [154, 163], hängt dies mit den Eigenschaften von Sauerstoff-Leerstellen in SnO_2 zusammen, die einigen Berechnungen zufolge als Donatoren wirken [145–147] (anderen Berechnungen zufolge jedoch als tiefe Störstellen [165]). Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Oberflächeneigenschaften von SnO_2 wurde bereits in Abschnitt 8.1 diskutiert. Dazu gehören die Ausbildung unterschiedlicher Terminierungen der Oberflächen (Abschnitt 8.1.3), damit verbundene Unterschiede bezüglich der Bindungsverhältnisse an den Oberflächen, Veränderungen in den Oberflächenpotentialen und daraus folgend ein unterschiedliches Vermögen von Sauerstoffmolekülen, auf SnO_2 -Oberflächen zu adsorbieren, ionisiert und mit dem Volumen ausgetauscht zu werden (Abschnitt 3.2.2).

Der Einfluss der Substrattemperatur während der SnO_2 -Abscheidung mittels MS schlägt sich vor allem in kristallographischer Hinsicht nieder. Die Struktur und Textur von intrinsischem MS- SnO_2 , wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, wurde von SCHAFFNER in einer parallel angefertigten Arbeit [160] untersucht, diejenige von MS- SnO_2 :Sb von KÖRBER in einer Vorgängerarbeit [289]. SCHAFFNER fand, dass die Schichten, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, weitgehend amorph waren, wohingegen die Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 400 °C abgeschieden wurden, in der tetragonalen Rutilstruktur kristallisierten. Die Textur der Schichten, die Schichtdicken in der Größenordnung von 100 nm aufwiesen, hing dabei von der Zusammensetzung des Prozessgases während der MS-Deposition ab. Für unter reduzierenden Bedingungen (Prozessgas Argon) abgeschiedene Schichten wurde eine gemischte Vorzugsorientierung in Richtung [200] und [211] gefunden. Für Schichten, die unter oxidierenden Bedingungen abgeschieden wurden (etwa 12 % Sauerstoff im Prozessgas, analog zu dieser Arbeit), war dies die [110]-Richtung. In Vorgängerarbeiten von KÖRBER [289] wurden ähnliche Texturen gefunden, wobei die Textur der unter reduzierenden Bedingun-

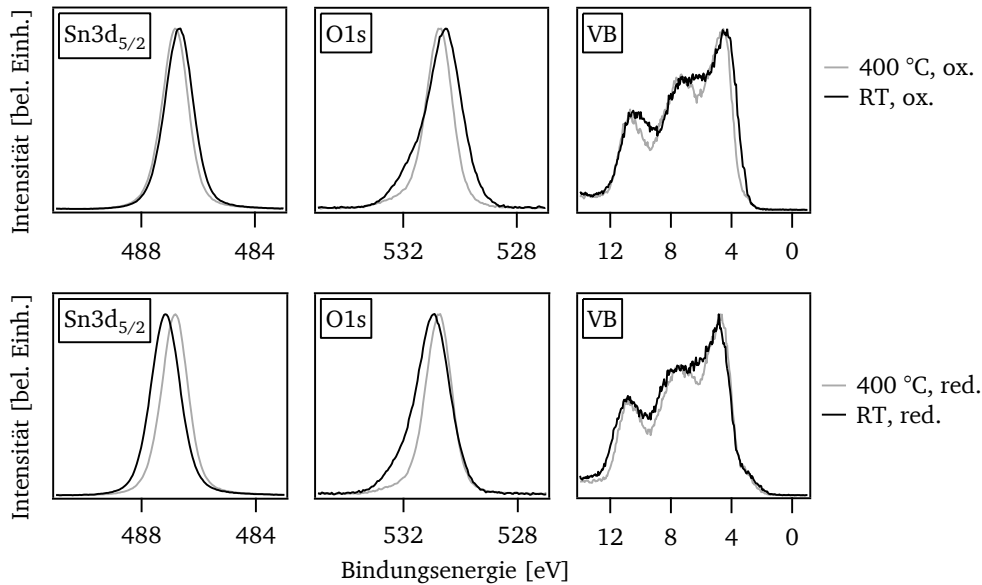


Abbildung 8.24: *In-situ*-XP-Spektren von $i\text{-SnO}_2$, abgeschieden mittels MS bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen, 400 °C und Raumtemperatur (RT). Die Spektren in der oberen Reihe wurden an Proben aufgenommen, die unter oxidierenden Bedingungen abgeschieden wurden (12 % Sauerstoff), die in der unteren Reihe an solchen, die unter reduzierenden Bedingungen abgeschieden wurden. Es wurde ein *Target* vom Hersteller Mateck verwendet. Die Spektren von Sn3d und O1s sind untergrundkorrigiert; alle Spektren sind außerdem normiert.

gen abgeschiedenen Schichten von SCHAFFNER [160] eher zu der Textur von KÖRBER [289] passte, die bei 2 % Sauerstoff abgeschieden wurden. SCHAFFNER führt diese Diskrepanz auf die mögliche Rolle des Dotierstoffes Antimon für die Ausbildung der Kristallstruktur oder auf unterschiedliche Restgasatmosphären oder Druckverhältnisse in den verwendeten Depositionskammern zurück.

Die amorphe Struktur der SnO_2 -Schichten, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, ist möglicherweise auch für die weniger scharf ausgeprägte Valenzbandstruktur in XP-Spektren der entsprechenden Proben verantwortlich, wie in Abbildung 8.24 erkannt werden kann. Außerdem zeigt sich darin, dass die Bindungsenergie differenz zwischen den Kernniveaus und dem Valenzband für Schichten, die bei Raumtemperatur unter reduzierenden Bedingungen abgeschieden wurden, um 0,35 eV höher ausfällt als für solche, die bei 400 °C abgeschieden wurden; für unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedene Schichten wird dieser Effekt etwas weniger stark beobachtet. Die Ausbildung einer Zweitphase zumindest an der Oberfläche ist angesichts der zusätzlichen Komponente in der O1s-Linie zu höheren Bindungsenergien denkbar; SnO erscheint zunächst aufgrund der bei geringeren Bindungsenergien erwarteten Sn3d-Linie [221] unwahrscheinlich. Dagegen spricht auch, dass die bei Raumtemperatur hergestellten Schichten nach den Intensitätsverhältnissen der Sn3d- und O1s-Linien geringfügig sauerstoffreicher sind. Die bei Raumtemperatur hergestellten Schichten zeigten jedoch in Übersichtsspektren keine weiteren Verunreinigungen. Die beobachteten Abweichungen der spektralen Charakteristika von den erwarteten Verläufen, die für bei 400 °C hergestellte Schichten erhalten werden, müssen also in den Bindungsverhältnissen der Zinn- und Sauerstoffatome an der Oberfläche begründet liegen. Insbesondere die Zustandsdichte, die zwischen den Maxima der SnO_2 -Valenzbandstruktur auftritt, weist auf die Anwesenheit einer SnO-Phase hin: Diese wird bei diesen Bindungsenergien erwartet [290, 291] und in ihrer Form in Einklang gebracht mit Differenzspektren der jeweils gemeinsam dargestellten Valenzbandspektren in Abbildung 8.24 (nicht gezeigt). Diese zusätzliche Intensität führt möglicherweise zu einer Unterschätzung der Bindungsenergie des Valenzbandmaximums von SnO_2 und erklärt somit den unerwartet großen energetischen Abstand zwischen Sn3d-Linie und Valenzbandmaximum sowie die Asymmetrie der O1s-Linie.

Auch die Zustandsdichte, die unter reduzierenden Bedingungen an der Valenzbandkante beobachtet wird, wurde bisher unteroxidierten Zinnatomen und damit einer SnO-Oberflächenphase zugewiesen. Diese tritt jedoch bei oxidierenden Bedingungen nicht auf. Demnach muss womöglich zwischen einer SnO-Oberflächenphase und einer SnO-Volumenphase unterschieden werden, die nicht bei denselben Bindungsenergien gefunden werden, und von denen möglicherweise bei oxidierenden Bedingungen nur die Volumenphase auftritt. Die Anwesenheit einer SnO-Zweitphase in Proben, die bei reduzierenden Bedingungen und geringen Temperaturen hergestellt wurden, erklärt somit höchstwahrscheinlich die teils beträchtlichen Abweichungen der Bindungsenergie-differenzen, die in Abbildung 8.1 rechts an MS-SnO₂ gefunden wurden.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass sich durch die Abscheidung mittels MS bei Raumtemperatur ein defektreiches Material bildet, das offenbar deutliche Abweichungen in den Bindungsverhältnissen gegenüber SnO₂ aufweist. Nach den Ergebnissen einer parallel angefertigten Arbeit von SCHAFFNER [160] kristallisieren diese Schichten auch durch einen Heizschritt nicht nach, der dem Temperaturprofil des Substrats während der CdS-Abscheidung nach NR-CdS in Tabelle 4.3 nachempfundenen ist, jedoch auf 16 Minuten verlängert wurde. Es kann also nicht davon ausgegangen werden, dass diese Schichten im Verlauf der Solarzellen-Prozessierung zu verbesserten Eigenschaften gelangen, da keine der folgenden Temperaturbehandlungen eine entsprechend deutlich längere Dauer oder höhere Temperatur aufweist. Entsprechend wird in der Literatur von Verschlechterungen von Solarzellen mit SnO₂-Pufferschichten berichtet, die bei geringen Temperaturen abgeschieden wurden [54, 60]. Aus diesem Grund wurden solche Schichten in dieser Arbeit nicht als Pufferschicht in Solarzellen verwendet.

8.5.2 Die Grenzfläche SnO₂:F|i-SnO₂

Im Folgenden soll gezeigt werden, auf welche Weise sich an der Grenzfläche zwischen den SnO₂:F-Substraten und den aufgetragenen undotierten i-SnO₂-Pufferschichten die Potentialverläufe einstellen. Die Charakterisierung eines solchen Homokontakts erscheint zunächst eventuell wenig aufschlussreich. Es sollte jedoch mit diesem Experiment geklärt werden, ob beide Materialien im Kontakt zueinander in der Lage sind, jede Zwischenposition des Fermi-niveaus einzustellen, und über welche Tiefe sich die dabei gebildete Raumladungszone erstreckt.

Die Abscheidung von i-SnO₂ erfolgte mittels MS nach den in Tabelle 4.2 aufgeführten Parametern unter Verwendung von 12 % Sauerstoff, einer Proben-temperatur von 400 °C und einem *Target* des Händlers Alineason, das mit 0,5 % Indium dotiert war. Diese Zusammensetzung wurde gewählt, um eine SnO₂-Schicht mit möglichst großem Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandminimum zu erhalten, da angenommen wurde, dass Indium als Akzeptor in SnO₂ wirken könnte. Als Substrat für die Grenzflächencharakterisierung diente ein „Tec15“-Substrat aus Charge 2, das nach Reinigungsprozedur B gereinigt und vor der Abscheidung von i-SnO₂ einmal im Vakuum unter den Bedingungen der i-SnO₂-Abscheidung vorgeheizt wurde, um den Einfluss der Abscheidung von i-SnO₂ vom Einfluss der dabei erhöhten Temperatur und veränderten Gasatmosphäre zu trennen.

Abbildung 8.25 zeigt die erhaltenen Spektren der Grenzflächenanalyse von SnO₂:F|i-SnO₂. Die Emissionslinien von Sn3d, O1s, C1s und das Valenzbandmaximum wurden betrachtet. Außerdem ist die Entwicklung der Linienformen der Sn3d_{5/2}- und der O1s-Emissionslinie mit steigender i-SnO₂-Schichtdicke dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass das unbehandelte „Tec15“-Substrat zunächst die übliche Lage des Fermi-niveaus von 4,0 eV über dem Valenzbandmaximum aufweist sowie über geringe Kohlenstoff- und Zinkverunreinigungen (hier nicht dargestellt) verfügt. Desweiteren ist die Asymmetrie der Sn3d- und O1s-Linien aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration zu erkennen. Nach dem Vorheizschritt in der MS-Kammer für die i-SnO₂-Abscheidung ist im Wesentlichen kein Kohlenstoff mehr detektierbar, und das Fermi-niveau ist an der Oberfläche auf eine etwas geringere Position abge-

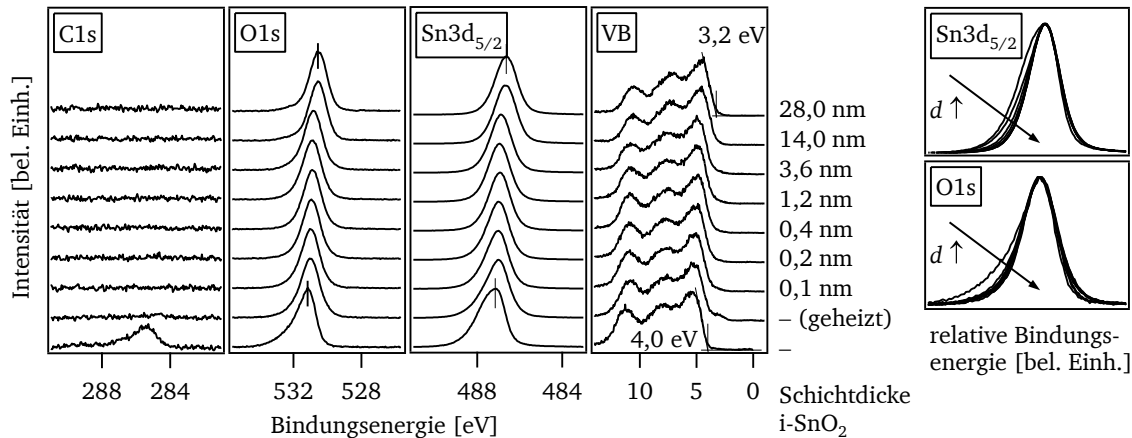


Abbildung 8.25: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{i-SnO}_2$. Die Spektren sind mit Ausnahme von VB untergrundkorrigiert und mit Ausnahme von C1s normiert. Sie sind von unten nach oben nach steigender i-SnO_2 -Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden. Ganz rechts ist außerdem die Entwicklung der Linienform der $\text{Sn3d}_{5/2}$ - und der O1s-Linie dargestellt. Die Spektren sind untergrundkorrigiert, normiert und mit ihren Maxima aufeinander zur Deckung gebracht. Dabei ist mit dem Pfeil jeweils die Richtung steigender i-SnO_2 -Schichtdicke d symbolisiert.

sunken, was bereits in Abschnitt 8.2.4 beschrieben wurde. An der Form der Valenzbandkante ist erkennbar, dass trotz der sauerstoffreichen Atmosphäre beim Heizen eine teilreduzierte Oberfläche ausgebildet wurde. Dies lässt sich darüber erklären, dass die Gasatmosphäre beim Abkühlen der Probe entfernt wurde, sobald die Kontrolltemperatur der Probenbühne unter 100°C gefallen war. Offenbar war die Probenoberfläche zu diesem Zeitpunkt noch so heiß, dass Anteile des *bridging oxygen* von der Oberfläche entfernt wurden.

Die O1s- und Sn3d-Emissionslinien zeigen nach dem Heizschritt bereits eine geringere Asymmetrie als davor, was sich mit der geringeren Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche deckt (siehe auch Abbildung 8.25 rechts). Bei der darauffolgenden Abscheidung von i-SnO_2 tritt dieser Effekt noch deutlicher zutage. Nach der Abscheidung von etwa 28 nm i-SnO_2 werden symmetrische Linienformen erhalten; das Fermi-niveau befindet sich dabei 3,2 eV über dem Valenzbandmaximum und demnach etwa 0,4 eV unter der Leitungsbandkante.

Abbildung 8.26 links zeigt die erhaltenen Bindungsenergieverläufe von Sn3d- und O1s-Linie sowie Valenzbandmaximum. Die Schichtdicke der bedeckenden Schicht kann bei einem Homokontakt nicht aus der Abschwächung von Substrat-Emissionslinien berechnet werden und wurde stattdessen anhand der üblicherweise erhaltenen Abscheiderate von $2\text{ nm}/\text{min}$ für die MS-Abscheidung von i-SnO_2 bei den entsprechenden Parametern abgeschätzt. Die Bindungsenergie-differenzen zwischen Kernniveaus und Valenzbandmaximum $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ wurden hierfür aus den Spektren des letzten Schrittes (28 nm i-SnO_2) bestimmt und sind im Anhang in Tabelle A.3 aufgeführt. Aufgrund der bereits in Abschnitt 8.1 beschriebenen Abschirmung der Kernniveau-Photolöcher durch Leitungselektronen führt diese Vorgehensweise dazu, dass die Bindungsenergien von Sn3d, O1s und VB nicht zur Deckung kommen, wenn diese Werte für $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ auf Messungen an entarteten Oberflächen übertragen werden. Dies kann in Abbildung 8.26 links insbesondere in den ersten Schritten erkannt werden, in denen die Oberflächen-Fermi-niveau-Position das Leitungsbandminimum deutlich überschreitet.

Die Entwicklung der Bindungsenergien an der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{i-SnO}_2$ zeigt, dass der Übergang zwischen dem hochdotierten $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrat und der intrinsischen i-SnO_2 -Pufferschicht fließend verläuft. Die Unterschiede in den Fermi-niveau-Positionen von 0,8 eV werden innerhalb einer Schichtdicke von etwa 10–30 nm weitgehend angeglichen, wobei ein Anteil von 0,3 eV bereits vor der Abscheidung durch die Heizbehandlung der $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Oberfläche überwunden wird. Innerhalb

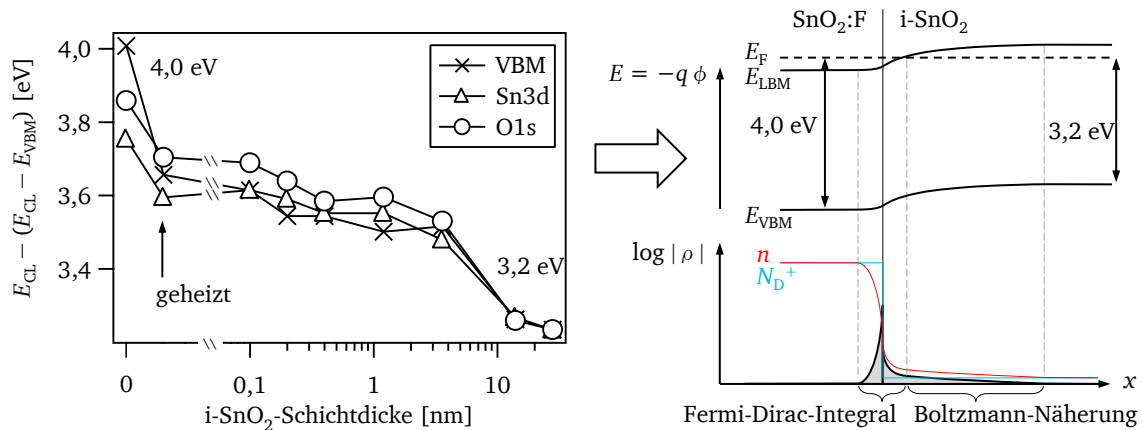


Abbildung 8.26: Mittels *in-situ*-XPS bestimmte Grenzflächenanpassung von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{i-SnO}_2$. Links sind die relativen Verläufe der Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke von i-SnO_2 dargestellt. Dabei ist die Schichtdicke aus Gründen der besseren Sichtbarkeit logarithmisch aufgetragen. Rechts ist die daraus abgeleitete Bandanpassung und die theoretisch erwartete Ladungsverteilung an der Grenzfläche abgebildet. Dabei werden Löcherkonzentration p und Dichte der ionisierten Akzeptoren N_A^- vernachlässigt. Die Ladungsdichte ρ setzt sich somit ortsabhängig aus den ionisierten Donatoren mit Dichte N_D^+ und den Elektronen mit Dichte n nach Gleichung 2.23 zusammen.

der Abscheidung der ersten 3 nm von i-SnO_2 verändern sich die Lagen der Niveaus zunächst nicht deutlich. Dies wird so gedeutet, dass der Anteil der Raumladungszone, der sich räumlich betrachtet im Substrat befindet, bereits nach dem Ausheizen vollständig ausgebildet ist. Dahingegen wird für die Ausbildung einer abgeschlossenen Raumladungszone in der undotierten i-SnO_2 -Schicht eine Schichtdicke von etwa 10–30 nm benötigt.

Die Plausibilität des gemessenen Wertes für die Ausbildung der Raumladungszone von 10–30 nm kann prinzipiell – analog zu den Betrachtungen zur Oberflächen-Bandverbiegung von $\text{SnO}_2:\text{F}$ in Abschnitt 8.2.2 – rechnerisch anhand der Ladungsträgerdichten überprüft werden. Wie zuvor gilt auch hier die *Depletion Approximation* nicht und es können keine geeigneten Näherungen zur Berechnung des Potentialverlaufs aus der Ladungsträgerdichte nach der Poisson-Gleichung (Gleichung 2.22) eingesetzt werden. Daher sind die Gleichungen 2.24–2.27 für einen $n^+|n$ -Übergang nicht gültig; es existiert für einen solchen Übergang keine analytische Lösung der Poisson-Gleichung, sodass die Potentialverläufe numerisch (z. B. mit MATLAB) berechnet werden müssen. Die Berechnungen des Potentialverlaufs am Beispiel des $n^+|n$ -Übergangs sind zwar mit MATLAB möglich, jedoch gewissen Schwierigkeiten unterworfen: Es kommt, wahrscheinlich aufgrund der gewaltigen Unterschiede in den Dimensionen der Werte, die in die Berechnungen eingehen, zu erheblichen numerischen Fehlern. Dies wirkt sich vor allem auf die kleineren Werte für die Ladungsträgerkonzentrationen aus. Abhilfe dagegen könnte eventuell eine Umprogrammierung des MATLAB-Codes in logarithmischer Schreibweise schaffen, um den relativen Fehler zu begrenzen, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen wurde. Die Ergebnisse der theoretischen Konstruktion eines $n^+|n$ -Übergangs sollen dennoch qualitativ angesprochen werden.

Es wird von einem Potentialverlauf ausgegangen, der qualitativ dem in Abbildung 8.26 rechts abgebildeten entspricht. Die Raumladungszone bildet sich dabei hauptsächlich im undotierten Bereich des Übergangs aus, wobei auch im hochdotierten Bereich über einige nm durchaus einige hundert meV der Bandverbiegung abfallen, was sich in den undotierten Bereich bis zum Unterschreiten des Leitungsbandminimums durch das Fermi-niveau innerhalb einiger weiterer nm fortsetzt. Im Anschluss steigt der Potentialverlauf nur noch flach an, der Wendepunkt des Potentialverlaufs befindet sich dabei an der Grenzfläche.

Gleichzeitig müsste die Raumladungsdichte $\rho(x)$ den im unteren Abbildungsteil gezeigten Verlauf aufweisen, an dem erkannt wird, warum die *Depletion Approximation* hier keine Gültigkeit besitzt: Im Fall eines $n^+|n$ -Kontakts, wie er für die Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{SnO}_2$ beobachtet wird, ergeben im Bereich der Raumladungszone zu beiden Seiten der Grenzfläche nicht die ionisierten Störstellen mit Dichte $N_D^+(x)$ alleine die Ladungsdichte. Vielmehr wird diese aus der Differenz $\rho(x) \approx q(N_D^+(x) - n(x))$ gebildet (siehe Gleichung 2.23). Auf der Seite des n-Halbleiters erzeugen freie Elektronen im Leitungsband, die nicht durch ionisierte Störstellen kompensiert werden, die Netto-Ladungsdichte $\rho(x)$ mit negativem Vorzeichen. Für die Elektronendichte gilt zwar in einem gewissen Bereich die Boltzmann-Näherung; der Verlauf der Ladungsdichte $\rho(x)$, der sich hauptsächlich aus der Elektronendichte zusammensetzt, lässt sich jedoch nicht mit einer Kastenfunktion annähern, da die Anzahl der freien Elektronen über Gleichung 2.8 vom Abstand des Fermi-niveaus zum Leitungsband abhängt, welcher sich kontinuierlich – nicht abrupt – zur Grenzfläche hin ändert.

Auf Seiten des n^+ -Halbleiters und je nach Situation auch im Bereich der Grenzfläche auf Seiten des n-Halbleiters gilt zudem nicht mehr die Näherung der Nichtentartung, sodass die Boltzmann-Näherung nicht gültig ist. Die Netto-Ladungsdichte $\rho(x)$ mit positivem Vorzeichen ergibt sich im n^+ -Halbleiter in der Nähe der Grenzfläche über unkompenzierte ionisierte Störstellen aufgrund fehlender kompensierender Elektronen. Der höher dotierte Bereich gibt also Elektronen an den geringer dotierten Bereich ab, sodass die Elektronendichte des entarteten Halbleiters sozusagen in den geringer dotierten Halbleiter „ausschmiert“.

8.5.3 Auswirkungen der SnO_2 -Pufferschicht in der Solarzelle

Im Laufe dieser Arbeit wurden mehrere Solarzellenserien mit Implementierung einer $i\text{-SnO}_2$ -Schicht angefertigt, die *in situ* mittels MS abgeschieden wurde. Jede dieser Serien umfasst allerdings aufgrund der bereits angesprochenen Schwierigkeit, reproduzierbare und konstante Ergebnisse über größere Zeiträume zu erhalten, nur wenige Proben. Abbildung 8.27 stellt die erhaltenen Solarzellenkenngrößen für die verschiedenen Serien vor. Die Kenngrößen η , FF , j_{SC} und U_{OC} sind dabei jeweils über der Schichtdicke der $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschicht aufgetragen.

Das Substrat wurde während der $i\text{-SnO}_2$ -Abscheidung in allen Fällen auf 400°C geheizt, und einige der Pufferschichten wurden unter Beigabe von 12% Sauerstoff zum Prozessgas hergestellt. Die Sauerstoffzugabe zeigte jedoch keinen eindeutigen Einfluss auf die resultierende Solarzelle, weshalb dieser Parameter in Abbildung 8.27 nicht zur Unterscheidung miteinbezogen ist. Die übrigen Parameter sind Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die Substrate für die Referenzsolarzellen ohne $i\text{-SnO}_2$ -Puffer entsprachen bei allen Serien Typ „Tec15B“, während die Solarzellen mit $i\text{-SnO}_2$ -Schicht auf „Tec15“-Substraten hergestellt wurden, um die *in situ* abgeschiedenen Puffer den kommerziellen Puffern gegenüberzustellen. Die drei Solarzellenserien unterscheiden sich durch die verwendeten Substrate und deren Vorbehandlung sowie die Abscheidemethode der CdS-Schicht (siehe Abbildungsbeschriftung 8.27). Die Serien 2 und 3 unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Zeiträume, in denen die Proben entstanden. Dabei zeigte die Probenoberfläche in allen Fällen nach unten, sodass keine herunterfallenden Partikel für Kurzschlüsse und Unterschiede zwischen den Serien mit MS-CdS und CSS-CdS verantwortlich gemacht werden können.

Es sind insgesamt keine starken Trends zu erkennen. Innerhalb der CSS-Probenserie 1 kann eine Zunahme der Kurzschlussstromdichte unter Verwendung der $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschicht erkannt werden, die für MS-CdS offenbar nicht auftritt, wobei Serie 1 über nur drei Solarzellen verfügt und somit keine statistisch haltbaren Aussagen getroffen werden können.

Die erhaltenen Höchstwerte in der Solarzelleneffizienz lassen sich nach den Ergebnissen in Abbildung 8.27 nicht durch die $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschicht steigern. Der Ausschuss nimmt ebenso bei keiner der Probenserien eindeutig durch die Verwendung des intrinsischen Puffers ab. Lediglich die Streu-

ung der Kennwerte η , U_{OC} und FF der verbleibenden Solarzellenpixel innerhalb einer Probe und das Auftreten von Ausreißern nach unten lässt in Serie 2 und 3 nach, was durch die Glättung und kontrolliertere Oberflächenreinheit der Substrate mit *in-situ*-Puffer hervorgerufen werden könnte. Dadurch könnte die Bildung makroskopischer Kurzschlüsse und deutlicher Unregelmäßigkeiten in der Nukleation und im Schichtwachstum von CdS und CdTe ausgeglichen oder vermieden werden. Eventuell könnten weitere Verbesserungen durch eine deutlich höhere Schichtdicke der i-SnO₂-Schicht oder eine Verringerung der CdS-Schichtdicke erreicht werden.

Die Auswirkungen des i-SnO₂-Puffers auf das Wachstum von MS-CdS wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, da die MS-CdS-Schichten im Allgemeinen sehr homogene, von Löchern freie, dichte Schichten bilden [209]. Die Ausbildung von *Pinholes* konnte bei MS-CdS nicht beobachtet werden, sodass nicht davon ausgegangen wird, dass die *in-situ*-Abscheidung von i-SnO₂ hier einen deutlichen Effekt zeigt. Die verminderte Verunreinigung und/oder die Reduktion der Substrat-Rauigkeit könnten jedoch durchaus für den positiven Effekt auf die Homogenität verantwortlich sein.

Die Auswirkung der Textur und Struktur der i-SnO₂-Pufferschichten auf das Wachstum von CSS-CdS wurde in parallel durchgeführten Arbeiten eingehend von SCHAFFNER untersucht [160]. Es wurde

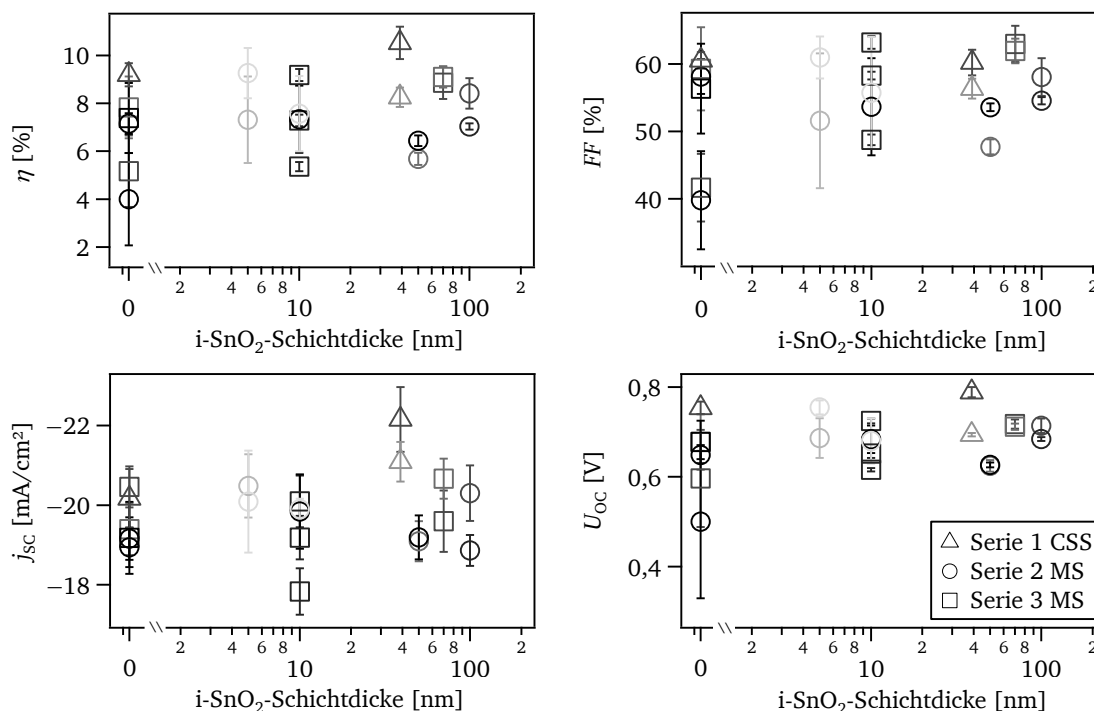


Abbildung 8.27: Solarzellen mit i-SnO₂-Pufferschicht unterschiedlicher Schichtdicke, abgeschieden nach Tabelle 4.2, wobei einige Schichten unter Zugabe von 12 % Sauerstoff abgeschieden wurden, andere in reinem Argon. Die Substrattemperatur betrug dabei 400 °C. CdS wurde nach unterschiedlichen Parametern abgeschieden. Serie 1 bezeichnet Solarzellen auf lediglich gereinigten Substraten aus Charge 1 sowie mit CSS-CdS (HR) nach Tabelle 4.3. Die Serien 2 und 3 bezeichnen Solarzellen auf Substraten der Charge 2 nach einer Sauerstoff-Plasmabehandlung sowie mit MS-CdS nach Tabelle 4.2. Alle CdTe-Schichten wurden nach den HT-Parametern in Tabelle 4.3 abgeschieden. Die Aktivierung erfolgte bei 380 °C für 25 min im Fall von Serie 1 und für 20 min im Fall von Serie 2 und 3. Die Substrate für die Referenzsolarzellen ohne i-SnO₂-Puffer waren bei allen Serien vom Typ „Tec15B“, während die Solarzellen mit i-SnO₂-Schicht auf „Tec15“-Substraten hergestellt wurden. Die Kennwerte stellen Mittelwerte aus allen funktionierenden Solarzellenpixeln je einer Probe dar. Die Fehlerbalken entsprechen deren Standardabweichungen. Der Grauwert der Symbole gibt den Ausschuss an nicht-funktionierenden Pixeln pro Probe an, wobei der hellste Wert den höchsten Ausschuss darstellt.

dabei festgestellt, dass die allgemein gefundene Vorzugsorientierung der hexagonalen CSS-CdS-Schicht in [0001]-Richtung bei der Verwendung von $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschichten stärker ausgeprägt ist als auf „Tec15B“-Substraten. Der Einfluss der Substrattemperatur des $i\text{-SnO}_2$ spielte dabei kaum eine Rolle, obwohl die bei Raumtemperatur abgeschiedenen $i\text{-SnO}_2$ -Schichten amorph waren und auch durch die Abscheidung der CSS-CdS-Schicht nicht nachkristallisierten, wie separat gezeigt werden konnte. Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks während der $i\text{-SnO}_2$ -Abscheidung auf die Textur der CSS-CdS-Schichten konnte jedoch deutlich nachgewiesen werden, und dies unabhängig von der Temperatur während der $i\text{-SnO}_2$ -Abscheidung. Für CdS, das mit einer sehr langsamen Rate abgeschieden wurde (langsamer als NR-CdS in Tabelle 4.3), fiel der Effekt besonders deutlich aus. Bei höheren Raten während der CSS, entsprechend HR der Probenserie 1 (Tabelle 4.3), konnte aber immer noch ein geringer Einfluss erkannt werden. Auf oxidierten Oberflächen von $i\text{-SnO}_2$ wurde dabei allgemein eine stärkere [0001]-Textur gefunden als auf reduzierten $i\text{-SnO}_2$ -Oberflächen, wo vermehrt Reflexe in [1013]- und [1015]-Richtung auftraten. Dieses Ergebnis ist insofern unerwartet, als gezeigt werden konnte, dass die Oberfläche von $i\text{-SnO}_2$ durch einen Heizschritt in Vakuum, der dem Temperaturprofil einer CSS-Abscheidung entspricht, reduziert wird; es sollten daher während der Abscheidung der CSS-CdS-Schicht unabhängig von der Vorgeschichte keine deutlich unterschiedlichen Oberflächenterminierungen vorliegen. Möglicherweise kommt es während der Aufheizphase der Substrate doch zu einer Kristallisation auf röntgenamorpher Skala, sodass die Oberflächenorientierung eine Rolle spielen könnte.

Ein eindeutiger Einfluss der $i\text{-SnO}_2$ -Herstellung auf die Depositionsrate von CSS-CdS wurde von SCHAFFNER [160] nicht gefunden, wobei bei den Schichten, die mit sehr langsamer Rate hergestellt wurden, eine leicht geringere Rate als auf den kommerziellen „Tec15B“-Substraten gefunden wurde. Dies könnte nach SCHAFFNER [160] auf Unterschiede in der Rauigkeit und Sauberkeit zwischen den kommerziellen Oberflächen und den *in situ* abgeschiedenen Pufferschichten liegen. Es ist möglich, dass diese verringerte Rate, sofern sie doch auch für HR-CdS auf $i\text{-SnO}_2$ auftritt, für die höhere Kurzschlussstromdichte der Probenserie 1 mit $i\text{-SnO}_2$ -Puffer verantwortlich ist. Danach würde bei gleicher Abscheidung eine leicht geringere CdS-Schichtdicke resultieren. Die damit üblicherweise einhergehenden Einbußen in U_{OC} wären möglicherweise durch die Pufferwirkung der $i\text{-SnO}_2$ -Schicht nicht so stark ausgeprägt.

Desweiteren konnte von SCHAFFNER [160] mittels REM nachgewiesen werden, dass die *Pinhole*-Dichte in CSS-CdS deutlich abnahm, wenn zuvor auf die kommerziellen „Tec15B“-Substrate eine $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschicht mittels MS abgeschieden wurde. Dies galt für alle untersuchten CSS-CdS-Abscheideparameter. Dies würde erwarten lassen, dass Leerlaufspannung und Füllfaktor entsprechender Solarzellen verbessert werden könnten. Nach Serie 1 in Abbildung 8.27 ist dies zwar nicht eindeutig der Fall; die verbesserte Homogenität dieser Kennwerte könnte jedoch darauf zurückgeführt werden und lässt sich möglicherweise mit dem Effekt der Vorbehandlung der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrate in Abbildung 8.17 vergleichen.

Kornform und Morphologie der CSS-CdS-Schichten zeigten sich in der Arbeit von SCHAFFNER [160] unabhängig vom Typ des zugrundeliegenden SnO_2 -Substrats. Lediglich bei sehr geringen Abscheideraten der CSS-Schichten, bei deren Abscheidung mehr Zeit und Energie zur Verfügung steht, um Gleichgewichtsbedingungen einzustellen, hängen Wachstumsrate und Textur der CSS-CdS-Schichten leicht von der Beschaffenheit der SnO_2 -Substratoberfläche ab. SCHAFFNER schlussfolgerte, dass aufgrund der starken Gitterfehlpassung und unterschiedlichen Kristallstrukturen von SnO_2 und CdS ein substratkontrolliertes CdS-Wachstum erschwert ist und die Eigenschaften der CdS-Schichten hauptsächlich durch Substrattemperatur und Abscheiderate bestimmt werden. Das Auftreten von *Pinholes* hängt aber offenbar durchaus von der Substratvorbehandlung ab.

9 Al₂O₃-Pufferschichten

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der untersuchten Al₂O₃-Pufferschichten, ihrer Grenzflächen in der CdTe-Dünnschichtszelle sowie das daraus resultierende Solarzellenverhalten vorgestellt. Das Hinzufügen eines Puffermaterials wie Al₂O₃, das große Bandversätze zu den angrenzenden Halbleitermaterialien zeigt, soll nicht wie etwa die SnO₂-Pufferschichten der Verbesserung der Bandanpassung der Frontkontakt-Grenzflächen dienen. Vielmehr wurde untersucht, ob die große Bandlücke von Al₂O₃ dazu führen könnte, die Rekombination über Defektzustände, die an der Grenzfläche SnO₂:F|CdS oder möglicherweise sogar an der SnO₂:F|CdTe-Grenzfläche auftreten, zu verringern. Hierbei wurde das Konzept verfolgt, dass die gebrochenen Bindungen an diesen Grenzflächen möglicherweise durch die Al₂O₃-Schicht abgesättigt werden könnten, und auf diese Weise Zustände gebildet würden, die (aufgrund der sehr weit oben liegenden Leitungsbandzustände von Al₂O₃) außerhalb der Bandlücken von SnO₂:F, CdS und/oder CdTe liegen. Solche Zustände würden dann keine Rekombinationszentren darstellen, und die Grenzfläche würde auf diese Weise passiviert.

9.1 Grenzflächen von Al₂O₃ im Frontkontakt

Im den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse gegenübergestellt, die bei der Grenzflächenanalyse von Al₂O₃ mit den in der Solarzelle angrenzenden Materialien mithilfe der *in-situ*-XPS erhalten wurden. Dabei wird zwischen ALD-Al₂O₃ und MS-Al₂O₃ unterschieden. Im Anschluss werden die Beobachtungen verallgemeinert und die dafür verantwortlichen Mechanismen diskutiert.

Es wurden jeweils die Grenzflächen SnO₂:F|Al₂O₃ und Al₂O₃|CdS charakterisiert. Im Fall des ALD-Al₂O₃ wurde zusätzlich die Grenzflächenanpassung von Al₂O₃ und CdTe bestimmt, da in diesem Zusammenhang untersucht werden sollte, ob unter Hinzunahme der ALD-Al₂O₃-Pufferschicht funktionierende Solarzellen mit völligem Verzicht auf die CdS-Fensterschicht produziert werden können, was nicht der Fall war. Die hier erhaltenen Ergebnisse werden mit den in Vorgängerarbeiten charakterisierten Grenzflächen ITO|MS-Al₂O₃ [201, 292] und ITO|ALD-Al₂O₃ [88, 201, 202] verglichen.

9.1.1 Die Grenzfläche SnO₂:F|Al₂O₃

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Grenzflächenanalyse von SnO₂:F|Al₂O₃ vorgestellt. Beide Grenzflächen wurden sowohl mit ALD-Al₂O₃ als auch mit MS-Al₂O₃ charakterisiert.

Die Spektren der Grenzfläche SnO₂:F|MS-Al₂O₃ sind in Abbildung 9.1 dargestellt. Dieses Experiment wurde am Daisy-Sol durchgeführt. Die Entwicklungen der Emissionslinien der Orbitale C1s, Sn3d, O1s, Al2p sowie die Valenzbandregion (VB) sind abgebildet.

Die untersten Spektren beschreiben jeweils das „Tec15“-Substrat nach einem Heizschritt im integrierten UHV-System bei etwa 300 °C für 2,5 h bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $p(\text{O}_2) = 0,25 \text{ Pa}$ direkt vor Abscheidung der ersten Al₂O₃-Schicht. Aus der Lage des Valenzbandmaximums von 3,6 eV unter dem Fermi-niveau kann erkannt werden, dass die Oberfläche des „Tec15“-Substrats nach der Heizbehandlung in Sauerstoff ein niedrigeres Fermi-niveau besitzt als zuvor. Es fällt mit der Leitungsbandkante zusammen. Die ursprüngliche Lage des Fermi-niveaus von unbehandelten Substraten liegt bei etwa 4,0 eV über der Valenzbandkante und damit 0,4 eV über der Leitungsbandkante (Abschnitt 8.1). Der Effekt der Heizbehandlung deckt sich mit den vorherigen Beobachtungen zu

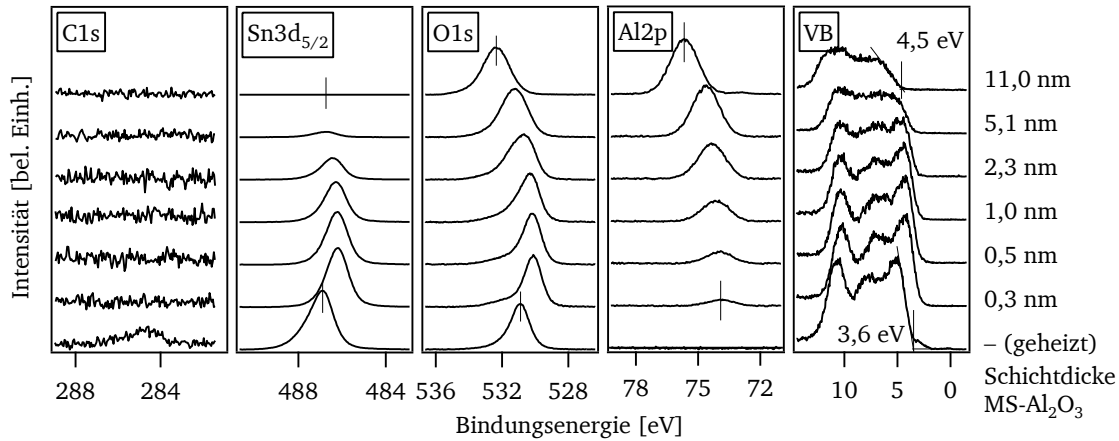


Abbildung 9.1: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$. Die Spektren sind mit Ausnahme von VB untergrundkorrigiert und von unten nach oben nach steigender Al_2O_3 -Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden.

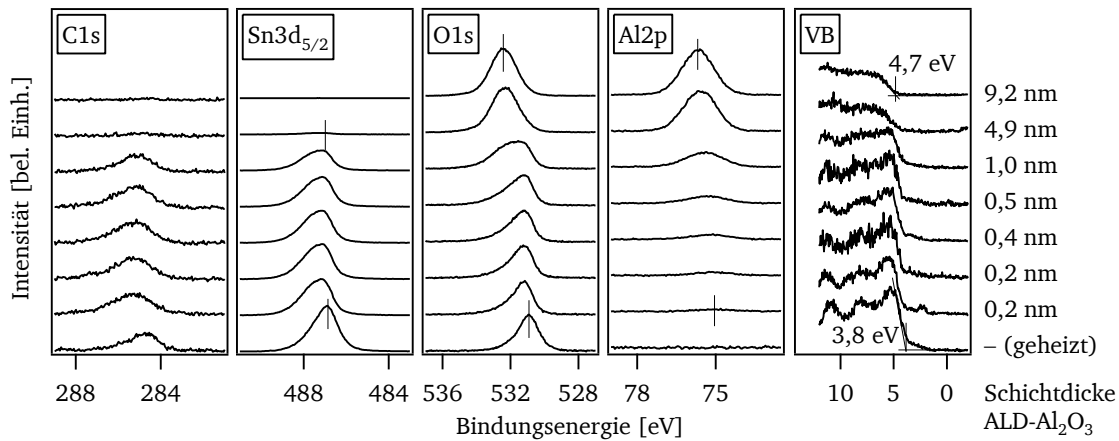


Abbildung 9.2: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$. Die Spektren sind mit Ausnahme von VB untergrundkorrigiert und von unten nach oben nach steigender Al_2O_3 -Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden.

Oberflächenbehandlungen von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substraten. Die $\text{Sn}3d$ - und $\text{O}1s$ -Linien des Substrats weisen die für die Substrate typische asymmetrische Linienform auf, die durch die Abschirmungseffekte durch Leitungsbandelektronen bzw. Plasmonen hervorgerufen wird [163, 247]. Im Fall des $\text{O}1s$ -Orbitals kann außerdem die Anwesenheit von Sauerstoff-haltigen Oberflächenadsorbaten zu zusätzlichen Komponenten führen. An der $\text{C}1s$ -Linie kann erkannt werden, dass die Heizbehandlung bei moderaten 300°C nicht alle Adsorbate von der Oberfläche beseitigen konnte. Desweiteren sind an der Form des Valenzbandspektrums des Substrats die bereits in Abschnitt 8.1 beschriebenen Zn -Verunreinigungen erkennbar, deren $\text{Zn}3d$ -Emissionen bei etwa 10 eV [221] mit dem dritten Maximum des SnO_2 -Valenzbandes zusammenfallen. Nach der Abscheidung von etwa 11 nm Al_2O_3 sind alle Substratmissionen unter die Nachweisgrenze der Methode abgedämpft. Das resultierende Valenzbandspektrum kann vollständig Al_2O_3 zugewiesen werden und weist eine Lage des Fermiveaus von 4,5 eV über dem Valenzbandmaximum auf. Die Al_2O_3 -Schicht ist nach Auswertung der $\text{Al}2p$ - und $\text{O}1s$ -Emissionslinien nach Gleichung 5.4 stöchiometrisch (Atomverhältnis $\text{Al}/\text{O} = 36/64$) und weist innerhalb der Nachweisgrenze keine Verunreinigungen auf außer einer leichten Intensität von $\text{Ar}2p$ und $\text{Ar}2s$, worauf später eingegangen wird.

Zum Vergleich sollen zunächst die Spektren der Grenzfläche von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ in Abbildung 9.2 herangezogen werden. Das Experiment wurde am Daisy-Mat durchgeführt. Die Entwicklungen der Emissionslinien der Orbitale C1s, Sn3d, O1s, Al2p sowie die Valenzbandregion (VB) sind abgebildet.

Das unterste Spektrum beschreibt das „Tec15“-Substrat nach einem Heizschritt in Vakuum bei etwa 300°C für 2,5 h bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $p(\text{O}_2) = 0,2\text{ Pa}$. Das Substrat wurde also nahezu gleich vorbehandelt wie beim Grenzflächenexperiment $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$. Entsprechend weist auch bei dieser Grenzfläche das Substrat ein niedrigeres Fermi-niveau nach der Heizbehandlung auf als davor. Die Lage des Fermi-niveaus von $3,8\text{ eV}$ über dem Valenzband befindet sich $0,2\text{ eV}$ oberhalb des Leitungsbandminimums. Das Substrat kann somit auch als an der Oberfläche entartet gelten. Die sonstigen spektralen Charakteristika ähneln stark denen der Grenzfläche von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$. Leichte Unterschiede betreffen die C1s-Emission; das Verhältnis der Intensitäten von C1s zu Sn3d des Substrats der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ ist etwa doppelt so hoch, wobei hierbei berücksichtigt werden muss, dass die beiden Grenzflächen an unterschiedlichen Spektrometern charakterisiert wurden. Im Fall der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ am Daisy-Mat werden die Photoelektronen nicht wie am Daisy-Sol senkrecht zur Probenoberfläche, sondern unter einem Winkel von 45° detektiert, was dazu führt, dass die Intensität von Oberflächenspezies bei gleicher Schichtdicke höher ausfällt. Im Gegensatz dazu kann an der Form des Valenzbandes jedoch erkannt werden, dass auf dem Substrat der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ weniger Zn-Verunreinigungen vorliegen. Die leichten Unterschiede in den Charakteristika der Substratoberfläche können darauf zurückgeführt werden, dass die Heizschritte im Vakuum an verschiedenen Aufbauten durchgeführt wurden und sich dadurch leichte Unterschiede in den Bedingungen ergeben haben könnten, insbesondere in der tatsächlichen Proben-temperatur an der Substrat-Oberfläche während des Heizschrittes. Nach der Abscheidung von etwa $9\text{ nm Al}_2\text{O}_3$ (entsprechend 128 ALD-Zyklen) sind die Substratmissionen vollständig abgedämpft und das resultierende Valenzbandspektrum kann Al_2O_3 zugewiesen werden, welches eine Lage des Fermi-niveaus von $4,7\text{ eV}$ über dem Valenzbandmaximum aufweist. Die Al_2O_3 -Schicht ist nach Auswertung der Al2p- und O1s-Emissionslinien nach Gleichung 5.4 stöchiometrisch (Atomverhältnis $\text{Al}/\text{O} = 35/65$) und weist innerhalb der Nachweisgrenze keine Verunreinigungen außer geringen Mengen an Kohlenstoff auf. Auf mögliche Ursachen hierfür wird später detaillierter eingegangen.

Die Grenzflächen werden im Folgenden im Vergleich zueinander diskutiert. Hierfür werden die Verläufe der Bindungsenergien der in Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2 dargestellten Spektren nach der Vorgehensweise aus Abschnitt 5.3 ausgewertet und die Lage der Valenzbänder von Substrat und Schicht daraus bestimmt. Die dabei verwendeten Bindungsenergiedifferenzen $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ sind im Anhang in Tabelle A.3 aufgelistet. Die Auswertung der Bindungsenergien ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Links ist die Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ behandelt, rechts die Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$. Die Skalierung der Energieachse ist zur direkten Vergleichbarkeit identisch dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Valenzbänder von $\text{SnO}_2:\text{F}$ und $\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der Schichtdicke parallel und ohne Diskontinuität verlaufen. Die einzelnen zum Substrat gehörenden Emissionslinien verlaufen ebenfalls parallel zueinander. Dabei kann die Sn3d-Linie in zwei Komponenten aufgeteilt werden, die einer abgeschirmten Komponente (in Abbildung 9.3 links oben als „red.“ bezeichnet) und einer Plasmonen-Verlustlinie (in Abbildung 9.3 links oben als „ox.“ bezeichnet) zugeordnet werden können. Ausgehend vom unbehandelten „Tec15“-Substrat mit einer Fermi-niveau-Position von $4,0\text{ eV}$ über dem Valenzbandmaximum ist zunächst die Verschiebung des Oberflächen-Fermi-niveaus auf eine Lage von $3,6\text{ eV}$ über dem Valenzbandmaximum durch die Heizbehandlung zu berücksichtigen. Mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke ergibt sich eine weitere Verkleinerung des Abstands von VBM zu E_{F} um $0,8\text{ eV}$, bis eine Schichtdicke von etwa 1 nm erreicht ist. Da alle Bindungsenergien parallel verlaufen, kann dies als Bandverbiegung des Substrats nach oben hin zur Grenzfläche gedeutet werden: Da zu Beginn des Schichtwachstums mit zunehmender Al_2O_3 -Schichtdicke

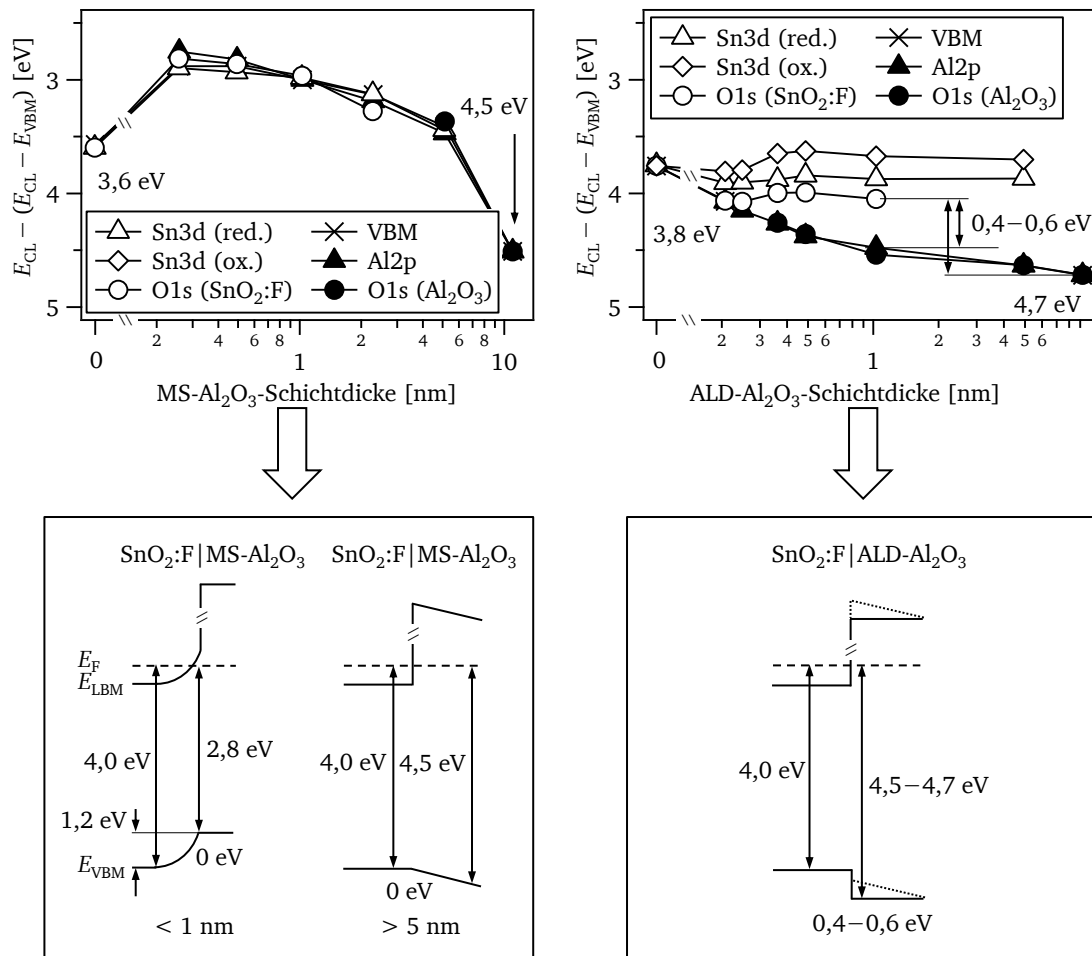


Abbildung 9.3: Mittels *in-situ*-XPS bestimmte Bandanpassung der Grenzflächen von $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ (links) und $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ (rechts). Oben sind jeweils die relativen Verläufe der Bindungsenergien mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke dargestellt. Dabei ist die Schichtdicke aus Gründen der besseren Sichtbarkeit logarithmisch aufgetragen. Unten sind die daraus abgeleiteten Bandanpassungen an der Grenzfläche abgebildet. Die Energieachse ist rechts und links jeweils identisch skaliert.

Ladung ausgetauscht werden kann, jedoch die Bandanpassung zwischen beiden Materialien und damit die Valenzbanddiskontinuität bereits eingestellt ist, durchlaufen die Valenzbänder von beiden Materialien mit wachsender Schichtdicke dieselbe Verschiebung, bis diese in einem maximalen Wert sättigt, sobald der Ladungstransfer abgeschlossen ist. Die entsprechende Ladung, die von der Schicht aufgenommen wird, führt dort zwar auch zur Bildung eines Potentials; jedoch weist die Schicht, die aus dem Isolator Al_2O_3 besteht, so wenige ortsfeste Raumladungen auf, dass die Weite der Raumladungszone riesig im Vergleich zur Schichtdicke wird und daher keine Bandverbiegung innerhalb der vorliegenden Schichtdicke beobachtet werden kann. Die gesamte Oberflächen-Bandverbiegung des $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrates ausgehend von einem unbehandelten Substrat mit 4,0 eV Differenz zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum beträgt also 1,2 eV bei etwa 1 nm Al_2O_3 -Schichtdicke.

Mit zunehmender Al_2O_3 -Schichtdicke wird der Verlauf der Bindungsenergien von Substrat und Schicht jedoch umgekehrt, und bis zum Erreichen einer Schichtdicke von 11 nm ist das Valenzband auf 4,5 eV unter E_F abgesunken. Daraus können zwei Banddiagramme der Grenzfläche postuliert werden, welche in Abbildung 9.3 links unten dargestellt sind. Hierbei wird für das Substrat als Ausgangszustand jeweils die Fermi-niveau-Position eingezeichnet, die einem unbehandelten Substrat ent-

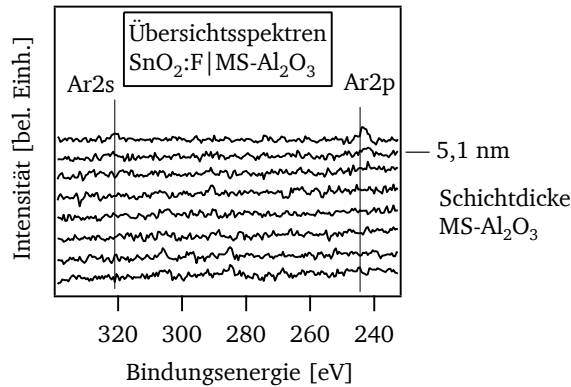


Abbildung 9.4: Ausschnitte aus Übersichtsspektren der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F|MS-Al}_2\text{O}_3$. Das Auftreten von Argon-Emissionslinien rührt von der *Sputter Deposition* her.

spricht. Für geringe Schichtdicken ergibt sich offenbar eine Bandverbiegung des „Tec15“-Substrats um 1,2 eV nach oben. Dies könnte durch negative Ladungen an der Grenzfläche erklärt werden. Die Ursache hierfür könnten eingebaute bzw. adsorbierte negative Sauerstoffionen aus dem Prozessgas während der *Sputter Deposition* sein (siehe hierzu Abschnitt 8.2.4); zusätzlich wurde die Probe vorher in Sauerstoff geheizt, was bereits ein Drittel der Bandverbiegung verursachte. Ein Hinweis hierauf liefert auch die Form der O1s-Emissionslinie (Abbildung 9.1): Auf Seiten höherer Bindungsenergie kommt es zur Ausbildung einer Schulter, wie sie auch für die $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Oberflächen beobachtet wurde, die mit einem Sauerstoff-Plasma behandelt wurden. Auch dabei kam es aufgrund der Anpassung von Fermienergie des Halbleiters und Ladungs-Neutralitätsniveau der Sauerstoff-Adsorbate zu einer 0,8–1,0 eV großen Bandverbiegung nach oben zur Oberfläche hin.

Für Schichtdicken $> 0,3$ nm kommt es zu einem gegenteiligen Effekt: Über die wachsende Al_2O_3 -Schicht könnte sich ein Feld aufbauen, welches die Bandverbiegung kompensiert und schließlich überkompensiert. GASSENBAUER hatte an der Grenzfläche $\text{ITO|MS-Al}_2\text{O}_3$ einen analogen Effekt beobachtet und diesen auf den Einbau von Argon-Ionen zurückgeführt [248] (siehe folgender Abschnitt 9.1.2). Tatsächlich können aus den Übersichtsspektren ab einer Schichtdicke von 5,1 nm Argon-Emissionen gemessen werden (Abbildung 9.4). Aufgrund der vergleichsweise hohen Nachweisgrenze der XPS von etwa 1 % und des schwachen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Übersichtsspektren kann davon ausgegangen werden, dass schon bei deutlich geringeren Schichtdicken Argon in der Schicht vorhanden ist. Es ist jedoch fraglich, ob Argon als Ion in der Schicht verbleibt; vermutlich liegt der Argon-Defekt selbst neutral vor. Der Beschuss der Probe mit Argon-Ionen könnte jedoch zu anderen Defekten führen, die eine Raumladungszone aufbauen könnten. Eine positive Aufladung der gesamten Probe durch den Photoeffekt als Grund für die Umkehr des Bindungsenergieverlaufs wurde hingegen auch bei den höchsten Al_2O_3 -Schichtdicken durch die Kontrolle mit einer neutralisierenden Elektronenquelle ausgeschlossen.

Die Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F|ALD-Al}_2\text{O}_3$ weist völlig andere Verläufe der Bindungsenergien auf als die Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F|MS-Al}_2\text{O}_3$, was bereits auf den ersten Blick an den Spektren erkannt werden kann. Obwohl beide $\text{SnO}_2\text{:F|Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächenexperimente bei ähnlichen Werten von Substrat- und Schicht-Valenzband beginnen und enden, ist der relative Verlauf der Bindungsenergien dazwischen sehr unterschiedlich. Während die O1s-Emission der Grenzfläche mit $\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ bei allen Schichtdicken weitgehend eine Gauß-Lorentz-Kontur aufweist (Abbildung 9.1), ist bei der Grenzfläche mit $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ die O1s-Emission eindeutig aus zwei Komponenten unterschiedlicher Bindungsenergie zusammengesetzt (Abbildung 9.2). Im Gegensatz zur Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F|MS-Al}_2\text{O}_3$ ist hier auch keine sehr große Verschiebung der Bindungsenergien erkennbar.

Mit Blick auf die Auswertung der Bindungsenergieverläufe in Abbildung 9.3 rechts oben ist eindeutig sichtbar, dass bei der Verwendung von $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ die Valenzbandlagen von Substrat und Schicht

nicht aufeinander fallen und größtenteils auch nicht parallel verlaufen. Die Sn3d-Linie kann wiederum in zwei Komponenten aufgeteilt werden, von denen eine – die Plasmonen-Verlustlinie „ox.“ – bei höheren Bindungsenergien erscheint [247, 249]. Bemerkenswert ist, dass im Fall der Grenzfläche SnO₂:F|ALD-Al₂O₃ die zum Substrat gehörigen Emissionen nicht parallel zueinander verlaufen. Während die O1s-Emissionslinie von SnO₂:F eine Verschiebung um etwa 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien durchläuft – was auf eine Erhöhung des Fermi-niveaus hinweist – verschiebt sich die abgeschirmte Sn3d-Komponente („red.“) weniger stark (nur etwa 0,1 eV) und die Plasmonen-Verlustlinie („ox.“) der Sn3d-Linie beinahe nicht. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Durch die elektronische Anpassung von SnO₂:F mit ALD-Al₂O₃ wird offenbar das Fermi-niveau auf den ursprünglichen Wert von 4,0 eV vor der Heizbehandlung angehoben. Es befindet sich nun einige hundert meV über der Leitungsbandkante, sodass das Substrat an der Oberfläche stark entartet ist. Wie bereits in Abschnitt 8.1 beschrieben, verlaufen die Kernniveaus eines entarteten Halbleiters wie SnO₂:F oder auch ITO in Photoemissionsmessungen nicht parallel zum Valenzband, da die große Zahl der Leitungselektronen in der Lage ist, das entstandene Photoloch elektrisch abzuschirmen [247–249]. Dies führt zu einer Relaxation des Energiezustands des Photolochs und damit zu einer Verkleinerung der Bindungsenergie des emittierten Elektrons gegenüber dem Fall ohne Relaxation [249]. Die Leitungselektronen von SnO₂:F werden größtenteils aus den Sn5s-Orbitalen gebildet [143, 144, 149], und ihre Elektronendichte ist daher hauptsächlich in der Nähe von Sn-Atomen zu finden. Dadurch ist die Abschirmung der Sn3d-Photolöcher effektiver als die der O1s-Photolöcher, da die Kernniveaus bei ihren jeweiligen Atomen lokalisiert sind. Somit kann die O1s-Linie als unabschirmter als die Sn3d-Linie gelten und dient in der Interpretation der Grenzfläche SnO₂:F|ALD-Al₂O₃ als bestmöglicher Anhaltspunkt für die Lage des Valenzbandes. Die Plasmonenlinie selbst zeigt kaum eine Verschiebung in Abhängigkeit der Lage der Fermienergie. Eigentlich müsste die Plasmonenverlustlinie mit steigendem Fermi-niveau auch bei steigendem Abstand von der Hauptlinie auftreten (und damit stärker verschoben werden als diese), da die Plasmonenenergie proportional zur Wurzel der Ladungsträgerkonzentration ist [83, 247, 249]. Die Auswertung der genauen Lage dieser Komponente ist jedoch aufgrund der geringen Intensität und der Nähe zur abgeschirmten Komponente stark fehlerbehaftet und wird daher an dieser Stelle nicht als belastbar eingestuft.

Die hier diskutierten Abschirmungseffekte treten bei der Grenzfläche SnO₂:F|MS-Al₂O₃ nicht auf, da in diesem Fall das Fermi-niveau von SnO₂:F bei allen Al₂O₃-Schichtdicken, bei denen noch SnO₂:F-Emissionen messbar sind, unter dem Leitungsband befindlich ist und der Halbleiter somit an der Oberfläche nicht entartet ist.

Um ein Energiebanddiagramm der SnO₂:F|ALD-Al₂O₃-Grenzfläche erstellen zu können, müssen außer der Substrat-Bandverbiegung außerdem noch die Diskontinuität der Valenzbänder beider Materialien und die Bandverbiegungen von Schicht und Substrat bestimmt werden. Da die O1s-Linie des Substrats als Lage für das Valenzband dienen soll, ergibt sich eine Bandverbiegung des Substrats um 0,2 eV nach oben zur Grenzfläche hin. Diese wird jedoch nicht als Bandverbiegung in Abbildung 9.3 eingezeichnet, da anzunehmen ist, dass der resultierende Wert von 4,0 eV für den Abstand von Valenzbandmaximum zu Fermi-niveau dem Wert im Volumen entsprechen könnte und damit keine Bandverbiegung zur Grenzfläche hin übrigbliebe. Es ist jedoch kritisch anzumerken, dass nicht gewährleistet ist, dass es sich bei dem Wert von 3,8 eV nach der Heizbehandlung des Substrats um einen reinen Oberflächeneffekt handelt, der durch die Grenzflächenbildung vollständig kompensiert wird.

Die Bestimmung des energetischen Abstands der Valenzbänder von ALD-Al₂O₃ und SnO₂:F ist erschwert, da diese nicht über einen weiten Schichtdickenbereich parallel verlaufen. Je nach Interpretation können Werte von 0,4–0,6 eV abgelesen werden. Die weitere Vergrößerung des Abstandes zwischen Valenzband und Fermi-niveau in Al₂O₃ zwischen 5 nm und 9 nm könnte parallel zur O1s-Bindungsenergie des Substrats verlaufen; dieses ist jedoch bei diesen Schichtdicken nicht mehr nachweisbar. Andererseits könnte auch eine positive Aufladung der Probe bei 9 nm Al₂O₃-

Schichtdicke vorliegen, welche nicht ausgeschlossen wurde, jedoch aufgrund der Überprüfung an anderen Al_2O_3 -Schichten von etwa 10 nm Schichtdicke wie bei der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ als unwahrscheinlich angesehen wird. Als dritte Möglichkeit kommt eine Bandverbiegung oder ein Feldaufbau in der Schicht nach unten hin von der Grenzfläche weg in Betracht. Da hierfür keine weiteren Belege existieren, wird diese Möglichkeit im Banddiagramm in Abbildung 9.3 rechts unten lediglich gestrichelt angedeutet, und Valenzbanddiskontinuität sowie Lage des Fermi-niveaus im Al_2O_3 werden variabel belassen.

Die Bindungsenergien der O1s- und Al2p-Emissionslinien der ALD- Al_2O_3 -Schicht verlaufen zwar parallel zueinander, zeigen jedoch zu Beginn eine starke Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Dies könnte darauf hinweisen, dass zu Beginn der Schichtbildung zunächst eine Grenzflächenphase gebildet wird, die wenig Gemeinsamkeiten mit dem Material Al_2O_3 aufweist und daher zunächst andere Bindungsenergie-differenzen zwischen VBM und Kernniveaus aufweist. Dieser Ansatz wird in Abschnitt 9.1.5 überprüft. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass trotz gründlichem Ausheizen der Abscheidungskammer und sorgfältiger Durchführung der ALD-Zyklen bei den ersten etwa 16 Zyklen erhebliche Mengen an Kohlenstoff auf der Oberfläche nachgewiesen werden, die offenbar aus den Methylgruppen des TMA-Präkursormaterials stammen. Die Ursache hierfür hängt vermutlich mit dem anfänglich beschleunigten Wachstum von ALD- Al_2O_3 auf TCO-Oberflächen zusammen, worauf im Abschnitt 9.1.3 näher eingegangen werden soll. Es wird vorweggenommen, dass auf Substraten, die keinerlei beschleunigtes Wachstum von ALD- Al_2O_3 hervorrufen (z. B. Strontiumtitanat), kein Kohlenstoff in den ALD- Al_2O_3 -Schichten nachgewiesen werden konnte [293].

Alternativ könnte der Verlauf der O1s- und Al2p-Emissionslinien der ALD- Al_2O_3 -Schicht derart interpretiert werden, dass sich zwischen $\text{SnO}_2:\text{F}$ und ALD- Al_2O_3 ein gradiertes Bandverlauf einstellt. Dabei ist es sowohl vorstellbar, dass Valenz- und Leitungsband innerhalb des ersten nm parallel zu geringeren Energien verschieben – möglicherweise aufgrund eines Gradienten in der Kohlenstoffkonzentration oder anderer Defekte – als auch, dass ein Gradient in der Bandlücke auftritt. In Abschnitt 3.2.3 wurde bereits erläutert, dass die Bandlücke von Al_2O_3 stark von der Struktur abhängt und für amorphe Schichten geringere Werte annimmt als für die α -Phase. Diese Möglichkeiten sind in Abbildung 9.3 ebenfalls durch den gestrichelten Bandverlauf von ALD- Al_2O_3 angedeutet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Banddiagramme der Grenzflächen $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ in Abbildung 9.3 je nach Abscheidemethode von Al_2O_3 sehr unterschiedliche Effekte zeigen. Der auffälligste und überraschendste Effekt ist die Variation der Bandanpassung der beiden Materialien. Während bei MS- Al_2O_3 keine Diskontinuität im Valenzband auftritt, konnten bei ALD- Al_2O_3 Werte bis zu 0,6 eV gefunden werden. Bisher wurde so argumentiert, dass die verschwindende Diskontinuität den zu erwartenden Normalfall bildet, wohingegen größere Werte die Anomalie darstellen [88]. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da bei beiden Oxiden aufgrund der starken Ionizität der Bindung die Valenzbandzustände fast ausschließlich aus den Beiträgen der O2p-Atomorbitale gebildet werden [143, 144, 149, 178, 184]. Diese werden daher bei ähnlichen Energien erwartet, und die Valenzbanddiskontinuität sollte gemäß der *Common Anion Rule* gering ausfallen, wie es auch für eine große Zahl an Oxiden beobachtet wird, deren Valenzbänder weitgehend von O2p-Zuständen gebildet werden [84, 94].

9.1.2 Die Grenzfläche ITO| Al_2O_3

Um die Systematik der Herstellungsabhängigkeit der Grenzflächenanpassung zwischen TCOs und Al_2O_3 , wie es in dieser Arbeitsgruppe hergestellt wird, aufzuzeigen, soll an dieser Stelle ein Vergleich zu den Grenzflächen von Al_2O_3 zu ITO erfolgen. Die Arbeiten zu den Grenzflächen von ITO| Al_2O_3 wurden ZUVOR VON GASSENBAUER [292], BAYER [202] und WACHAU [201] beschrieben und in [88] vergleichend veröffentlicht. Die Ergebnisse werden hier reproduziert und teilweise unter anderen

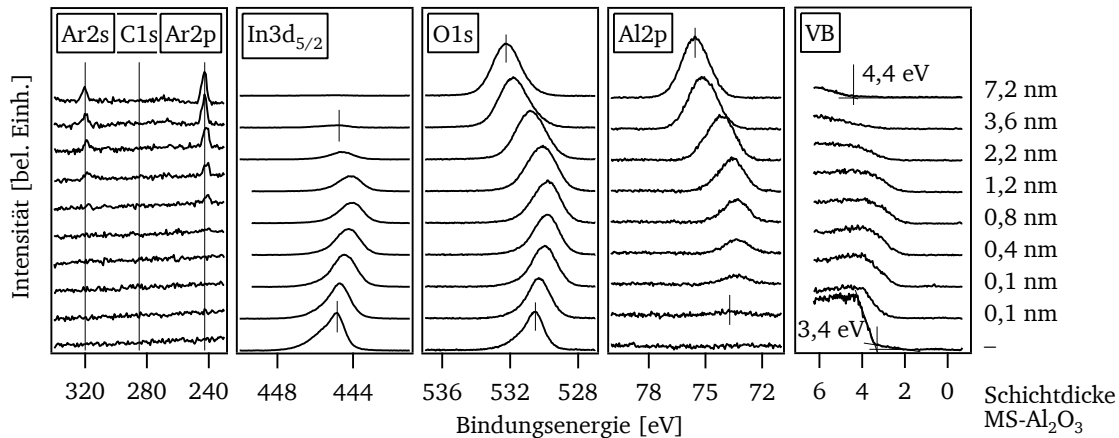


Abbildung 9.5: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von ITO|MS-Al₂O₃ nach [292]. Der erste Graph von links zeigt Ausschnitte aus Übersichtsspektren, die die Emissionen von Ar2s, C1s und Ar2p umfassen. Die übrigen Spektren sind Detailspektren; davon sind Al2p, O1s, In3d untergrundkorrigiert. Sie sind von unten nach oben nach steigender Al₂O₃-Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden.

Gesichtspunkten ausgewertet, um zu verdeutlichen, dass die an den SnO₂:F|Al₂O₃-Grenzflächen beobachteten Effekte allgemeiner Natur sind und sich nicht auf diese Grenzfläche beschränken.

Die MS-Al₂O₃-Schichtabscheidung für die Grenzfläche ITO|MS-Al₂O₃ erfolgte ähnlich wie die Schichtherstellung in dieser Arbeit. Unterschiede betreffen die Gaszusammensetzung (bei GASSENBAUER 95 % Argon und 5 % Sauerstoff, in dieser Arbeit 85 % Argon und 15 % Sauerstoff), die RF-Leistung (bei GASSENBAUER 80 W, in dieser Arbeit 35 W) und den Abstand zwischen Probe und Target (bei GASSENBAUER 7,7 cm, in dieser Arbeit 8,9 cm) [292].

Die ALD-Al₂O₃-Schichten in [202] wurden nach denselben Parametern in derselben Abscheidungskammer am Daisy-Mat hergestellt wie in dieser Arbeit. Die ITO-Substrate wurden analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 4.3.1 zur Sättigungsbestimmung der ALD-Pulsdauern am Daisy-Mat *in situ* mittels MS hergestellt und wiesen daher zu Beginn der Grenzflächenanalyse saubere Oberflächen auf. Die beiden Grenzflächenexperimente werden im Folgenden vorgestellt, wobei die Schichtdickenbestimmung der Al₂O₃-Schichten erneut nach Gleichung 5.6 unter Verwendung derselben Vorgehensweise zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge wie für diese Arbeiten (siehe Tabelle A.2 im Anhang) ausgeführt wurde¹. Auf diese Weise sind die TCO|Al₂O₃-Grenzflächen in dieser Arbeit untereinander vergleichbar. Die Werte für die Schichtdicken weichen daher jedoch leicht von den ursprünglichen Werten in den Quellen [88, 202, 292] ab.

Abbildung 9.5 zeigt die Spektren der Grenzfläche ITO|MS-Al₂O₃, Abbildung 9.7 links die Auswertung der Bindungsenergieverläufe sowie die daraus abgeleiteten Banddiagramme. Es sind teilweise parallele Verläufe von Substrat- und Schichtemissionen erkennbar. GASSENBAUER setzt die Bestimmung der Valenzband-Diskontinuität von 0,2 eV bei Schichtdicken um 1–2 nm an, da hier die Voraussetzungen einer bereits geschlossenen Al₂O₃-Schicht und eines parallelen Verlaufes sowie ausreichend hoher Intensitäten von Substrat- und Schichtemissionen gegeben sind. Der In3d_{5/2}-Linie wird gegenüber der Sn3d_{5/2}-Linie aufgrund der höheren Intensität und Tatsache, dass Indiumoxid, nicht Zinnoxid, die Struktur von ITO bildet, der Vorzug gegeben. Der Verlauf der Bindungsenergien ist qualitativ mit denen der Grenzfläche SnO₂:F|MS-Al₂O₃ vergleichbar. Zunächst erfolgt ähnlich wie bei der Grenzfläche SnO₂:F|MS-Al₂O₃ eine Bandverbiegung des Substrats von 0,8 eV nach oben

¹ Hierfür wurde die Dämpfung der In3d_{5/2}-Intensität herangezogen. Für den letzten Schritt der Grenzfläche ITO|MS-Al₂O₃ wurde die Schichtdicke aufgrund der sehr geringen In3d_{5/2}-Intensität anhand der Depositionsrate aus dem vorherigen Schritt abgeschätzt. Für den letzten Schritt der Grenzfläche ITO|ALD-Al₂O₃ wurde die Schichtdicke aufgrund der verschwindenden In3d_{5/2}-Intensität anhand des GPC aus dem vorherigen Schritt abgeschätzt.

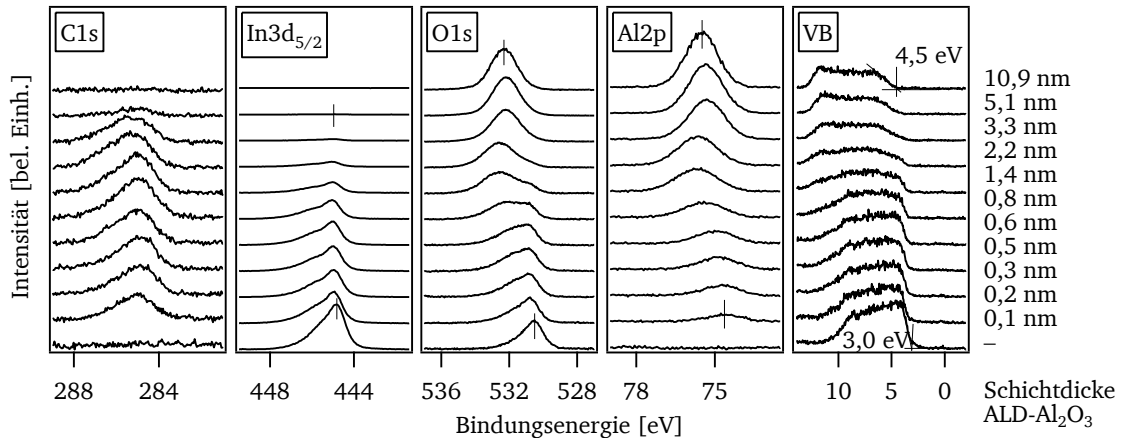


Abbildung 9.6: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von ITO|ALD- Al_2O_3 nach [202]. Die Spektren sind mit Ausnahme von VB untergrundkorrigiert und von unten nach oben nach steigender Al_2O_3 -Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden.

hin zur Grenzfläche, die durch den Einbau von negativen Sauerstoffionen aus dem Prozessgas der *Sputter Deposition* in die Oberfläche des ITO-Substrats begründet wird. Im Folgenden wird diese kompensiert, und der Feldverlauf kehrt sich um. GASSENBAUER hatte ebenfalls Argon in der MS- Al_2O_3 -Schicht identifiziert und für die Ausbildung eines elektrischen Feldes in Al_2O_3 verantwortlich gemacht [292]. Aufgrund der höheren RF-Leistung wurde jedoch mehr Argon gefunden als bei der Grenzfläche $\text{SnO}_2\cdot\text{F}|\text{MS-}\text{Al}_2\text{O}_3$. Entsprechend tritt auch ein stärkeres Feld auf: Die Potentialdifferenz über die Al_2O_3 -Schicht hinweg beträgt bei etwa 7 nm bereits 1,2 eV, wohingegen bei der Grenzfläche $\text{SnO}_2\cdot\text{F}|\text{MS-}\text{Al}_2\text{O}_3$ bei einer Schichtdicke von etwa 10 nm nur 0,9 eV Potentialdifferenz beobachtet werden. Die Valenzbänder von MS- Al_2O_3 und ITO weisen eine Diskontinuität an der Grenzfläche von 0,2 eV auf, wobei das Valenzband von Al_2O_3 bei höheren Energien liegt.

Abbildung 9.6 zeigt die Spektren der Grenzfläche ITO|ALD- Al_2O_3 , Abbildung 9.7 rechts die Auswertung der Bindungsenergieverläufe sowie das daraus abgeleitete Banddiagramm. Das Valenzband des ALD- Al_2O_3 verläuft wie bei der $\text{SnO}_2\cdot\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche bei deutlich geringeren Energien als das Valenzband von ITO. Es bildet sich anders als bei jener jedoch kein stetiger Übergang von höheren zu geringeren Werten, sondern ein Minimum aus. Die Ursache hierfür ist nicht klar ersichtlich; findet der Ansatz einer gradierten Bandanpassung oder einer gradierten Bandlücke Anwendung, so scheint der Gradient zunächst gleich, dann jedoch umgekehrt als bei der Grenzfläche $\text{SnO}_2\cdot\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$ zu verlaufen.

Ähnlich wie bei der Grenzfläche $\text{SnO}_2\cdot\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$ bildet sich eine Diskontinuität im Valenzband der beiden Oxide aus, die hier sogar Werte um 1,1 eV erreicht. Auffallend ist hierbei, dass die Bandanpassung zwischen dem jeweiligen TCO und ALD- Al_2O_3 offenbar derart modifiziert wird, dass in der ALD- Al_2O_3 -Schicht immer dieselbe Fermienergie-Lage von etwa 4,5 eV über dem Valenzband resultiert. Dies könnte einen Hinweis auf die Natur der Modifikation der Grenzflächenanpassung bei Verwendung der ALD liefern. Durch die ALD könnte ein Material erzeugt werden, in welchem die Lage des Fermienergie-Niveaus nur in engen Grenzen erlaubt ist. Dieses Fermienergie-*Pinning* könnte abhängig von der Abscheidemethode des Al_2O_3 sein, da bereits gezeigt wurde, dass je nach Methode sehr unterschiedliche Verunreinigungen in den Al_2O_3 -Schichten vorherrschen. Im Fall der MS- Al_2O_3 -Schichten wurde Argon nachgewiesen, im Fall der ALD- Al_2O_3 -Schichten Kohlenstoff.

Die Bildungsenthalpien und energetischen Umladungspunkte intrinsischer Punktdefekte wurden für $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\kappa\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ von WEBER *et al.* mittels HSE-DFT² berechnet [168]. Dabei kann die κ -Phase

² Dichtefunktionaltheorie mit einem Hybrid-Funktional nach HEYD, SCUSERIA und ERNZENHOF

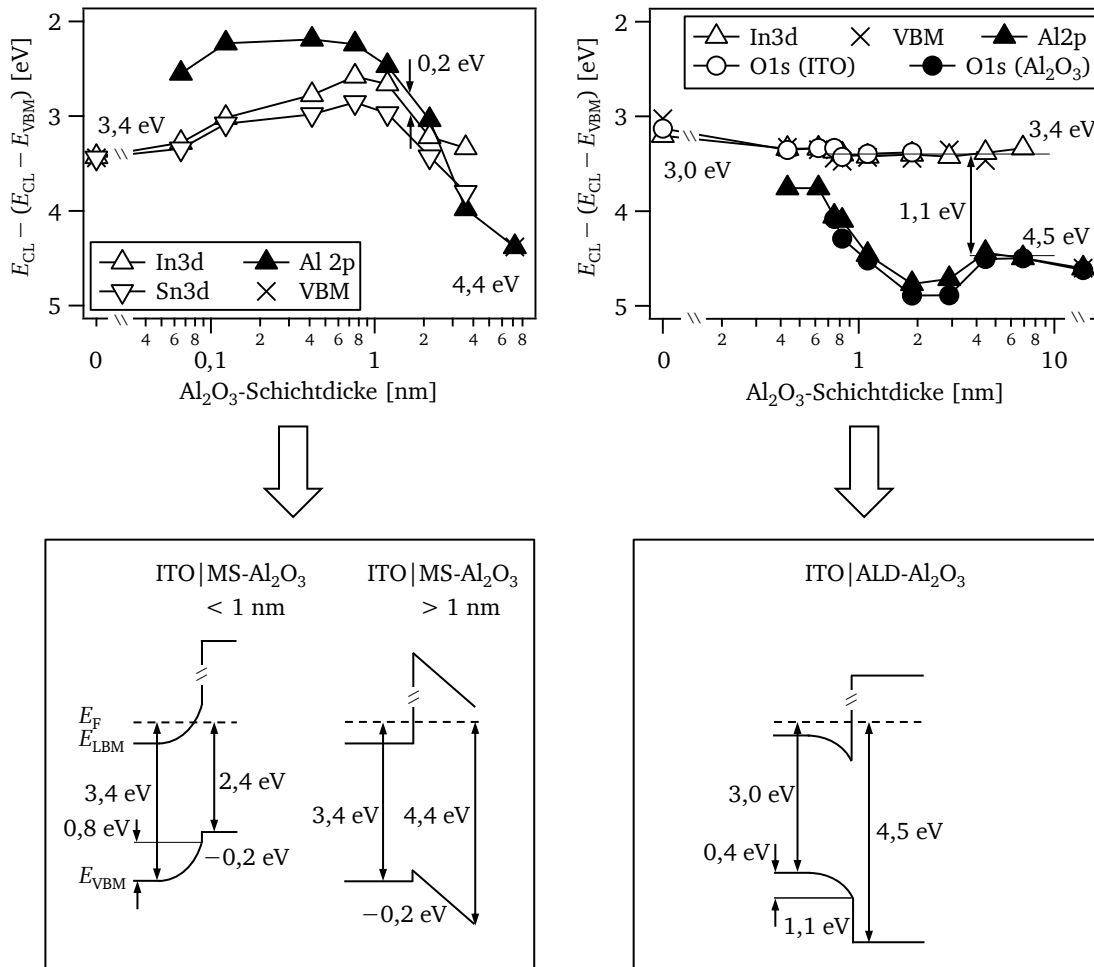


Abbildung 9.7: Mittels *in-situ*-XPS bestimmte Bandanpassung der Grenzflächen von ITO|MS- Al_2O_3 nach [292] (links) und ITO|ALD- Al_2O_3 nach [202] (rechts). Oben sind jeweils die relativen Verläufe der Bindungsenergien mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke dargestellt. Dabei ist die Schichtdicke aus Gründen der besseren Sichtbarkeit logarithmisch aufgetragen. Unten sind die daraus abgeleiteten Bandanpassungen an der Grenzfläche abgebildet. Die Energieachse ist rechts und links jeweils identisch skaliert.

aufgrund ihrer geringen Dichte den Autoren zufolge am Ehesten mit amorphem Al_2O_3 verglichen werden [168]. Für κ - Al_2O_3 kommen nach [168] als Defekte, die für das Fermi-niveau eine Lage in der Nähe von 4–5 eV über dem Valenzband festlegen, Sauerstoff-Leerstellen V_O und Al_i infrage. Nach [201] ist die Bildung dieser Defekte jedoch aufgrund der sauerstoffreichen Abscheidebedingungen während der ALD (und der MS) unwahrscheinlich.

Eine weitere Spezies, die in fast allen Materialien als Verunreinigung auftreten kann und schwer nachweisbar ist, ist Wasserstoff. VAN DE WALLE *et al.* [89] zeigten in DFT-Rechnungen, dass interstitieller Wasserstoff als ambipolarer Defekt als Ursache für die Fermi-niveau-Lage und das *Pinning* desselben in einer Vielzahl von Materialien verantwortlich sein könnte. Die hierbei gefundenen Defekt-Energieniveaus führen zu einem Fermi-niveau-*Pinning* in der Nähe der Mitte der Bandlücke für Oxide mit großer Bandlücke wie etwa SiO_2 . Zwar wurde die Berechnung für Al_2O_3 nicht ausgeführt; wird jedoch von einer Valenzbandlage analog zu SiO_2 ausgegangen, so befände sich die *Pinning*-Position des Fermi-niveaus etwa 4,5 eV über dem Valenzband, wie es für eine Vielzahl von in dieser Arbeitsgruppe hergestellten ALD- Al_2O_3 -Schichten auf verschiedenen Substraten beobachtet wurde. Diese Lage des ambipolaren Wasserstoff-Defekts stimmt qualitativ mit den Rechnungen von ROBERTSON *et*

al. [268]³, JENNISON *et al.* [170]⁴ und KILIÇ *et al.* [263]⁵ überein. JENNISON *et al.* [170] konnten experimentell außerdem Defekt-gestütztes Fowler-Nordheim-Tunneln in amorphem Al₂O₃ nachweisen [170]. Das dabei bestimmte Fermi-niveau lag allerdings etwa 3,1 eV über dem Valenzbandmaximum, die rechnerisch gefundene Lage des Wasserstoff-Defektniveaus in κ -Al₂O₃ etwa 3,5 eV über dem Valenzbandmaximum, was von den in dieser Arbeit gefundenen Fermi-niveau-Positionen abweicht.

Wasserstoff-Defekte könnten also eine Erklärung für das ungewöhnlich hohe Fermi-niveau in ALD-Al₂O₃ liefern, das zudem dort einem Fermi-niveau-Pinning unterworfen zu sein scheint. Die Annahme ist plausibel, da beide ALD-Präkursor-materialien – TMA und Wasser – Wasserstoff beinhalten und diesen während der ALD-Halbreaktionen unter Bildung von Methan abspalten. Dabei könnte ein beträchtlicher Teil des Wasserstoffs in die Schichten eingebaut werden, insbesondere dann, wenn durch den Einbau von Kohlenstoff-Teilen der bei den ALD-Reaktionen freiwerdenden Wasserstoffatome nicht zu Methan reagieren können und beispielsweise unter Bildung von H₂ in die Gasphase übergehen. Ob diese Wasserstoff-Defekte in Oxiden wie Al₂O₃ thermisch stabil sind, hängt womöglich davon ab, welche Art von Defekt gebildet wird: während interstitieller Wasserstoff in einer Vielzahl von Oxiden bereits bei Raumtemperatur eine hohe Mobilität aufweist [260, 265, 267], werden für Defektkomplexe von Wasserstoff mit Kationen- oder Anionenvakanzen ausgeprägtere thermische Stabilitätsbereiche vorhergesagt [265, 267] und experimentell gefunden [262, 266]. Eine Lagerung an Luft bei Raumtemperatur brachte bei den hier untersuchten ALD-Al₂O₃-Schichten nach Monaten keine Änderung der Fermi-niveau-Lage mit sich.

Die Valenzbanddiskontinuität zwischen ALD-Al₂O₃ und ITO fällt um 0,4–0,6 eV größer aus als diejenige zwischen ALD-Al₂O₃ und SnO₂:F. ITO besitzt mit etwa $E_G(\text{ITO}) = 2,8 \text{ eV}$ [289, 294] eine geringere elektronische Bandlücke als andere TCO-Materialien (vergleiche $E_G(\text{ZnO}) = 3,2\text{--}3,4 \text{ eV}$ [270, 295, 296], $E_G(\text{SnO}_2) = 3,6 \text{ eV}$ [142, 149, 150]). Da zwischen ITO bzw. In₂O₃ und SnO₂ verschwindende Valenzbanddiskontinuitäten gefunden werden [84], ist davon auszugehen, dass das Valenzbandmaximum von ITO wie dasjenige von SnO₂ [144, 149] hauptsächlich von O2p-Orbitalen gebildet wird und die Beiträge von In4d-Orbitalen als gering einzustufen sind, was durch Rechnungen unterstützt wird [297]. Demnach wird die geringere Bandlücke des ITO aufgrund eines tief liegenden Leitungsbandminimums ausgebildet. Dies könnte an dem vergleichsweise geringen Abstand der Indiumatome in der Bixbyit-Struktur liegen: Im Fall von In₂O₃ beträgt die Gitterkonstante $a = 10,115 \text{ \AA}$ [298, 299]; der kleinste Abstand zwischen zwei Indiumatomen beträgt $3,34 \text{ \AA}$ [298, 299]. Für ITO mit 0,2 % Zinn folgt bei einer Gitterkonstanten von $a = 10,13 \text{ \AA}$ [300] ein beinahe ebenso kleiner Abstand. Der kleinste Atomabstand zwischen zwei nächsten Zinnatomen in der tetragonalen Rutilstruktur von SnO₂ wird auf der Raumdiagonalen der Elementarzelle erreicht und beträgt $3,7100 \text{ \AA}$ [157]. Die Indiumatome liegen also in der Bixbyit-Struktur von ITO um etwa 10 % näher beieinander als die Zinnatome in der Rutilstruktur von SnO₂. Zusätzlich besitzen die 5s-Orbitale von Indium eine ebenfalls etwa 10 % größere Ausdehnung als die von Zinn, was an den Ionenradien der beiden Elemente in Edelgaskonfiguration von $0,81 \text{ \AA}$ (In) bzw. $0,71 \text{ \AA}$ (Sn) nach [301] abgeschätzt werden kann. Die Metall-5s-Elektronen bilden bei beiden Materialien die Leitungsbandzustände [143, 144, 149, 297]. Die beiden Tendenzen im räumlichen Überlapp der 5s-Orbitale könnten die Ursache dafür darstellen, dass das Leitungsband von ITO eine stärkere Aufspaltung erfährt als das Leitungsband von SnO₂ und das Leitungsbandminimum daher bei niedrigeren Energien gefunden wird [302].

Bei gleicher Lage des Fermi-niveaus in ALD-Al₂O₃ an den Grenzflächen zu SnO₂:F und ITO und unter der Annahme eines Fermi-niveau-Pinnings in ALD-Al₂O₃ würde damit das Fermi-niveau in ITO bei sehr hohen Werten erwartet, die aufgrund von Eigendefekten – interstitiellem Sauerstoff – des Materials nicht erreicht werden können [303]. Das Fermi-niveau in ITO ist also nach oben hin auf

³ DFT-Rechnungen an α -Al₂O₃

⁴ DFT-Rechnungen an κ -Al₂O₃

⁵ DFT-Rechnungen an SnO₂, MgO, ZnO und CdO und Übertragung der Ergebnisse auf Al₂O₃

etwa 3,5 eV beschränkt. Nach dieser Argumentation ist die größere Valenzbanddiskontinuität an der Grenzfläche von ALD- Al_2O_3 zu ITO gegenüber derjenigen zu $\text{SnO}_2\text{:F}$ verständlich: Al_2O_3 wäre in diesem Fall nicht in der Lage, Positionen des Fermi-niveaus von unter etwa 4,5 eV über dem Valenzband einzustellen, ITO nicht über 3,5 eV. Entsprechend wird die Differenz von 1 eV in Form eines Grenzflächendipols ausgeglichen, der bei der Grenzfläche zu $\text{SnO}_2\text{:F}$ nicht im selben Maße benötigt wird, da hier das TCO-Substrat ein höher liegendes Leitungsband besitzt und höhere Fermi-niveau-Positionen aufgrund unterschiedlicher Bildungsenthalpien der kompensierenden Defekte [153] zulässt. Im Fall von ITO wird zwar eine Bandverbiegung von 0,4 eV ausgebildet, die dem Fermi-niveau von ALD- Al_2O_3 entgegenkommt, jedoch aufgrund der geringeren Bandlücke des ITO nicht ausreicht, um die Valenzbänder vollständig ohne Versatz anzupassen. Eine noch stärkere Bandverbiegung in ITO ist offenbar aufgrund des Fermi-niveau-Pinnings nicht möglich. Tatsächlich verfügt ITO über große Mengen von interstitiellem Sauerstoff, der eine hohe Diffusivität aufweist, sodass ITO auf das Ausheizen oder die Herstellung in unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrücken mit Leitfähigkeitsunterschieden mehrerer Größenordnungen reagiert [304]. Sauerstoff besetzt in der Bixbyit-Struktur des ITO einen Teil der strukturellen Leerstellen [303, 305] und kann dann über das nur teilweise besetzte Untergitter leicht diffundieren. Er kompensiert damit in Form von O_i'' (in Kröger-Vink-Notation) die n-Dotierung, die aufgrund von $\text{Sn}_{\text{In}}^\bullet$ eingebracht wird [303, 305]. Dies ist auch der Grund, weshalb üblicherweise bis zu 10 % des Dotierelements Sn benötigt werden, um entartetes ITO zu erhalten [304]. Das Vorhandensein von mobilem Sauerstoff im Kristallgitter des ITO begünstigt damit die Kinetik der Bildung von interstitiellen Sauerstoff-Defekten, die das Fermi-niveau in ITO nach oben hin auf etwa 3,5 eV begrenzen. Dieses Fermi-niveau-Pinning verhindert damit eine stärkere Bandverbiegung des ITO nach unten zur Grenzfläche hin. Die Raumladungszonen in ITO werden also durch Ionendefektkonzentrationen bestimmt.

9.1.3 Anfängliches Wachstum von ALD- Al_2O_3 auf TCOs

Die bisherige Betrachtung nähert sich der Erklärung der Begebenheiten an den TCO|ALD- Al_2O_3 -Grenzflächen mithilfe von halbleiterphysikalischen Konzepten wie der Bildung von Eigendefekten. Die Bandverbiegung von ITO nach unten zur Grenzfläche mit ALD- Al_2O_3 hin kann alternativ aus chemischer Sichtweise betrachtet werden. Zu diesem Zwecke soll an dieser Stelle zu Untersuchungen zum Wachstum von ALD- Al_2O_3 auf ITO und $\text{SnO}_2\text{:F}$ übergegangen werden. Die *in-situ*-XPS ermöglicht es, das anfängliche Wachstum der ALD-Schichten in chemischer, physikalischer und geometrischer Weise zu charakterisieren. In Abschnitt 4.3.1 im Experimententeil wurde bereits der sogenannte *Growth per Cycle GPC* eingeführt.

Abbildung 9.8 zeigt links den *GPC* von ALD- Al_2O_3 auf ITO bei 200 °C und 300 °C (aus [202]) sowie auf $\text{SnO}_2\text{:F}$ bei 200 °C innerhalb der ersten 128 Zyklen. Die Werte wurden aus den Spektren der Grenzflächenanalysen bestimmt, indem die jeweils hinzugekommene Schichtdicke durch die Anzahl der hinzugefügten ALD-Zyklen dividiert wurde. Desweiteren ist in Abbildung 9.8 rechts der Anteil des Kohlenstoffsignals an den Grenzflächen ITO|ALD- Al_2O_3 und $\text{SnO}_2\text{:F}$ |ALD- Al_2O_3 über der jeweiligen Al_2O_3 -Schichtdicke dargestellt.

Im Bereich dickerer Schichten wird auf beiden TCOs ein *GPC* von etwa 0,07–0,09 nm erreicht. Dies gilt auf ITO ab etwa 36 Zyklen, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 4 nm bei 200 °C, und auf $\text{SnO}_2\text{:F}$ bereits ab dem zweiten Zyklus. Der Sättigungswert von 0,09 nm entspricht dem Literaturwert für das Wachstum von ALD- Al_2O_3 auf sich selbst [172], was etwa ein Drittel einer Monolage darstellt. Die in dieser Arbeit bestimmten Werte weichen leicht nach unten ab, da für die Bestimmung der Schichtdicke aus XPS-Messungen die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen λ_{PE} anhand der Dichte von kristallinem Al_2O_3 berechnet wurde (siehe Tabelle A.2 im Anhang). Da ALD- Al_2O_3 -Schichten bei den verwendeten Substrattemperaturen jedoch amorph sind [171–173] und dadurch [168, 170] und durch den Einbau von Kohlenstoff (siehe Abbildung 9.8) eine geringere

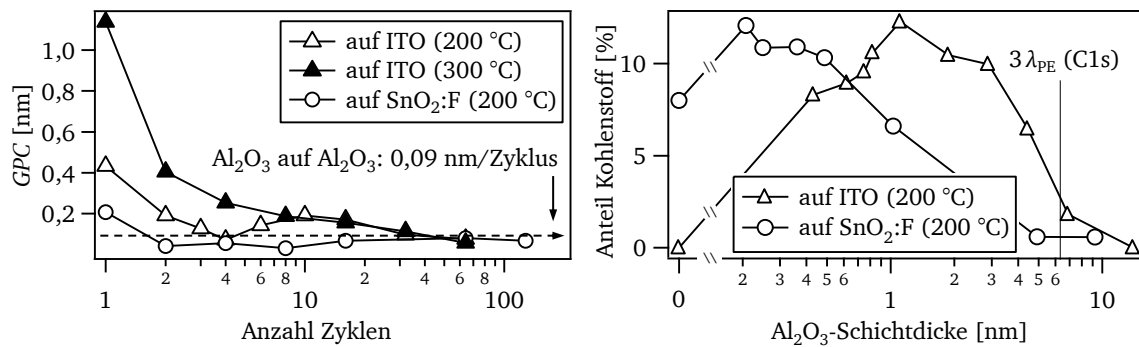


Abbildung 9.8: Wachstum von ALD- Al_2O_3 auf ITO und $\text{SnO}_2:\text{F}$. Links: Der *Growth per Cycle* ist logarithmisch über der Zyklenzahl aufgetragen. Der Literaturwert für Al_2O_3 auf Al_2O_3 ist eingetragen. Rechts: Der Kohlenstoffanteil ist logarithmisch über der Schichtdicke aufgetragen. Dabei wurden die für diese Arbeit neu ausgewerteten Schichtdickenwerte verwendet. Bei etwa 6,3 nm ist der dreifache Wert für die mittlere freie Weglänge λ_{PE} von C1s-Photoelektronen in Al_2O_3 eingetragen. Die Intensität der C1s-Emissionslinie wurde für die Bestimmung des Kohlenstoffanteils auf die Gesamtintensität der auftretenden Spezies bezogen, wobei alle Intensitäten mit atomaren Empfindlichkeitsfaktoren gewichtet wurden (siehe Tabelle A.1 im Anhang). Für die Grenzfläche ITO|ALD- Al_2O_3 wurden dafür die Emissionslinien Al2p, O1s, C1s und In3d_{5/2} berücksichtigt, für die Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}$ |ALD- Al_2O_3 die Emissionslinien Al2p, O1s, C1s und Sn3d_{5/2}.

Dichte aufweisen, werden mittlere freie Weglänge der Photoelektronen und damit die Schichtdicken wohl leicht unterschätzt.

Im Fall des ITO-Substrats wird im Gegensatz hierzu eine anfänglich deutlich erhöhte Wachstumsrate von etwa 0,4 nm/Zyklus bei 200 °C und sogar > 1 nm/Zyklus bei 300 °C beobachtet. Im Fall des $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrats wird nur eine etwa dreifach erhöhte Rate von 0,2 nm/Zyklus im ersten Zyklus beobachtet. Zu Beginn der Abscheidung von Al_2O_3 mittels ALD auf ITO und in Maßen auch auf $\text{SnO}_2:\text{F}$ wächst nach diesen Ergebnissen mehr Al_2O_3 auf, als mithilfe der oberflächenlimitierten Halbreaktionen der ALD erklärt werden kann.

In Abbildung 9.8 rechts kann erkannt werden, dass an der Grenzfläche zu ITO – ausgehend von einer Kohlenstoff-freien Oberfläche in den ersten Zyklen bis zu einer Al_2O_3 -Schichtdicke von etwa 1 nm – 8–12 % Kohlenstoff eingebaut werden, wobei die absoluten Werte aufgrund unsicherer Annahmen (inhomogene, zu dünne Schicht) und geringer Signal-zu-Rausch-Verhältnisse stark fehlerbehaftet sind. Mit zunehmender Schichtdicke sinkt dann der Kohlenstoffanteil. Die in Abbildung 9.8 bei 6,3 nm eingezeichnete Linie markiert das Erreichen des dreifachen Werts der mittleren freien Weglänge λ_{PE} von C1s-Photoelektronen in Al_2O_3 (siehe Tabelle A.2 im Anhang), ausgehend vom reinen Substrat (Schichtdicke = 0 nm). Diejenigen Photoelektronen, die von der Probe nach dem Depositionsschritt mit der maximalen C1s-Intensität bei etwa 1 nm emittiert werden, werden demnach durch die wachsende Al_2O_3 -Schicht bei einer Gesamtdicke von etwa 7–8 nm größtenteils abgedämpft. Etwa bei dieser Schichtdicke ist auch der Kohlenstoffanteil auf geringe Werte abgefallen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Kohlenstoff größtenteils an der Grenzfläche innerhalb der ersten 1–3 nm verbleibt und die etwa logarithmisch sinkenden Messwerte für die Kohlenstoff-Konzentration für Schichtdicken über 3 nm hinaus auf die Dämpfung des Signals zurückzuführen sind. Dies wurde in [202] auch mittels eines *Sputter*-Tiefenprofils nachgewiesen. Damit steht das beschleunigte Wachstum von ALD- Al_2O_3 auf ITO innerhalb der ersten 4 nm in engem Zusammenhang mit dem Einbau von Kohlenstoff.

Im Fall des $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrats zeigt sich zu Beginn bereits ein Kohlenstoffanteil von etwa 8 %. Innerhalb des ersten Zyklus steigt dieser auf 12 % an und sinkt dann etwa logarithmisch mit zunehmender Schichtdicke ab, bis er bei Erreichen der dreifachen mittleren freien Weglänge von C1s-Photoelektronen in Al_2O_3 in sehr geringen Werten mündet. Es kann also hier davon ausge-

gangen werden, dass nur beim ersten Zyklus zusätzlich zur Substratverunreinigung geringe Mengen Kohlenstoff abgeschieden werden, die im Anschluss in abgedämpfter Form zum Signal beitragen. Passend hierzu wurde auch nur beim ersten Zyklus ein leicht erhöhtes Wachstum von ALD- Al_2O_3 auf $\text{SnO}_2:\text{F}$ beobachtet (Abbildung 9.8).

Es stellt sich nun die Frage, woher der zur Reaktion benötigte zusätzliche Sauerstoff kommt und in welchem Zusammenhang die Abscheidung von Kohlenstoff dazu steht. Wenn Verunreinigungen der Abscheidungskammer als Quelle ausgeschlossen werden können (was durch das Vorheizen der Vakuumkammer und die Überprüfung des Kammerdrucks gegeben ist), kommt in erster Linie das Substrat-Oxid als Sauerstoffquelle in Frage. BAYER argumentiert über eine Diffusion von Sauerstoff aus dem ITO-Substrat [88]. Wie bereits angesprochen, verfügt die Struktur des ITO über mobilen interstitiellen Sauerstoff [303, 305]. Die Diffusion von Sauerstoff aus den oberflächennahen Schichten des ITO während des ersten TMA-Pulses könnte demnach die verstärkte Al_2O_3 -Bildung im ersten Zyklus erklären. In den darauffolgenden Zyklen wird der Effekt erwartungsgemäß in abgeschwächter Form beobachtet, da der Sauerstoff aus dem Substrat zusätzlich noch die bereits gebildete Al_2O_3 -Schicht durchqueren muss. Die Sauerstoffdiffusion in Al_2O_3 ist sehr langsam [306]. Somit lässt ab Al_2O_3 -Schichtdicken von 4 nm der Einfluss des Substrats auf das Wachstum der Al_2O_3 -Schicht nach, wie in Abbildung 9.8 erkannt werden kann. Auch die Tatsache, dass der beschriebene Effekt bei einer Substrattemperatur von 300 °C stärker ausfällt als bei 200 °C, kann mit der Diffusion von Sauerstoff erklärt werden, die bei höheren Temperaturen beschleunigt stattfindet.

Der Sauerstoffentzug der ITO-Oberfläche müsste nach obiger Erklärung mit einer Zunahme der n-Dotierung der ITO-Oberfläche einhergehen: Wenn Sauerstoffionen an der Oberfläche mit neutralen Spezies reagieren und damit als atomarer Sauerstoff Bindungen eingehen, müssen die Ionen ihre Ladung an den Festkörper abgegeben haben. In der Tat steigt zur Grenzfläche mit ALD- Al_2O_3 hin das Fermienergielevel des ITO-Substrats an (Abbildung 9.7). Entsprechend kann in der $\text{In}3d_{5/2}$ -Linie des ITO-Substrats eine Intensitätszunahme und eine leichte Verschiebung der Plasmonenverlustlinie bei etwa 446 eV zu höheren Bindungsenergien erkannt werden (Abbildung 9.6), was ebenfalls für eine Zunahme der freien Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche spricht. Somit könnten sowohl Oberflächen-Bandverbiegung des ITO als auch gesteigerte Wachstumsrate des ALD- Al_2O_3 bei der Grenzflächenbildung mit einer chemischen Reduktion des Substrats durch die an der Oberfläche chemisorbierten TMA-Moleküle und die dadurch gebildete Al_2O_3 -Schicht erklärt werden.

Im Fall des $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrats wird nur beim ersten Zyklus eine leicht erhöhte Wachstumsrate von ALD- Al_2O_3 beobachtet, die daraufhin sogar geringfügig unter den erwarteten Literaturwert von $0,09 \text{ nm}/\text{Zyklus}$ abfällt. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 zur Sättigungsbestimmung der ALD-Pulsdauern beschrieben, könnte hierfür einerseits die Behinderung von freien Adsorptionsplätzen auf $\text{SnO}_2:\text{F}$ aufgrund der Oberflächenverunreinigung mit organischen Adsorbaten verantwortlich sein. In diesem Fall würde jedoch vor allem beim ersten Zyklus ein geringerer GPC als auf sauberen Al_2O_3 -Oberflächen erwartet werden, was nicht der Fall ist. Die Frage, warum das adsorbierte TMA das oxidische Substrat im Fall des $\text{SnO}_2:\text{F}$ nicht im gleichen Maße wie bei ITO reduziert, kann über die Struktur der TCOs erklärt werden. Im Gegensatz zu ITO verfügt $\text{SnO}_2:\text{F}$ nicht über eine mobile Sauerstoffspezies. Die Rutilstruktur (Abbildung 3.4) weist keine strukturellen Sauerstoff-Leerstellen auf. Die Dotierung wird auch nicht wie im Fall des ITO über das kationische, sondern über das anionische Untergitter erreicht: Fluoratome wirken auf Sauerstoffgitterplätzen als einfache Donatoren [141] (vergleiche Abschnitt 3.2.2). Demnach können nur sehr geringe Mengen Sauerstoff aus dem $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrat an die Oberfläche diffundieren. Stattdessen könnte jedoch das Vorhandensein von Sauerstoffadsorbaten durch das Ausheizen des $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrats in Sauerstoff-haltiger Atmosphäre das beschleunigte Wachstum und das Hinzukommen von Kohlenstoff im ersten Zyklus erklären. Der nach einem Zyklus bestimmte Schichtdickenwert ist jedoch durch die anfängliche Kohlenstoffverunreinigung des Substrats stark fehlerbehaftet, sodass hier die Gefahr der Überinterpretation besteht.

Entsprechend dem kaum erhöhten *GPC* von ALD- Al_2O_3 zeigt das $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrat auch keine Bandverbiegung nach unten zur Grenzfläche hin (Abbildung 9.3 rechts). Die Reduktion durch TMA findet in diesem Fall nicht statt, und eine Erhöhung der n-Dotierung aufgrund von Sauerstoffentzug tritt nicht auf. Desweiteren wurde bereits zuvor auf die unterschiedliche Vorbehandlung der Substrate verwiesen: Das ITO-Substrat wurde *in situ* hergestellt, verfügt daher über eine saubere Oberfläche und wurde keiner nachträglichen Heizbehandlung unterzogen. Das $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrat wurde bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ in Sauerstoffatmosphäre geheizt, woraufhin sich die Lage des Oberflächen-Ferminiveaus um $0,2\text{ eV}$ absenkte. Genau diese Differenz wird durch die Grenzflächenbildung mit ALD- Al_2O_3 wieder ausgeglichen, sodass der Vorgang so interpretiert werden kann, dass sich Volumen- und Oberflächen-Ferminiveaus bei der Grenzflächenbildung mit ALD- Al_2O_3 wieder angleichen, da die bei der Heizbehandlung in Sauerstoff-haltiger Atmosphäre adsorbierte Sauerstoffspezies, die offenbar die Bandverbiegung induziert, mit TMA zu Al_2O_3 reagiert. Alternativ könnte TMA mit dem *bridging oxygen* der oxidierten Oberfläche reagieren, der eine geringere Koordination aufweist als der *in plane oxygen* [162]. Mit Abschluss des ersten Zyklus wäre so in jedem Fall der zusätzliche durch das $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrat bereitgestellte Sauerstoffvorrat verbraucht, und in den folgenden Zyklen wäre TMA zur Reaktion auf die angebotenen Wassermoleküle angewiesen. Diese Annahme geht einher mit einem lediglich nach dem ersten Zyklus erhöhten Kohlenstoffanteil bei der Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$.

Im Fall von ITO ist hingegen wahrscheinlich, dass das Oberflächen-Ferminiveau des reinen Substrats von $3,0\text{ eV}$ dem Volumen-Ferminiveau entspricht, wie es für eine Vielzahl von vergleichbaren ITO-Dünnschichten gefunden wurde [304], und es im Kontakt mit ALD- Al_2O_3 zu einer tatsächlichen Oberflächen-Bandverbiegung kommt, die durch die Sauerstoffdiffusion aus dem Substrat erklärt werden kann. Andererseits ist die beobachtete Ausgangsposition des Ferminiveaus von $3,0\text{ eV}$ für hochleitfähiges ITO relativ gering und entspricht nicht den üblicherweise bei den verwendeten Prozessbedingungen erhaltenen Werten von etwa $3,4\text{ eV}$ [302]. Nach der Abscheidung der ITO-Schicht wurde das Substrat nicht im Vakuum, sondern im Argonfluss abgekühlt. Die sehr geringe Verunreinigung von Argon durch Sauerstoff könnte nach [302] bereits ausreichen, um in der Oberfläche des ITO Sauerstoff anzureichern, sodass das Substrat für die Grenzfläche ITO|ALD- Al_2O_3 vor der Abscheidung von ALD- Al_2O_3 eine Bandverbiegung nach oben zur Oberfläche hin aufweisen könnte. An der grundsätzlichen Aussage ändert sich durch diese Betrachtung allerdings wenig: auch in diesem Fall könnte dieser zusätzliche interstitielle Sauerstoff unter Reaktion mit TMA der ITO-Oberfläche entzogen werden, wodurch die bereits eingestellte Bandverbiegung rückgängig gemacht würde. In diesem Fall läge anschließend eine Flachbandsituation für ITO vor, die durch sehr geringe Sauerstoffkonzentrationen auf Zwischengitterplätzen im gesamten Probenvolumen bis zur Grenzfläche mit ALD- Al_2O_3 gekennzeichnet wäre.

Abschließend stellt sich die Frage nach der Triebkraft für die Diffusion des Sauerstoffs aus dem TCO an die Oberfläche. TMA ist ein sehr reduzierendes Molekül. Der Sauerstoff, der an der Oberfläche in unmittelbarem Kontakt zu TMA steht, reagiert also womöglich im ersten Schritt des ersten Zyklus sofort mit TMA unter Bildung von Al–O-Bindungen. Sofern kein Wasserstoff wie bei der Reaktion von TMA mit Wasser verfügbar ist, können die dabei abgespaltenen Methylgruppen nicht zu Methan reagieren und verbleiben möglicherweise chemisch gebunden an der Oberfläche. Mögliche Reaktionen für ITO sind beispielsweise in Abbildung 9.9 vorgeschlagen. Die einfache Sauerstoffkoordination des Kohlenstoffs in dieser Situation deckt sich weitgehend mit der beobachteten Bindungsenergie der Kohlenstoffemission beim Grenzflächenexperiment ITO|ALD- Al_2O_3 (und auch $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$), die bei etwa $285\text{--}286\text{ eV}$ zu finden ist [221]. Eine Bildung von Karbonaten ist als eher unwahrscheinlich anzusehen, da die Bindungsenergie des Kohlenstoffs in Karbonat-Umgebungen bei über 289 eV zu finden ist [221], was nicht beobachtet wurde. Bei den hier vorgeschlagenen Reaktionen muss allerdings Ladungsneutralität gewährleistet werden. Ohne Kenntnis der genauen Bindungsverhältnisse an der Oberfläche kann dies nicht erfolgen, und die vorgeschlagenen Reaktionen bleiben sehr spekulativ und phänomenologisch.

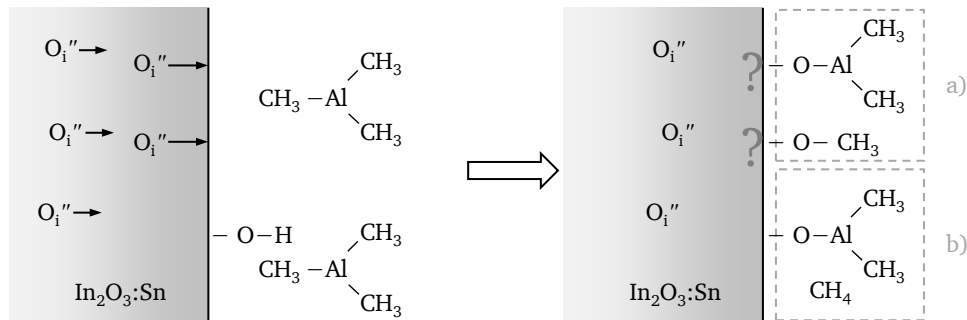


Abbildung 9.9: Spekulationen zum anfänglich beschleunigten Wachstum von ALD- Al_2O_3 auf ITO-Oberflächen im ersten ALD-Zyklus. Dabei stellt die Reaktion a) eine Möglichkeit für das zusätzliche Schicht-Wachstum aufgrund des Angebots von interstitiellem Sauerstoff dar. Auf welche Weise dabei Sauerstoff an die Oberfläche anbindet und wie bei der Reaktion Ladungsneutralität gewährleistet wird, ist nicht abschließend geklärt. In b) ist die konventionelle erste Halbreaktion des ALD-Zyklus (Gleichung 4.1) dargestellt.

Umgekehrt könnte in der Frage nach der Triebkraft für die Sauerstoff-Diffusion argumentiert werden, dass die elektronische Anpassung der Grenzflächen in Form von Bandverbiegung und Grenzflächen-Dipolbildung in erster Linie halbleiterphysikalische Ursachen hat und in der Konsequenz durch die Potentialbildung über die Oberfläche insbesondere des ITO hinweg die Triebkraft dafür geschaffen wird, dass Sauerstoffionen aus der Oberfläche herausdiffundieren. Im Fall des $\text{SnO}_2:\text{F}$ ist dies nicht ohne Weiteres möglich und geschieht darum auch nicht im selben Maße. Entsprechend fällt der *GPC* auf $\text{SnO}_2:\text{F}$ geringer aus als auf ITO. Möglicherweise sind die beiden Ansätze („chemische Reduktion der Oberfläche bewirkt Sauerstoffgradienten“ und „physikalischer Potentialverlauf bewirkt Sauerstoffdiffusion, was wiederum Sauerstoffgradienten bewirkt“) auch äquivalent. Da die Prozesse der Potentialbildung und der chemischen Oberflächen-Reaktionen zeitgleich ablaufen, werden sie eventuell nur künstlich in Wirkung und Ursache eingeteilt.

Es stellt sich nun die Frage, auf welche Art die Methylgruppe im Folgenden in die wachsende Al_2O_3 -Schicht eingebaut wird. Bei den folgenden Zyklen diffundiert Sauerstoff offenbar aus etwas tiefer liegenden Schichten nach und reagiert weiter mit TMA, bis wegen der sterischen Hinderung durch die chemisorbierten Spezies kein direkter Kontakt zwischen TMA aus der Gasphase und Sauerstoff im ITO mehr möglich ist und der Sauerstoff nur noch durch Diffusion durch den wachsenden Film an die Festkörperoberfläche gelangen kann. Da die Diffusion in der gebildeten Schicht langsamer ist als in ITO, wird im Folgenden nur wenig Sauerstoff an die Oberfläche transportiert. Der in der Schicht eingebaute Kohlenstoff verbleibt an der Grenzfläche (was durch ein *Sputter*-Tiefenprofil nachgewiesen wurde [202]) und wird im Anschluss von den gemäß idealen ALD-Halbreaktionen gebildeten Al_2O_3 -Monolagen überdeckt. Da die Bildung von Karbonaten aufgrund der Bindungsenergie der C1s-Emission ausgeschlossen werden kann, ist der Einbau von Kohlenstoff auf einem Aluminiumplatz in Al_2O_3 denkbar. Durch die erhöhte Temperatur während der Abscheidung werden die Methylgruppen womöglich teilweise pyrolysiert und der dabei ins Gitter abgegebene Wasserstoff könnte zum *Pinning* des Fermi-niveaus beitragen.

Die getroffenen chemischen Betrachtungen zum beschleunigten anfänglichen Wachstum könnten so möglicherweise auch die Ursache für die hohe Fermi-niveau-Position in ALD- Al_2O_3 begründen, indem sie eine Begründung für den Einbau von Defekten wie Kohlenstoff und Wasserstoff liefern. Neben der Wasserstoffdotierung nach [89, 263, 268] wäre eine weitere Möglichkeit ein Grenzflächen-Fermi-niveau-*Pinning* durch die Kohlenstoff-haltigen Defekte, nachdem diese sowohl für das $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrat aufgrund der ursprünglichen Verunreinigung des Substrats sowie das beschleunigte Wachstum im ersten Zyklus als auch für das ITO-Substrat aufgrund des anfänglich verstärkten *GPC* beobachtet werden. Dagegen spricht jedoch, dass ALD- Al_2O_3 an den *in-situ*-Grenzflächen $\text{SrTiO}_3|\text{ALD}$ -

Al_2O_3 [293] und $\text{i-SnO}_2|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ [246] ebenso ein Fermi-niveau von 4,0–4,5 eV aufweist, woraus erhebliche Valenzbanddiskontinuitäten resultieren, obwohl in beiden Fällen kein Kohlenstoff nachgewiesen wurde (weder auf den Substraten, noch in der $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht). Dadurch ist auch die Pyrolyse von Methylgruppen als ausschlaggebende Wasserstoffquelle, die zur hohen Fermi-niveau-Position führt, unwahrscheinlich. Die für die Modifikation der Grenzflächenanpassung verantwortlichen elektronischen Effekte müssen demnach unabhängig vom Einbau des Kohlenstoffs und dem anfänglich beschleunigten Wachstum auftreten. Damit bleibt Wasserstoff jedoch nach wie vor als Kandidat wahrscheinlich: Der Präkursor Wasser oder das Restgas in der UHV-Kammer kommen ebenfalls als Wasserstoffquellen in Frage.

Es soll vorweg genommen werden, dass die Unterschiede der Bandanpassung in Abhängigkeit der Abscheidemethode von Al_2O_3 nicht auf die Abscheidung von Al_2O_3 auf oxidische Substrate und auch nicht auf das Auftreten einer zusätzlichen Kohlenstoffkomponente begrenzt sind. Im folgenden Abschnitt 9.1.4 werden hierzu die Grenzflächen von Al_2O_3 mit CdS und CdTe herangezogen. Zumindest die Unterschiede in der Bandanpassung scheinen somit nicht in direktem kausalen Zusammenhang mit dem erhöhten Wachstum von Al_2O_3 auf TCOs zu stehen, da analoge Beobachtungen auch dann gemacht werden, wenn Al_2O_3 als Substrat der Grenzfläche dient und der Partner kein Oxid ist.

9.1.4 Die Grenzflächen $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdTe}$

In Folgenden werden die Grenzflächen von Al_2O_3 mit CdS und CdTe vorgestellt. Wie zuvor wird zwischen $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ unterschieden. Die Besonderheit dieser Grenzflächen liegt darin, dass Al_2O_3 -Schichten von wenigen nm Dicke abgeschieden wurden, sodass die Emissionen des darunterliegenden $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrats nicht vollständig abgedämpft werden und Informationen von drei Materialien erhalten werden können. Es wurden Al_2O_3 -Schichtdicken von lediglich 3–5 nm gewählt, damit einerseits eine Aufladung der Proben vermieden wurde und andererseits die Grenzflächenanalyse möglichst analog zur Anwendung von Al_2O_3 in der Solarzelle stattfand. Da angenommen wurde, dass Al_2O_3 -Schichten von höchstens 5 nm Dicke Verbesserungen im Solarzellenverhalten bringen könnten, wurde auch für die Grenzflächenanalyse ein solcher Wert angestrebt.

Abbildung 9.10 zeigt die Ergebnisse der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$, die am Daisy-Sol ausgeführt wurde. Dabei wurde auf ein „Tec15“-Substrat (Charge 2) eine etwa 4,3 nm dicke Al_2O_3 -Schicht mittels MS abgeschieden. Die Schichtdicke wurde anhand des Intensitätsverhältnisses zwischen der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und der $\text{Al}2p$ -Emissionslinie abgeschätzt. Das Substrat wurde zuvor analog zur Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ bei 300 °C für 2,5 h ausgeheizt. Allerdings fand aufgrund einer Fehlbedienung nur die letzte Stunde unter einem Sauerstoffpartialdruck von 0,25 Pa statt (davor herrschten UHV-Bedingungen). Die CdS-Schicht wurde auf dem ungeheizten $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mittels thermischem Verdampfen bei einer Tiegeltemperatur von 580 °C und einem Abstand von 15 cm abgeschieden, resultierend in einer Rate von etwa 0,5 nm/min.

Bei der Grenzflächenanalyse von $\text{MS-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ ist zu erkennen, dass das Substrat keine Kohlenstoffemission aufweist. Der dünne Al_2O_3 -Film bedeckt offenbar die Kohlenstoffverunreinigungen auf dem $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrat in ausreichendem Maße. Nach der Abscheidung von etwa 11 nm CdS sind die Emissionen des Substrats fast vollständig abgedämpft. Das Valenzband kann CdS zugeordnet werden und weist eine Energiedifferenz zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-niveau von 2,1 eV auf. Dieser Wert ist typisch für thermisch verdampftes CdS, wie in Abschnitt 10.1 gezeigt wird.

Zum Vergleich soll die *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ herangezogen werden (Abbildung 9.11). Diese wurde im Gegensatz zur Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ am Daisy-Sol ausgeführt. Die Schichtdicke der $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht wurde anhand des Intensitätsverhältnisses zwischen der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und der $\text{Al}2p$ -Emissionslinie zu ebenfalls etwa 4,3 nm abgeschätzt.

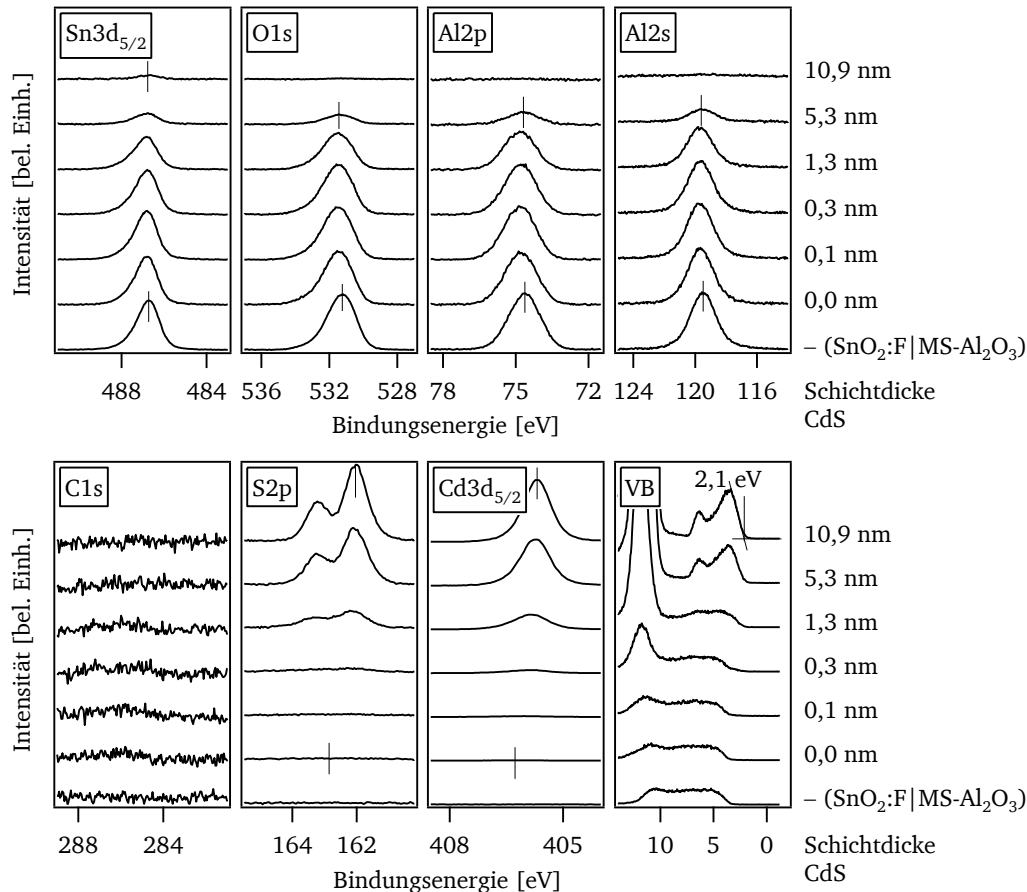


Abbildung 9.10: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F|MS-Al}_2\text{O}_3\text{|CdS}$. Die Al_2O_3 -Schichtdicke beträgt etwa 4,3 nm. Die Spektren sind mit Ausnahme von C1s und VB untergrundkorrigiert und von unten nach oben nach steigender CdS-Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden.

Das „Tec15“-Substrat (Charge 1) wurde vor der Abscheidung der 40 Zyklen ALD- Al_2O_3 lediglich auf die Probertemperatur von 200 °C gebracht, ohne zusätzlich in Sauerstoffatmosphäre ausgeheizt zu werden. Die CdS-Schicht wurde wie zuvor mittels thermischem Verdampfen bei einer Tiegeltemperatur von 577 °C und einem Abstand von 15 cm auf dem ungeheizten $\text{SnO}_2\text{:F|ALD-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat abgeschieden, resultierend in einer Rate von etwa 0,5 nm/min.

Anhand von Abbildung 9.11 kann erkannt werden, dass wie zuvor bei der Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F|ALD-Al}_2\text{O}_3$ (Abschnitt 9.1.1) Kohlenstoffemissionen der ALD- Al_2O_3 -Schicht nachgewiesen werden können, die höchstwahrscheinlich eine Überlagerung der Intensität aufgrund der Substratverunreinigung und der zusätzlich durch TMA eingebrachten organischen Gruppen darstellen, die im ersten Zyklus offenbar hinzukommen. Die hier beobachtete Intensität ist für Al_2O_3 -Schichtdicken um 4 nm jedoch relativ hoch. Da diese ALD- Al_2O_3 -Schicht am Daisy-Sol abgeschieden wurde, könnte auch der insgesamt höhere Basisdruck der ALD-Vakuumkammer am Daisy-Sol dafür verantwortlich sein, dass in Schritt 1 des ALD-Zyklus ein Teil der adsorbierten TMA-Moleküle auf der Oberfläche mit Restwasserdampf in der Kammer reagiert und von neuen TMA-Molekülen ersetzt wird, sodass ähnlich wie bei der ITO|ALD- Al_2O_3 -Grenzfläche ein Sauerstoffreservoir das selbstlimitierte Wachstum der Schichten verhindert und auf diese Art Kohlenstoff in der Schicht verbleibt. Zwar betrug der Kammerdruck zu jedem Zeitpunkt vor Schritt 1 des ALD-Zyklus unter $5 \cdot 10^{-4}$ Pa, was nach [205] ausreicht, um den CVD-Anteil der Reaktion zwischen TMA und Wasser zu unterdrücken; trotzdem spricht für diese Erklärung, dass in dieser Vakuumkammer teilweise stark erhöhtes Wachstum von

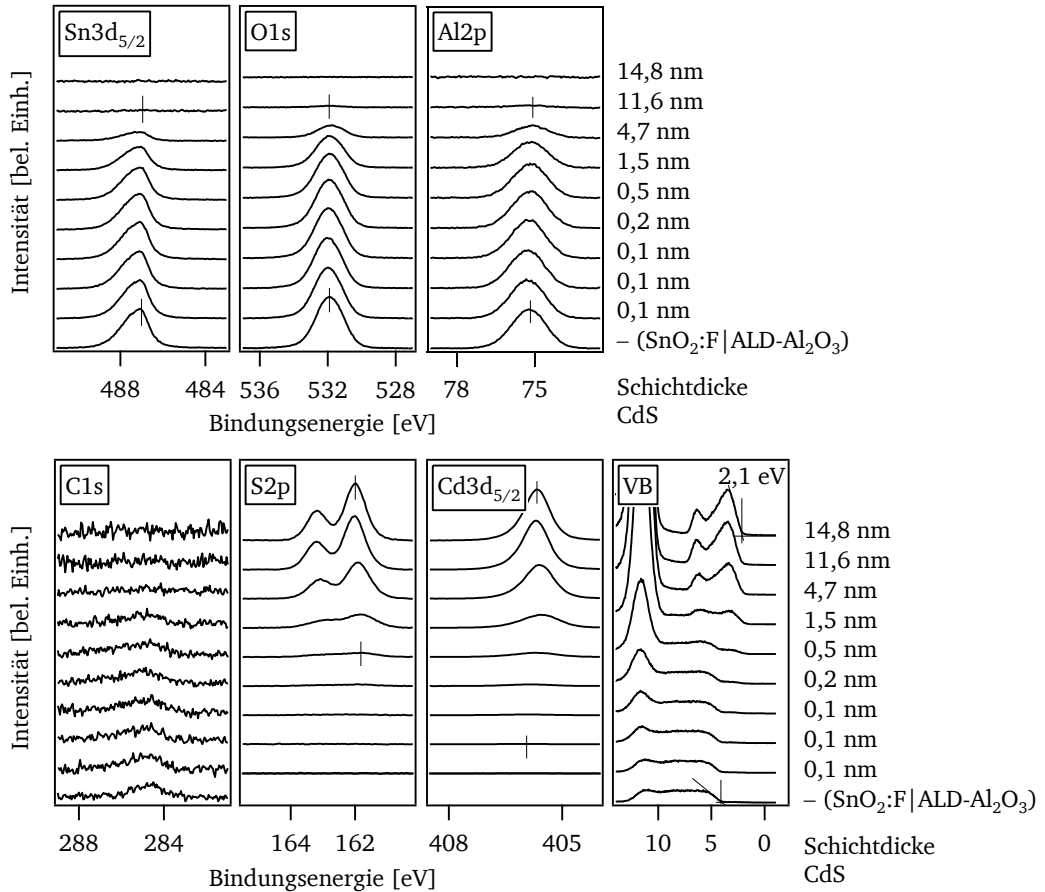


Abbildung 9.11: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F|ALD-Al}_2\text{O}_3\text{|CdS}$. Die Al_2O_3 -Schichtdicke beträgt etwa 4,3 nm. Die Spektren sind mit Ausnahme von C1s und VB untergrundkorrigiert und von unten nach oben nach steigender CdS-Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden.

ALD- Al_2O_3 auf sich selbst beobachtet wurde⁶. Nach der Abscheidung von etwa 15 nm CdS sind alle Substratmissionen sowie das Kohlenstoffsignal vollständig abgedämpft, sodass das resultierende Valenzbandspektrum der CdS-Schicht mit einer Energiedifferenz zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-niveau von 2,1 eV zugeordnet werden kann. Hier wird demnach ebenfalls ein für thermisch verdampftes CdS erwarteter Wert erreicht.

Abbildung 9.12 zeigt die relativen Verläufe der Bindungsenergien der beiden $\text{SnO}_2\text{:F|Al}_2\text{O}_3\text{|CdS}$ -Grenzflächen und die daraus abgeleiteten Energiebanddiagramme. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Grenzflächenbildung von $\text{SnO}_2\text{:F|Al}_2\text{O}_3$ aufgrund der geringen Dicke der Al_2O_3 -Schicht von 4,3 nm im Sinne der *in-situ*-XPS-Grenzflächenanalyse nicht als abgeschlossen gelten kann. Die Energiebanddiagramme, die in Abschnitt 9.1.1 (Abbildung 9.3) aus den Grenzflächenanalysen hergeleitet wurden, sind somit nicht unbedingt gültig, da sich die $\text{SnO}_2\text{:F|Al}_2\text{O}_3$ -Substrate vor der Abscheidung von CdS in einem Übergangsstadium der Grenzflächen-Potentialbildung befinden.

Desweiteren können die Valenzbandspektren in den Abbildungen 9.10 und 9.11 weder $\text{SnO}_2\text{:F}$ noch Al_2O_3 zugeordnet werden, sondern zeigen eine Überlagerung beider Materialien. Da es aufgrund der gemischten Natur der Valenzbandspektren des Substrats bei beiden Grenzflächen unmöglich

⁶ Dies ist auch der Grund, weshalb – wo möglich – auf weitere *in-situ*-Experimente am Daisy-Sol, die ALD-Abscheidungen enthielten, verzichtet wurde, da hier aufgrund des Zustands der Vakuumkammer nicht mit Sicherheit die notwendigen Bedingungen für die ALD eingehalten werden konnten.

ist, direkt die Bindungsenergieunterschiede zwischen Kernniveaus und Valenzbandmaximum des jeweiligen Materials abzulesen, wurden hierfür die zuvor in den $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächenanalysen bestimmten Werte verwendet. Im Fall der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ wurden für Al2p, O1s und Sn3d die Differenzen der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ verwendet (siehe Tabelle A.3 im Anhang). Dabei wurde für O1s der Wert für Al_2O_3 verwendet, da die Emissionslinie in der Lage eher Al_2O_3 als $\text{SnO}_2\text{:F}$ zugeordnet werden kann. Für Al2s wurde eine Differenz passend zur Emissionslinie Al2p verwendet, sodass beide bei der CdS-Schichtdicke von 0 nm aufeinander zu liegen kommen. Im Fall der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ wurden die anhand der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ ausgewerteten Differenzen verwendet (siehe Tabelle A.3 im Anhang). Dabei wurde für O1s der Wert für Al_2O_3 verwendet, da die Emissionslinie in Lage und Form eindeutig ALD- Al_2O_3 zugeordnet werden kann. Obwohl die Grenzflächenbildung zwischen $\text{SnO}_2\text{:F}$ und Al_2O_3 nicht als abgeschlossen gelten kann, ist die Verwendung der Bindungsenergieunterschiede $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ aus den $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächenexperimenten vertretbar, da bei 4,3 nm Schichtdicke in beiden Experimenten bereits weitgehend parallel verlaufende Bindungsenergien von Substrat und Schicht beobachtet wurden (Abbildung 9.3). Desweiteren sind trotz der gemischten Natur der Valenzbandspektren die O1s-Linien weitgehend den Al_2O_3 -Schicht zuzuordnen, da sie aufgrund ihrer geringeren kinetischen Energien eine geringere Informationstiefe aufweisen als die Valenzbandspektren.

Aus Abbildung 9.12 ist ersichtlich, dass die Valenzbänder von $\text{SnO}_2\text{:F}$ und MS- Al_2O_3 beinahe bei denselben Energien verlaufen, sodass auch für die Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ eine Valenzbanddiskontinuität zwischen $\text{SnO}_2\text{:F}$ und MS- Al_2O_3 von 0 eV angegeben werden kann, wie sie bereits für die Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ bestimmt wurde. Das Valenzband beider Materialien liegt vor Abscheidung der CdS-Schicht 3,4 eV unter dem Fermienergielevel, wie es auch zuvor für eine Al_2O_3 -Schichtdicke von 4,3 nm beobachtet wurde (siehe Abbildung 9.3 links oben). Da das $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrat jedoch im unbehandelten Zustand eine Valenzbandlage von 4,0 eV aufwies, wird für das Banddiagramm der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ in Abbildung 9.12 unten links auch dieser Wert eingetragen. Nach Abschluss der CdS-Abscheidung beträgt die Valenzbandlage des Substrats ($\text{SnO}_2\text{:F}$ und Al_2O_3) 3,5 eV. Im Schichtdickenbereich zwischen 1 nm und 10 nm Al_2O_3 verlaufen die Valenzbänder der drei Materialien parallel. Dort kann die Valenzbanddiskontinuität von 1,4 eV zwischen CdS und $\text{SnO}_2\text{:F}$ bzw. Al_2O_3 bestimmt werden. Es folgt daraus das Banddiagramm in Abbildung 9.12 unten links.

Die Valenzbänder von $\text{SnO}_2\text{:F}$ und ALD- Al_2O_3 verlaufen ebenfalls parallel, jedoch mit einem energetischen Versatz von 0,3 eV. Dieser fällt also geringer aus als der im Fall der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ bestimmte Wert von 0,4–0,6 eV, der nach 4,3 nm bereits ausgebildet sein sollte (siehe Abbildung 9.3 rechts oben). Die Gründe hierfür können vielfältig sein. Die leicht unterschiedlichen Bedingungen aufgrund der anderen Vakuumkammer oder der anderen Substratvorbehandlung könnten hierbei eine Rolle spielen. Das Fermienergielevel des $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrats weist hier Werte um 3,9 eV unter dem Leitungsband auf, wohingegen bei der Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ bei der entsprechenden Schichtdicke Werte um 4,0 eV oder mehr abgeschätzt wurden. Die Lagen unterscheiden sich also nur leicht voneinander. Im Gegensatz dazu weist die 4,3 nm dicke Al_2O_3 -Schicht in diesem Experiment eine Position des Valenzbands von 4,2 eV unter dem Fermienergielevel auf, während es bei jenem Experiment bei der entsprechenden Schichtdicke 4,6 eV waren. Der Grund für die unterschiedliche Anpassung der Valenzbänder von $\text{SnO}_2\text{:F}$ und ALD- Al_2O_3 in beiden Experimenten ist also eher in der Valenzbandlage des ALD- Al_2O_3 zu suchen. Bei der $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{ALD-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ -Grenzfläche werden eher Werte erreicht, die gemäß der *Common Anion Rule* für Oxide erwartet würden und auch im Fall des MS- Al_2O_3 beobachtet werden. Diese Grenzfläche bildet also in gewisser Weise eine Aufweichung des systematischen Verhaltens der bisher betrachteten Al_2O_3 -Grenzflächen.

Im Vergleich zur Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{MS-Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ sind jedoch trotzdem deutliche Unterschiede erkennbar, die sich wiederum in die bisher beschriebene Systematik einfügen. Die Valenzbänder von $\text{SnO}_2\text{:F}$ und Al_2O_3 verlaufen im Fall der Grenzfläche mit ALD- Al_2O_3 bei deutlich niedrigeren

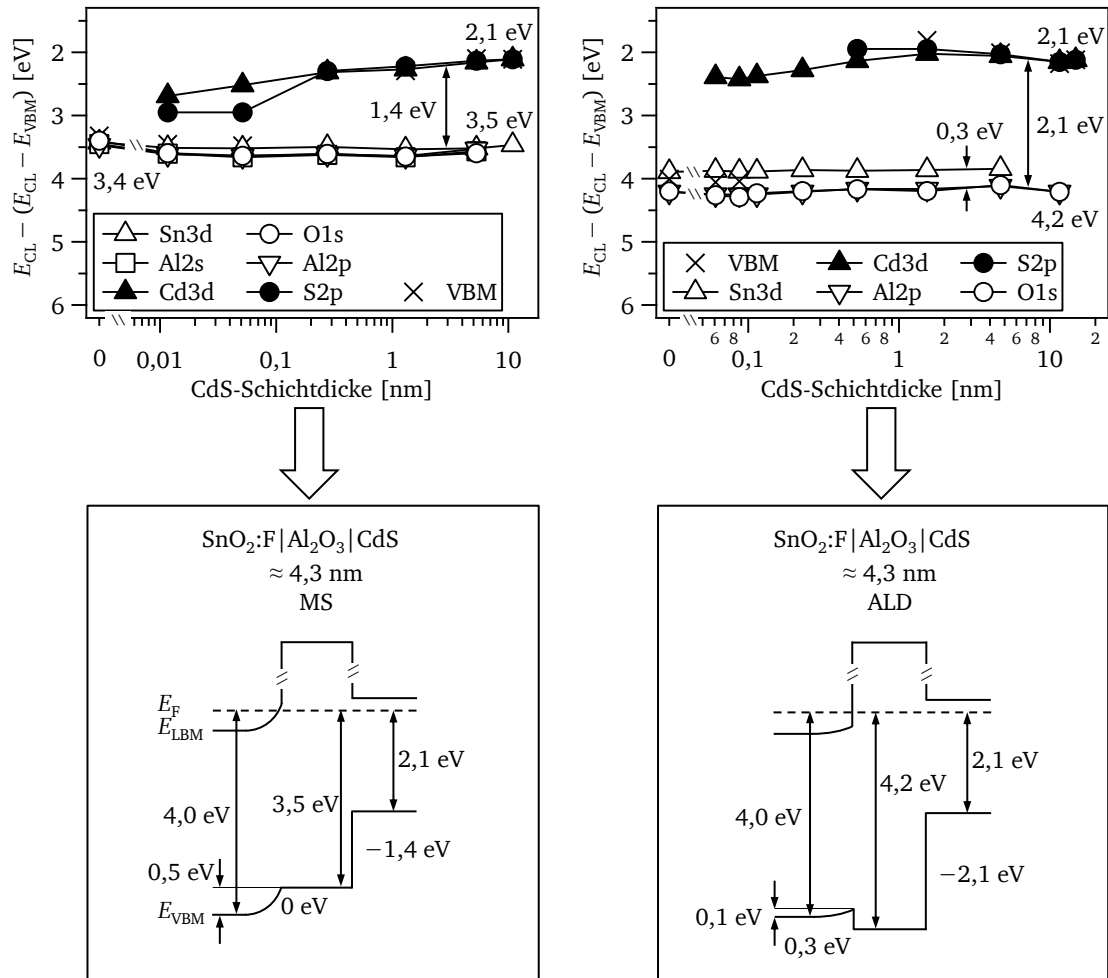


Abbildung 9.12: Mittels *in-situ*-XPS bestimmte Energiebandanpassung der Grenzflächen von SnO₂:F|MS-Al₂O₃|CdS (links) und SnO₂:F|ALD-Al₂O₃|CdS (rechts). Oben sind jeweils die relativen Verläufe der Bindungsenergien mit steigender CdS-Schichtdicke dargestellt. Dabei ist die Schichtdicke aus Gründen der besseren Sichtbarkeit logarithmisch aufgetragen. Unten sind die daraus abgeleiteten Bandanpassungen an der Grenzfläche abgebildet. Die Energieachse ist rechts und links jeweils identisch skaliert.

Energien als bei der Grenzfläche mit MS-Al₂O₃, wenngleich ihre Diskontinuität geringer ausfällt, als nach den bisherigen Ergebnissen erwartet. Daraus ergeben sich jedoch Konsequenzen für die Grenzflächenanpassung von Al₂O₃ und CdS. Während bei beiden Grenzflächen die CdS-Schicht eine Fermi-niveau-Position von 2,1 eV über dem Valenzbandmaximum aufweist, unterscheidet sich die Diskontinuität zwischen CdS-Valenzband und Al₂O₃-Valenzband um 0,7 eV. Die Diskontinuität fällt bei der Grenzfläche von ALD-Al₂O₃|CdS mit 2,1 eV extrem hoch aus. Bei Anwendung der Transitivität würde daraus eine Bandanpassung von SnO₂:F mit CdS mit einer Diskontinuität von 1,8 eV resultieren. Aus der Anwendung der Transitivität auf die Grenzfläche SnO₂:F|MS-Al₂O₃|CdS resultiert ein Wert von 1,4 eV, der eher als „natürliche“ Bandanpassung gelten kann (siehe Abschnitt 8.4). Dieser starke Unterschied in der Bandanpassung von CdS mit Oxiden ist ein Hinweis darauf, dass thermisch evaporierte CdS-Dünnschichten zumindest im Bereich der Grenzflächen zu Oxiden ein Fermi-niveau-Pinning zeigen [271]. Dadurch kann die CdS-Schicht offenbar keine höheren Fermi-niveau-Positionen als 2,1 eV über dem Valenzbandmaximum einstellen. Ebenso wenig kann ALD-Al₂O₃ niedrigere Fermi-niveau-Positionen als 4,2 eV einstellen, und die Grenzfläche aus beiden Materialien zeigt daher den ungewöhnlich hohen Valenzbandversatz von 2,1 eV. Abschnitt 10.1 widmet sich mit größerer Genauigkeit dem Fermi-niveau-Pinning in CdS und den daraus resul-

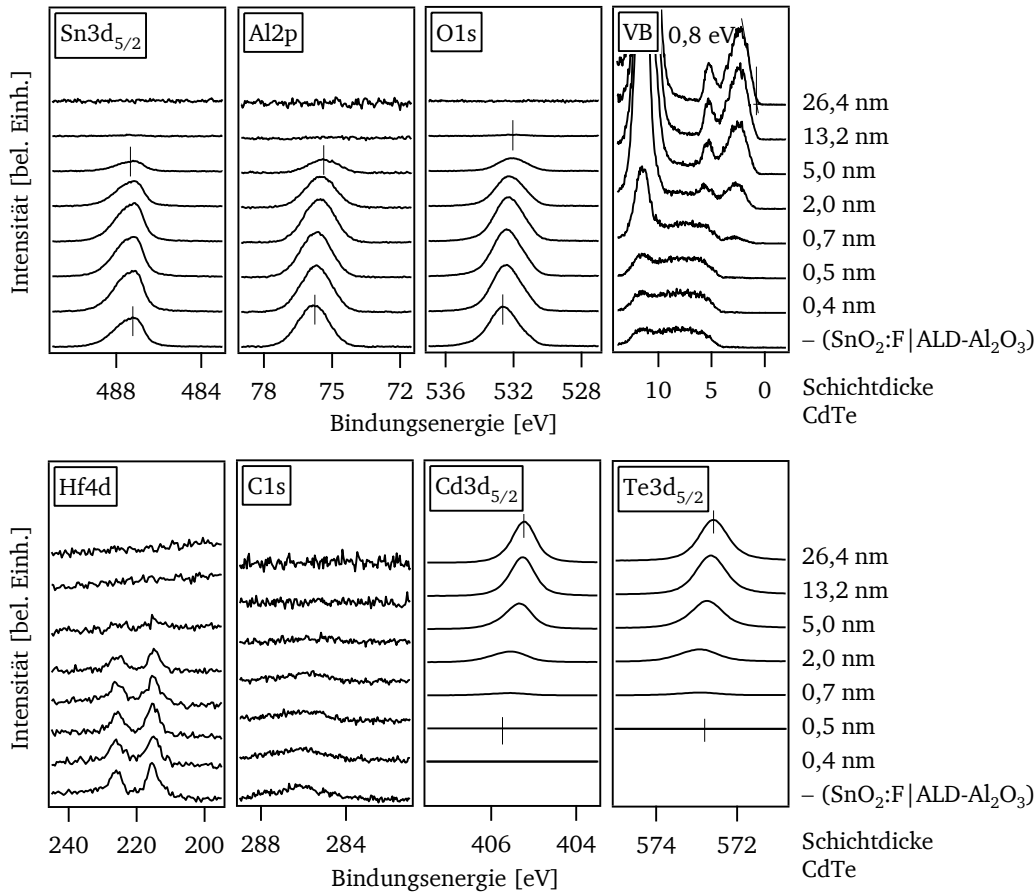


Abbildung 9.13: XP-Spektren der *in-situ*-Grenzflächenanalyse von $\text{SnO}_2\text{:F|ALD-Al}_2\text{O}_3\text{|CdTe}$. Die Al_2O_3 -Schichtdicke beträgt etwa 3,7 nm. Der erste Graph von links unten zeigt Ausschnitte aus Übersichtsspektren, die die Emissionen von Hf4d umfassen. Die übrigen Spektren sind Detailspektren und mit Ausnahme von VB untergrundkorrigiert. Sie sind von unten nach oben nach steigender CdTe-Schichtdicke angeordnet. Die jeweilige auf 0,1 nm gerundete Schichtdicke kann rechts abgelesen werden.

tierenden Variationen der Grenzflächenanpassungen mit Oxiden. Für die weitere Diskussion wird daher auf diesen Abschnitt verwiesen.

Als letzte der Al_2O_3 -Grenzflächenanalysen soll die Anpassung von ALD- Al_2O_3 mit CdTe gezeigt werden. Diese Grenzfläche, die in den in dieser Arbeit gezeigten Solarzellen nicht vorkommt, wurde charakterisiert, als zu Beginn der Arbeit die Möglichkeit eines völligen Verzichts auf die Verwendung der CdS-Fensterschicht in Betracht gezogen wurde. Obwohl es im Verlaufe dieser Arbeit nicht möglich war, CdTe-Solarzellen mit der Schichtreihenfolge Glas| $\text{SnO}_2\text{:F|Al}_2\text{O}_3\text{|CdTe}$ herzustellen, die kein Kurzschlussverhalten zeigten, soll die Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F|ALD-Al}_2\text{O}_3\text{|CdTe}$ dennoch diskutiert werden. Sie unterstützt die bereits aufgezeigte Systematik, obwohl gewisse Zweifel an der Datenlage gehegt werden müssen, wie im Folgenden gezeigt wird.

Das „Tec15“-Substrat (Charge 1) wurde in der ALD-Kammer des Daisy-Sol einer Plasmabehandlung bei Raumtemperatur unterzogen: Nach 90 s O_2 -Plasma folgten weitere 90 s H_2 -Plasma. Nach der Aufheizphase wurden 5 Zyklen ALD- Al_2O_3 abgeschieden (Tabelle 4.1). Die Schichtdicke wurde anhand des Intensitätsverhältnisses der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie zur $\text{Al}2p$ -Emissionslinie zu etwa 3,7 nm abgeschätzt. Sie war damit etwas geringer als bei den Grenzflächen mit CdS, jedoch deutlich höher als ausgehend von 5 Zyklen selbst bei einem anfänglichen GPC von $> 0,09$ nm erwartet. Auch hieran kann erkannt werden, dass die Abscheidebedingungen in der ALD-Kammer des Daisy-Sol nicht für die ALD geeignet sind. Zudem enthielt die ALD- Al_2O_3 -Schicht unbeabsichtigt Hafnium (siehe

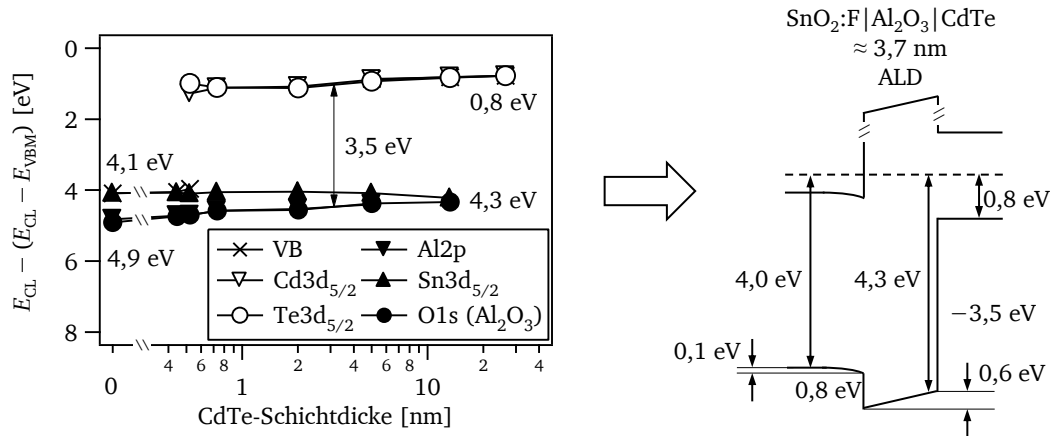


Abbildung 9.14: Mittels *in-situ*-XPS bestimmte Energiebandanpassung der Grenzfläche SnO₂:F|ALD-Al₂O₃|CdTe. Links: Relative Verläufe der Bindungsenergien mit steigender CdTe-Schichtdicke. Dabei ist die Schichtdicke aus Gründen der besseren Sichtbarkeit logarithmisch aufgetragen. Rechts: Daraus abgeleitete Energiebandanpassung der Grenzfläche SnO₂:F|ALD-Al₂O₃|CdTe.

Abbildung 9.13), das durch eine leckende Rohrleitung aus einer angeschlossenen Hafnium(IV)-*tert*-Butoxid-Quelle entwichen sein muss. Desweiteren wurde das Substrat – anders als bei den anderen bisher beschriebenen Grenzflächen – einer Plasmabehandlung unterzogen. Somit sind die Ergebnisse dieser Grenzflächenanalyse kritisch zu bewerten. Die CdTe-Schicht wurde mittels CSS bei einer Probertemperatur von 260 °C und einer Tiegeltemperatur von 390 °C abgeschieden.

Abbildung 9.13 zeigt die XP-Spektren der Grenzflächenanalyse von SnO₂:F|ALD-Al₂O₃|CdTe. Bei der finalen Schichtdicke von über 20 nm sind nur noch Emissionen von CdTe messbar, und das Valenzband mit einem Abstand zum Fermi-niveau von 0,8 eV kann diesem zugeordnet werden. Das Ausgangsspektrum des SnO₂:F|ALD-Al₂O₃-Substrats weist geringe Kohlenstoffemissionen auf, die im Zusammenhang mit der bereits diskutierten Substratverunreinigung, die jedoch durch die Plasmabehandlung reduziert wurde, und den durch TMA eingebrachten organischen Resten stehen. Die O1s-Emissionslinie zeigt eine Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien, die analog zur Grenzfläche SnO₂:F|ALD-Al₂O₃ dem SnO₂:F-Substrat zugeordnet werden kann, wohingegen der Hauptanteil bei etwa 532,8 eV durch ALD-Al₂O₃ hervorgerufen wird. Eine Anpassung der Linie mit zwei Gauß-Lorentz-Profilen (hier nicht gezeigt) ergab eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Bindungsenergien für beide Materialien. Die Sn3d_{5/2}-Linie zeigt eine starke Asymmetrie, die einen Hinweis auf die entartete Fermi-niveau-Position in SnO₂:F liefert. Die Hafnium-Verunreinigung kann anhand von Ausschnitten aus Übersichtsspektren nachgewiesen werden.

Abbildung 9.14 zeigt die aus den XP-Spektren der Grenzfläche SnO₂:F|ALD-Al₂O₃|CdTe bestimmten Verläufe der Bindungsenergien mit steigender CdTe-Schichtdicke und das daraus erstellte Energiebanddiagramm.

Bei der Auswertung der Bindungsenergien wurden wie zuvor bei der Grenzflächenanalyse von SnO₂:F|ALD-Al₂O₃|CdS die Bindungsenergie-differenzen zwischen Kernniveaus und Valenzbandmaxima aus dem Grenzflächenexperiment SnO₂:F|ALD-Al₂O₃ verwendet (siehe Tabelle A.3 im Anhang). Die für das Valenzband bestimmte Bindungsenergie stimmt gut mit den aus den Sn3d_{5/2}- und O1s-Linien bestimmten Valenzbandlagen des SnO₂ überein. Somit kann die Valenzbandkante bei einer Al₂O₃-Schichtdicke von 3,7 nm noch größtenteils SnO₂:F zugeordnet werden. Die zu SnO₂:F gehörenden Emissionslinien erfahren beinahe keine energetische Verschiebung. Ein Wert von 4,1 eV zwischen Valenzband und Fermi-niveau ist zwar für das Volumen der SnO₂:F-Schicht realistisch; analog zu den bisher analysierten Grenzflächen wird jedoch ein Wert von 4,0 eV als Ausgangslage für

$\text{SnO}_2:\text{F}$ eingetragen, woraus sich eine geringe Bandverbiegung von 0,1 eV nach unten zur Grenzfläche hin ergibt. Im Gegensatz dazu verschiebt das aus den zu Al_2O_3 gehörenden Emissionslinien bestimmte Al_2O_3 -Valenzband um 0,6 eV von 4,9 eV auf 4,3 eV unter dem Fermi-niveau. Über den Bereich von etwa 0,5 nm bis 15 nm verlaufen die Bindungsenergien der CdTe-Schicht parallel zur Verschiebung der Al_2O_3 -Bindungsenergien. Daraus kann geschlossen werden, dass sich über die Al_2O_3 -Schicht ein Feld oder eine Bandverbiegung nach oben hin zur Grenzfläche mit CdTe ausbildet, deren Verlauf die sich bildende CdTe-Schicht parallel folgt. Die CdTe-Schicht bildet demnach keine Bandverbiegung aus, und auch das $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrat weist einen unveränderten Potentialverlauf auf. Der energetische Versatz zwischen den Valenzbändern von Al_2O_3 und CdTe kann zu 3,5 eV bestimmt werden.

Die Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdTe}$ zeigt qualitativ dieselben Charakteristika wie die anderen bisher gezeigten Grenzflächen von ALD- Al_2O_3 . Es bildet sich zum $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrat zunächst eine Valenzbanddiskontinuität aus, wobei hier das Al_2O_3 -Valenzband sogar um 0,8 eV tiefer liegt als dasjenige des $\text{SnO}_2:\text{F}$. Dieser Wert übertrifft die zuvor bestimmten Werte von 0,4–0,6 eV ($\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$) bzw. 0,3 eV ($\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$). Das Valenzband des $\text{SnO}_2:\text{F}$ ist jedoch mit 4,1 eV unter dem Fermi-niveau sogar bei niedrigeren Werten zu finden als bei den bisherigen Grenzflächen, bei denen Werte zwischen 3,9 eV und 4,0 eV an der Grenzfläche zu ALD- Al_2O_3 beobachtet wurden. Dass dennoch ein so großer Versatz der Valenzbänder eingestellt wird, erklärt sich darüber, dass das Valenzbandmaximum des ALD- Al_2O_3 hier eine extrem niedrige Lage von 4,9 eV unter dem Fermi-niveau einnimmt. Die Unterschiede in der Substratvorbehandlung könnten hierfür eine Rolle spielen. Das Substrat für die Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdTe}$ wurde mithilfe einer kombinierten O_2/H_2 -Plasmabehandlung vorbereitet, um die benötigte Dichte an Hydroxylgruppen für den ersten ALD-Zyklus (siehe Gleichung 4.1) bereitzustellen. Dadurch könnte es im Laufe der ersten ALD-Zyklen zu einer Desorption von beispielsweise Wasser von den Kammerwänden kommen, die während der TMA-Pulse auf der Oberfläche mit TMA reagieren. Dadurch könnte eine deutliche Steigerung des anfänglichen Wachstums resultieren, und die für das hohe Fermi-niveau in ALD- Al_2O_3 verantwortlichen Mechanismen könnten dadurch möglicherweise verstärkt werden. Diese Annahme wird von der für 5 Zyklen unerwartet großen Schichtdicke von 3,7 nm gestützt. Es ist alternativ denkbar, dass der Einbau von Hafnium das Fermi-niveau in Al_2O_3 nach oben verschiebt.

Weiterhin ist nicht geklärt, warum sich über die 3,7 nm dicke ALD- Al_2O_3 -Schicht eine Potentialdifferenz von 0,6 eV einstellt. Auch hierbei könnte der Einbau von Hafnium eine Rolle spielen, welches möglicherweise eine Wechselwirkung mit den postulierten Wasserstoff-Defekten eingeht.

Die Tatsache, dass an der $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Oberfläche nach der Abscheidung von 3,7 nm Al_2O_3 das Fermi-niveau bei einem Wert von 4,1 eV über dem Valenzband gefunden wird, ist eher nicht auf die Plasmabehandlung zurückzuführen. Messungen an einer anderen Probe ergaben eine Verringerung der Lage von ursprünglich 4,0 eV auf 3,7 eV nach einer entsprechenden O_2/H_2 -Plasmabehandlung. Dies ist ein ähnlicher Effekt, wie er für das Ausheizen in Sauerstoffatmosphäre bei 300 °C beobachtet wurde (vergleiche 3,6 eV bzw. 3,8 eV bei den Grenzflächen von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-}\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$ in Abbildung 9.3). Es wird als wahrscheinlich angesehen, dass das Angebot von TMA im ersten Zyklus diese Verringerung der Fermi-niveau-Position rückgängig macht, indem dieses mit den für die Verringerung der Oberflächen-Fermi-niveau-Position ursächlichen Sauerstoff-Adsorbaten bzw. Hydroxylgruppen unter Bildung von Al_2O_3 reagiert, sodass zur Grenzfläche hin wieder die ursprüngliche oder sogar eine höhere Position des Fermi-niveaus eingestellt wird.

Bei Anwendung der Transitivität kann aus der hier gezeigten Grenzfläche der Valenzbandversatz zwischen $\text{SnO}_2:\text{F}$ und CdTe zu $3,5 \text{ eV} - 0,8 \text{ eV} = 2,7 \text{ eV}$ abgeschätzt werden. In Vorgängerarbeiten wurden die Grenzflächen $i\text{-SnO}_2|\text{CdS}$ und $\text{CdS}|\text{CdTe}$ bereits mit *in-situ*-XPS charakterisiert. Dabei wurden Valenzband-Diskontinuitäten von 1,5 eV für $i\text{-SnO}_2|\text{CdS}$ [283, 286] (siehe auch Abschnitt 8.4) und 1,0 eV für $\text{CdS}|\text{CdTe}$ [19, 24, 25, 307] gefunden, aus denen sich bei Verwendung der Transitivität ein Versatz zwischen $i\text{-SnO}_2$ und CdTe von 2,5 eV ergibt. Wird für $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{CdS}$ der Wert

von 1,7 eV aus dieser Arbeit aus Abbildung 5.4 für MS-CdS verwendet, wird ein Valenzbandversatz zwischen $\text{SnO}_2\text{:F}$ und CdTe von 2,7 eV erhalten. Die Transitivität ist also für diese Grenzflächen im Rahmen der Messgenauigkeit gegeben. Die Abweichung von den Erwartungen betrifft demnach hier ebenfalls im Wesentlichen die sehr niedrige Valenzbandlage des ALD- Al_2O_3 an der Grenzfläche zu $\text{SnO}_2\text{:F}$ und zu CdTe, für die im Rahmen der *Common Anion Rule* eher ein Valenzbandversatz um 2,4 eV erwartet würde.

9.1.5 Zusammenfassende Diskussion der Grenzflächen von Al_2O_3

Die Ergebnisse der vorherigen Abschnitte 9.1.1–9.1.4 zur Grenzflächenanpassung von $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{ITO}|\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ und $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdTe}$ legen nahe, dass es sich bei beinahe allen hier verwendeten Materialien um hochgradig defektreiche Systeme handelt, die zumindest in der Nähe der Grenzflächen jeweils nur Fermienergie-Positionen in engen Grenzen zulassen. Die Anpassung der Energieniveaus an den Grenzflächen ist somit je nach Fermienergie-Position der angrenzenden Materialien einer starken Variation unterworfen.

Abbildung 9.15 zeigt eine Übersicht über Bindungsenergien verschiedener Al_2O_3 -Proben auf ITO und $\text{SnO}_2\text{:F}$, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden oder zu Vergleichszwecken aus Vorgängerarbeiten [202, 308] hinzugezogen wurden. Dabei wurden auch die Zwischenschritte der Grenzflächenanalysen miteinbezogen. Die Bindungsenergie der Al2p-Emissionslinie $E_{\text{Al}2\text{p}}$ von Al_2O_3 ist links über der Dicke der jeweiligen Al_2O_3 -Schicht aufgetragen. Die Lage des Valenzbandmaximums entzieht sich vor allem bei dünnen ALD- Al_2O_3 -Schichten aufgrund der Überlagerung mit dem Substratsignal der genauen Messung; bei MS- Al_2O_3 ist dies weniger ausgeprägt, da die Valenzbänder von Al_2O_3 und Substrat kaum Versatz zeigen. Daher soll die Al2p-Linie als Anhaltspunkt für die Unterschiede zwischen ALD- Al_2O_3 und MS- Al_2O_3 dienen. Unter der Annahme, dass der Abstand zwischen Kernniveau und Valenzbandmaximum auch für dünne Schichten für das jeweilige Material charakteristisch ist, kann so die Lage des Valenzbandes abgeschätzt werden. Zur Überprüfung dieser Annahme ist für dieselbe Probenauswahl – sofern verfügbar – rechts der energetische Abstand zwischen Al2p-Linie und Valenzbandmaximum über der Schichtdicke aufgetragen.

Zunächst ist erkennbar, dass die Werte für den energetischen Abstand zwischen Al2p-Linie und Valenzbandmaximum innerhalb beider Probenserien um je etwa 0,2 eV streuen. Es können jedoch Trends beobachtet werden: Während sich die Werte bei dünnen Schichten sowohl für MS- Al_2O_3 als auch für ALD- Al_2O_3 um 71,0–71,2 eV bewegen, steigt der Wert für MS- Al_2O_3 bis zu einer Schichtdicke von etwa 4 nm auf etwa 71,2 eV an. Die Werte für ALD- Al_2O_3 hingegen sinken leicht bis auf

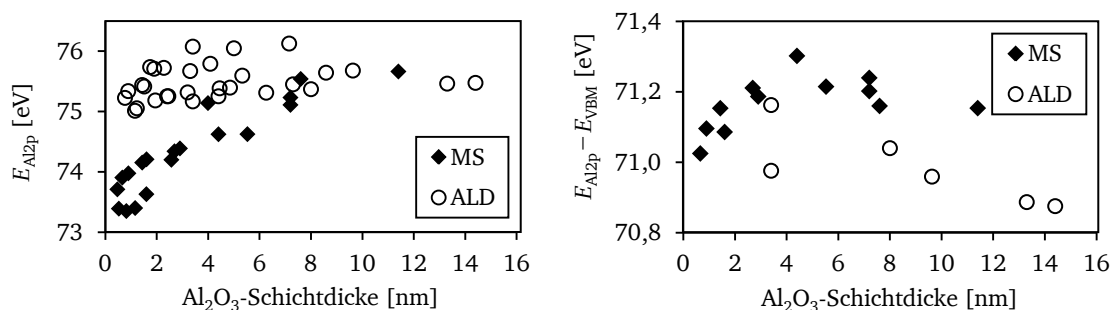


Abbildung 9.15: Übersicht über verschiedene Al_2O_3 -Proben, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind oder zu Vergleichszwecken aus Vorgängerarbeiten [202, 308] hinzugezogen wurden. Links: Al2p-Bindungsenergien $E_{\text{Al}2\text{p}}$ aufgetragen über der Al_2O_3 -Schichtdicke. Rechts: energetischer Abstand zwischen Al2p-Linie und Valenzbandmaximum $E_{\text{Al}2\text{p}} - E_{\text{VBM}}$ aufgetragen über der Al_2O_3 -Schichtdicke.

etwa 70,9–71,0 eV ab. Dies weist auf Unterschiede in der lokalen Struktur der beiden Materialien hin. Für die Betrachtungen über die Position der Al2p-Linie und die daraus abgeschätzte Lage des Valenzbandmaximums sollen die Abweichungen aufgrund ihrer geringen Ausprägung im Vergleich zu den Verschiebungen der Al2p-Linie jedoch zunächst vernachlässigt werden.

Ab Schichtdicken von etwa 7 nm wurden für beide Herstellungsmethoden ähnliche Bindungsenergien der Al2p-Linie um 75,5 eV gemessen (Abbildung 9.15 links), denen nach Abbildung 9.15 rechts Valenzbandlagen um 4,5 eV unter dem Fermi-niveau entsprechen. Bei geringeren Schichtdicken zeigt sich jedoch die systematische Abweichung zwischen MS-Al₂O₃ und ALD-Al₂O₃. Während ALD-Al₂O₃-Proben für alle Schichtdicken höhere Lagen des Fermi-niveaus aufweisen, zeigt sich bei MS-Al₂O₃-Schichten eine etwa lineare Verschiebung der Bindungsenergie um etwa 2 eV hin zu geringeren Schichtdicken, entsprechend einer Abnahme der Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum bis zu Werten um 2,5 eV bei den geringsten Schichtdicken. Der Übergang im energetischen Abstand zwischen Al2p-Linie und Valenzbandmaximum findet jedoch weder bei denselben Schichtdicken statt wie die Verschiebung der Al2p-Bindungsenergie von MS-Al₂O₃, noch kann er die Unterschiede in der Lage des Fermi-niveaus erklären: Während bei geringen Schichtdicken ähnliche Werte für die Energiedifferenz $E_{\text{Al2p}} - E_{\text{VBM}}$ für ALD- und MS-Al₂O₃ beobachtet werden, unterscheiden sich gerade dort die Lagen des Fermi-niveaus besonders deutlich.

Diese Betrachtungen rechtfertigen die Vorgehensweise bei der Auswertung der Grenzflächen von Al₂O₃ mit CdS und CdTe im Abschnitt 9.1.4: Entsprechend der jeweiligen Abscheidemethode wurden als Bindungsenergiedifferenzen der dünnen Al₂O₃-Schichten die Werte aus den Grenzflächenexperimenten zwischen SnO₂:F und MS-Al₂O₃ oder ALD-Al₂O₃ verwendet (siehe Tabelle A.3 im Anhang). Die verwendeten Werte fügen sich gut in die Übersicht in Abbildung 9.15 rechts ein.

Der Systematik in Abbildung 9.15 links entsprechend wurde in den vorherigen Abschnitten 9.1.1–9.1.4 an allen untersuchten Grenzflächen mit Al₂O₃ ein höher liegendes Fermi-niveau von ALD-Al₂O₃ im Vergleich zu MS-Al₂O₃ gefunden, obwohl bei den finalen Al₂O₃-Schichtdicken durchaus vergleichbare Werte erreicht wurden. Abbildung 9.16 fasst die gefundenen Bandanpassungen von Al₂O₃ mit SnO₂:F sowie ITO [88, 201, 248] und CdS zusammen. Dabei unterscheiden sich die Fermi-niveau-Positionen von ALD-Al₂O₃ an einer bestimmten Grenzfläche um 0,6–1,3 eV von denen der entsprechenden Grenzfläche mit MS-Al₂O₃. Entsprechend werden Valenzbanddiskontinuitäten gefunden, die an den Grenzflächen mit ALD-Al₂O₃ um 0,4–1,3 eV größer ausfielen als an den entsprechenden Grenzflächen mit MS-Al₂O₃.

Im Hinblick auf die *Common Anion Rule* wird ein Valenzbandversatz von etwa 0 eV für die Grenzfläche von Al₂O₃ zu Oxiden mit O2p-Charakter des Valenzbandes wie ITO und SnO₂:F und von 1,4 eV zu Sulfiden mit S3p-Charakter des Valenzbandes wie CdS erwartet [84]. Diese Werte werden im Fall des MS-Al₂O₃ erfüllt. Diese Betrachtungen legen nahe, dass ALD-Al₂O₃, wie es in dieser Arbeit hergestellt wurde, nicht in der Lage ist, Fermi-niveau-Positionen unter etwa 4,2 eV über dem Valenzband zu tolerieren, welches den geringsten Wert darstellt, der hier beobachtet wurde. Ähnliche Werte wurden für kommerzielle Al₂O₃ | TiO₂-Multischichtmaterialien von 100 nm Schichtdicke des Herstellers Planar Systems gefunden, die als Dielektrika in Dünnschicht-Transistoren zum Einsatz kommen [309].

In der Literatur werden mithilfe der Photoelektronen-Spektroskopie allerdings Werte für den Abstand von Valenzbandmaximum und Fermienergie für ALD-Al₂O₃ gefunden, die außerhalb der hier beobachteten Grenzen liegen. TALLARIDA *et al.* beobachten Werte zwischen 3 eV und 4 eV für Al₂O₃-Schichtdicken von 1–2 nm [200], MICHLING *et al.* bestimmten eine Lage von 3,7 eV [188]. In [182] wurde mithilfe eines Valenzbandspektrums von 25 Zyklen ALD-Al₂O₃ auf einem geätzten p-Si-Wafer der Valenzbandversatz zwischen den beiden Materialien zu 2,9 eV bestimmt. Daraus ergibt sich ein Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie von < 3,5 eV, wenn davon ausgegangen wird, dass sich das Fermi-niveau in p-Si an der Grenzfläche innerhalb der unteren Hälfte der 1,1 eV großen Bandlücke befindet. Allerdings kann aus der Überlagerung der Valenzbandstruktur des ALD-

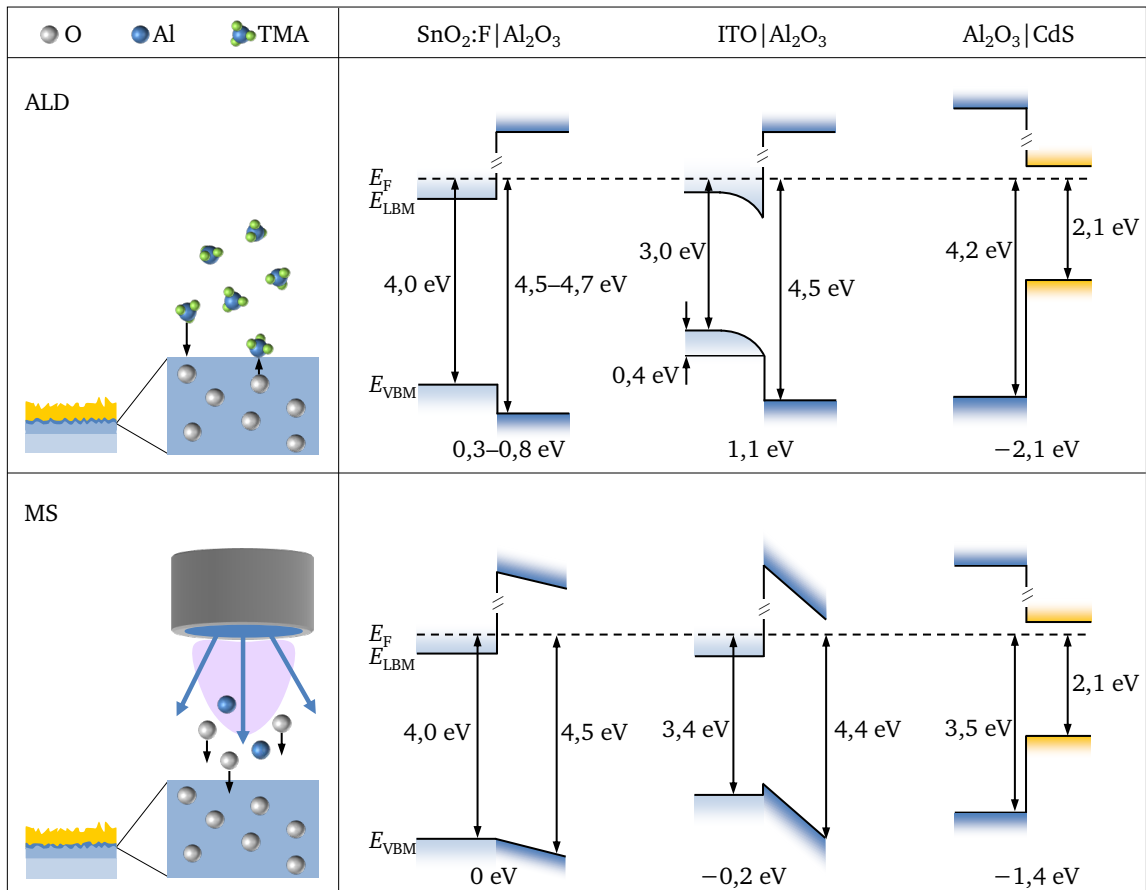


Abbildung 9.16: Zusammenfassende Übersicht über die bestimmten Grenzflächenbandanpassungen von Al₂O₃ mit SnO₂:F, ITO und CdS. Der obere Abbildungsteil gibt die Ergebnisse für ALD-Al₂O₃ wieder, der untere für MS-Al₂O₃. Im linken Bereich ist schematisch die Schichtreihenfolge der Proben in der Solarzelle und die jeweilige Abscheidemethode des Al₂O₃ auf den TCO-Materialien dargestellt. Dabei ist die Rolle des Sauerstoffs hervorgehoben.

Al₂O₃ mit der des p-Si eine Bindungsenergie des Valenzbandes von ALD-Al₂O₃ von etwa 4,5 eV und ein Valenzbandversatz von 3,8 eV abgelesen werden (Abbildung 6 in [182]). Ob die Bindungsenergieachse jedoch auf die Fermienergie kalibriert wurde, ist unklar. Die Autoren führen die hohen Bindungsenergien auf eine Aufladung der Al₂O₃-Schicht zurück und verweisen auf die äquivalente Verschiebung der Kohlenstofflinie zur Unterstreichung dieser Begründung [182]. Eine Aufladung nach 25 Zyklen entsprechend einer Al₂O₃-Schichtdicke von 1,5 nm [182] erscheint zwar angesichts der Ergebnisse dieser Arbeit, in der bis 10 nm keine Aufladung der Probe beobachtet wurde, fragwürdig. Sollten die in der Literatur beschriebenen Schichten jedoch eine geringere Neigung zu Defekten und somit zu Leckströmen aufweisen, so könnte bereits bei geringeren Schichtdicken eine Aufladung auftreten. Es ist also ungeklärt, ob in [182] tatsächlich ähnliche Fermienergie-Lagen in ALD-Al₂O₃ gefunden wurden wie in dieser Arbeit. Aus [187] lässt sich nach analoger Denkweise eine Fermienergie-Position von 3,7 eV in ALD-Al₂O₃ aus der Grenzflächenanpassung mit SiC ableiten, wenn für das Fermienergie in SiC ein Wert in der Mitte der Bandlücke angenommen wird. Im Unterschied zur Vorgehensweise in dieser Arbeit wurde in den genannten Referenzen das Präkursormaterial in den Schritten 2 und 4 eines ALD-Zyklus jedoch nicht durch Evakuieren der Vakuumkammer beseitigt, sondern durch einen Spülvorgang mit Inertgas wie Stickstoff verdünnt.

Mögliche Gründe für das beobachtete Fermienergie-Pinning und die Abweichungen zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen wurden bereits angeführt: Durch die Inkorporation von Wasserstoff- oder Kohlenstoff-Defekten in die ALD-Al₂O₃-Schicht könn-

te Fermi-niveau-Pinning resultieren. Die Erklärung über Wasserstoff-Defekte wird von Rechnungen unterstützt [89, 268], wohingegen die Kohlenstoff-Defekte bei zwei hier nicht diskutierten Experimenten auf *in situ* hergestelltem SrTiO₃ [293] und i-SnO₂ [246] nicht als Erklärung für ein gleichartig festgelegtes Fermi-niveau in ALD-Al₂O₃ dienen können, da hier keinerlei Kohlenstoff auftrat. Möglicherweise treten die Wasserstoff-Verunreinigungen in geringerem Maße auf, wenn die Präkursoren nach dem Einlassen nicht wie in dieser Arbeit durch Evakuieren entfernt werden, sondern durch den Einlass eines Inertgases wie Stickstoff verdünnt werden. Bei dieser Methode könnte die Verweildauer der Präkursormoleküle im Kontakt zur Oberfläche unterschiedlich ausfallen, oder der zusätzliche Partialdruck des Inertgases spielt eine Rolle. Im Fall von [188, 200] ist die ALD-Kammer beispielsweise weitgehend baugleich zu den Kammern dieser Arbeit aufgebaut; es wurden die gleichen Ventile und Präkursormaterialien verwendet. Der einzige wesentliche Unterschied (außer der genauen Temperaturregelung) betrifft den Spülvorgang der Präkursoren. Dies legt nahe, dass die Evakuierung der Präkursoren in dieser Arbeit in engem Zusammenhang mit den beobachteten Fermi-niveau-Positionen in ALD-Al₂O₃ steht. Dagegen spricht jedoch, dass die kommerziellen Al₂O₃|TiO₂-Multischichtmaterialien von 100 nm Schichtdicke des Herstellers Planar Systems, die ebenfalls mit der Inertgas-Spülmethode hergestellt wurden, ebenso hohe Energiedifferenzen zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum zeigen [309].

Desweiteren muss auch nach den Ergebnissen bezüglich der Bindungsenergiedifferenzen aus Abbildung 9.15 rechts in Betracht gezogen werden, dass die lokale Struktur der Al₂O₃-Schichten je nach Methode stark unterschiedlich ausfällt. Obwohl beide Materialien als amorph gelten können (geringe Abscheidetemperatur, Beschuss mit Ionen bei der MS, organische Verunreinigungen bei der ALD, Gitterfehl-anpassung zu TCO-Materialien), ist es denkbar, dass die elektronische Struktur sehr unterschiedlich ausfällt und daher mit unterschiedlichen Bandlücken zu rechnen ist.

Der Beschuss mit hochenergetischen Ionen bei der Abscheidung von MS-Al₂O₃ im Gegensatz zum Angebot des starken Reduktionsmittels TMA könnte für das unterschiedliche Verhalten der TCOs eine Rolle spielen. Die Rolle, die insbesondere Sauerstoff dabei zukommt, ist in Abbildung 9.16 schematisch hervorgehoben. Während bei der ALD der TCO-Oberfläche Sauerstoff durch das Angebot von TMA entzogen wird, wird bei der MS womöglich zusätzlicher Sauerstoff in die TCO-Oberfläche eingebaut. Dementsprechend zeigten die SnO₂:F-Substrate der untersuchten Grenzflächen im Kontakt zu ALD-Al₂O₃ durchgehend höhere Grenzflächen-Fermi-niveau-Positionen von 3,9–4,1 eV als im Kontakt zu MS-Al₂O₃, wo zu Beginn der Al₂O₃-Abscheidung für geringe Schichtdicken Positionen von 2,8–3,5 eV über dem Valenzband erreicht wurden. Im Fall von ITO unterschied sich die Lage nicht, wobei das Substrat jedoch im Fall der Grenzfläche zu MS-Al₂O₃ bereits vor der Abscheidung von Al₂O₃ ein um 0,4 eV höheres Fermi-niveau aufwies als das Substrat der Grenzfläche zu ALD-Al₂O₃. Letzteres wies jedoch eine Bandverbiegung um 0,4 eV nach unten zur Grenzfläche hin auf. Dies deutet darauf hin, dass beide TCO-Materialien zumindest in Grenzen in der Lage sind, der hohen Fermi-niveau-Position in ALD-Al₂O₃ durch die Bildung von Bandverbiegungen entgegen zu kommen. Sowohl ITO als auch SnO₂:F tolerieren dabei offenbar Positionen bis etwa 0,6 eV über dem Leitungsbandminimum. Thermisch verdampftes CdS scheint im Gegenzug auf Fermi-niveau-Positionen um 2,1 eV über dem Valenzbandmaximum festgelegt zu sein. Es ist zu erwarten, dass die Beobachtungen in analoger Weise auch für Al₂O₃|CdTe-Grenzflächen gelten, da auch CdTe ein Material ist, dessen Fermi-niveau in der Nähe von Grenzflächen auf Bereiche um 0,9 eV über dem Valenzbandmaximum beschränkt ist [310]. Es ist daher nicht zu erwarten, dass das Fermi-niveau von CdTe bei der Anpassung an Al₂O₃ in einem Energiebereich der erwarteten Größenordnung im Bereich von bis zu 1 eV frei beweglich ist.

9.2 Elektrische und dielektrische Eigenschaften der Al₂O₃-Pufferschichten

In den folgenden Abschnitten werden die Al₂O₃-Pufferschichten elektrisch mithilfe von $j(U)$ -Kennlinien und Impedanz-Analyse charakterisiert. Verschiedene Fragestellungen führten im Verlauf dieser Arbeit zu der Notwendigkeit, die Al₂O₃-Schichten im Hinblick auf ihre Morphologie und Transportmechanismen eingehender zu untersuchen. Zunächst stellte sich die Frage, ob die wenige nm dicken Schichten auf rauhen Substraten wie den SnO₂:F-Schichten uniform abgeschieden werden können, und ob die Abscheidung mittels ALD hier derjenigen mittels MS überlegen ist. Die Antwort auf diese Frage ist insbesondere auch für weiterführende Experimente mit anderen Materialien, die mittels ALD abgeschieden werden könnten, von Bedeutung: Welcher Depositionsmethode letztendlich der Vorzug zu geben ist, zeigt sich daran, in welchem Maße die Homogenität der Schichtdicke von der Depositionsmethode abhängt und überhaupt für die Solarzelle von Relevanz ist. Desweiteren sollte geklärt werden, inwieweit die Al₂O₃-Schichten isolierende Eigenschaften aufweisen, und bis zu welchen Schichtdicken ein Tunneln der Ladungsträger durch den Isolator erwartet werden kann, sodass nicht mit starken Einbußen in der Kurzschlussstromdichte gerechnet werden muss.

Für die elektrische und dielektrische Charakterisierung wurde ein SnO₂:F|Al₂O₃|Pt-Schichtsystem genutzt. Die Probengeometrie und die Messmethodik sind in Abschnitt 6.2 beschrieben. Abbildung 9.17 zeigt noch einmal schematisch die Kontaktierung der Systeme und den daraus resultierenden Verlauf des Stromflusses im Fall symmetrischer Kontaktierung zweier gleich großer Elektroden a) und asymmetrischer Kontaktierung zweier unterschiedlich großer Elektroden b). Das daraus erhaltene erwartete Energiebanddiagramm ist schematisch in c) wiedergegeben. Es werden für die $j(U)$ -Kennlinien nur symmetrisch kontaktierte Messungen diskutiert; für die Impedanz-Analyse erfolgt eine Unterscheidung in symmetrische und asymmetrische Kontaktierung. Die Beobachtungen aus der elektrischen und dielektrischen Charakterisierung der Al₂O₃-Schichten werden zueinander und zu den beobachteten Grenzflächenphänomenen in Bezug gesetzt. Dabei werden die Unterschiede zwischen ALD-Al₂O₃ und MS-Al₂O₃ herausgestellt.

Es gilt zu beachten, dass aufgrund der symmetrischen Schichtfolge Pt|Al₂O₃|SnO₂:F|Al₂O₃|Pt die Ladungsträger unabhängig von der Polung der angelegten Spannung nacheinander einmal von Platin durch Al₂O₃ in SnO₂:F und einmal von SnO₂:F durch Al₂O₃ in Platin injiziert werden müssen. Die Energiebarriere für Elektronentransport zwischen Al₂O₃ und Platin wurde in dieser Arbeit nicht bestimmt (sie beträgt im Fall von MS-Al₂O₃ etwa $\Delta E_{LBM} = 3 \text{ eV}$ [311]). Die Barriere zwischen SnO₂:F und Al₂O₃ muss aber in jedem Fall überwunden werden, selbst wenn zwischen Platin und Al₂O₃ eine deutlich geringere Barriere vorläge. Bei idealisierter Betrachtung ist die Barriere für beide Grenzflächen ausreichend hoch (Abbildung 9.17 c)), sodass thermionische Emission nach Gleichung 2.49 vernachlässigt werden kann und ein Transport über Tunnelmechanismen erwartet wird.

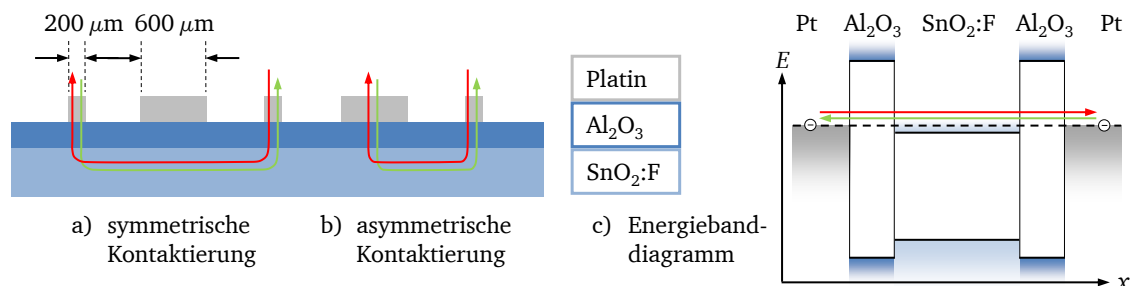


Abbildung 9.17: a) Symmetrische und b) asymmetrische Kontaktierung der SnO₂:F|Al₂O₃|Pt-Schichtsysteme für die elektrische und dielektrische Charakterisierung; c) schematisches Energiebanddiagramm des Schichtsystems. Die roten und grünen Pfeile geben den erwarteten Verlauf des Stromflusses für zwei unterschiedliche Polungen der Spannung an.

9.2.1 Elektrische Eigenschaften der Al₂O₃-Pufferschichten

Insbesondere die Schichtdickenabhängigkeit liefert für den Nachweis des Tunnelns entscheidende Hinweise. In Abschnitt 2.2 wurde diskutiert, dass für eine umfassende elektrische Charakterisierung des Tunnelmechanismus die Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung und der Schichtdicke des Isolators betrachtet werden muss. Deshalb wurde die Al₂O₃-Schichtdicke für beide Depositionsmethoden – ALD und MS – in den Schritten 0 nm, 0,7 nm, 1,5 nm und 7 nm variiert.

Abbildung 9.18 links zeigt die Abhängigkeit der Stromdichte aus den $j(U)$ -Kennlinien von der Schichtdicke bei einem bestimmten elektrischen Feld. Diese Auftragung ermöglicht es, das direkte Tunneln vom Fowler-Nordheim-Tunneln und von Ohm'schem Verhalten zu unterscheiden. Hierfür wurde eine elektrische Feldstärke von $6,7 \cdot 10^5$ V/cm gewählt, da dieser Bereich noch deutlich unterhalb der Durchbruchfeldstärke gelegen ist und hierfür für alle Schichtdicken Stromwerte erhalten wurden. Infolgedessen ist es jedoch unvermeidlich, dass bei größeren Schichtdicken die entsprechenden Stromdichten nicht mehr im linearen Bereich der $j(U)$ -Kennlinien angesiedelt sind, der in der Regel ab einigen hundert mV verlassen wird, wie später anhand von Abbildung 9.18 rechts diskutiert wird. Die zur Orientierung eingezeichnete Linie zeigt eine eindeutige Abhängigkeit der Stromdichte von der Schichtdicke bei konstantem Feld. Der Verlauf kann mit einiger Genauigkeit als exponentiell abfallend beschrieben werden. Damit ist der Mechanismus des Ohm'schen Ladungstransports ausgeschlossen, da hier eine linear abfallende Funktion erwartet würde. Auch das Fowler-Nordheim-Tunneln ist somit ausgeschlossen, da dafür eine schichtdickenunabhängige Stromdichte bei Auftragung über dem Feld resultiert (vergleiche Gleichung 2.52). Der exponentielle Abfall der Stromdichte bei einem bestimmten Feld mit zunehmender Schichtdicke deckt sich mit der Form, die für direktes Tunneln erwartet würde: Nach Gleichung 2.50, die im linearen Bereich der Tunnelcharakteristik gilt, geht die Schichtdicke bei konstantem Feld negativ in einem Exponentialterm in die Stromdichte ein. Im nicht-linearen Bereich der Tunnelcharakteristik (Gleichung 2.51) verhält sich die Abhängigkeit komplizierter, resultiert aber nach [108] ebenso in einem exponentiellen Abfall.

Es ist weiterhin erkennbar, dass die erhaltenen Stromdichten bei zunehmender Schichtdicke in erheblichem Maße streuen und dabei mehrere Größenordnungen durchlaufen. Ab einer Al₂O₃-

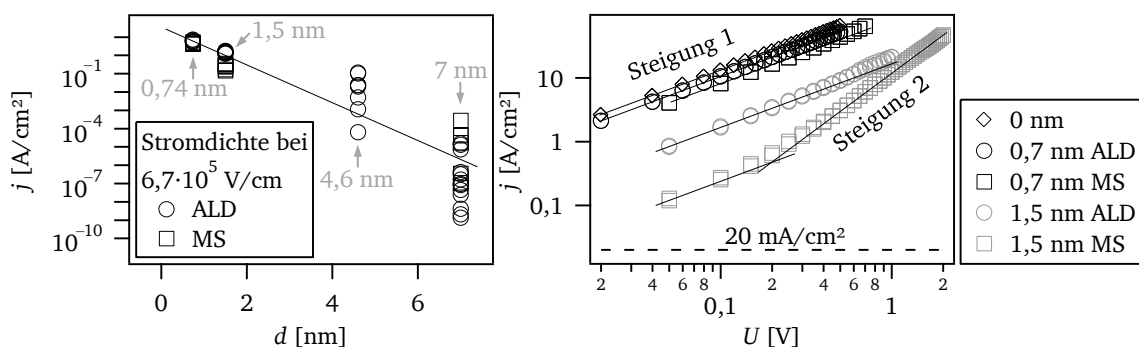


Abbildung 9.18: $j(U)$ -Kennlinien an Al₂O₃-Schichten. Links: Auftragung der Stromdichte aus $j(U)$ -Kennlinien bei einer Feldstärke von $6,7 \cdot 10^5$ V/cm über der Al₂O₃-Schichtdicke. Die Feldstärke wurde nach $\mathcal{E} = U/d$ aus der Spannung U und mittels XPS bestimmten Schichtdicken d bestimmt. Für die Auftragung wurden alle $j(U)$ -Kennlinien herangezogen, die an Proben mit Schichtdicken zwischen 0 nm und etwa 7 nm aufgenommen wurden. Verschiedene Messwerte bei einer Schichtdicke entsprechen Messungen an derselben Probe, jedoch zwischen verschiedenen Elektroden. Rechts: Doppellogarithmische Auftragung repräsentativer $j(U)$ -Kennlinien an ALD- und MS-Al₂O₃-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke bis 1,5 nm. Zum Vergleich ist bei 20 mA/cm^2 die typische Kurzschlussstromdichte einer Solarzelle eingezeichnet.

Schichtdicke von etwa 4 nm wurden zunehmend Schwierigkeiten bei der Aufnahme der $j(U)$ -Kennlinien erhalten. Lokal auftretende Felderhöhungen aufgrund der starken Rauheit der Substrate könnten dazu geführt haben, dass der Stromfluss primär über solche Bereiche der Proben mit erhöhter Feldstärke verläuft, die sich dabei zudem stark erhitzen. Auf diese Weise wurde insbesondere bei erhöhten Spannungen häufig lokal die Durchbruchfeldstärke der Schichten erreicht, die für viele Materialien im Bereich von 10^6 V/cm gefunden wird [312] und demnach bei einer Isolator-Schichtdicke von 7 nm bereits bei Spannungen knapp unter 1 V erwartet wird. Infolgedessen brannten einzelne Messpunkte aus und zeigten keine reproduzierbaren $j(U)$ -Kennlinien. Desweiteren kam es bei der Aufnahme der $j(U)$ -Kennlinien zu sprunghaften Änderungen der Stromdichte, die ebenfalls nicht reproduzierbar waren und sich auch von Messpunkt zu Messpunkt stark unterschieden. Auch diese Variation im Widerstand der Schichten kann auf die Ausbildung lokaler leitfähiger Filamente zurückgeführt werden. Da in den Solarzellen nur Al_2O_3 -Schichtdicken bis etwa 2 nm eingesetzt wurden, soll sich die folgende Diskussion weitestgehend auf diesen Schichtdickenbereich beschränken, wengleich der grundsätzliche Nachweis des Tunnelns unter Hinzunahme der Proben mit dickeren Schichten getroffen wurde.

Für Schichtdicken, die 7 nm überschreiten, könnte allmählich ein Übergang zum Mechanismus des Fowler-Nordheim-Tunnelns für erhöhte Feldstärken stattfinden, wie für oxidische Dünnschichten im Allgemeinen angenommen wird [109, 110], da die Wahrscheinlichkeit für direktes Tunneln dann sehr geringe Werte annimmt. Ob das Fowler-Nordheim-Tunneln jedoch für das gewählte Materialsystem erreicht werden kann, bevor die Durchbruchfeldstärke der Filme überschritten wird, erscheint angesichts der dafür benötigten Spannungen in Übereinstimmung mit Berichten von FISHER *et al.* [108] fraglich, da experimentell bereits ein Durchbrennen der Kontakte bei einigen Volt beobachtet wurde. Wird Al_2O_3 allerdings mit einem weiteren Dielektrikum mit höherer statischer Permittivität kombiniert, das die auftretenden Stromdichten seinerseits limitiert, ohne dass ein wesentlicher Teil des Potentials an dieser Schicht abfällt, so kann der Übergang zum Fowler-Nordheim-Tunneln beobachtet werden [313].

Abbildung 9.18 stellt rechts eine doppellogarithmische Auftragung exemplarischer $j(U)$ -Kennlinien der Proben bis 1,5 nm Al_2O_3 -Schichtdicke dar. Dabei wird wiederum zwischen MS- Al_2O_3 und ALD- Al_2O_3 unterschieden.

Bei doppellogarithmischer Auftragung der $j(U)$ -Kennlinie zeigt die Probe ohne Al_2O_3 -Pufferschicht eine Steigung von 1, was auf einen Ohm'schen Ladungstransport zurückgeführt wird, da in diesem Fall die Stromdichte linear mit der Spannung zunimmt. Auch die Proben mit etwa 0,7 nm Al_2O_3 zeigen weitgehend lineares Verhalten, wobei bei höheren Spannungen – insbesondere bei der MS-Schicht – bereits eine Abweichung zu höheren Exponenten erkannt werden kann. Gleichzeitig ist die Stromdichte der Proben mit 0,7 nm gegenüber derjenigen ohne Al_2O_3 bereits geringfügig verringert. Dies ist ebenfalls bei der MS-Probe stärker ausgeprägt. Das lineare Verhalten könnte einerseits bedeuten, dass die Schichten bei einer nominellen Schichtdicke von 0,7 nm noch nicht makroskopisch über die gesamte Fläche der Elektroden mit Durchmesser $200 \mu\text{m}$ geschlossen sind und daher ein Stromtransport über mikroskopische Kontakte zwischen Pt und $\text{SnO}_2:\text{F}$ abläuft. Die Impedanzmessungen, die im nächsten Abschnitt besprochen werden, können ebenfalls so gedeutet werden, da für diese Proben ein resistives Verhalten in Wechselfeldern beobachtet wird. Desweiteren könnte für solch geringe Schichtdicken auch die Ausbildung der Bandstruktur von Al_2O_3 und damit der Tunnelbarriere noch nicht vollständig abgeschlossen sein. Darauf weist beispielsweise die Untersuchung der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$ (Abbildung 9.3 rechts) hin, bei der für Al_2O_3 -Schichtdicken unter 1 nm noch nicht der entgültige Valenzbandversatz ausgebildet wurde.

Andererseits könnte ein linearer Verlauf der Stromdichte mit der Spannung auch auf den linearen Bereich der Tunnelstromdichte für geringe Spannungen nach Gleichung 2.50 hindeuten. Insbesondere die Abweichungen bei höheren Spannungen für die MS-Schicht mit Dicke 0,7 nm spricht dafür, dass hier ein Übergang zum nicht-linearen Tunnelregime eintritt und die Stromdichte damit einer

Überlagerung von Ladungstransport über direktes Tunneln und über mikroskopische leitfähige Pfade mit unterschiedlicher Ausprägung entspricht.

Bei einer Schichtdicke von etwa 1,5 nm ist die Stromdichte für die MS-Schicht gegenüber der Referenz ohne Al₂O₃ bereits um beinahe zwei Größenordnungen verringert, bei der ALD-Schicht nur um etwa eine Größenordnung. Gleichzeitig wird bei beiden Schichten ein Übergang vom linearen Verhalten zu einer überproportionalen Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung beobachtet. Dieser Übergang tritt bei MS-Al₂O₃ bereits bei etwa 0,2 V auf, bei ALD-Al₂O₃ bei etwas höheren Werten um 0,4 V. Die Impedanz-Daten zeigen bei diesen Schichtdicken für beide Abscheidemethoden ein resistiv-kapazitives Verhalten, das gut über zwei RC-Glieder wiedergegeben werden kann. Entsprechend wird geschlossen, dass bereits bei Schichtdicken um 1,5 nm – unabhängig von der Abscheidemethode – makroskopisch dichte Schichten erhalten werden; das lineare Regime, das für geringe Spannungen in den $j(U)$ -Kennlinien dieser Schichten beobachtet wird, wird weniger auf Ohm'sche Kontakte zwischen den beiden Elektrodenmaterialien zurückgeführt, sondern darauf, dass hier das lineare Regime des direkten Tunnelns durchlaufen wird (Gleichung 2.50). Zu größeren Spannungen werden dann gemäß Gleichung 2.51 Abweichungen von der Linearität sichtbar.

Der beobachtete Übergang in der Steigung bei doppellogarithmischer Auftragung der Al₂O₃-Schichten weist demnach auf einen Wechsel im dominanten Transportmechanismus hin, der geringfügig von der Depositionsmethode abhängt und sich bei MS-Al₂O₃ bei etwas geringeren Spannungen vollzieht, während gleichzeitig geringere Gesamtstromdichten erhalten werden. Die Steigung in der $j(U)$ -Kennlinie von etwa 2 bei doppellogarithmischer Schreibweise könnte auch auf raumladungsbegrenzte Ströme hinweisen, wobei diese aufgrund der hohen Injektionsbarrieren und geringen Schichtdicken ausgeschlossen werden. Neben raumladungsbegrenzten Strömen und dem Fowler-Nordheim-Tunneln kann auch der Bandtransport als Leitungsmechanismus ausgeschlossen werden, da die Barriere im Leitungsband von über 2 eV eine thermionische Emission von Ladungsträgern verhindert. Ein Beitrag des Schottky-Effekts zur Absenkung der Barriere kommt bei den verwendeten geringen Spannungen von bis etwa 1 V ebenfalls nicht zum Tragen, da die Barriere selbst damit mindestens in der Größenordnung von 1 eV verbleibt.

Die naheliegendste Erklärung für die doch beträchtliche Abweichung zwischen den Proben gleicher Schichtdicke, jedoch unterschiedlicher Depositionsmethode, ist eine Abweichung der Schichtdicke. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Schichtdicken der jeweiligen Proben sorgfältig vor der Kontaktierung mit Platin mittels *in-situ*-XPS bestimmt wurden. Auch die Anpassung der Impedanz-Daten der entsprechenden Proben mit Ersatzschaltbildern liefert die aus den Schichtdicken erwarteten Kapazitätswerte. Infolgedessen muss ein Zusammenhang mit der Depositionsmethode vermutet werden. Demnach wäre der Leckstrom, der durch Al₂O₃ fließen kann, bei ALD-Schichten höher. Dies könnte möglicherweise mit der Morphologie der Schichten zusammenhängen, oder es könnten Unterschiede in der Defektstruktur und der Grenzflächenbildung vorhanden sein. Da für die ALD-Schichten in der Regel eine uniformere Bedeckung der Substrate angenommen wird als für die MS-Schichten, erscheint es eher unwahrscheinlich, dass es in ALD-Al₂O₃ gegenüber MS-Al₂O₃ auf den sehr rauhen „Tec15“-Substraten verstärkt zur Ausbildung von etwa Poren, Rissen oder abgeschatteten Bereichen und infolgedessen zu direkten Kurzschlüssen zwischen Platin und SnO₂:F kommt. Dieser Vermutung wurde mittels Impedanz-Analyse nachgegangen, womit sich der nächste Abschnitt eingehender beschäftigt.

Angesichts der stark von der Depositionsmethode abhängigen Bandanpassungen von Al₂O₃ mit verschiedenen Materialien ist es hingegen sehr wahrscheinlich, dass Unterschiede in der Grenzflächenbildung und Defektstruktur zu unterschiedlichem elektrischen Verhalten der Dünnschichten führen. Die bereits diskutierten Defekte in der Mitte der Bandlücke von ALD-Al₂O₃, die dort zu einem Fermi-niveau-Pinning zu führen scheinen, könnten eine Injektion der Ladungsträger in Al₂O₃ erlauben und die beobachteten höheren Leckströme und das sich auf höhere Spannungen erstreckende lineare Regime der Stromdichte verursachen. Einen solchen Defekt-gestützten Tunnelmechanismus

konnten JENNISON *et al.* tatsächlich an amorphem Al_2O_3 nachweisen und im Zusammenhang mit DFT-Berechnungen auf Wasserstoff-Defekte zurückführen [170]. Die Ausbildung eines Defektbandes innerhalb der Bandlücke wurde außerdem für LaAlO_3 -Dünnschichten beobachtet [314, 315].

Alternativ könnte ein Zusammenhang zwischen den geringeren Stromdichten, die für MS- Al_2O_3 gegenüber ALD- Al_2O_3 erhalten werden, und dem geringeren Valenzbandversatz und damit (bei Annahme derselben Bandlückenenergie) höheren Leitungsbandversatz bestehen. Hinzu kommt möglicherweise, dass die Bandlücke der Al_2O_3 -Schicht für beide Depositionsmethoden unterschiedlich ausfallen kann. Demnach kann die Barriere im Leitungsband ebenso unterschiedliche Werte annehmen. Bei Annahme einer ähnlichen Bandlücke von etwa 6,7 eV, entsprechend dem Mittelwert der in Tabelle 3.4 für amorphes Al_2O_3 experimentell gefundenen Werte, würden folgende Barrierenhöhen zu $\text{SnO}_2:\text{F}$ gelten: Für MS- Al_2O_3 ergäbe sich ein Wert von 2,7 eV, für ALD- Al_2O_3 von 2,2 eV. Die Tunnelbarriere fällt also unter diesen Annahmen für die MS-Schichten um 0,5 eV höher aus als für die ALD-Schichten, was die geringeren Ströme zum Teil mitverursachen könnte. Eine quantitative Abschätzung dieses Einflusses erfolgt anhand von Gleichung 2.50, die im linearen Bereich der Tunnelcharakteristik gilt. Hier geht die Barrierenhöhe φ_B in der Form

$$(\varphi_B)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left[(\varphi_B)^{\frac{1}{2}}\right]$$

in den Tunnelstrom ein. Für die angenommenen Barrierenhöhen von 2,2 eV und 2,7 eV folgt daraus ein Faktor von 1,3, der demnach nicht alleine für die beobachteten Unterschiede verantwortlich sein kann. Die Unterschiede zwischen ALD- Al_2O_3 und MS- Al_2O_3 , die bei den $j(U)$ -Kennlinien bis zu Schichtdicken von 1,5 nm zutage treten, spiegeln sich außerdem nicht in gleichem Maße bei den etwa 7 nm dicken Schichten wider. Dies deutet zusätzlich darauf hin, dass der direkte Einfluss der Bandanpassung auf die Tunnelbarriere gering ausfällt. Die Leitung über Defekte, der die erhöhten Leckströme durch ALD- Al_2O_3 eher zugeschrieben werden, wird eventuell mit steigender Schichtdicke weniger dominant. Möglicherweise sind die Defekte hauptsächlich in der Nähe der Grenzflächen zu den angrenzenden Materialien anzutreffen, deren Einfluss auf das gesamte Bauteilverhalten mit zunehmender Schichtdicke des Dielektrikums abnimmt. Diese Annahme wäre ebenfalls in Einklang zu bringen mit den beträchtlichen Unterschieden in den Bandanpassungen, die mittels *in-situ*-XPS in Abschnitt 9.1 zu unterschiedlichsten Kontaktpartnern bestimmt wurden, da Grenzflächenanpassungen in erheblichem Maße von Grenzflächendefekten modifiziert werden können.

Es kann insgesamt geschlossen werden, dass die dünnen Al_2O_3 -Schichten bis zu Schichtdicken von einigen nm durchtunnelt werden können. Dieser Umstand ist insbesondere für die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen wichtig. Hierfür werden Stromdichten um $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ erwartet. Anhand von Abbildung 9.18 kann geschlussfolgert werden, dass solche Stromdichten bei geringen Al_2O_3 -Schichtdicken erreicht werden können. Es wird demnach nicht erwartet, dass die Kurzschlussstromdichte von Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschichten unter einigen nm starke Einbußen erfahren muss, was sich auch mit den Beobachtungen in dieser Arbeit deckt (es wird hierfür auf Abschnitt 9.3 verwiesen). Außerdem geht aus Abbildung 9.18 hervor, dass bei Stromdichten um $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ an der Al_2O_3 -Schicht nur sehr geringe Spannungen von $\leq 10 \text{ mV}$ abfallen, wenn der lineare Verlauf der $j(U)$ -Kennlinien zu geringen Spannungen bis zur entsprechenden Stromdichte extrapoliert wird.

Es muss an dieser Stelle zusätzlich darauf hingewiesen werden, dass über die Al_2O_3 -Schicht in der Solarzelle im Gegensatz zur Situation bei der Aufnahme der $j(U)$ -Kennlinien an den reinen Al_2O_3 -Schichten ein viel geringerer Spannungsabfall erwartet wird. Mit einer relativen statischen Permittivität ϵ_s in der Größenordnung von 9 ist die Al_2O_3 -Schicht vergleichbar mit den übrigen in der Solarzelle auftretenden Materialien (vergleiche Tabellen 3.4, 3.2, 3.1), und die Schichtdicke der CdTe-Schicht übertrifft diejenige der Al_2O_3 -Schicht um drei Größenordnungen. Entsprechend fällt selbst bei einer Solarzellenspannung von 1 V kein nennenswerter Anteil davon an der Al_2O_3 -Schicht ab. Es ist daher irreführend, die Spannungswerte der $j(U)$ -Kennlinien an Al_2O_3 -Schichten aus diesem Abschnitt mit den $j(U)$ -Kennlinien ganzer Solarzellen zu vergleichen, und entsprechend können auch keine direkten Vergleiche der Stromdichten gezogen werden.

9.2.2 Dielektrische Eigenschaften der Al₂O₃-Pufferschichten

In diesem Abschnitt werden die dielektrischen Eigenschaften der Al₂O₃-Schichten vorgestellt. Obwohl Solarzellen Bauteile sind, die unter Gleichstrombedingungen betrieben werden, können dennoch einige Eigenschaften der Pufferschichten, die von Bedeutung für die Solarzelle sind, mithilfe von Wechselfeldern untersucht werden. Dazu gehört allen voran die Frage, ab welchen Schichtdicken makroskopisch dichte Schichten erhalten werden können, und wie sich die Unterschiede in den Depositionsmethoden hierin zeigen. Desweiteren können mithilfe der Impedanz-Analyse und einer Anpassung der Daten mit Ersatzschaltbildern Vergleiche bezüglich Kapazität und Parallel- sowie Serienwiderstand der Pufferschichten gezogen werden.

Zunächst sollen die Impedanz-Messungen an dünnen Al₂O₃-Schichten anhand ihrer Ortslinien in Cole-Cole-Plots vorgestellt und qualitativ beschrieben werden. Der Verlauf des Phasenwinkels θ wird dabei nicht gezeigt, da die Betrachtungsweisen von θ und $\Re(Z)$ und $\Im(Z)$ nach den Gleichungen 6.6–6.9 äquivalent sind; er wird jedoch zur Bestätigung der Aussagen in die Argumentation miteinbezogen, da er die Frequenzinformation beinhaltet, die bei der Auftragung der Ortslinie im Cole-Cole-Plot verloren geht. Im Anschluss wird gezeigt, wie das frequenzabhängige Verhalten der unterschiedlichen Proben mit theoretischen Ersatzschaltbildern angepasst werden kann. Für die Vorgehensweise wird auf Abschnitt 7.1 verwiesen. Die erhaltenen Parameter werden hinsichtlich ihrer Tendenzen untersucht.

Symmetrische Kontaktierung

Abbildung 9.19 stellt die Ortslinien vor, die an den Modellproben mit Schichtreihenfolge Pt|Al₂O₃|SnO₂:F|Al₂O₃|Pt erhalten wurden, die bereits im letzten Abschnitt mittels $j(U)$ -Kennlinien charakterisiert wurden. Dies beinhaltet zunächst nur Messungen, die zwischen zwei gleich großen Elektroden von 200 μm Durchmesser (symmetrische Kontaktierung) aufgenommen wurden, sodass sich theoretisch ein symmetrisches Bauteil daraus ergibt. Dabei sind in Abbildung 9.19 links Proben mit ALD-Al₂O₃ abgebildet, rechts Proben mit MS-Al₂O₃. Von oben nach unten hin steigt die Schichtdicke der Al₂O₃-Schichten an, wobei jeweils ALD-Proben und MS-Proben gleicher Schichtdicke gegenübergestellt sind. Es sind jeweils Messungen ohne (runde geschlossene Symbole), mit positiver (offene quadratische Symbole) und mit negativer (offene dreieckige Symbole) Bias-Spannung U_{Bias} gegenübergestellt. Die Höhe der Bias-Spannung, die der angelegten Wechselspannung überlagert ist, ist in der Bezeichnung der Teilabbildungen a)–f) angegeben.

Zunächst werden die Ortslinien für eine Bias-Spannung von 0V beschrieben. Es ist zu erkennen, dass die Proben mit 0,74 nm Al₂O₃ (MS und ALD) kein kapazitives Verhalten zeigen, da für sie nicht die Ausbildung einer halbkreisförmigen Ortslinie erhalten wird. Entsprechend werden für alle Frequenzen positive oder verschwindende Werte des Imaginärteils und des Phasenwinkels erhalten. Für ein rein resistives Verhalten würde eine Ortslinie auf der Realteilachse erwartet werden (entsprechend einem für alle Frequenzen verschwindenden Imaginärteil der Impedanz). Die Ausprägung einer beinahe vertikalen Linie im Cole-Cole-Plot tritt aufgrund eines zu hohen Frequenzen ansteigenden Imaginärteils mit positivem Phasenwinkel θ auf. Hierfür wird die Induktivität des Messaufbaus verantwortlich gemacht, die bei hohen Frequenzen einen Einfluss ausübt, was die Beobachtung hoher Relaxationsfrequenzen erschwert. Desweiteren steigt der Einfluss von systematischen Fehlern des Messaufbaus zu hohen Frequenzen, der bei sehr leitfähigen Proben zum Tragen kommt [236]. Bei geringen Frequenzen unter etwa 10 kHz geht die vertikale Form in einen Punkt auf der Realteilachse über – entsprechend einem Widerstand mit konstantem Realteil und verschwindendem Imaginärteil –, der aufgrund seiner geringen Ausdehnung in Abbildung 9.19 nicht erkannt werden kann. Da die Form der Ortslinie der Al₂O₃-Schichten mit 0,74 nm Schichtdicke mit dem Verhalten einer Referenzprobe übereinstimmt, die ohne Al₂O₃ hergestellt wurde und lediglich aus der

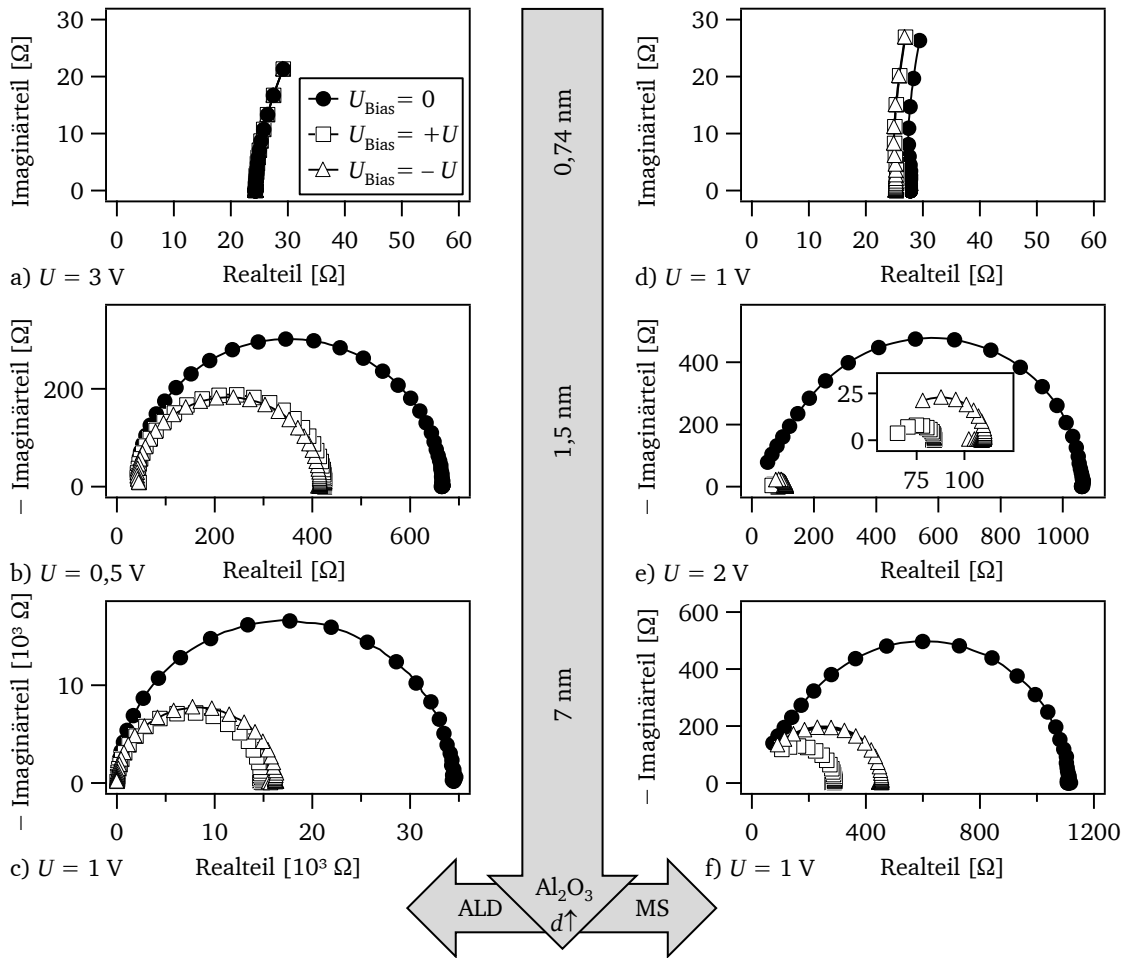


Abbildung 9.19: Cole-Cole-Plot mit Ortslinien, aufgenommen an Al_2O_3 -Proben unterschiedlicher Dicke und Herstellungsmethode. Die Kontaktierung erfolgte über zwei gleich große Platin-Elektroden mit Durchmesser $200\ \mu\text{m}$. a), b), c) Proben mit ALD- Al_2O_3 -Schicht. d), e), f) Proben mit MS- Al_2O_3 -Schicht. Die jeweils während der Messungen angelegten *Bias*-Spannungen U_{Bias} sind in den Beschriftungen aufgeführt. Geschlossene runde Symbole bezeichnen Messungen ohne *Bias*-Spannung, offene quadratische Symbole mit positiver und offene dreieckige Symbole mit negativer *Bias*-Spannung. Aufgrund der spiegelsymmetrischen Bauteilgeometrie folgt die Polungsrichtung der *Bias*-Spannung keiner Konvention.

Schichtreihenfolge $\text{Pt}|\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Pt}$ besteht (hier nicht gezeigt), wird für die Proben selbst ein resistives Verhalten geschlussfolgert. Einzig der Absolutwert, der für den Serienwiderstand erhalten wird, fällt für die Proben mit Al_2O_3 etwas höher aus als für die Referenzprobe ohne Al_2O_3 ($R_s = 24\ \Omega$ für die ALD-Schicht, $R_s = 28\ \Omega$ für die MS-Schicht und $R_s = 19\ \Omega$ für die Referenz, siehe Tabelle 9.1). Beide Abscheidemethoden – ALD und MS – bringen offenbar entweder bei geringen Schichtdicken unter 1 nm keine makroskopisch geschlossenen Schichten hervor, und/oder die Leckströme durch diese Schichten aufgrund des Tunnelns oder der Ausbildung von Defektzuständen sind so hoch, dass von einem resistiven Verhalten gesprochen werden kann bzw. dass aufgrund der geringen Schichtdicke und des geringen Widerstands derselben die Relaxationsfrequenz weit oberhalb des Messbereichs gefunden wird. Mithilfe der Impedanz-Spektroskopie ist an den gewählten Proben letztlich keine Unterscheidung dieser Situationen möglich.

Bereits bei 1,5 nm Al_2O_3 -Schichtdicke resultiert ein kapazitiv dominiertes Verhalten der Bauteile im untersuchten Frequenzbereich. Es werden annähernd halbkreisförmige Ortslinien erhalten. Der Verlauf des Phasenwinkels θ mit der Frequenz zeigt einen Übergang von Werten um 0° zu negativen Werten, die jedoch in ihrem Minimum in der Regel nicht -90° erreichen, bevor sie aufgrund des

Einflusses der Induktivität bei hohen Frequenzen in positive Werte übergehen. Die Anpassung der Ortslinien mithilfe von Ersatzschaltbildern wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts vorgestellt. Zunächst wird festgehalten, dass unabhängig von der Depositionsmethode offenbar bereits ab 1 nm makroskopisch dichte Schichten erhalten werden. Diese Beobachtungen decken sich mit der $j(U)$ -Charakteristik derselben Bauteile, die im letzten Abschnitt besprochen wurde. Auch hier zeigte sich bei denselben Schichtdicken bereits eine Verringerung der Stromdichte durch das Bauteil von einer (ALD) bis zwei (MS) Größenordnungen. Die entsprechende Zunahme des Gesamtwiderstandes um den Betrag des (größten auftretenden) Parallelwiderstands gegenüber dem reinen Serienwiderstand ohne Al_2O_3 -Schicht beträgt bei den Impedanz-Messungen, in Einklang damit, ebenfalls etwa eine (ALD) bis eineinhalb (MS) Größenordnungen.

Bei den Schichten von 7 nm Dicke sind ebenfalls halbkreisförmige Ortslinien erkennbar. Die in diesem Fall erhaltenen maximalen Parallelwiderstände unterscheiden sich bei der MS-Probe jedoch nicht im erwarteten Maße von der entsprechenden Messung an der 1,5 nm dicken Probe, was sich nicht mit den Beobachtungen der $j(U)$ -Kennlinien deckt, bei denen um mehrere Größenordnungen geringere Ströme für die dicksten Schichten beobachtet wurden (Abbildung 9.18). Im Fall der ALD-Schicht nimmt der Parallelwiderstand jedoch von der 1,5 nm dicken Schicht zur 7 nm dicken Schicht um eineinhalb Größenordnungen zu. Dies ist weniger als aus den $j(U)$ -Kennlinien erwartet, wobei jedoch beachtet werden muss, dass die $j(U)$ -Kennlinien und die Impedanz-Messungen insbesondere bezüglich der *Bias*-Spannung verschiedene Zustände beschreiben.

An dieser Stelle soll daher auf die Rolle der *Bias*-Spannung für die Impedanz-Messungen übergegangen werden. Es ist an allen Ortslinien in Abbildung 9.19, die kapazitives Verhalten zeigen, erkennbar, dass der Radius der Halbkreise unter Anlegen einer *Bias*-Spannung abnimmt. Die Polung der Spannung spielt dabei offenbar für MS- Al_2O_3 eine größere Rolle als für ALD- Al_2O_3 . Die Halbkreise mit negativer, positiver und ohne *Bias*-Spannung treffen dabei an ihrem linken Rand aufeinander, unterscheiden sich jedoch an ihrem rechten Rand deutlich voneinander. Dies kann so gedeutet werden, dass der Widerstand der Al_2O_3 -Schichten, der sich parallel zu ihrer Kapazität befindet, mit Anlegen einer Spannung verringert wird, wohingegen der serielle Widerstand, dessen Wert für den linken Rand von dominanter Bedeutung ist, annähernd gleich bleibt. Dies ist in Einklang zu bringen mit der Beobachtung an den $j(U)$ -Kennlinien, dass der Strom durch die Al_2O_3 -Schichten mit zunehmender Spannung (für Spannungen im Bereich der *Bias*-Spannung) überproportional steigt und sich die Al_2O_3 -Schicht demnach bei angelegter Spannung im Allgemeinen als leitfähiger erweist. Es wird angenommen, dass hierbei Tunnelströme dominant sind, jedoch eine Stromleitung über Defektzustände in Betracht gezogen werden muss. Der Serienwiderstand hingegen wird offenbar von den Zuleitungen, der TCO-Schicht, entlang derer der Strom ebenso fließen muss, und diversen Kontaktwiderständen dominiert und ändert sich dadurch weder durch Hinzunahme der Al_2O_3 -Schicht mit variabler Schichtdicke noch durch Anlegen einer *Bias*-Spannung.

Ein direkter Vergleich des Einflusses der *Bias*-Spannung auf die Ortslinien von ALD- und MS-Schichten ist erschwert: es muss beachtet werden, dass die *Bias*-Spannungen nur für die beiden 7 nm dicken Schichten gleich gewählt wurden. Der Parallelwiderstand der RC-Glieder reduziert sich bei den ALD-Proben durch das Anlegen der *Bias*-Spannung von 0,5 V (1,5 nm-Probe) bzw. 1 V (7 nm-Probe) etwa um Faktor 2. Bei Anlegen der entsprechenden Spannung bei der MS-Probe mit 7 nm Dicke reduziert sich deren Parallelwiderstand etwas deutlicher. Bei der 1,5 nm-Probe mit MS- Al_2O_3 wird eine Reduktion um etwa eine Größenordnung beobachtet, wobei hier eine deutlich höhere *Bias*-Spannung gewählt wurde als bei der entsprechenden ALD-Schicht.

Die Tatsache, dass die Ortslinien der MS- Al_2O_3 -Schichten vor allem im Hinblick auf ihren Parallelwiderstand sensitiver auf die Polung der angelegten *Bias*-Spannung reagieren als die ALD- Al_2O_3 -Schichten, könnte jedoch darauf hinweisen, dass die MS-Schichten makroskopisch inhomogener ausfallen und somit im Vergleich zur tatsächlichen Bauteilstruktur, die spiegelsymmetrisch aus zwei kontaktierten Isolatorschichten besteht, eher zwei RC-Gliedern mit jedoch unterschiedlichen Eigen-

schaften zugewiesen werden kann, wohingegen für die ALD-Schichten eher ähnliche Eigenschaften der beiden RC-Glieder erhalten werden. Ein weiterer Unterschied zwischen den ALD-Schichten und den MS-Schichten betrifft die Form der Ortslinie bei hohen Frequenzen (entsprechend geringen Werten auf der Realteil-Achse). Während für die ALD-Schichten fast vollständig geschlossene Halbkreise beobachtet werden, schließen sich die Halbkreise für die MS-Schichten nicht vollständig und zeigen zu hohen Frequenzen hin Abweichungen von der idealen Halbkreisform. Möglicherweise gilt für die MS-Schichten eine Überlagerung aus zwei oder mehreren RC-Gliedern. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die Messungen mithilfe der Software LEVM mit Ersatzschaltbildern angepasst.

Die Ergebnisse dieser Anpassung werden im Folgenden an den einzelnen Proben gezeigt. Hierfür werden die Messdaten den simulierten Verläufen der Ortslinien in den Abbildungen 9.20–9.23 gegenübergestellt. Die erhaltenen Parameter der unterschiedlichen Simulationen mittels klassischer Netzwerke sind in Tabelle 9.1 aufgeführt. Dabei ist in der letzten Spalte angegeben, welches Ersatzschaltbild für die Anpassung verwendet wurde und eine hinreichend gute Übereinstimmung zeigte. Diese sind – je nach Probe – zunächst entweder ein einzelner Widerstand („R“) oder zwei RC-Glieder mit serielltem Widerstand und serieller Induktivität („2 RC“). Das Netzwerk mit nur einem RC-Glied in Serie mit einem Widerstand und einer Induktivität („1 RC“) zeigte bei keiner Probe die beste Anpassung. Daher sind diese Anpassungen zwar in den Abbildungen 9.20–9.23 eingefügt; die zugrundeliegenden Parameter sind jedoch der Übersicht halber in Tabelle A.4 im Anhang aufgelistet. Die Bezeichnungen der einzelnen Bestandteile der Netzwerke folgen der Nomenklatur in Abbildung 7.1, wobei C_∞ in allen Fällen als 0 angenommen wurde. Zusätzlich ist in Tabelle 9.1 und Tabelle A.4 jeweils die theoretisch erwartete Kapazität C_{kalk} eines einzelnen $\text{SnO}_2\cdot\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt}$ -Systems beigefügt, die nach Gleichung 9.1 [316] unter der Annahme einer Plattenkondensator-Geometrie mit $\epsilon_s = 9$ (vergleiche Tabelle 3.4) und den mittels XPS bestimmten Schichtdicken von $d = 0,74$ nm, $d = 1,5$ nm und $d = 7$ nm sowie der Fläche A der Elektroden mit Radius $100 \mu\text{m}$ berechnet wurde.

$$C_{\text{kalk}} = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{A}{d} \quad (9.1)$$

Für diejenigen Fälle, in denen die Anpassung mittels klassischer Netzwerkelemente weniger gute Ergebnisse brachte als die Anpassung mithilfe eines *Constant Phase Elements* (CPE), gibt Tabelle 9.2 die erhaltenen Parameter unter Berücksichtigung eines CPE an. Hierfür kamen zunächst zwei Möglichkeiten in Betracht: Zum Einen kann in einem RC-Glied entweder der Parallelwiderstand durch ein CPE ersetzt werden, das dann zusammen mit der verbleibenden Parallelkapazität eine Verteilung von Relaxationszeiten aufweist, oder der umgekehrte Fall wird angenommen. Beide Fälle wurden untersucht, wobei häufig der Fall eines CPE parallel zu einem Widerstand die bessere Anpassung lieferte, weshalb dieses Ersatzschaltbild gewählt wurde. Zusätzlich wurden wiederum ein serieller Widerstand R_s und eine serielle Induktivität L_s hinzugefügt. Abbildung 9.20 fasst die untersuchten Ersatzschaltbilder noch einmal schematisch und farblich kodiert zusammen. Grundsätzlich muss erneut darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung eines CPE innerhalb eines geeigneten Netzwerks die Anpassung beinahe jeder Messsituation ermöglicht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind jedoch nicht immer physikalisch sinnvoll. Das gewählte Ersatzschaltbild mit CPE entspricht der physikalischen Annahme, dass die Kapazitäten der beiden kontaktierten Probenflächen in stärkerem Maße einer Verteilung unterliegen als die entsprechenden Parallelwiderstände, und dass beide Probenflächen in einem einzigen Parallelglied zusammengefasst werden können. Tatsächlich könnte auch der umgekehrte Fall oder eine Kombination aus beiden Verteilungen vorliegen, oder es muss mindestens mit zwei Parallelgliedern gearbeitet werden. Die damit erhaltenen Schaltbilder können beliebig kompliziert werden und die Anzahl der Freiheitsgrade für die Anpassung steigt im selben Maße. Die Anpassung mittels des gewählten, relativ einfachen CPE-Netzwerkes wird daher nur in solchen Fällen diskutiert, in dem dieses eine besonders gute Anpassung an die Messdaten darstellt, was nur für ALD-Proben beobachtet wurde.

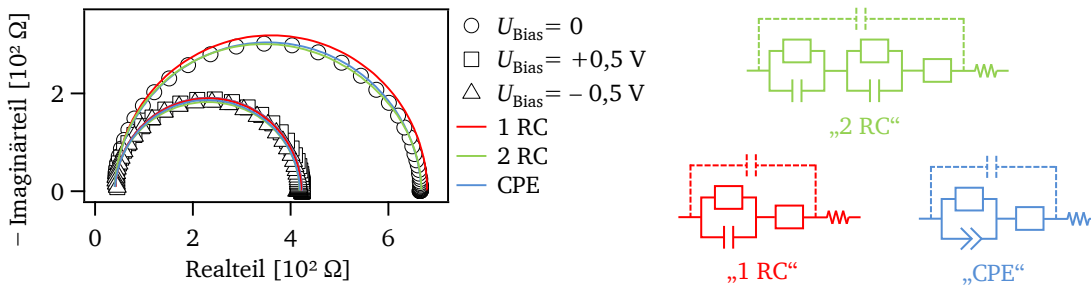


Abbildung 9.20: Anpassung der Impedanz-Daten einer 1,5 nm dicken ALD- Al_2O_3 -Schicht mit Ersatzschaltbildern unter symmetrischer Kontaktierung (Durchmesser $200\ \mu\text{m}$). Messungen sind durch Symbole wiedergegeben, die Ersatzschaltbilder sind farblich kodiert rechts abgebildet.

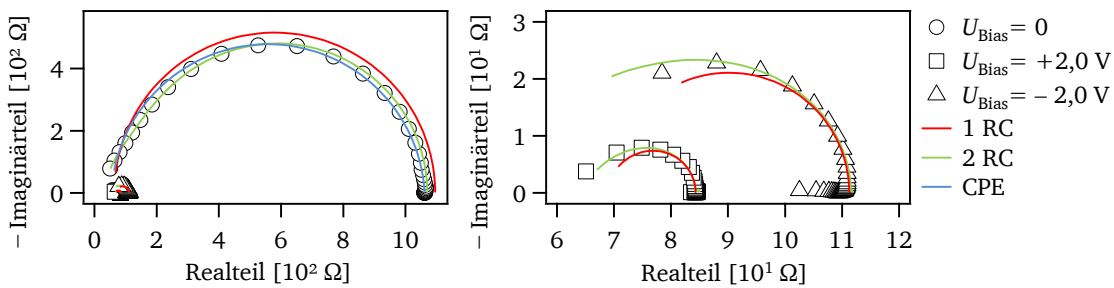


Abbildung 9.21: Anpassung der Impedanz-Daten einer 1,5 nm dicken MS- Al_2O_3 -Schicht mit Ersatzschaltbildern unter symmetrischer Kontaktierung (Durchmesser $200\ \mu\text{m}$). Messungen sind durch Symbole wiedergegeben, die Ersatzschaltbilder folgen Abbildung 9.20.

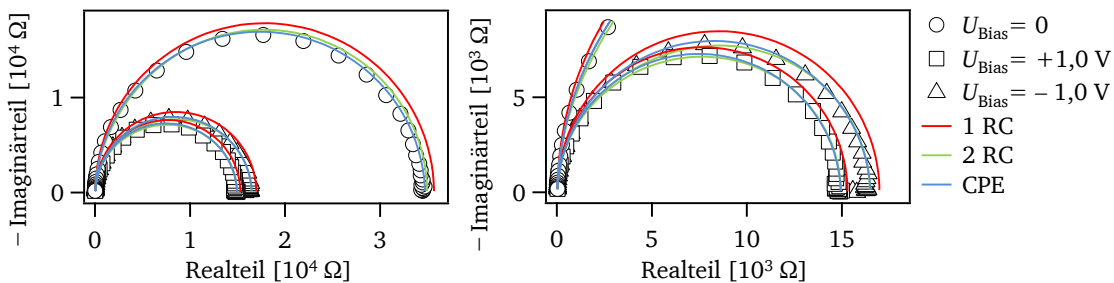


Abbildung 9.22: Anpassung der Impedanz-Daten einer 7 nm dicken ALD- Al_2O_3 -Schicht mit Ersatzschaltbildern unter symmetrischer Kontaktierung (Durchmesser $200\ \mu\text{m}$). Messungen sind durch Symbole wiedergegeben, die Ersatzschaltbilder folgen Abbildung 9.20.

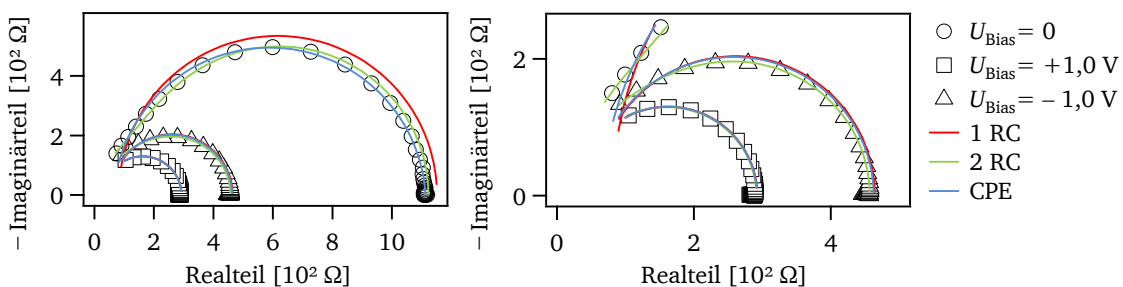


Abbildung 9.23: Anpassung der Impedanz-Daten einer 7 nm dicken MS- Al_2O_3 -Schicht mit Ersatzschaltbildern unter symmetrischer Kontaktierung (Durchmesser $200\ \mu\text{m}$). Messungen sind durch Symbole wiedergegeben, die Ersatzschaltbilder folgen Abbildung 9.20.

Tabelle 9.1: Anpassung der Impedanz-Daten von ALD- und MS- Al_2O_3 -Schichten mit Schichtdicke d , aufgenommen unter Kontaktierung zweier gleich großer Platin-Elektroden mit Durchmesser $200\ \mu\text{m}$ und Anlegen der Bias-Spannung U_{Bias} . In der letzten Spalte ist angegeben, welches Netzwerk für die Anpassung der Daten verwendet wurde: ein einzelner Widerstand („R“) oder zwei RC-Glieder mit seriellen Widerstand und serieller Induktivität („2 RC“). Die Bezeichnungen der einzelnen Bestandteile der Netzwerke folgen der Nomenklatur in Abbildung 7.1, wobei C_∞ in allen Fällen als 0 angenommen wurde. Für Einträge der Form „-“ wurde ebenso 0 angenommen. Die Spalte C_{kalk} beschreibt die theoretisch erwartete Kapazität C_{kalk} eines einzelnen $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt}$ -Systems nach Gleichung 9.1 unter der Annahme einer Plattenkondensator-Geometrie mit $\epsilon_s = 9$ (vergleiche Tabelle 3.4) und den mittels XPS bestimmten Schichtdicken von $d = 0,74\ \text{nm}$, $d = 1,5\ \text{nm}$ und $d = 7\ \text{nm}$ sowie der Fläche A der Elektroden.

d [nm]	Probe	U_{Bias} [V]	C_{kalk} [F]	R_s [Ω]	$C_{p,1}$ [F]	$R_{p,1}$ [Ω]	$C_{p,2}$ [F]	$R_{p,2}$ [Ω]	L_s [H]	Netzwerk
0		0,0	0	$1,9 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
		+3,0	0	$1,9 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
		-3,0	0	$1,9 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
0,74	ALD	0,0	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
		+3,0	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
		-3,0	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
	MS	0,0	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
		+1,0	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
		-1,0	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{+1}$	-	-	-	-	-	R
1,5	ALD	0,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{+1}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{+2}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{+1}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	2 RC
		+0,5	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{+1}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{+2}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^0$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	2 RC
		-0,5	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{+1}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{+2}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{+2}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	2 RC
	MS	0,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{+1}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{+2}$	$6,7 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{+2}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	2 RC
		+2,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{+1}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{+1}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{+1}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	2 RC
		-2,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{+1}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{+1}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{+1}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	2 RC
7,0	ALD	0,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{+1}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{+4}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{+3}$	≈ 0	2 RC
		+1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{+1}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{+4}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{+2}$	≈ 0	2 RC
		-1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{+1}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{+4}$	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{+3}$	≈ 0	2 RC
	MS	0,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{+1}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{+2}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$9,7 \cdot 10^{+2}$	≈ 0	2 RC
		+1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{+1}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{+2}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{+1}$	≈ 0	2 RC
		-1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{+1}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{+2}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{+1}$	≈ 0	2 RC

Im Folgenden werden zunächst übergeordnete Phänomene beschrieben, die sich nicht auf die Art des Ersatzschaltbildes beschränken. Dabei wird ermittelt, welche Ersatzschaltbilder die beste Anpassung der Daten ermöglichen, inwieweit diese auf physikalische Konzepte übertragen werden können, und welche Aussagen dadurch über die Probeneigenschaften getroffen werden können.

Den bereits qualitativ beschriebenen Tendenzen folgend wird für steigende Al_2O_3 -Schichtdicken unabhängig davon, ob die Daten mittels „1 RC“ oder „2 RC“ angepasst wurden, ein relativ konstanter serieller Widerstand R_s erhalten. Der Wert steigt ausgehend von $19\ \Omega$ für Schichtdicke 0 nm zunächst um etwa 25 % für die Schichten mit 0,74 nm Dicke an und erreicht schließlich etwa den doppelten Wert für Schichtdicken ab 1,5 nm. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke auf 7 nm hat keinen wesentlichen Einfluss. Demnach trägt die Al_2O_3 -Schicht nur in geringem Maße zum seriellen Widerstand bei, was aufgrund der ausgebildeten Kapazität und dem dazu parallel verlaufenden Widerstand erwartet wurde. Die eigentliche stromblockierende Eigenschaft der Al_2O_3 -Schichten zeigt sich demnach in den erhaltenen Parametern der RC-Glieder – oder alternativ in denen eines CPE. Wie bereits oben erwähnt, wird für die Schichten von 0,74 nm kein kapazitives Verhalten beobachtet. Entsprechend wurden keine Kapazitäten bestimmt, da die Leckströme durch die Schichten (direk-

tes oder Defekt-gestütztes Tunneln) oder über direkte Kontakte zwischen den SnO₂:F-Substraten und den Pt-Elektroden offenbar so hoch sind, dass keine Ladungs-Akkumulation an der jeweiligen Elektrode|Isolator-Grenzfläche stattfindet. Die serielle Induktivität L_s , die bei der Anpassung der Daten frei einstellbar gewählt wurde, wird offenbar mit sehr geringen Werten genügend berücksichtigt, wobei bei dünneren Al₂O₃-Schichtdicken Werte um 10^{-7} H erhalten werden, was mit anderen in der Arbeitsgruppe beobachteten Werten übereinstimmt. Für die Messungen an den 7 nm dicken Al₂O₃-Schichten werden im Allgemeinen fast verschwindende Werte erhalten, was darauf zurückgeführt wird, dass die Notwendigkeit, die Induktivität zur zufriedenstellenden Anpassung der Daten miteinzubeziehen, bei dickeren Schichten weniger ausgeprägt ist. Dies könnte daran liegen, dass insgesamt geringere Ströme fließen, die Ursache für das Auftreten einer geräteseitigen Induktivität dadurch beseitigt wird und die Genauigkeit der Messung bei hohen Frequenzen verbessert wird. Die beobachtete Abweichung des Phasenwinkels zu positiven Werten bei hohen Frequenzen wird demnach zusammenfassend auf die Induktivität des Messaufbaus zurückgeführt; der im Allgemeinen gleichzeitig beobachtete Anstieg des Realteils (in den Ortslinien nicht zu erkennen) kann jedoch nicht mithilfe der Induktivität erklärt werden, sondern wird einem systematischen Fehler aufgrund der zunehmenden Messgenauigkeit zugeschrieben.

Für die ALD-Probe mit 1,5 nm Dicke (Abbildung 9.20) ist erkennbar, dass die Messungen sehr gut mit zwei RC-Gliedern angepasst werden können, deren Kapazitäten teilweise sehr dicht an den erwarteten Werten liegen. Für die Messung mit verschwindender oder positiver *Bias*-Spannung wird die beste Anpassung mittels 2 RC dann erreicht, wenn die beiden RC-Glieder sich in ihren Eigenschaften stark unterscheiden. Das jeweils erste der RC-Glieder trifft dann die erwartete Eigenschaft im Hinblick auf den Parallelwiderstand $R_{p,1}$ und die zugehörige Kapazität $C_{p,1}$ relativ gut, während für das zweite RC-Glied deutlich höhere Kapazitäten $C_{p,2}$ und deutlich geringere Parallelwiderstände $R_{p,2}$ erhalten werden. Die Messung bei negativer *Bias*-Spannung bildet hier eine Ausnahme: die beiden RC-Glieder weisen ähnliche Eigenschaften auf, wobei die erhaltenen Kapazitäten um Faktor 2 zu groß ausfallen, womöglich einer zu geringen Schichtdicke entsprechend. Die Anpassung mittels zweier sehr unterschiedlicher RC-Glieder kann einerseits auf unterschiedliche Eigenschaften der beiden kontaktierten Probenflächen hindeuten, etwa durch eine stark unterschiedliche ausfallende Schichtdicke. In diesem Fall erscheint es jedoch unwahrscheinlich, dass ausgerechnet jeweils eine dieser Flächen die erwarteten Eigenschaften zeigt, während die andere um mehrere Größenordnungen davon abweicht (wobei das Produkt aus R_p und C_p , das die Relaxationsfrequenz bestimmt, jeweils relativ ähnlich ausfällt, weswegen beide RC-Glieder in der Ortslinie nicht eindeutig getrennt vorliegen). Realistischer erscheint es, dass die Eigenschaft der einen kontaktierten Fläche deshalb stark von der anderen abweicht, weil die Richtung, in der die Elektronen das Material überwinden müssen, aufgrund der unterschiedlichen Kontaktmaterialien einen Einfluss ausübt. Ebenso könnte der Fall vorliegen, dass das Material eine Verteilung von Relaxationszeiten aufweist. Darauf weist auch die Tatsache hin, dass die Messdaten der 1,5 nm dicken ALD-Probe alternativ sehr gut mit einem *Constant Phase Element* (CPE) parallel zur Kapazität wiedergegeben werden können, das jedoch mit $\alpha_{\text{CPE}} \approx 1$ einen sehr hohen Anteil kapazitiven Verhaltens aufweist (siehe Tabelle 9.2). Auch die Anpassung mit einem einzelnen RC-Glied mit der erwarteten Kapazität (Anhang, Tabelle A.4) ist noch als zufriedenstellend anzusehen.

Die MS-Probe mit 1,5 nm Schichtdicke (Abbildung 9.21) zeigt ein anderes Verhalten als die entsprechende ALD-Probe: Die Ortslinie kann weder mit einem einzelnen RC-Glied, noch mit einem CPE zufriedenstellend angepasst werden. Zwei RC-Glieder liefern hier die beste Anpassung. Dabei verfügt eines der beiden RC-Glieder für die Messungen mit *Bias*-Spannung in etwa über die erwartete Kapazität, während das andere RC-Glied eine höhere (positive *Bias*-Spannung) oder geringere (negative *Bias*-Spannung) Kapazität aufweist. Bei der Messung ohne *Bias*-Spannung liegen beide Kapazitäten in derselben Größenordnung, die etwa Faktor 2 unter den erwarteten Wert fällt. Die entsprechenden Parallelwiderstände der beiden RC-Glieder unterscheiden sich um jeweils weniger als eine Größen-

ordnung. Hier liegen also die Eigenschaften der beiden RC-Glieder im Vergleich zur ALD-Schicht etwas näher beieinander, treffen aber weniger gut die erwartete Kapazität des Schichtsystems.

Die Probe mit der 7 nm dicken ALD- Al_2O_3 -Schicht zeigt ebenso wie die dünnere ALD-Probe eine gute Anpassung mit zwei RC-Gliedern oder mit einem CPE, die Anpassung mit einem einzelnen RC-Glied ist weniger passend (Abbildung 9.22). Wie für die dünnere ALD-Probe wird auch hier die beste Anpassung mittels 2 RC erreicht, wenn die beiden Kapazitäten um etwa eine Größenordnung voneinander abweichen, wobei hier ebenfalls die Messung bei negativer *Bias*-Spannung eine Ausnahme bildet. Dasjenige RC-Glied mit der kleineren Kapazität zeigt in allen Fällen einen Parallelwiderstand, der um etwa eine Größenordnung geringer ausfällt. Dies wurde bei der dünneren ALD-Schicht ähnlich beobachtet. Die Variation der Schichtdicke wird für die Erklärung dieser systematischen Beobachtung als unwahrscheinlich angesehen, da hierbei eine gegensätzliche Tendenz für Kapazität und Parallelwiderstand oder kein Einfluss auf den Parallelwiderstand erwartet würde. Die Anpassung mittels eines CPE zeigt für die 7 nm dicke ALD-Probe eine ähnlich gute Übereinstimmung wie die mittels 2 RC. Die Parameter in Tabelle 9.2 für die Anpassung mittels CPE weisen mit $\alpha_{\text{CPE}} \approx 1$ ebenfalls auf einen hohen kapazitiven Anteil hin. Wie zuvor an der dünneren ALD-Schicht beobachtet, wird der parallel zu Kapazität bzw. CPE liegende Widerstand durch das Anlegen der *Bias*-Spannung um etwa die Hälfte reduziert, was auf die erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit zurückgeführt werden kann. Nach den Ergebnissen des Abschnitts 9.2.1 zu den $j(U)$ -Kennlinien der entsprechenden Proben kann der Ohm'sche Anteil am Stromtransport bei 7 nm vernachlässigt werden.

Die MS-Probe mit 7 nm Schichtdicke (Abbildung 9.23) zeigt, wie bereits die 1,5 nm dicke MS-Probe, eine asymmetrische Ortslinie, die wiederum mit dem Ersatzschaltbild 2 RC zufriedenstellend angepasst werden kann, wohingegen die Anpassungen mittels 1 RC und CPE aufgrund ihrer Symmetrie vor allem zu hohen Frequenzen deutliche Abweichungen mit sich bringen. Anders als zuvor ist die Anpassung durch 2 RC jedoch dann am Besten, wenn die Kapazitäten der beiden RC-Glieder sehr ähnlich und beide relativ nahe an der erwarteten Größenordnung ausfallen, deren Parallelwiderstände sich jedoch um etwa eine Größenordnung unterscheiden, was deutlich mehr als bei der ALD-Schicht gleicher Dicke ist. Der Parallelwiderstand fällt außerdem insgesamt um mehrere Größenordnungen geringer aus als für diese Schichtdicke erwartet, geht man von den Stromdichten aus, die bei der Charakterisierung mittels $j(U)$ -Kennlinien erhalten wurden. Die Anpassung mithilfe zweier ähnlicher Kapazitäten könnte darauf hinweisen, dass die MS-Probe mit 7 nm Dicke über eine sehr homogene Schichtdicke verfügt. Die Variation im Parallelwiderstand könnte einerseits – wie zuvor vermutet – auf die beiden unterschiedlichen Kontaktmaterialien Platin und $\text{SnO}_2\text{:F}$ zurückgeführt werden. Da für die Kontaktierung zwei physikalisch getrennte Kontakte verwendet wurden, deren Geometrie beispielsweise leicht voneinander abweichen kann, könnte sich dies in zwei sehr unterschiedlichen Parallelwiderständen niederschlagen. Andererseits könnte auch eine inhomogene Verteilung von Defekten und damit verbundenen Relaxationsmechanismen auftreten. Desweiteren könnten Unterschiede in den Zustandsdichten der beiden Kontaktmaterialien zu unterschiedlichen Tunnelwahrscheinlichkeiten und damit Tunnelströmen für beide Kontakte in Abhängigkeit der *Bias*-Spannung führen.

Asymmetrische Kontaktierung

Um eindeutiger zu klären, ob eine einzelne $\text{Pt}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichtreihenfolge gut mittels eines einzelnen RC-Gliedes beschrieben werden kann, wurden die bisher behandelten Proben auch unter Kontaktierung zweier unterschiedlich großer Platinkontakte mittels Impedanz-Spektroskopie charakterisiert (asymmetrische Kontaktierung, siehe Abbildung 9.17). Hierbei beträgt die Fläche der größeren Elektrode 9 mal die Fläche der geringeren Elektrode, sodass für den Unterschied in C_p

Tabelle 9.2: Anpassung der Impedanz-Daten von Al_2O_3 -Schichten mit Schichtdicke d , aufgenommen unter Kontaktierung zweier gleich großer Platin-Elektroden mit Durchmesser $200\ \mu\text{m}$ und Anlegen der *Bias*-Spannung U_{Bias} . In der letzten Spalte ist mit „CPE“ das Netzwerk angegeben, welches für die Anpassung der Daten verwendet wurde: ein Parallelglied aus einem CPE und einem Parallelwiderstand, zusätzlich zu einem seriellen Widerstand und einer seriellen Induktivität (siehe Abbildung 9.20). Die Spalte C_{kalk} beschreibt die theoretisch erwartete Kapazität eines einzelnen $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt}$ -Systems nach Gleichung 9.1 unter der Annahme einer Plattenkondensator-Geometrie mit $\epsilon_s = 9$ (vergleiche Tabelle 3.4) und den mittels XPS bestimmten Schichtdicken von $d = 1,5\ \text{nm}$ und $d = 7\ \text{nm}$ sowie der Fläche A der Elektroden. Die Parameter T_{CPE} und α_{CPE} sind Gleichung 7.1 entnommen. T_{CPE} entspricht dabei nur für $\alpha_{\text{CPE}} = 1$ einer parallelen Kapazität mit der Einheit [F].

d [nm]	Probe	U_{Bias} [V]	C_{kalk} [F]	R_s [Ω]	T_{CPE}	R_p [Ω]	α_{CPE}	L_s [H]	Netzwerk
1,5	ALD	0,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{+1}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$6,3 \cdot 10^{+2}$	0,98	$3,2 \cdot 10^{-7}$	CPE
		+0,5	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{+1}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{+2}$	1,00	$2,9 \cdot 10^{-7}$	CPE
		-0,5	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{+1}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{+2}$	0,99	$3,0 \cdot 10^{-7}$	CPE
7,0	ALD	0,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{+1}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{+4}$	0,98	≈ 0	CPE
		+1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{+1}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{+4}$	0,98	≈ 0	CPE
		-1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{+1}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{+4}$	0,98	$1,4 \cdot 10^{-7}$	CPE

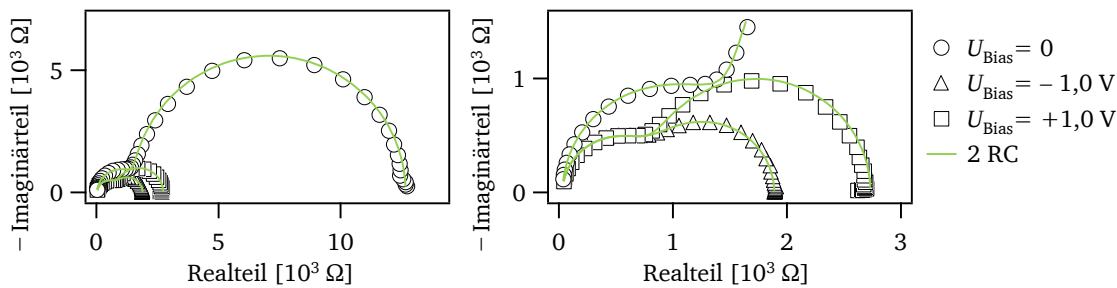


Abbildung 9.24: Anpassung der Impedanz-Daten einer 7 nm dicken ALD- Al_2O_3 -Schicht. Die Probe wurde für die Messung an zwei unterschiedlich großen Platin-Kontakten mit Durchmesser $200\ \mu\text{m}$ und $600\ \mu\text{m}$ kontaktiert. Die Messungen sind durch Symbole wiedergegeben, für die Anpassung (grün) wurde das Ersatzschaltbild 2 RC gewählt (siehe Abbildung 9.20).

etwa eine Größenordnung erwartet wird, und die erhaltenen Halbkreise somit zumindest teilweise voneinander getrennt in der Ortslinie erscheinen müssten, sofern für R_p ähnliche Werte gelten.

Dies wurde nicht für alle Proben beobachtet. Besonders gut war dies jedoch für die 7 nm dicke ALD-Schicht zu erkennen (Abbildung 9.24). In der Tat lassen sich die Messungen sehr gut mit dem Netzwerk 2 RC anpassen (siehe Tabelle 9.3). Für die Messung ohne *Bias*-Spannung betragen die Unterschiede in den Kapazitäten annähernd eine Größenordnung, sodass für die Probe geschlossen werden kann, dass die Schichtdicke tatsächlich hinreichend homogen ausfällt und die Schicht keine Kurzschlüsse aufweist. Die genaue Schichtdickenkontrolle mittels ALD wird hier also umgesetzt. Dabei wird beobachtet, dass dasjenige RC-Glied mit der größeren Kapazität – entsprechend einer größeren Fläche – jedoch ebenfalls einen größeren Parallelwiderstand aufweist, was nicht den Erwartungen entspricht. Daraus resultiert die besonders starke Trennung der beiden Halbkreise, da sich die Relaxationsfrequenzen der beiden RC-Glieder auf diese Weise um zwei Größenordnungen unterscheiden.

Die Ergebnisse der entsprechenden Probe mit $\text{MS-Al}_2\text{O}_3$ fallen hingegen nicht so deutlich aus (Abbildung 9.25), wobei mit Ausnahme der Messung bei negativer *Bias*-Spannung eine Anpassung mit dem Netzwerk 2 RC ebenso zwei Kapazitäten hervorbringt, die sich um etwa eine Größenordnung

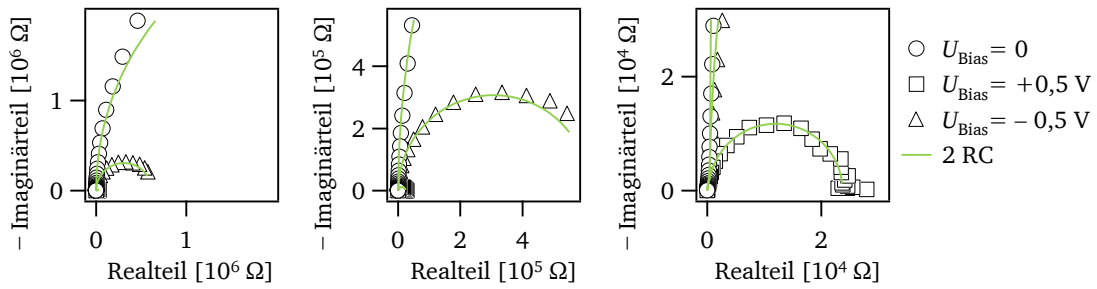


Abbildung 9.25: Anpassung der Impedanz-Daten einer 7 nm dicken MS- Al_2O_3 -Schicht. Die Probe wurde für die Messung an zwei unterschiedlich großen Platin-Kontakten mit Durchmesser $200\ \mu\text{m}$ und $600\ \mu\text{m}$ kontaktiert. Die Messungen sind durch Symbole wiedergegeben, für die Anpassung (grün) wurde das Ersatzschaltbild 2 RC gewählt (siehe Abbildung 9.20).

Tabelle 9.3: Anpassung der Impedanz-Daten von Al_2O_3 -Schichten mittels dem Ersatzschaltbild 2 RC (siehe Abbildung 9.20). Die Proben wurden für die Messung an zwei unterschiedlich großen Platin-Elektroden kontaktiert (Durchmesser $200\ \mu\text{m}$ und $600\ \mu\text{m}$). Die Spalten $C_{\text{kalk},1}$ und $C_{\text{kalk},2}$ beschreiben die theoretisch erwarteten Kapazitäten der einzelnen $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt}$ -Schichtfolgen nach Gleichung 9.1 unter der Annahme einer Plattenkondensator-Geometrie mit $\epsilon_s = 9$ (vergleiche Tabelle 3.4) und der mittels XPS bestimmten Schichtdicke von $d = 7\ \text{nm}$ sowie den Flächen A der Elektroden mit Radius $100\ \mu\text{m}$ bzw. $300\ \mu\text{m}$.

d [nm]	Probe	U_{Bias} [V]	$C_{\text{kalk},1}$ [F]	$C_{\text{kalk},2}$ [F]	R_s [Ω]	$C_{p,1}$ [F]	$R_{p,1}$ [Ω]	$C_{p,2}$ [F]	$R_{p,2}$ [Ω]	L_s [H]
7,0	ALD	0,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{+1}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{+3}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{+4}$	≈ 0
		+1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{+1}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{+2}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{+3}$	≈ 0
		-1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{+1}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$7,8 \cdot 10^{+2}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{+3}$	≈ 0
	MS	0,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{+2}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{+7}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{+1}$	≈ 0
		+0,5	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{+1}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{+4}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{+2}$	≈ 0
		-0,5	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{+1}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{+6}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$8,5 \cdot 10^{+2}$	≈ 0

unterscheiden. Die entsprechenden Parallelwiderstände fallen bei der gewählten Anpassung jedoch – anders als bei der ALD-Schicht – für das RC-Glied mit der höheren Kapazität um mehrere Größenordnungen geringer aus. Dadurch liegt die entsprechende Relaxationsfrequenz teilweise außerhalb des vermessenen Bereichs, und die Anpassung mittels zweier RC-Glieder wird physikalisch fragwürdig. Die Form der Ortslinien wird mit dieser Anpassung ebenfalls nicht hinreichend gut wiedergegeben. Auch für dünnere Schichten wurde weder für ALD noch für MS eine Überlagerung der beiden erwarteten Halbkreise gefunden. In den meisten Fällen werden in etwa die für die kleinen Kontakte erwarteten Formen beobachtet; der Halbkreis, der für die größere Elektrode beobachtet werden sollte, fällt jedoch nicht eindeutig aus. Möglicherweise ist auch hierbei ein Einfluss der Kontaktgröße auf den entsprechenden Parallelwiderstand dafür verantwortlich, dass die Relaxationsfrequenz außerhalb des untersuchten Frequenzbereichs erhalten wird. Außerdem ist ein Kurzschließen der Kontakte bei größeren Elektrodenflächen wahrscheinlicher.

9.2.3 Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse der elektrischen und dielektrischen Charakterisierung der Al_2O_3 -Pufferschichten

Tabelle 9.4 fasst die gefundenen Ergebnisse der elektrischen und dielektrischen Charakterisierung der $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt}$ -Schichtsysteme qualitativ zusammen.

Es wird insgesamt geschlossen, dass sowohl ALD als auch MS als Methoden in der Lage sind, bereits bei relativ geringen Schichtdicken um 1 nm auch auf etwa 19 nm rauhen⁷ Substraten über große Flächen makroskopisch dichte Schichten hervorzubringen. Die hinreichende Übereinstimmung von gemessenen und erwarteten Kapazitätswerten zeigt, dass von einer annähernd konstanten Schichtdicke ausgegangen werden kann. Es werden in keinem Fall (auch der nicht gezeigten Messungen) kurzgeschlossene Elektroden beobachtet. Die $j(U)$ -Charakteristik lässt sich bei 0,7 nm dicken Schichten entweder Ohm'schem Transport oder dem linearen Regime des direkten Tunnelns zuschreiben. Für dickere Schichten (1,5 nm, 4,6 nm, 7 nm) kann der Übergang zum nicht-linearen Tunnelregime beobachtet werden. Gleichzeitig zeigt die Schichtdickenabhängigkeit der $j(U)$ -Charakteristik das für direktes Tunneln erwartete exponentielle Verhalten. Bei kleinen Schichtdicken lässt MS- Al_2O_3 geringere Stromdichten zu als ALD- Al_2O_3 gleicher Dicke. Bei größeren Schichtdicken wird dies nicht beobachtet.

Die theoretische Beschreibung der erhaltenen Impedanz-Ortslinien mithilfe zweier RC-Glieder, eines seriellen Widerstands und einer seriellen Induktivität zeigt in allen Fällen ab 1,5 nm Schichtdicke eine gute Übereinstimmung. Der Serienwiderstand wird dabei nur geringfügig von der Al_2O_3 -Schicht beeinflusst. Die Induktivität wird auf den Messaufbau zurückgeführt und trägt nur bei sehr hohen Frequenzen und erhöhten Stromdichten zur Messung bei. Die aus der Schichtdickenbestimmung erwarteten Kapazitäten werden für symmetrische Probenkontaktierung häufig im Fall des einen RC-Gliedes erhalten; im Fall des zweiten RC-Gliedes zeigt sich häufig eine deutliche Abweichung von der erwarteten Kapazität. In einigen Fällen werden jedoch zwei ähnliche Kapazitäten erhalten, was für die MS-Schichten häufiger auftritt. Systematische Abweichungen der dielektrischen Permittivität von ALD- Al_2O_3 gegenüber MS- Al_2O_3 erscheinen angesichts der guten Übereinstimmung der bestimmten Kapazitäten mit berechneten Werten für beide Abscheidemethoden unwahrscheinlich.

Außerdem sind Unterschiede in der Ausbildung der Parallelwiderstände zu beachten: während für die ALD-Schichten die Parallelwiderstände desjenigen RC-Glieds mit „passender“ Kapazität mit steigender Schichtdicke deutlich zunehmen, wird dies für die MS-Schicht nicht in selbener Maße beobachtet. Dasjenige RC-Glied, dessen Kapazität deutlich größer als erwartet ausfällt, zeigt für die ALD-Schichten häufig einen geringeren Parallelwiderstand. Entgegengesetzt verhält sich jedoch die entsprechende Messung zwischen asymmetrischen Elektroden an der 7 nm dicken ALD-Probe: hierbei fällt der Parallelwiderstand desjenigen RC-Gliedes, das der größeren Elektrode zugewiesen wird, höher aus, was nicht den Erwartungen entspricht.

Für die MS-Schichten zeigt sich ein weniger stark ausgeprägter Unterschied in den Parallelwiderständen der beiden RC-Glieder bei symmetrischer Probenkontaktierung. Die beiden RC-Glieder zeigen damit häufig ähnlichere Eigenschaften. Bei asymmetrischer Kontaktierung zeigten sich weniger eindeutige Tendenzen als bei der ALD-Probe. Im Gegensatz zu den ALD-Schichten können die Messun-

⁷ Root Mean Square-Wert mittels Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen an $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ -Flächen bestimmt [160]

Tabelle 9.4: Übersicht über die Ergebnisse der elektrischen und dielektrischen Charakterisierung der Al_2O_3 -Schichten. DT steht für direktes Tunneln.

Schichtdicke [nm]	0	0,7	1,5	4,6	7
$j(U)$: Transportmechanismus	Ohm'sch	Ohm'sch /DT	DT	DT	DT
$j(U)$: Reduktion von j um Größenordnung	–	≈ 0 ALD < MS	1 (ALD) 2 (MS)	2–6 (ALD)	6–10 (ALD) 5–8 (MS)
Impedanz: dominantes Verhalten	resistiv	resistiv	kapazitiv	kapazitiv	kapazitiv
Ausbildung elektrisch dichter Schicht	–	nein	ja	ja	ja
Ausbildung morphologisch dichter Schicht	–	ungeklärt	ja	ja	ja

gen an MS-Schichten nicht zufriedenstellend mit einem CPE wiedergegeben werden. Desweiteren fällt der Einfluss der *Bias*-Spannung auf die MS-Schichten deutlicher und stärker abhängig von der Polungsrichtung aus als für die ALD-Schichten. Insgesamt werden für die Proben beider Methoden geringere Parallelwiderstände erhalten, als anhand der $j(U)$ -Kennlinien erwartet werden kann.

Die Unterschiede zwischen den ALD- und MS-Schichten sind – auch aufgrund einer gewissen Streuung der Ergebnisse – schwierig zu bewerten. Einerseits könnte aus der oft stärkeren Ähnlichkeit der beiden RC-Glieder für die Messungen an MS-Proben geschlossen werden, dass die Schichtdicke hier homogener ausfällt. Andererseits zeigen einige Messungen an ALD-Schichten eine bemerkenswerte Übereinstimmung zumindest eines der RC-Glieder mit der erwarteten Kapazität, was in dieser Genauigkeit für die MS-Schichten nicht erreicht wird. Dies gilt insbesondere für die asymmetrische Kontaktierung der 7 nm dicken Proben. Die genaue Schichtdickenkontrolle wird als Stärke der ALD schlussfolgernd auch auf rauhen TCO-Substraten eingehalten, zumindest solange das beschleunigte Wachstum aufgrund der Bereitstellung von Sauerstoff durch das Substrat keine kritische Ausprägung erreicht, woraus Inselwachstum resultieren kann [202]. Die Konformität der MS-Schichten steht denen der ALD jedoch nach den Ergebnissen der Impedanz-Analyse nicht in wesentlicher Weise nach.

Die Unterschiede in den Formen der Ortslinien können nach den Ergebnissen der Anpassung mit LEVM in vielen Fällen mit Unterschieden in den Parallelwiderständen korreliert werden. Die stärkere Sensibilität der MS-Schichten für die *Bias*-Spannung könnte vielfältige Gründe haben. Auch die Ursache für den Einfluss der Polung der *Bias*-Spannung bleibt ungeklärt. Tiefergehende Untersuchungen mit höherem statistischen Anspruch könnten hier eindeutigeren Tendenzen erkennen lassen. Insbesondere könnten vereinfachte Bauteilstrukturen verwendet werden, die beispielsweise nur aus der Schichtfolge Pt|SnO₂:F|Al₂O₃|Pt bestehen, sodass der Einfluss der Polung der Spannung direkt auf die entsprechenden Grenzflächeneigenschaften übertragen werden kann. Auch die experimentelle Bestimmung einer Bandanpassung zwischen Al₂O₃ und Platin für beide Al₂O₃-Abscheidemethoden – MS und ALD – könnte hier wertvolle Hinweise geben. Außerdem könnte ein Bezug hergestellt werden zwischen den Parallelwiderständen und den unterschiedlichen Energiebarrieren, die für die Methoden ALD und MS erhalten werden. Da in dieser Hinsicht jedoch keine eindeutige Tendenz erkannt wurde, ist dies beim gegenwärtigen Kenntnisstand nicht zu leisten.

9.3 Solarzellen mit Al₂O₃-Pufferschicht

Im Folgenden wird an Solarzellen des Schichtaufbaus TCO|Al₂O₃|CdS|CdTe|Rückkontakt gezeigt, wie sich eine zusätzliche Al₂O₃-Pufferschicht in der Solarzelle auswirkt. Hier zeigt sich, inwieweit die bei der elektrischen Charakterisierung der dünnen Al₂O₃-Schichten mithilfe von $j(U)$ -Kennlinien und Impedanz-Analyse erhaltenen Ergebnisse auf die Solarzelle übertragbar sind und die Interpretation von Veränderungen der $j(U)$ -Charakteristik ermöglichen. Desweiteren wird hier deutlich, ob die angestrebte Grenzflächenpassivierung durch Al₂O₃-Pufferschichten realisiert werden kann.

Hellkennlinien mit Al₂O₃-Pufferschicht

Es wurden drei Solarzellenserien mit Al₂O₃-Pufferschichten unterschiedlicher Dicke zwischen 0 nm und 2 nm angefertigt. In keiner der Serien wurde eine Verbesserung des Solarzellenverhaltens durch Implementierung der Al₂O₃-Pufferschichten erreicht. Serie a) wurde mit ALD-Al₂O₃ prozessiert, Serie b) mit MS-Al₂O₃. Abbildung 9.26 zeigt beispielhaft $j(U)$ -Kennlinien dieser Solarzellenserien mit Al₂O₃-Pufferschichten. Es ist zu erkennen, dass selbst die Solarzellen ohne Al₂O₃-Schicht (schwarz dargestellt) in Serie a) und b) ein Abknicken der Kennlinie im Bereich kurz nach Erreichen der Leerlaufspannung aufweisen. Dieser sogenannte „roll over“-Effekt wird häufig an Chalkogenid-Solarzellen gefunden [6, 317] und ist im Fall der hier gezeigten Bauteile eine Folge der Barrierebildung am Tellur|Gold-Rückkontakt. Dies erschwert die Auswertung des Serienwiderstandes

Tabelle 9.5: Herstellungsparameter für Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschicht. Die Bezeichnung der Serien bezieht sich dabei in konsistenter Weise auf alle Ergebnisse dieses Abschnitts.

Schicht Serie	„Tec15“ Charge 2 Behandlung	Al_2O_3 Methode	CdS Methode	CdTe Methode	Aktivierung Parameter	Rückkontakt Methode
a)	gereinigt ¹	ALD ³	HR-CSS ⁴	TT-CSS ⁴	380 °C, 35 min	Te Au ⁶
b)	gereinigt ¹ + O_2 -Plasma ²	MS ⁵	MS ⁵	HT-CSS ⁴	380 °C, 25 min	Te Au ⁶
c)	gereinigt ¹ + O_2 -Plasma ²	MS ⁵	MS ⁵	HT-CSS ⁴	380 °C, 25 min	Cu Au ⁷

¹ Prozedur B, siehe Abschnitt 4.2

² Sauerstoff-Plasmabehandlung, siehe Abschnitt 4.2

³ Abscheidung am Daisy-Mat

⁴ siehe Tabelle 4.3

⁵ siehe Tabelle 4.2 (Hinweis zu CdS: $T_{\text{Substrat}} = 300\text{ °C}$, nach unten zeigende Probenoberfläche)

⁶ siehe Abschnitt 4.6

⁷ Dafür wurden mithilfe eines *Sputter*-Depositionsgeräts 5 nm Kupfer abgeschieden, gefolgt von dem üblichen sekundären Gold-Rückkontakt. Durch anschließendes Heizen der Solarzellen an Luft bei 150 °C für 15 min sowie zusätzlich bei 200 °C für 10 min wurde der Rückkontakt optimiert.

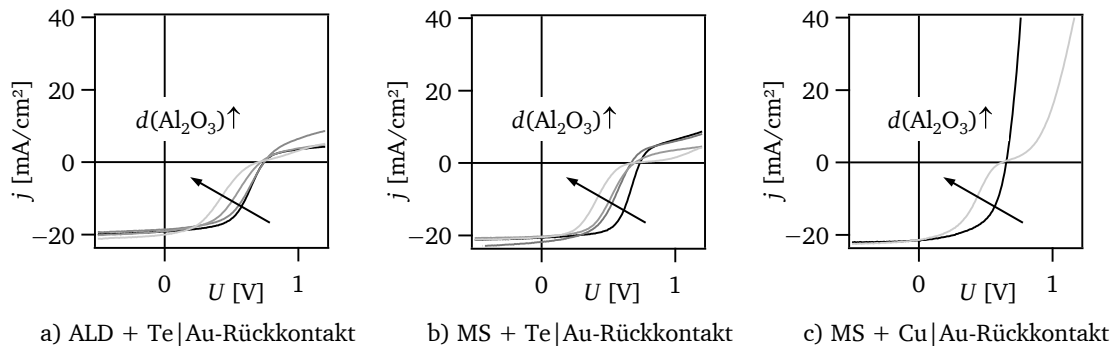


Abbildung 9.26: Exemplarische $j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschicht unter Beleuchtung. Pfeil und Grauwert geben jeweils die Richtung steigender Al_2O_3 -Schichtdicke zwischen 0 nm und etwa 2 nm an. Es sind drei unterschiedliche Probenserien dargestellt. Die abgebildete $j(U)$ -Kennlinie entspricht dabei jeweils dem besten Pixel einer Probe. Die genauen Herstellungsparameter für die Solarzellenserien sind in Tabelle 9.5 aufgeführt.

und der Leerlaufspannung der Solarzellen, denen im Fall der Verwendung der dielektrischen Al_2O_3 -Pufferschichten erhöhte Relevanz zukommt, da sich hierin zeigt, ob die Grenzflächenpassivierung erfolgreich umgesetzt wird und ob die Al_2O_3 -Schichten ausreichend durchtunnelbar sind. Es wurde daher eine dritte Serie c) analog zu Serie b) hergestellt, die jedoch über einen kupferhaltigen Rückkontakt verfügt, bei dem kein „roll over“-Effekt in den Kennlinien auftritt. Auf diese Weise ist der Einfluss der Al_2O_3 -Schicht auf die Form der $j(U)$ -Kennlinie und insbesondere deren Serienwiderstand besser bestimmbar. Die Herstellungsbedingungen der Solarzellen, die in diesem Abschnitt gezeigt werden, sind in Tabelle 9.5 zusammengefasst.

Für beide Abscheidemethoden der Al_2O_3 -Pufferschichten kann eine systematische Veränderung der Form der $j(U)$ -Kennlinien mit zunehmender Al_2O_3 -Schichtdicke erkannt werden. Diese betrifft die Abnahme des Füllfaktors durch eine Verringerung der Steigung der Kennlinie bei U_{OC} . An Serie c) kann erkannt werden, dass die Verwendung einer MS- Al_2O_3 -Schicht tatsächlich zur Ausbildung einer zusätzlichen s-förmigen Charakteristik führt, die sich mit derjenigen der Diode am $n|p$ -Übergang überlagert. Es lässt sich jedoch festhalten, dass im Sperrbereich der $j(U)$ -Kennlinien die Diodencharakteristik dominant ist. Die Kurzschlussstromdichte wird wenig beeinflusst, sodass die in Abschnitt 9.2.1 getroffenen Aussagen zur Durchtunnelbarkeit der dünnen Al_2O_3 -Filme unterstützt werden. Im Bereich der Leerlaufspannung ist der Einfluss der Al_2O_3 -Schicht ebenfalls gering. Dies ist zu-

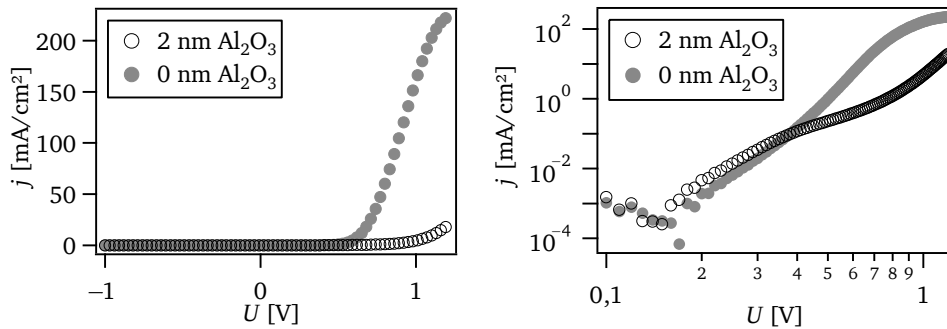


Abbildung 9.27: Einfluss der Al_2O_3 -Pufferschicht auf $j(U)$ -Dunkelkennlinien in linearer (links) und doppellogarithmischer (rechts) Auftragung. Die Solarzellen wurden entsprechend den Abscheidebedingungen in Tabelle 9.5 Serie c) mit $\text{Cu}|\text{Au}$ -Rückkontakt hergestellt.

nächst verständlich, da in diesem Bereich kein Strom fließt und demnach die stromblockierende Eigenschaft der Al_2O_3 -Schicht nicht zum Tragen kommt. Außerdem wird aufgrund der ähnlichen Permittivitäten von Al_2O_3 , CdS und CdTe nicht erwartet, dass ein messbarer Anteil der Spannung an der Al_2O_3 -Schicht abfällt. In den Bereichen der $j(U)$ -Kennlinie, in denen ein gewisser Stromfluss beobachtet wird, der nicht von der sperrenden Eigenschaft der Diode dominiert wird, wirkt sich jedoch die Al_2O_3 -Schicht auf die $j(U)$ -Kennlinie drastisch aus. Da im Bereich der Kurzschlussstromdichte keine Einbußen erkannt werden, ist nicht davon auszugehen, dass die Veränderung der Kennlinie um U_{OC} aufgrund der isolierenden Eigenschaft von Al_2O_3 auftritt. Vielmehr wird vermutet, dass die Al_2O_3 -Schicht den Bandverlauf der Solarzelle in einer Art negativ beeinflusst, die zur Ausbildung von Raumladungszonen führt, die dem Photostrom entgegenwirken. Dies kann zu einer spannungsabhängigen Photostromdichte führen [6]. Um den Einfluss der Al_2O_3 -Schichten in dieser Hinsicht deutlicher zu untersuchen, ist es hilfreich, die Dunkelkennlinien der Solarzellen zu betrachten, um die Überlagerung der Dioden- und Tunnelcharakteristik von der Photostromdichte zu trennen.

Dunkelkennlinien mit Al_2O_3 -Pufferschicht

Abbildung 9.27 zeigt exemplarische Dunkelkennlinien der Solarzellen mit $\text{Cu}|\text{Au}$ -Rückkontakt (Serie c)) im Bereich positiver Spannungen. Die Kennlinien sind dabei links linear und rechts doppellogarithmisch aufgetragen.

Es ist erkennbar, dass auch hier die Al_2O_3 -Schicht nur in dem Bereich einen Einfluss zeigt, in dem die Diode einen Stromfluss in Durchlassrichtung erlaubt, und diesen offenbar erheblich behindert. An der doppellogarithmischen Auftragung ist ersichtlich, dass bei geringen Spannungen bis etwa 0,4 V die Stromdichte wenig durch die Al_2O_3 -Schicht beeinflusst wird. Bei zunehmenden Spannungen fällt jedoch die Stromdichte für die Solarzelle mit Al_2O_3 -Schicht 1–2 Größenordnungen geringer aus. Es kann jedoch erkannt werden, dass ab Spannungen von etwa 0,8 eV die Stromdichte durch die Solarzelle mit Al_2O_3 -Pufferschicht gegenüber derjenigen ohne in stärkerem Maße zunimmt. Diese Beobachtung kann womöglich dem verstärkten Einsetzen des Tunnelns von Ladungsträgern durch die Al_2O_3 -Schicht zugeschrieben werden. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um direktes Tunneln. Ein Einsetzen des Fowler-Nordheim-Tunnelmechanismus über eine dreieckige Barriere hinweg wurde angesichts der geringen Spannungen, die an der Al_2O_3 -Schicht abfallen, und deren geringer Schichtdicke bereits in Abschnitt 9.2.1 ausgeschlossen.

Der Einfluss der Al₂O₃-Schichten auf die $j(U)$ -Hellkennlinien der Solarzellen soll genauer untersucht werden. Die $j(U)$ -Kennwerte der drei in Abbildung 9.26 vorgestellten Probenserien sind in Abbildung 9.28 abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle drei Probenserien trotz der Unterschiede in der Herstellung von CdS, CdTe und dem Rückkontakt im Rahmen der Schwankungen der Ergebnisse dieselben Trends aufweisen. Der Einsatz einer Al₂O₃-Pufferschicht führt in allen Fällen zu einer etwa linearen Abnahme von Füllfaktor und Effizienz mit steigender Al₂O₃-Schichtdicke, der bereits bei der geringsten untersuchten Schichtdicke von 2 Å einsetzt. Beide Kenngrößen sind bei einer Al₂O₃-Schichtdicke von 2 nm auf etwa die Hälfte ihrer Ausgangswerte abgesunken. Dies wird begleitet von einer geringer ausgeprägten Abnahme der Leerlaufspannung, die jedoch für die beiden Probenserien a) und b) erst ab etwa 1 nm deutlich wird (für Serie c) liegt nur ein Schichtdickenwert vor).

Lediglich in der Entwicklung der Kurzschlussstromdichte unterscheiden sich die Probenserien nach der Abscheidemethode der Al₂O₃-Schicht: Während die Solarzellen mit MS-Al₂O₃ eine von der Al₂O₃-Schichtdicke weitgehend unabhängige Kurzschlussstromdichte zeigen, führt diese für die Solarzellen mit ALD-Al₂O₃-Puffer durch ein Minimum. Bei steigender Al₂O₃-Schichtdicke würde höchstens eine Abnahme der Kurzschlussstromdichte erwartet werden; Die hierfür kritische Schichtdicke ist bei 2 nm nach den Ergebnissen von Abschnitt 9.2.1 jedoch noch nicht erreicht. Die Ausbildung eines Minimums der Kurzschlussstromdichte ist hingegen nicht mit den bisherigen Betrachtungen in Einklang zu bringen und wird daher unbeabsichtigten, von Al₂O₃ unabhängigen Variationen in der Solarzellenherstellung zugeschrieben.

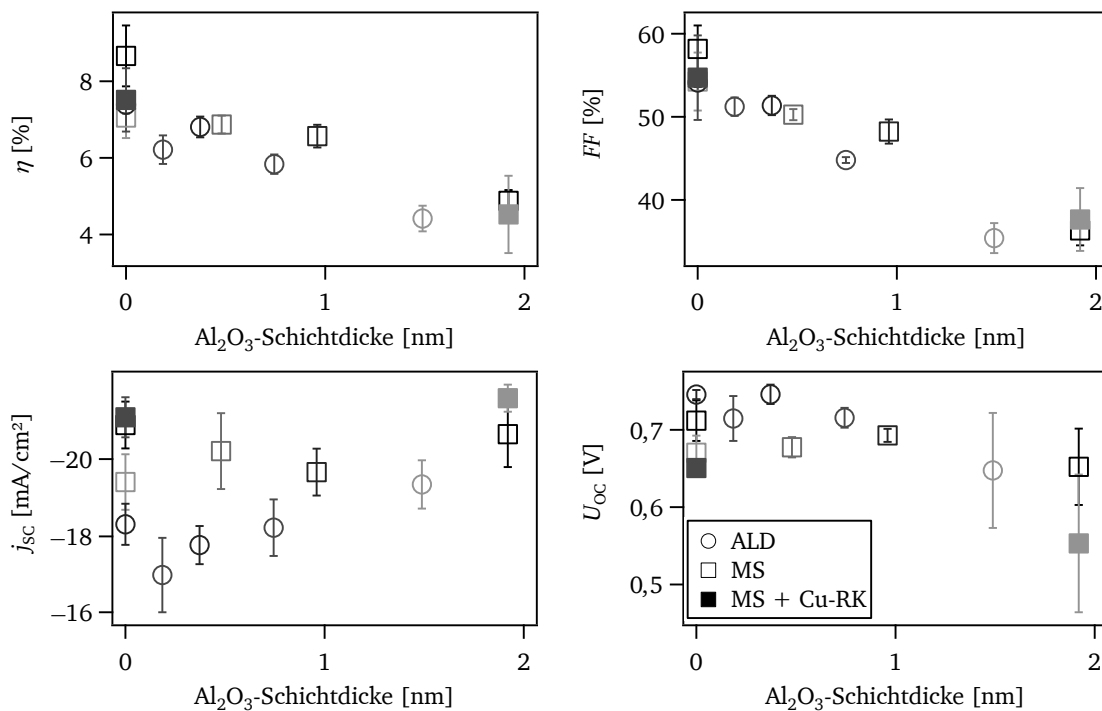


Abbildung 9.28: $j(U)$ -Kenngrößen von Solarzellen mit Al₂O₃-Pufferschicht. Die Solarzellen wurden entsprechend den Abscheidbedingungen in Tabelle 9.5 hergestellt. Die Datenpunkte entsprechen Mittelwerten aus allen funktionierenden Zellpixeln pro Probe, die Fehlerbalken geben deren Standardabweichungen an. Die Grauwerte entsprechen dem Ausschuss nichtfunktionierender Pixel, wobei schwarz einen Ausschuss von Null angibt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der größte Effekt, den die Al_2O_3 -Schicht auf die $j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen ausübt, im Bereich des Füllfaktors zu suchen ist, dessen Verluste auch die Absenkung der Effizienz dominieren. Um genauer zu untersuchen, welchen Beitrag die dielektrischen Eigenschaften der Al_2O_3 -Schicht zu diesem Verlust liefern, wurden die in den Solarzellen auftretenden Widerstände – Parallelwiderstand R_p und Serienwiderstand R_s – ausgewertet und in Abbildung 9.29 über der Al_2O_3 -Schichtdicke aufgetragen. Beide Widerstände wurden am Schnittpunkt der $j(U)$ -Kennlinien mit den Achsen über die Bestimmung der Steigung berechnet. Dabei ist zu erkennen, dass der Parallelwiderstand weitgehend unabhängig von der Schichtdicke der Al_2O_3 -Schicht und der Depositionsmethode derselben im Bereich von bis zu $1 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ zu finden ist. Lediglich für die Solarzellen mit ALD- Al_2O_3 werden bei geringen Schichtdicken leicht erhöhte Werte erkannt, die parallel zur Verringerung der Kurzschlussstromdichten auftreten. Entsprechend kann geschlossen werden, dass es durch die Einführung der Al_2O_3 -Pufferschicht nicht zu einer deutlichen Reduktion von Rekombinationsverlusten kommt, die Parallelwiderstand und U_{OC} positiv beeinflussen würde. Die angestrebte Passivierung von Grenzflächendefekten durch Pufferschichten wird offenbar durch Al_2O_3 – unabhängig von der verwendeten Abscheidemethode – nicht erreicht.

Im Gegensatz dazu steigt der nominelle Serienwiderstand der Solarzellen etwa exponentiell mit der Al_2O_3 -Schichtdicke an. Dies tritt für die beiden Serien mit MS- Al_2O_3 deutlicher zutage. Durch eine etwa 2 nm dicke Schicht wird dabei eine Verringerung der Steigung der $j(U)$ -Kennlinie bei U_{OC} um eine Größenordnung erreicht. Offenbar führt die Al_2O_3 -Schicht selbst bei Schichtdicken unter 2 nm zu diesem Verlust, ohne jedoch die Kurzschlussstromdichte wesentlich zu behindern. Die Verwendung des Begriffs Serienwiderstand wird hier demnach zunehmend irreführend, da die Steigung der $j(U)$ -Kennlinie am Schnittpunkt mit der Spannungsachse nur dann in einen Serienwiderstand überführt werden kann, wenn sich die erhaltene $j(U)$ -Kennlinie mithilfe eines einfachen Ersatzschaltbildes aus Diode, Photostromquelle, Parallel- und Serienwiderstand wiedergeben lässt [115]. Dieses ist offensichtlich bei den hier betrachteten Solarzellen nicht mehr gültig.

Mit der Abnahme der Steigung der $j(U)$ -Kennlinie bei U_{OC} steigt mit zunehmender Al_2O_3 -Schichtdicke auch die Streuung der jeweils an unterschiedlichen Solarzellenpixeln einer Probe bestimmten Werte dieser Steigung, was an den Fehlerbalken in Abbildung 9.29 links erkannt werden kann. Diese Streuung könnte dabei an einer lokalen Variation der Al_2O_3 -Schichtdicke liegen. Aus der geringeren Stromdichte in diesem Bereich könnte aber auch eine geringere Genauigkeit bei der Bestimmung der Steigung der $j(U)$ -Kennlinie resultieren.

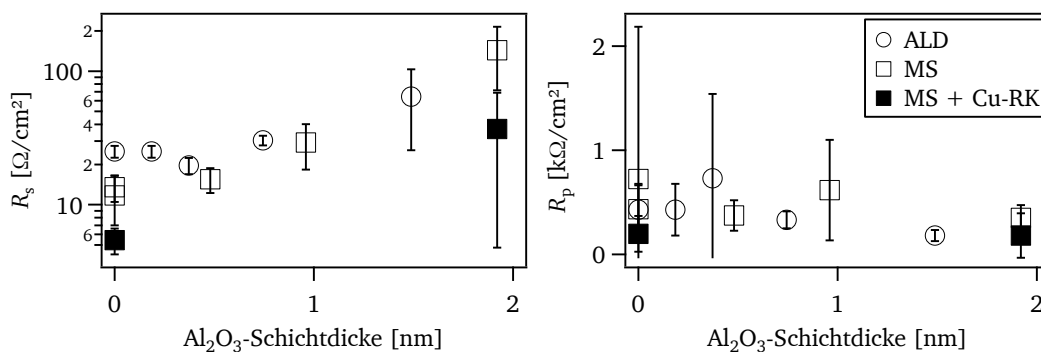


Abbildung 9.29: Serien- und Parallelwiderstände aus $j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschicht. Die Solarzellen wurden entsprechend den Abscheidbedingungen in Tabelle 9.5 hergestellt. Die Datenpunkte entsprechen Mittelwerten aus allen funktionierenden Zellpixeln pro Probe, die Fehlerbalken geben deren Standardabweichungen an.

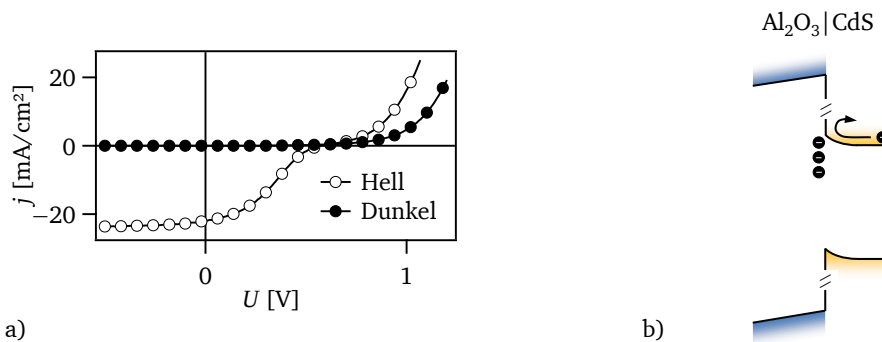


Abbildung 9.30: a) Ausbildung einer spannungsabhängigen Photostromdichte für Solarzellen mit 2 nm dicker Al_2O_3 -Pufferschicht, dargestellt anhand der Form der Dunkel- und Hellkennlinie eines Solarzellenpixels aus Serie c) in Tabelle 9.5. b) Mögliche Ursache für dieses Verhalten aufgrund einer Modifizierung des Bandverlaufs an der Grenzfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{CdS}$ durch geladene Grenzflächen-defekte unter Bedingungen nahe U_{OC} . Ladungsträger sind durch Kreise angedeutet.

Diskussion der Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschicht

Unabhängig von der Depositionsmethode der Al_2O_3 -Schichten konnte gezeigt werden, dass wenige nm dicke, dichte Schichten auf rauen TCO-Substraten abgeschieden werden können. Die Verschlechterung der Solarzellenleistung durch die Implementierung des Materials Al_2O_3 hängt dabei ebenfalls nur unwesentlich von der Depositionsmethode ab. Die Einbußen treten im Füllfaktor und ab gewissen Schichtdicken auch in der Leerlaufspannung auf und werden daher nicht auf die isolierende Eigenschaft der Dielektrika zurückgeführt. Da sich keine systematischen Einbußen in der Stromdichte zeigten und sich die Al_2O_3 -Schichten als durchtunnelbar erwiesen, wird geschlossen, dass sich das Material Al_2O_3 in der Solarzelle durch eine Beeinflussung der Potentiale ungünstig auswirkt. Die Gegenüberstellung der Hell- und Dunkelkennlinien eines Solarzellenpixels mit 2 nm Al_2O_3 in Abbildung 9.30 a) verdeutlicht, dass die Photostromdichte der Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschicht nicht konstant ist, sondern sich stark spannungsabhängig ausbildet, da ansonsten Hell- und Dunkelkennlinie durch eine Parallelverschiebung entlang der Stromdichte-Achse aufeinander zur Deckung gebracht werden könnten.

Das Auftreten einer spannungsabhängigen Photostromdichte kann verschiedene Ursachen haben. Dazu zählen eine Spannungsabhängigkeit der Weite der Raumladungszone, Ladungsträger-Rekombination an Grenzflächen und die Ausbildung von Barrieren, die den Photostrom beeinträchtigen [6]. Der erste Fall wird hier nicht betrachtet, da keine Modifikation in der Ausbildung der Raumladungszone zwischen CdS und CdTe durch Einsetzen der Al_2O_3 -Pufferschicht zwischen $\text{SnO}_2:\text{F}$ und CdS erwartet wird. Eine erhöhte Grenzflächenrekombination aufgrund von Defekten und die Ausbildung von Barrieren durch die Al_2O_3 -Schicht werden jedoch als sehr wahrscheinlich erachtet. Dies könnte zum einen die Tunnelbarriere selbst, zum anderen aber auch eine umgekehrte Diode oder ein entgegengesetzter Feldverlauf sein, dessen Ausprägung spannungsabhängig ist. Dieser kann zu einer spannungsabhängigen Beeinträchtigung des Stromflusses führen, was beispielsweise auf geladene Grenzflächenzustände zurückgeführt werden könnte. Abbildung 9.30 b) schlägt ein schematisches Banddiagramm des Solarzellen-Frontkontakts bei Bedingungen nahe U_{OC} vor. Die Grenzflächenladung könnte den Aufbau einer Bandverbiegung in der CdS-Schicht bewirken, die dem Stromfluss entgegenwirkt.

Die diskutierten Effekte sollen durch Simulationen unterstützt werden. In einer Bachelorarbeit [318], die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde, wurden mithilfe der Software SCAPS Banddiagramme und elektrische Kenngrößen von CdTe-Solarzellen simuliert. Hierbei bestätigte sich die allgemeine Annahme, dass die Einführung einer Barriere im Leitungsband am Frontkontakt zur Ausprä-

gung einer s-förmigen $j(U)$ -Kennlinie führt. Dasselbe wurde für die Einführung einer Löcherbarriere am Rückkontakt gefunden, was häufig für den „roll over“-Effekt von CdTe-Solarzellen verantwortlich gemacht wird [6, 245, 317, 319] und am Vergleich der $j(U)$ -Kennlinien der Solarzellen aus Serie b) gegenüber c) (Abbildung 9.26) erkannt wird, die sich nur durch den Rückkontakt unterscheiden. Allgemein kann also erkannt werden, dass eine Barriere, die den Photostrom behindert, zu den beobachteten Kennlinien-Formen führen kann, da die Höhe dieser Barriere spannungsabhängig sein kann. Im Allgemeinen sind die betrachteten Energiebarrieren räumlich jedoch so breit, dass die Möglichkeit des Tunnelns der Ladungsträger nicht berücksichtigt wird. Für den speziellen Fall der Al_2O_3 -Pufferschichten soll im Folgenden untersucht werden, ob die Durchtunnelbarkeit der alleine durch das Al_2O_3 -Leitungsband gebildeten Elektronenbarriere die negative Auswirkung auf die Solarzelle unterdrückt. Hieraus ergibt sich ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit: Ist die Einführung einer – wenn auch dünnen – Tunnelbarriere in Form einer Pufferschicht in jedem Fall (ungeachtet der jeweiligen Materialpaarung) mit negativen Folgen für die Solarzelle behaftet, oder gilt dies nur für solche Materialpaarungen, die zu Defekten führen und/oder den Potentialverlauf der angrenzenden Materialien beeinflussen?

Abbildung 9.31 gibt die SCAPS-Simulationen von $j(U)$ -Kennlinien unter Verwendung des Ausgangsmodells wieder, welches in Abschnitt 7.3 beschrieben ist. Hierbei beträgt die Schichtdicke der Al_2O_3 -Pufferschicht zwischen 0 nm und 2,0 nm. Die Barriere, die sich daraus im Leitungsband an den Grenzflächen zu $\text{SnO}_2:\text{F}$ und CdS ergibt, beträgt 2,0 eV, was vermutlich etwas weniger als die experimentell ermittelte Barriere darstellt, wenn von einer Al_2O_3 -Bandlücke von 6,7 eV ausgegangen wird (siehe Tabelle 3.4). Es wurde kein höherer Wert für den Leitungsbandversatz gewählt, da die Simulationen dann aufgrund numerischer Probleme nicht ausgeführt werden konnten. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Defekte untersucht.

Abbildung 9.31 a) zeigt zunächst den Einfluss der Al_2O_3 -Schichtdicke auf simulierte $j(U)$ -Kennlinien für ein völlig fallenfreies Bauteil (es sind lediglich die flachen Akzeptor- (N_A) und Donatorzustände (N_D) aus Tabelle 7.1 berücksichtigt, die jedoch keine Rekombinationszentren darstellen). Es ist deutlich zu erkennen, dass ab einer Schichtdicke von 1,5 nm eine Abnahme des Füllfaktors durch die Veränderung der Form der $j(U)$ -Kennlinie erhalten wird. Am Vergleich der Hell- und Dunkelkennlinie des Bauteils mit der 2,0 nm dicken Al_2O_3 -Schicht kann außerdem erkannt werden, dass es sich um eine spannungsabhängige Photostromdichte handelt, da die beiden Kennlinien nicht parallel zueinander verlaufen. Diese Simulationen legen also nahe, dass die alleinige Anwesenheit einer Tunnelbarriere bereits die beobachteten $j(U)$ -Kennlinien erzeugen kann. Es ist jedoch bei Schichtdicken unter 1,5 nm kein nennenswerter Einfluss zu erkennen, sodass geschlossen werden kann, dass leicht durchtunnelbare Barrieren keine Einbußen in der Solarzelleneffizienz mit sich bringen müssen. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen aus SCAPS-Simulationen von VERSCHRAEGEN *et al.* [118], die den Einfluss einer dreieckigen Barriere im Valenzband von CuInS_2 -Solarzellen untersuchten. Diese war etwa 3 nm breit und zeigte bis zu Barrierenhöhen von 0,8 eV keinerlei Einfluss auf die berechnete Solarzelleneffizienz.

In Abbildung 9.31 b) ist erkennbar, dass unter Hinzunahme von (neutralen) Volumendefekten in den Halbleiterschichten der Einfluss der Tunnelbarriere bereits bei dünneren Schichtdicken um 1,0 nm einsetzt. Es resultiert wie zuvor eine Abnahme des Füllfaktors und eine spannungsabhängige Photostromdichte; der Verlauf der erhaltenen Kennlinien ist jedoch etwas flacher als im Fall ohne Defekte, wodurch zusätzlich ein Einfluss auf die Kurzschlussstromdichte und den Parallelwiderstand erkennbar wird, sobald eine kritische Schichtdicke von etwa 1,4 nm überschritten wird. Dies kann auf Rekombination über die Volumendefekte zurückgeführt werden.

Unter Hinzunahme von akzeptorartigen Grenzflächendefekten in Abbildung 9.31 c) wird eine ausgeprägtere s-förmige Charakteristik der $j(U)$ -Kennlinie erhalten, was am Beispiel einer 1,3 nm dicken Al_2O_3 -Schicht gezeigt wird. Ein solcher Verlauf wurde auch experimentell beobachtet; eine Messung einer Solarzelle aus Serie c) mit einer Al_2O_3 -Schichtdicke von 2 nm ist zum Vergleich hinzugefügt.

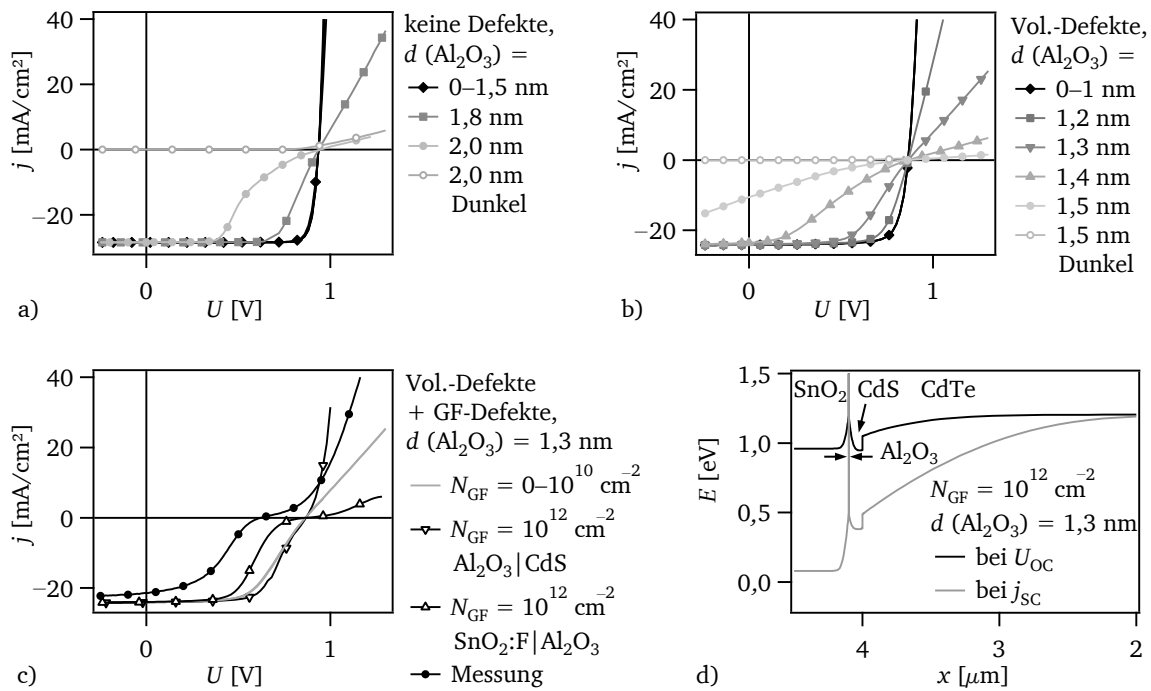


Abbildung 9.31: SCAPS-Simulationen von a)–c) $j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschicht und d) Verlauf des Leitungsbandminimums an der $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ -Grenzfläche (bezogen auf das Fermi-niveau des metallischen Frontkontakts). Für die Simulationen wurden die Parameter aus Abschnitt 7.3 verwendet. Die jeweils vom Ausgangsmodell abweichende bzw. variierte Größe ist angegeben. Es wurden in a) keine Defekte, in b) neutrale Volumendefekte in den Materialien $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdS und CdTe , und in c) und d) neutrale Volumendefekte sowie zusätzliche akzeptorartige Grenzflächendefekte an der $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ -Grenzfläche oder an der $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche angenommen. In c) ist zusätzlich eine gemessene Kennlinie der Probenserie c) mit einer Al_2O_3 -Schichtdicke von 2 nm dargestellt. Der Verlauf des Leitungsbandminimums in d) wurde mit Grenzflächendefekten an der $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche berechnet.

Insbesondere der Anstieg der Stromdichte für Spannungen $> U_{\text{OC}}$ kommt unter Hinzunahme der akzeptorartigen Grenzflächendefekte deutlicher zum Tragen. Sowohl Defekte an der Grenzfläche $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$, als auch an der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ führen zu diesem Verlauf, wobei der Einfluss bei letzterer Grenzfläche etwas stärker ausfällt. Diese Form der $j(U)$ -Kennlinien wird immer dann erhalten, wenn die energetische Lage der akzeptorartigen Grenzflächendefekte mindestens 0,8 eV unter dem Leitungsbandminimum der $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Schicht an der Grenzfläche angenommen wird. Für Positionen darüber ergeben sich steilere s-förmige Verläufe (nicht dargestellt). Die hierfür benötigten Grenzflächen-Defektdichten von $N_{\text{GF}} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ stellen mit etwa einem Defekt pro Tausend Atomen an der Grenzfläche einen realistischen Wert dar.

In Abbildung 9.31 d) wird anhand simulierter Leitungsbandverläufe am Frontkontakt der Solarzellen gezeigt, wie die akzeptorartigen Grenzflächenzustände dort zur Ausbildung einer Raumladungszone sowohl in CdS als auch $\text{SnO}_2:\text{F}$ führen. Dies ist am Beispiel der Defekte an der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ gezeigt, die in der $j(U)$ -Kennlinie den stärkeren Effekt zeigen. Aufgrund der geringen Anzahl von Löchern in der CdS -, der Al_2O_3 - und der $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Schicht verbleiben die in den Grenzflächenzuständen gefangenen Elektronen dort, ohne zu rekombinieren. Daraus ergibt sich eine negative Ladungsdichte an der Grenzfläche, die den Potentialverlauf in den angrenzenden Materialien modifiziert. Die Höhe der dadurch entstehenden Barrieren rechts und links der Pufferschicht hängt von der angelegten Spannung ab, wie am Vergleich zwischen den Bandverläufen für Bedingungen nahe j_{SC} (grau) und U_{OC} (schwarz) erkannt wird. Es ist auch erkennbar, dass die Grenzflächenzustände selbst unter j_{SC} -Bedingungen eine Bandverbiegung im CdS bewirken. Experimentell wurde mithilfe von XP-Spektroskopie an der Grenzfläche $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{CdS}$ keine Raumladungszone beobachtet (siehe Ab-

bildung 9.12). An der $\text{SnO}_2\text{:F}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche wurde teilweise eine Bandverbiegung in $\text{SnO}_2\text{:F}$ nach oben zur Grenzfläche gefunden, was durchaus mit den hier postulierten Akzeptorzuständen an dieser Grenzfläche in Verbindung gebracht werden könnte.

In diesem Zusammenhang wird außerdem auf die Beobachtung von negativ geladenen Grenzflächenzuständen in Al_2O_3 -Dünnschichten in der Literatur verwiesen: Insbesondere für die Passivierung von p-dotiertem Silizium spielen diese eine herausragende Rolle [194, 320–330]. Die Wirkung der Al_2O_3 -Schicht wird dabei negativen Grenzflächenladungen zugeschrieben, die an der Oberfläche des p-Si eine Akkumulationsschicht hervorrufen und so dazu führen, dass die Minoritätsladungsträger (Elektronen) aufgrund des Feldeffekts – also der Ausbildung einer Raumladungszone – verstärkt von der Grenzfläche ferngehalten werden. Da die Rekombinationswahrscheinlichkeit von den Konzentrationen beider Ladungsträgersorten abhängt (Gleichung 2.61), wird durch die Verringerung der Minoritätsladungsträgerdichte an der Oberfläche von p-Si die Lebensdauer der Elektron-Loch-Paare verlängert. Dieser Effekt tritt offenbar vor allem nach einem Ausheizschritt der Al_2O_3 -Schichten in Wasserstoffhaltiger Atmosphäre auf, wodurch ALD- Al_2O_3 aufgrund der von vornherein höheren Wasserstoffkonzentration MS- Al_2O_3 überlegen zu sein scheint [326]. Auch für die Oberfläche von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [331] und InGaAs [174] wurde ein Passivierungseffekt aufgrund negativer Ladungen in Al_2O_3 -Dünnschichten beobachtet. Desweiteren wurde für Aluminiumfluorid auf p-Si derselbe Effekt beobachtet, der ebenso auf negative Ladungen zurückgeführt wurde [332]. Auch in der Anwendung für Mikrowellenbauteile wurde die Möglichkeit der Speicherung negativer (und positiver) Ladungen an Grenzflächen von Al_2O_3 -Dünnschichten nachgewiesen [313]. Hierbei wurden die Al_2O_3 -Schichten mittels MS auf $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ abgeschieden.

Daraus wird geschlussfolgert, dass in der Realität wohl eine etwas geringere Grenzflächenladung – in Kombination mit einer etwas höheren Barrierenhöhe und Al_2O_3 -Schichtdicke sowie weiteren Effekten, die in den Simulationen nicht berücksichtigt sind, – für die Ausprägung der $j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschicht verantwortlich ist. Schlussfolgernd wird festgehalten, dass es möglich ist, ohne Einbußen in der Solarzellenleistung Tunnelbarrieren an Grenzflächen einzufügen, solange diese eine gewisse Schichtdicke im nm-Bereich nicht überschreiten. Bei steigender Schichtdicke wird allerdings allein durch die Behinderung des Stromflusses aufgrund der Tunnelbarriere bereits eine spannungsabhängige Photostromdichte erhalten, die mit Verlusten in der Solarzelle gekoppelt ist. Eine noch ausgeprägtere s-förmige Kennlinie wird bereits bei Schichtdicken ab etwa 1 nm und Barrieren von 2 eV erhalten, wenn Defekte im Volumen der Halbleiter und deren Grenzflächen berücksichtigt werden. Dass diese in realen Systemen anwesend sind, kann als sicher gelten. Gelingt es allerdings, durch die eingefügte Pufferschicht einen Teil solcher Grenzflächendefekte abzubauen, so könnten für Schichtdicken unter 1,5 nm selbst bei Barrieren von einigen eV durchaus Verbesserungen der Solarzellenleistung erwartet werden.

Die ausbleibende Verbesserung von Parallelwiderstand und Leerlaufspannung der hergestellten Solarzellen mit Al_2O_3 -Pufferschicht weist jedoch darauf hin, dass das verfolgte Konzept der Grenzflächenpassivierung durch Pufferschichten im Fall des Materials Al_2O_3 nicht erreicht, sondern sogar ins Gegenteil verkehrt wurde, was ebenso wie die Ausbildung der spannungsabhängigen Photostromdichte auf die Erzeugung von Grenzflächendefekten zurückgeführt werden kann. Die systematische Untersuchung weiterer Materialien ist notwendig, um passende Materialpaarungen zu identifizieren, die Grenzflächenzustände reduzieren könnten. In diesem Sinne sind die am Modellsystem Al_2O_3 erhaltenen Ergebnisse trotz der Verschlechterung der Solarzellenfunktion wertvoll, da sie eine Einschätzung der Depositionsmethoden für die Abscheidung dünner Pufferschichten ermöglichen. Letztlich wird keiner der Depositionsmethoden eindeutig der Vorzug gegeben, wenngleich auf die Modifikation der Grenzflächenanpassung in Abhängigkeit der Depositionsmethode hingewiesen wird, die durchaus Hinweise auf Unterschiede in der Ausbildung von Defekten liefert.

10 Die Fensterschichten CdS und CdS_xO_y

10.1 Elektronische Eigenschaften von CdS-Dünnschichten

In der Arbeitsgruppe wird seit vielen Jahren das Material CdS auf unterschiedliche Weise hergestellt und mittels XPS charakterisiert. Aus Vorgängerarbeiten und dieser Arbeit geht hervor, dass CdS an Grenzflächen starkem Fermi-Niveau-Pinning unterworfen ist. So wurde an den Grenzflächen von thermisch verdampften CdS-Schichten zu unterschiedlich dotiertem ZnO eine drastische Variation der Bandanpassung in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus in ZnO beobachtet [333]. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde in dieser Arbeit an den Grenzflächen zu Al₂O₃ beobachtet (Abschnitt 9.1.4). Ein umfassender Vergleich der elektronischen Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften unter Einbeziehung der Depositionsmethode der CdS-Schichten fand bisher jedoch nicht statt. Desweiteren ist über die Kontrolle der Fermi-Niveau-Position in CdS wenig bekannt, obwohl dem n|p-Übergang zwischen CdS und CdTe als Photospannung erzeugende Raumladungszone die zentrale Rolle in der Solarzelle zukommt, sodass das Fermi-Niveau in CdS möglicherweise direkt die maximale Photospannung der Solarzelle bestimmt. Aus diesem Grunde widmet sich dieser Abschnitt der Untersuchung der Oberflächenpotentiale und -stöchiometrie von CdS sowie deren Einflussgrößen.

10.1.1 Lage des Fermi-Niveaus in CdS-Dünnschichten

Abbildung 10.1 zeigt eine Übersicht über die mittels XPS gefundenen Lagen des Fermi-Niveaus in unterschiedlich hergestellten CdS-Schichten. Der Großteil der Proben verfügt über eine CdS-Schichtdicke um 100 nm, die CBD-CdS-Schichten weisen etwas geringere Dicken zwischen 60 nm und 90 nm auf. Die Übersicht ist nach der Depositionsmethode gruppiert. Desweiteren kann an der Farbe der Symbole das Substrat für die Abscheidung erkannt werden. Die Substratmaterialien weisen unterschiedliche Austrittsarbeiten auf. Die Werte hierfür sind in der Legende in Klammern angefügt. Die Probenbehandlung bzw. der Zustand der Probe vor der XPS-Charakterisierung ist anhand des Symboltyps erkennbar.

Es ist zunächst deutlich sichtbar, dass CdS in jedem Fall als intrinsisch n-dotierter Halbleiter vorliegt, da das Fermi-Niveau ausnahmslos in der oberen Hälfte der Bandlücke gefunden wird. Fermi-Niveau-Positionen innerhalb des Leitungsbandes werden nur in sehr wenigen Ausnahmen erreicht, auf die später gesondert eingegangen wird. Außerdem ist eindeutig erkennbar, dass die unterschiedlichen Depositionsmethoden unterschiedliche Bereiche hervorbringen, in denen das Fermi-Niveau gefunden wird. Diese Bereiche sind vor allem für PVD und CSS – beide sind Methoden des thermischen Verdampfens – bei sehr hohen Werten gelegen und eng begrenzt, wobei für CSS systematisch höhere Fermi-Niveau-Lagen erhalten werden. Bei der CSS-Abscheidung werden Temperaturen von 470–670 °C, für die PVD zwischen Raumtemperatur und 100 °C eingesetzt. Für MS-CdS wird eine größere Variation der Lage des Fermi-Niveaus gefunden; die Daten umfassen dabei Proben, die bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300 °C abgeschieden wurden. Die Fermi-Niveau-Position streut hier jedoch auch bei Verwendung derselben Temperatur stärker als bei den Methoden CSS und PVD, wobei hierbei (wie bereits für SnO₂ beobachtet) das *Target*-Material eine Rolle spielt, wie später gezeigt wird.

¹ Die CBD-Proben wurden vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) in Stuttgart bereitgestellt.

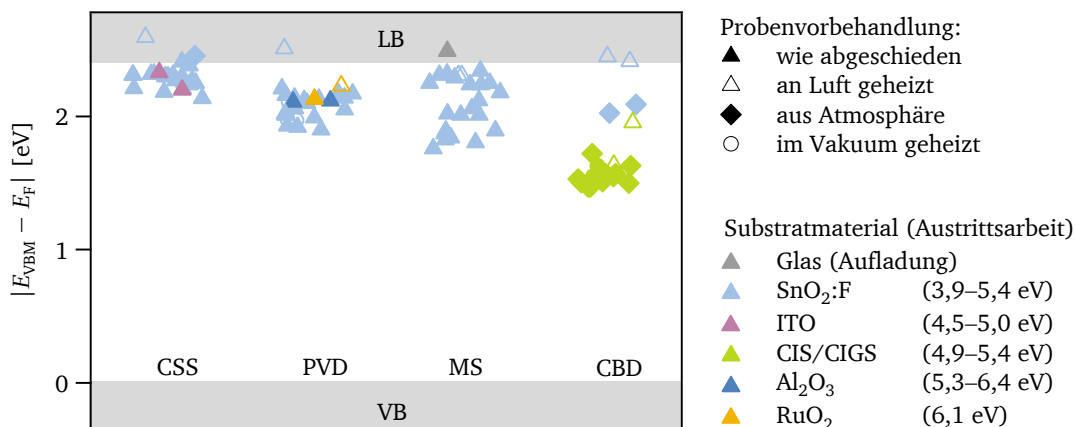


Abbildung 10.1: Mittels XPS bestimmte Fermi-niveau-Positionen von CdS relativ zum Valenzband (VB). Das Leitungsband (LB) ist unter Annahme einer Bandlücke von 2,4 eV eingezeichnet. Die Daten sind zunächst nach der Depositionsmethode der CdS-Schicht gruppiert. Dabei sind CSS = *Close Space Sublimation*, PVD = thermisches Verdampfen, MS = *RF Magnetron Sputter Deposition* und CBD = *Chemical Bath Deposition*¹. Die Symbolfarbe gibt das verwendete Substratmaterial wieder. Die Werte in Klammern bezeichnen übliche Austrittsarbeiten der Materialien, übernommen aus [248, 292, 308, 309, 334–336]. Der Symboltyp bezieht sich auf den Zustand bzw. die Behandlung der Probe vor der Messung. Die Messungen entstammen in Teilen den Arbeiten von TOBIAS ADLER, JUDITH SCHAFFNER, EDUARD FELDMAYER, ANJA SCHNEIKART, JOHANNES TÜRCK, SEBASTIAN SIOL und KRISHNAKUMAR VELAPPAN.

Die CBD-Methode bildet in gewisser Weise eine Besonderheit unter den Methoden, da die nasschemische Deposition bei geringen Temperaturen unter 100 °C stattfindet und nicht unter Ausschluss von Atmosphäre durchgeführt werden kann. Somit sind keine *in-situ*-Messungen möglich. Desweiteren wurden weitgehend CBD-Proben auf CuInSe₂- (CIS) oder Cu(In,Ga)Se₂- (CIGS) Absorbermaterialien untersucht, wie sie für die Anwendung in entsprechenden Dünnschichtsolarzellen in Substratkonfiguration optimiert wurden¹. Einige CBD-CdS-Schichten wurden jedoch auch auf SnO₂:F-Substraten („Tec15“ Charge 2) abgeschieden. Hier zeigt sich deutlich ein Einfluss des Substrats auf das Fermi-niveau in CdS. Während die CIS- bzw. CIGS-Schichten p-dotiert sind und damit Fermi-niveau-Lagen nahe am Valenzbandmaximum und große Austrittsarbeiten von 4,9–5,4 eV [335, 336] aufweisen, sind die SnO₂:F-Schichten n⁺-entartet und zeigen kleinere Austrittsarbeiten von 3,9–5,4 eV. Es ist erkennbar, dass das Fermi-niveau von CBD-CdS-Schichten in Grenzen dem Fermi-niveau des Substrats angepasst wird. Diese Aussage ist etwas spekulativ, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass es durch die unterschiedlichen Substrate auch zu unterschiedlichen Verunreinigungen, beispielsweise durch die Diffusion von Natrium in die CdS-Schichten, kommt. Natrium entstammt in CIS- bzw. CIGS-Solarzellen üblicherweise dem Natronkalk-Glassubstrat oder wird zusätzlich durch ein Diffusionsprofil eingebracht [6]. Die SnO₂:F-Substrate hingegen verfügen über eine Natrium-Diffusionsbarriere. Natrium kann in CdS als Akzeptor wirken, wenn es Cadmium ersetzt; auf einem Schwefelplatz oder interstitiell wird jedoch ein Donatorzustand erwartet [337]. Außerdem wird Natrium zwar häufig an der Grenzfläche zu CIS bzw. CIGS und an der Oberfläche der CBD-CdS-Schichten gefunden, nicht jedoch innerhalb der CBD-CdS-Schicht [338].

Weitere verwendete Substratmaterialien – ITO, Al₂O₃ und RuO₂ – führen wie SnO₂:F zumindest in PVD-CdS und CSS-CdS zu Fermi-niveau-Positionen nahe am Leitungsbandminimum. ITO besitzt ebenfalls eine kleine Austrittsarbeit von 4,5–5,0 eV [248], sodass hier in CdS eine Fermi-niveau-Lage nahe am Leitungsbandminimum erwartet werden kann. Das Fermi-niveau in PVD-CdS auf Al₂O₃ wird unabhängig von der Depositionsmethode der Al₂O₃-Schicht bei der üblichen Position erhalten, obwohl in Abschnitt 9.1.4 gezeigt wurde, dass das Fermi-niveau in ALD-Al₂O₃ um 0,7 eV über dem von MS-Al₂O₃ liegt. Für die Austrittsarbeiten von Al₂O₃ wurden recht hohe Werte um 5,3–

6,4 eV gemessen [248, 292, 309]. RuO₂ wurde als Substrat für Modellexperimente gewählt, da es aufgrund seiner großen Austrittsarbeit von 6,1 eV [334] üblicherweise in der Kontaktbildung zu anderen Materialien in diesen nach unten verschobene (Grenzflächen)-Ferminiveau-Positionen hervorruft [334, 339–342]. Es kann somit gezeigt werden, ob die entsprechenden Materialien in der Lage sind, solch niedrig gelegene Ferminiveau-Positionen einzustellen. Falls an der Grenzfläche zu RuO₂ eine Ferminiveau-Position näher am Valenzbandmaximum vorliegt, so wird jedenfalls nach einer Schichtdicke von etwa 100 nm die übliche Lage für PVD-CdS nahe am Leitungsbandminimum erhalten, wie anhand von Abbildung 10.1 erkannt wird. Weitere Untersuchungen zur Begrenzung der Ferminiveau-Position in CdS werden im nächsten Abschnitt 10.2 besprochen.

Von den in Abbildung 10.1 aufgeführten Probenvorbehandlungen hat nur ein Heizschritt in Luft oder eine längere Lagerung an Luft einen wesentlichen Einfluss auf die Lage des Ferminiveaus: Es werden für solche Proben Lagen erhalten, die als einzige teilweise im Leitungsband liegen (mit Ausnahme einer Probe, die auf Glas abgeschieden wurde und sich aufgrunddessen möglicherweise auflud). Diese Beobachtung könnte von wesentlicher Bedeutung für die CdTe-Dünnschichtsolarzelle sein. Es wurde bereits in Abschnitt 8.4 zur Bandanpassung von SnO₂-basierten Materialien mit CdS gezeigt, dass für hochdotiertes SnO₂ ein Leitungsbandversatz an dieser Grenzfläche gefunden wird. Kann die Lage des Ferminiveaus in CdS erhöht werden, so resultiert möglicherweise ein geringerer Leitungsbandversatz an der Grenzfläche im Frontkontakt; dadurch könnte die Bandverbiegung am n|p-Übergang CdS|CdTe stärker ausfallen, wodurch die Photospannung der Solarzelle erhöht werden könnte. Mit dem Einfluss des Heizschrittes an Luft auf Oberflächen- und Grenzflächenpotentiale von CdS und mögliche Implikationen für die Solarzelle beschäftigt sich Abschnitt 10.2 gezielter.

10.1.2 Einflussgrößen auf die Lage des Ferminiveaus in CdS-Dünnschichten

In einem ersten Schritt soll geklärt werden, welche Einflussgrößen sich auf die Lage des Ferminiveaus auswirken, und welche davon in den Unterschieden zwischen den Depositionsmethoden begründet liegen. Abbildung 10.2 zeigt eine Reihe von Abhängigkeiten, die bei der Charakterisierung der CdS-Oberflächen mittels XPS gefunden werden.

Zunächst ist in Abbildung 10.2 a) dargestellt, wie die Bindungsenergien der Cd3d-Emissionslinie und des Valenzbandmaximums zusammenhängen. Die theoretisch erwartete lineare Abhängigkeit mit Steigung 1 wird größtenteils erhalten, was an der gestrichelt eingezeichneten Hilfslinie zu erkennen ist. Auch die S2p-Linie zeigt einen entsprechenden Verlauf (nicht dargestellt). Die CSS-Proben und einige der MS-Proben zeigen hier eine geringfügig abweichende Lage. Dass dies höchstwahrscheinlich mit der Temperatur während der Herstellung zusammenhängt, kann an der Auftragung der Bindungsenergie-differenz zwischen Cd3d-Linie und Valenzbandmaximum über der Substrattemperatur in Abbildung 10.2 b) erkannt werden. Es wird ein Verlauf erhalten, der mit der Proben temperatur abnimmt, wobei die Unterschiede nur etwa 0,2 eV betragen. Diese Beobachtung könnte einerseits damit erklärt werden, dass das Material bei geringen Substrattemperaturen eine so hohe Defektdichte aufweist, dass die Bindungsverhältnisse signifikant gestört sind, woraus eine im Mittel leicht unterschiedliche chemische Umgebung resultiert. Wahrscheinlicher ist es, dass bei geringen Substrattemperaturen die Valenzbandkante aufgrund von Defekten weniger scharf ausfällt, was zu einer leichten Unterschätzung der Bindungsenergie des Valenzbandmaximums bei solchen Proben führt. So wird für MS-CdS mit sinkender Substrattemperatur eine Verbreiterung der Valenzbandstruktur gefunden [209].

Die erwartete lineare Abhängigkeit in Abbildung 10.2 a) setzt sich auch ins Leitungsband fort. Da jedoch nur sehr wenige Proben erhalten wurden, deren Ferminiveau im Leitungsband liegt, kann anhand der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden, dass es auch bei CdS zur Ausbildung von Abschirmungseffekten der Kernniveau-Photolöcher durch Leitungselektronen kommt, wie sie für hochdotiertes SnO₂ [247] und In₂O₃ [248] gefunden wurden.

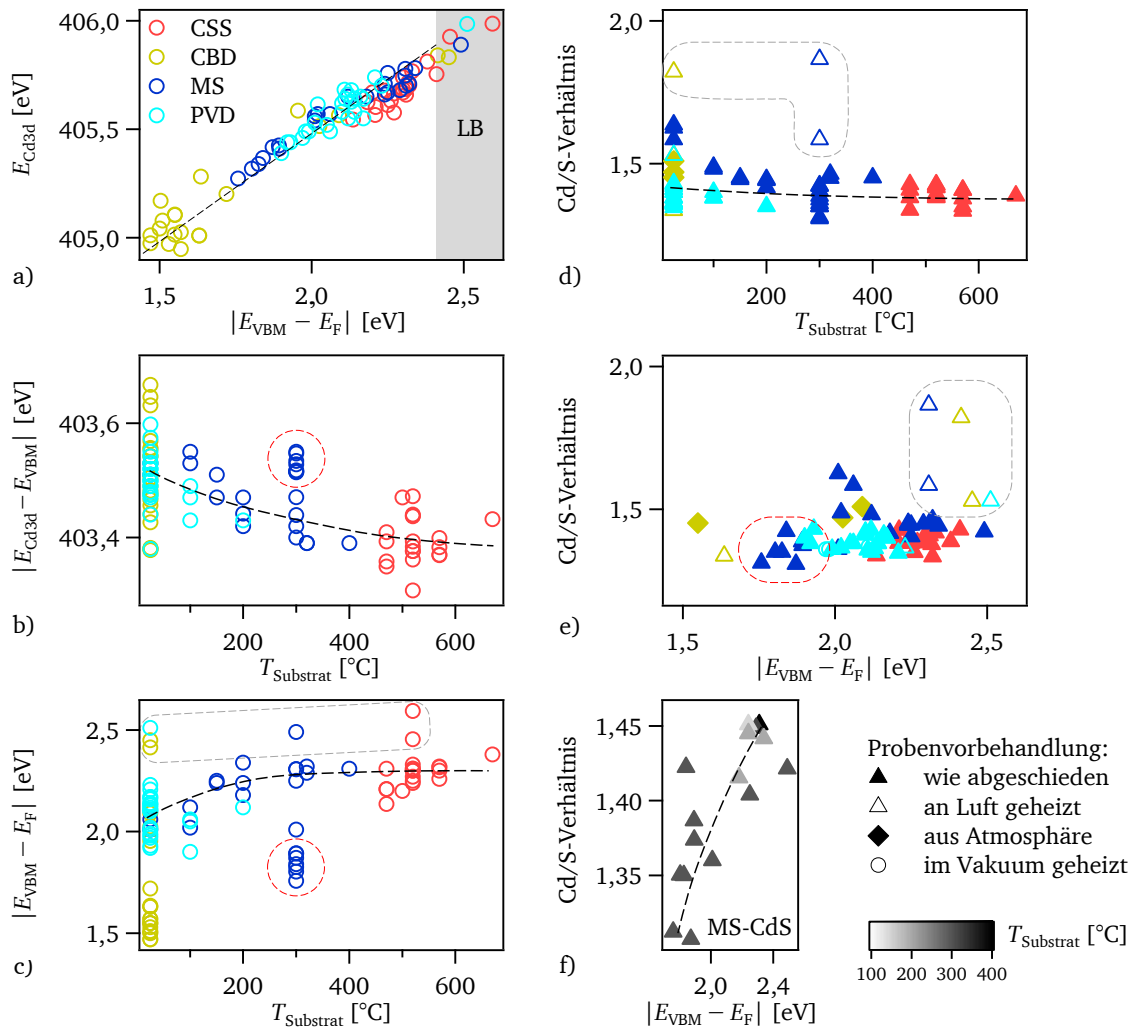


Abbildung 10.2: Mittels XPS bestimmte Oberflächeneigenschaften von CdS. Die Symbolfarbe bezieht sich auf die Depositionsmethode der CdS-Schicht. In d), e) und f) ist zudem über den Symboltyp der Probenzustand vor der Messung miteinbezogen. Die Messungen entstammen in Teilen den Arbeiten von TOBIAS ADLER, JUDITH SCHAFFNER, EDUARD FELDMIEIER, ANJA SCHNEIKART, JOHANNES TÜRCK, SEBASTIAN SIOL und KRISHNAKUMAR VELAPPAN.

In Abbildung 10.2 c) wird beobachtet, dass das Fermi-niveau mit steigender Substrattemperatur etwas höhere Werte annimmt. Dieser Effekt wird global sowie innerhalb der MS-Reihe gefunden. Im Hinblick auf die CBD-Proben muss beachtet werden, dass die geringen Werte ausnahmslos auf den p-dotierten CIS/CIGS-Substraten erhalten wurden, weswegen die gestrichelte Leitlinie unter Ausparung dieser Proben eingezeichnet wurde. Desweiteren wurde die Gruppe der nachträglich in Luft geheizten Proben (grau gestrichelt eingerahmt) ausgespart, mit denen sich Abschnitt 10.2 beschäftigt.

Eine Gruppe der MS-Proben fügt sich sowohl in Abbildung 10.2 b) als auch c) ebenfalls nicht in die Linienverläufe ein (rot gestrichelt eingerahmt). Für diese Gruppe werden geringere Fermi-niveaulagen und größere Energiedifferenzen zwischen Cd3d-Emissionslinie und Valenzbandmaximum erhalten. Die Herstellung dieser Proben unterschied sich in zweifacher Hinsicht von der der übrigen MS-Proben. Erstens wurden sie im Gegensatz zu den übrigen Proben mit nach oben zeigender Magnetron-Kathode abgeschieden. Zweitens wurde ein anderes Target verwendet (vom selben Hersteller mit denselben Spezifikationen). Es sind verschiedene Gründe für das unterschiedliche Verhalten der beiden Probengruppen denkbar. Möglicherweise ist die Temperaturkalibration des modifizierten Probenaufbaus sehr ungenau, und es werden tatsächlich deutlich geringere Substrattemperaturen als

angestrebt erhalten. Dagegen spricht, dass ähnliche Abscheideraten wie zuvor erhalten wurden, und dass bei einer weiteren Steigerung der Temperatur keine Schichtabscheidung beobachtet wurde. Dies wurde beim selben *Target*-Substrat-Abstand und Depositionsdruck bei nach unten zeigender *Magnetron*-Kathode bei einer Proben temperatur ab 320 °C beobachtet und auf Reevaporation oder schlechte Haftung zurückgeführt [209, 343].

Ein weiterer Aspekt, der auf die Besonderheit der genannten Proben gruppe hinweist, ist ihr relativ geringer Cd-Gehalt (in Abbildung 10.2 e) rot gestrichelt eingerahmt), der in Zusammenhang mit der geringen Ferminiveau-Position stehen könnte. Möglicherweise resultiert dieser aus der anderen Depositions anordnung; wahrscheinlicher ist jedoch eine Abweichung der Materialzusammensetzung zwischen den beiden verwendeten *Targets*.

Mögliche Einflüsse auf das mittels XPS bestimmte Cd/S-Verhältnis der CdS-Oberflächen sind in Abbildung 10.2 d) und e) dargestellt. Die *in situ* charakterisierten CdS-Schichten zeigen hierbei in der Regel ein Cd/S-Verhältnis von $1,4 \pm 0,1$. Ausnahmen betreffen lediglich bei sehr geringen Temperaturen abgeschiedene MS-Proben. Der Wert von 1,4 wurde mittels XPS auch für CdS-Einkristalle gefunden. Dies lässt darauf schließen, dass die Dünnschichten in der Regel stöchiometrisch ausfallen. Die Abweichung von dem erwarteten Wert von 1,0 wird ungeeigneten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren zugeschrieben: Es wird vermutet, dass die Intensität der S2p-Linie in der Verbindung CdS unterschätzt wird. Die Bestimmung der Stöchiometrie der CBD-Proben ist aufgrund der Probenkontamination mit Adsorbaten und einer leichten Sulfatbildung auf der Oberfläche erschwert. Auch die Proben, die an Luft gelagert oder geheizt wurden, zeigen beide Effekte, worauf im nächsten Abschnitt 10.2 genauer eingegangen wird.

Es kann nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Stöchiometrie erkannt werden (Abbildung 10.2 d)): Bei höheren Substrattemperaturen werden etwas Cd-ärmere Oberflächen erhalten, wobei dieser Trend hauptsächlich die MS-Reihe umfasst, was bereits in Vorgängerarbeiten beschrieben wurde [209, 343]. Entsprechend ist im Allgemeinen keine starke Korrelation zwischen der Lage des Valenzbandmaximums und der Oberflächen-Stöchiometrie zu erkennen (Abbildung 10.2 e)). Im Falle der MS-Reihe kann jedoch eine Korrelation erkannt werden: In Abbildung 10.2 f) sind erneut die Stöchiometrien der MS-Schichten über deren Ferminiveau-Position aufgetragen. Dabei sind nur *in situ* charakterisierte Schichten, die bei ≥ 200 °C abgeschieden wurden, eingetragen. Der Grauwert gibt die Substrattemperatur an. Solche Proben kristallisieren in der Wurtzitstruktur mit starker [0002]-Textur, eventuell mit Anteilen an Zinkblende-Struktur [209, 343]. Aufgrund der Kristallinität kann davon ausgegangen werden, dass die Valenzbandlage hier nicht stark unterschätzt wird. Es wird erkannt, dass das Ferminiveau an der Oberfläche mit steigendem Cd-Gehalt steigt.

Dies legt nahe, dass die Unterschiede in den Ferminiveau-Positionen und Stöchiometrien bei MS-CdS korreliert sind und höchstwahrscheinlich auf das *Target*-Material und in Maßen auch auf die verwendete Substrattemperatur zurückzuführen sind. Ein steigender Cd-Gehalt könnte dabei z. B. aus Schwefel-Leerstellen oder Cadmium auf Zwischengitterplätzen resultieren. Der im untersuchten Temperaturintervall um etwa 2–3 Größenordnungen höhere Dampfdruck von Schwefel im Vergleich zu Cadmium [344] könnte die Ursache dafür darstellen, dass Schwefel leichter von der Substratoberfläche desorbiert und dadurch insgesamt cadmiumreiche (Oberflächen-)Stöchiometrien erhalten werden. Allerdings steigt der Dampfdruck von Cadmium mit steigender Temperatur stärker an als derjenige von Schwefel (siehe Anhang, Abbildung A.2), sodass der Einfluss der Temperatur auf den Dampfdruck der beteiligten atomaren Spezies der Beobachtung entgegen steht, dass die Schichten mit zunehmender Temperatur geringfügig cadmiumreicher werden. Möglicherweise spielt stattdessen die MS-Abscheiderate, die mit steigender Temperatur abnimmt, eine deutliche Rolle für die Reevaporation von Schwefel, sodass bei steigender Temperatur mehr Zeit für die Reevaporation zur Verfügung steht und cadmiumreichere Schichten erhalten werden. Weiterhin spielt auch die Temperaturabhängigkeit der Prozesse der Oberflächendissoziation, -diffusion und -reaktion der verdampften Spezies eine Rolle für die Ausbildung der Stöchiometrie.

Im Folgenden soll anhand der DFT-Berechnungen aus [137, 138] in Abbildung 3.3 diskutiert werden, welche intrinsischen Defekte in CdS für die Fermienergie-Lage nahe am Leitungsband und für deren Begrenzung zu hohen und zu geringen Werten verantwortlich sein könnten. Dabei muss beachtet werden, dass die absoluten Positionen der Umladepunkte der Defekte möglicherweise stark fehlerbehaftet sind, da die Rechnungen in [137, 138] nicht mit Hybrid-Funktionalen durchgeführt wurden. Zunächst werden die Umladepunkte der geladenen Defekte betrachtet.

Die DFT-Berechnungen an kubischem Zinkblende-CdS [138] (siehe Abbildung 3.3) zeigen, dass sowohl die Schwefel-Leerstelle V_S als auch Cadmium auf Zwischengitterplätzen Cd_i und der Antisite-Defekt Cd_S Donatorzustände bilden, also potentielle Kandidaten für die Ursache der intrinsischen n-Dotierung darstellen. Dabei liegt der Umladepunkt von V_S tief in der Bandlücke. Der V_S -Defekt kann also bei Fermienergie-Lagen nahe dem Leitungsbandminimum in großen Konzentrationen vorhanden sein, da er dort neutral ist. Als Ursache für eine solch hohe Lage und für ein *Pinning* des Fermienergieaus auf diese kommt er jedoch nicht in Frage: der Umladepunkt wird weit entfernt von den beobachteten Fermienergie-Positionen gefunden. Ist die Schwefel-Leerstelle in ausreichendem Maße vorhanden, so beschränkt sie nach [138] das Fermienergie nach unten auf Werte um 1,2 eV über dem Valenzbandmaximum.

Für die Defekte Cd_i und Cd_S ist hingegen über den gesamten Bereich der Bandlücke hinweg der zweifach positive Zustand stabil, sodass beide durchaus zur n-Dotierung führen könnten; sie können bei den beobachteten Fermienergie-Lagen unterhalb des Leitungsbandminimums jedoch unkomponiert nur in geringen Konzentrationen vorhanden sein und zudem nicht für ein Fermienergie-*Pinning* auf Werte innerhalb der Bandlücke verantwortlich sein, da sie dort keine Umladepunkte zeigen. Bei Fermienergie-Lagen in der Nähe der Leitungsbandkante besitzen beide außerdem eine Bildungsenthalpie von mehreren eV (wobei Cd_S den höheren Wert aufweist), was ihr Auftreten erschwert.

Die Defekte V_{Cd} und S_i hingegen bilden Akzeptorzustände mit tiefer liegenden Umladepunkten, weshalb sie die beobachtete n-Dotierung nicht verursachen können und entsprechend wohl nur in sehr geringen Konzentrationen auftreten. Der Antisite-Defekt S_{Cd} besitzt diverse Umladepunkte innerhalb der Bandlücke und ist insbesondere unter cadmiumreichen Bedingungen aufgrund der sehr hohen Bildungsenthalpie von einigen eV unwahrscheinlich. Er könnte zwar unter schwefelreichen Bedingungen zum Tragen kommen; bei Energiedifferenzen von Valenzbandmaximum zu Fermienergie von über 2,0 eV bildet er jedoch einen zweifach negativen Akzeptorzustand.

Für kubisches CdS könnte somit eine hohe Konzentration aus Schwefel-Leerstellen vorliegen, die das Fermienergie auf Werte um 1,2 eV über dem Valenzbandmaximum beschränkt. Zudem könnte eine gewisse Konzentration an Cd_i oder Cd_S vorliegen, die die hohen Fermienergie-Positionen verursacht: diese Defekte müssten jedoch beispielsweise über V_{Cd} weitgehend kompensiert werden.

Für hexagonales Wurtzit-CdS wird ein etwas anderes Bild erhalten (siehe Abbildung 3.3): Als Donatorzustände werden mithilfe von DFT-Rechnungen [137] ebenfalls die Defekte V_S , Cd_S und Cd_i gefunden. Der Umladepunkt von V_S liegt wie in kubischem CdS sehr tief in der Bandlücke (etwa 0,9 eV über dem Valenzbandmaximum), sodass dieser bei den Fermienergie-Lagen nahe dem Leitungsband wiederum in hoher Konzentration vorhanden sein könnte, jedoch weder das *Pinning* nach oben erklären kann, noch die hohe n-Dotierung selbst.

Die Defekte Cd_i und Cd_S weisen jedoch in hexagonalem CdS im Gegensatz zur kubischen Struktur Umladepunkte in der Nähe der Leitungsbandkante auf: Cd_i ist nach [137] in hexagonalem CdS oberhalb von 1,8 eV über dem Valenzbandmaximum neutral, Cd_S oberhalb von 2,3 eV. Somit könnten diese beiden Defekte als Ursache für die Fermienergie-Lage nahe am Leitungsband und für deren Begrenzung zu geringen Energien in Frage kommen. Ihr unterschiedliches Auftreten könnte möglicherweise auch Unterschiede zwischen den Depositionsmethoden (etwa CSS und PVD) begründen. Eventuell werden bei den verschiedenen Depositionsmethoden auch unterschiedliche Phasenanteile gebildet und damit leicht abweichende Umladepunkte erhalten. Die Bildungsenthalpien von Cd_S

und Cd_i sind jedoch selbst unter cadmiumreichen Bedingungen bei Fermi-niveau-Positionen nahe dem Leitungsband einige eV hoch, sodass diese Defekte bei thermisch verdampften Schichten wohl eher nicht in hohen Konzentrationen vorherrschen. Bei der MS-Abscheidung, bei der hochenergetische Teilchen auf das Substrat beschleunigt werden, könnte ihr Auftreten möglicherweise durch die Prozessparameter kontrolliert werden. Eventuell spielen Verunreinigungen mit Spuren anderer Elemente – entweder aus dem Ausgangspulver bzw. *Target*-Material oder aus der Depositionsanlage – jedoch ebenfalls eine Rolle.

Somit sind die Ursachen für die starke n-Dotierung der CdS-Proben im Allgemeinen und deren Korrelation mit der Stöchiometrie von MS-CdS im Speziellen wohl in intrinsischen Defekten von CdS zu suchen, wobei eine eindeutige Zuordnung anhand der vorliegenden Berechnungen [137, 138] nicht möglich ist. Am wahrscheinlichsten könnte insgesamt interstitielles Cadmium und Cadmium auf Schwefelplätzen die Fermi-niveau-Positionen nahe am Leitungsbandminimum ermöglichen oder sogar erzwingen, was im Zusammenhang mit der beobachteten Stöchiometrie durchaus denkbar ist. Die Schwefel-Leerstelle könnte – angesichts des hohen Dampfdrucks von Schwefel – bei beiden Strukturen in hoher Konzentration vorhanden sein und das Fermi-niveau immerhin auf die obere Hälfte der Bandlücke begrenzen. Für die Begrenzung des Fermi-niveaus zu hohen Werten hin wurden hingegen keine passenden Umladepunkte identifiziert. Im Folgenden werden daher die Dotiergrenzen von CdS anhand der berechneten Defektbildungsenthalpien [21, 137, 138] der intrinsischen Defekte diskutiert.

Nach [137, 138] erhält sowohl für Wurtzit- als auch für Zinkblende-CdS die Kationen-Leerstelle V_{Cd} für Fermi-niveau-Positionen über etwa 2,2 eV eine negative Bildungsenthalpie, selbst wenn cadmiumreiche Bedingungen herrschen (siehe Abbildung 3.3). Das Fermi-niveau kann also diesen theoretischen Berechnungen zufolge in keinem Fall diese Lage überschreiten, da es ansonsten zur spontanen Bildung von Kationen-Leerstellen käme. Zu geringen Werten ist das Fermi-niveau in Wurtzit-CdS unter cadmiumreichen Bedingungen analog durch die Bildung von Schwefel-Leerstellen und Cadmium auf Zwischengitterplätzen auf 0,6 eV über dem Valenzbandmaximum begrenzt. Ab 0,3 eV wird zudem für beide Strukturen die Bildungsenthalpie des Cd_S -Antisite-Defekts negativ.

Für schwefelreiche Bedingungen ist das Fermi-niveau nach [138] in Zinkblende-CdS zu hohen Werten durch die spontane Bildung der Cadmium-Leerstelle auf etwa 1,4 eV begrenzt; zu geringen Werten existiert keine intrinsische Begrenzung innerhalb der Bandlücke. Für Wurtzit-CdS liegt die entsprechende Grenze zu hohen Energien bei 1,3–1,5 eV [137] (je nachdem, ob Schwefel als Feststoff oder dimeres Molekül in die Berechnung eingeht); auch hier ist das Fermi-niveau zu geringen Werten im Rahmen der Bandlücke nicht begrenzt. Somit wird geschlossen, dass die Begrenzung des Fermi-niveaus in CdS zu hohen Werten durch die ins negative wechselnde Bildungsenthalpie der Cadmium-Leerstelle verursacht wird, nicht durch einen Umladepunkt.

Daraus kann außerdem geschlossen werden, dass die Abscheidung aller CdS-Schichten, deren Fermi-niveau über 1,4 eV gefunden wurde, bei cadmiumreichen Bedingungen stattfand, was mit dem wahrscheinlichen Auftreten von Cd_i und Cd_S sowie V_S bei einem relativen Cadmiumreichtum der Schichten korreliert. Die berechnete Fermi-niveau-Begrenzung auf Werte unter 2,2 eV nach [137, 138] wird jedoch nicht für alle Abscheidemethoden streng erhalten. Es werden bei *in situ* charakterisierten, sauberen Oberflächen von CSS-CdS und MS-CdS durchaus reproduzierbare Werte bis 2,4 eV erhalten (siehe Abbildung 10.2). WEI *et al.* [21] berechneten für Zinkblende-CdS eine leicht abweichende Lage von 2,5 eV für die Dotiergrenze von CdS durch V_{Cd} zu hohen Werten, wobei auch hier keine Hybrid-Funktionale in die Berechnungen eingingen. Die experimentellen Beobachtungen unterstützen eher diese Lage. Die Unterschiede in den absoluten Lagen der berechneten Umladepunkte und Dotiergrenzen zwischen [21, 137, 138] sind sicherlich auch den unterschiedlichen Berechnungsmethoden geschuldet.

Die Herstellung der CBD-Schichten auf CIS/CIGS-Substraten könnte im Bezug auf das Fermi-niveau sowohl unter cadmium- als auch schwefelreichen Bedingungen stattfinden. Auf SnO_2 :F-Substraten

kann der schwefelreiche Fall ausgeschlossen werden. Sicherlich spielt jedoch auch das chemische Potential anderer bei der CBD anwesender Spezies – z. B. Sauerstoff oder Natrium, die in CdS einigen Berichten zufolge [338, 345, 346] Akzeptorzustände bilden können – eine dominante Rolle.

Zusammenfassend lässt sich außerdem sagen, dass die Lage des Fermineaus in CdS offenbar von der Depositionsmethode abhängt, was auf unterschiedliche Temperaturen und Depositionsraten zurückgehen kann. Unklar bleibt, ob die beobachteten Grenzen der Fermineau-Lagen auch in anderen Eigenheiten der Depositionsmethoden begründet liegen, etwa in der kinetische Energie der schichtbildenden Spezies, sodass von einem Depositionsmethoden-abhängigen Fermineau-*Pinning* im Volumen oder an der Grenzfläche ausgegangen werden muss. Für die unterschiedlichen Lagen und Begrenzungen des Fermineaus sind höchstwahrscheinlich intrinsische Defekte und damit Abweichungen von der idealen Stöchiometrie – z. B. in Form von Schwefel-Leerstellen, interstitiellem Cadmium oder Cadmium auf Schwefelplätzen – verantwortlich; eine systematische Variation der Stöchiometrie kann im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung mittels XPS jedoch nur für die MS-CdS-Reihe nachgewiesen werden.

Es ist weiterhin nicht abschließend geklärt, ob die Fermineau-Lagen von Volumen und Oberfläche identisch sind und welchen Einfluss das Substrat hierauf ausübt. Im Fall von CBD-CdS wurde anhand von Abbildung 10.1 bereits gezeigt, dass das Oberflächen-Fermineau erheblich mit dem Substrat variiert. Es ist in diesem Fall daher unwahrscheinlich, dass die an der Oberfläche gefundene Fermineau-Position stark von der im Volumen abweicht. Desweiteren ist das Fermineau in CBD-CdS offenbar über einen großen Bereich einstellbar. Im Fall der Depositionsmethoden MS und CSS wurden keine stark p-dotierten Substrate untersucht; Al_2O_3 verfügt jedoch ebenfalls über eine relativ große Austrittsarbeit. Auf Al_2O_3 werden in CSS-CdS dennoch Fermineau-Positionen nahe dem Leitungsband erhalten. Im Fall von PVD-CdS wurde analog dazu auf RuO_2 gezeigt, dass das Fermineau ungeachtet der großen Austrittsarbeit von RuO_2 bei vergleichbaren Energien wie auf $\text{SnO}_2\text{:F}$ gefunden wird, sodass für die thermischen Verdampfungsmethoden CSS und PVD ein Fermineau-*Pinning* in diesem Bereich in Frage kommt – möglicherweise durch interstitielles Cadmium oder Cadmium auf Schwefelplätzen. Alternativ ist es denkbar, dass die CdS-Schicht an der Grenzfläche zu RuO_2 eine Fermineau-Position näher am Valenzband einstellt, jedoch über den Aufbau einer Raumladungszone bis zur Oberfläche der etwa 100 nm dicken Schicht die gewohnt hohe Fermineau-Position nahe am Leitungsband einstellt. Für Al_2O_3 wurde dies jedoch nicht beobachtet; die hohe Fermineau-Position wurde von Beginn an eingestellt (siehe Abschnitt 9.1.4). Als weiterführende Experimente zur Lage des Fermineaus im Volumen könnten Leitfähigkeitsmessungen herangezogen werden, wobei die Auswahl der Substrate hierbei auf isolierende Materialien beschränkt ist.

Im nächsten Abschnitt 10.2 wird anhand von ausgesuchten Modellexperimenten gezeigt, welche Variationen das Fermineau in CdS depositionsabhängig zulässt. Desweiteren wird darin genauer untersucht, welche Auswirkungen ein Heizschritt an Luft auf das Fermineau in CdS hat.

10.2 Nachträgliche Behandlung von CdS mit Sauerstoff

10.2.1 Einfluss auf die Lage des Oberflächen-Fermineaus

Abbildung 10.3 zeigt eine Gegenüberstellung der Fermineau-Positionen an Oberflächen von CdS-Schichten, die zunächst *in situ* (rot)¹ und anschließend nach einem 2-stündigen Heizschritt an Luft bei 200 °C (grün) mittels XPS charakterisiert wurden.

Es ist zu erkennen, dass das Fermineau in allen Fällen nach dem Heizschritt höhere Positionen einnimmt. Dies umfasst verschiedene Depositionsmethoden und Substrate. Es tritt auf hochdotierten

¹ Die CBD-Schichten wurden nicht *in situ*, sondern nach Kontakt zu Luft charakterisiert.

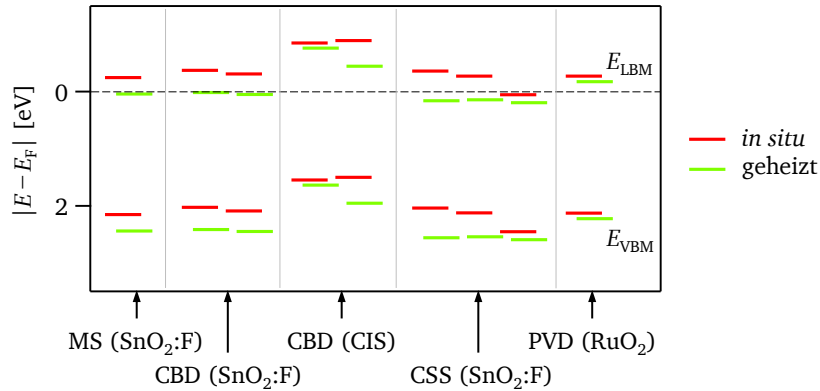


Abbildung 10.3: Änderung der Oberflächen-Ferminiveau-Position von CdS durch Sauerstoff. Die Proben wurden zunächst *in situ* (bzw. im Fall von CBD-CdS aus Atmosphäre kommend) mittels XPS charakterisiert (rote Werte). Nach einer Heizbehandlung in Luft für 2 h bei 200 °C wurden die Proben erneut charakterisiert (grüne Werte). Die Lagen des Leitungsbandes wurden unter der Annahme einer Bandlücke von 2,4 eV aus den gemessenen Valenzbandmaxima abgeschätzt. Unter der Abbildung sind jeweils die Depositionsmethode der CdS-Schicht und das Substrat angegeben. Die Schichtdicke der MS-, PVD- und CSS-Proben beträgt etwa 100 nm, die der CBD-CdS-Proben zwischen 60 nm und 90 nm.

SnO₂:F-Substraten jedoch ein stärkerer Effekt auf als auf solchen Substraten, die ein geringeres Fermi-niveau in CdS induzieren sollten (CIS und RuO₂). Desweiteren ist vor allem an den CSS-Schichten zu erkennen, dass die Fermi-niveau-Lagen von CdS-Schichten auf SnO₂:F-Substraten, die *in situ* voneinander abweichende Positionen zeigen, nach der Heizbehandlung aneinander angeglichen werden und durchgehend bei etwa 2,4–2,5 eV über dem Valenzbandmaximum zu finden sind. Dies bedeutet, dass sich die Oberfläche von CdS-Schichten auf SnO₂:F-Substraten nach dem Ausheizen in Luft an der Grenze zur Entartung befindet, wie an der Lage des Leitungsbandminimums in Abbildung 10.3 deutlich wird.

Ob es sich bei der nach oben verschobenen Fermi-niveau-Position um einen Oberflächeneffekt – etwa eine durch Adsorbate gebildete Bandverbiegung – oder um eine Veränderung der Volumeneigenschaften handelt, geht aus Abbildung 10.3 nicht hervor. Ein bloßer Effekt durch die Adsorption von Molekülen aus der Luft wird als unwahrscheinlich angesehen, da andere Proben, die nur in Kontakt zu Luft gebracht wurden, keine nach oben verschobenen Fermi-niveau-Positionen zeigten (was auch für die CBD-Proben auf CIS-Substraten erkannt wird). Desweiteren wird in der Literatur an vielen Stellen von einer Verarmungsrandschicht in CdS im Kontakt mit Sauerstoff berichtet (analog zu SnO₂-Oberflächen), was häufig aus einer beobachteten Reduktion des Photostroms in CdS abgeleitet wurde [347–350].

Im Folgenden werden die Charakteristika der XP-Spektren von *in situ* charakterisierten CdS-Schichten denjenigen nach einer Heizbehandlung gegenübergestellt (Abbildung 10.4).

Mit dem Heizschritt an Luft gehen chemische Veränderungen der Probenoberfläche einher, wie in Abbildung 10.4 erkannt wird: Es bildet sich ein geringfügiger Anteil an CdSO₄, was aus der Komponente in der S2p-Linie bei ≈ 170 eV hervorgeht. Für die Eindeutigkeit dieser Zuweisung der S2p-Komponenten sei auf Abschnitt 10.3 verwiesen. In Abbildung 10.4 ist außerdem zu sehen, dass alle Emissionslinien von CdS durch den Einfluss des Heizschrittes parallel verschieben. Die Bindungsenergieabstände zwischen Kernniveaus und Valenzbandmaximum bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, entsprechend einer reinen Verschiebung des Fermi-niveaus. Es ist weiterhin zu erkennen, dass eine Sauerstoff-Emission hinzukommt, deren Bindungsenergie etwa mit der Lage des Fermi-niveaus korreliert (und daher für die Probe auf CIS etwas geringer ausfällt als für die übrigen Proben auf SnO₂:F). Diese Emission wird teilweise der Bildung von CdSO₄ zugewiesen, teilweise

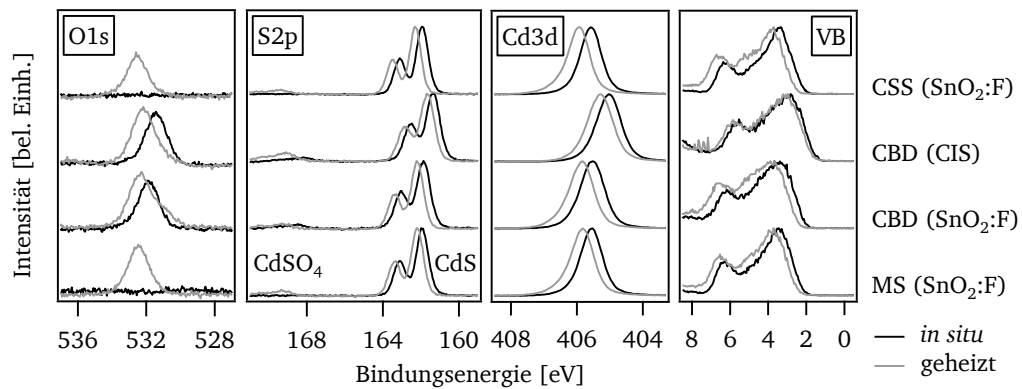


Abbildung 10.4: Einfluss eines Heizschrittes in Luft auf XP-Spektren von CdS. Die schwarzen Spektren wurden *in situ* (bzw. im Fall von CBD-CdS nach Kontakt zu Luft) aufgenommen. Die grauen Spektren wurden nach einer Heizbehandlung der Proben in Luft für 2 h bei 200 °C aufgenommen. Mit Ausnahme der VB- und O1s-Spektren sind alle Spektren untergrundkorrigiert und mit Ausnahme der O1s-Spektren normiert.

tragen sicherlich auch Sauerstoff-haltige Adsorbate wie Wasser dazu bei. Bei den CBD-Proben auf CIS, die bereits zuvor eine beinahe ebenso hohe Sauerstoff-Emission zeigten, verschiebt sich deren Lage, wobei eine zweite Komponente mit geringerer Intensität erkannt werden kann, die bei kleineren Bindungsenergien verbleibt. Die CBD-Proben auf CIS zeigten bereits vor dem Heizschritt in Luft kleinen Anteil an Sulfat an der Oberfläche.

Angesichts dessen und der ähnlichen Intensität der Sauerstoff-Emission wird geschlossen, dass die Heizbehandlung an Luft keine wesentlich stärkere Oxidation der CdS-Oberfläche hervorruft als ein bloßer Kontakt zu Luft, und dass aus diesem Grund die CdS-Schicht im Volumen nicht chemisch verändert wurde. Entsprechend zeigen die Cd3d-Linie und die CdS-Komponente der S2p-Linie nach dem Heizschritt eine ähnliche Form wie zuvor. Die CdSO₄-Komponente ist in der Cd3d-Linie aufgrund ihrer kleinen chemischen Verschiebung nicht gut nachweisbar (siehe Abschnitt 10.3). Die Tatsache, dass die O1s-Linie und die CdSO₄-Komponente der S2p-Linie in ihrer energetischen Lage mit dem Fermi-niveau korrelieren, zeigt, dass die Angleichung der elektrochemischen Potentiale der Sulfat-Oberflächenphase und des CdS-Volumens für alle Proben in ähnlicher Weise stattfindet.

Die Valenzbandspektren der *in situ* abgeschiedenen Schichten zeigen die für CdS typische Form, bestehend aus zwei Maxima bei Bindungsenergien von etwa 3 eV und 6 eV. Diese entstammen weitestgehend den Beiträgen der S3p-Orbitale [134, 137]. In den Valenzbandspektren nach dem Heizschritt kann erkannt werden, dass sich durch die Oberflächenoxidation eine zusätzliche Emission bildet, die zwischen den beiden zu CdS gehörenden Maxima liegt. Diese kann möglicherweise der CdSO₄-Phase zugeordnet werden, obwohl ihre Ausprägung nicht mit der Intensität der entsprechenden Emission in der S2p-Linie übereinstimmt.

10.2.2 Modifikation der Bandanpassung an der SnO₂:F|CdS-Grenzfläche

Sollte die Verschiebung des Fermi-niveaus zu höheren Werten, die für alle untersuchten CdS-Schichten nach einem Heizschritt in Luft beobachtet wurde, keiner Oberflächen-Bandverbiegung entstammen, sondern einer Volumendotierung gleichkommen, könnte dies wichtige Folgen für den Bandverlauf des Frontkontakts der CdTe-Solarzelle mit sich ziehen. So könnte beispielsweise die Bandanpassung zwischen dem TCO SnO₂:F und CdS dadurch modifiziert werden. Ein solcher Effekt wurde bereits zuvor für die nachträgliche Chlor-Aktivierung der Solarzelle gefunden [288]. Wie in Abschnitt 8.4 gezeigt wurde, wird für unbehandeltes CdS *in situ* ein Leitungsbandversatz von bis zu 0,5 eV an dieser Grenzfläche erhalten.

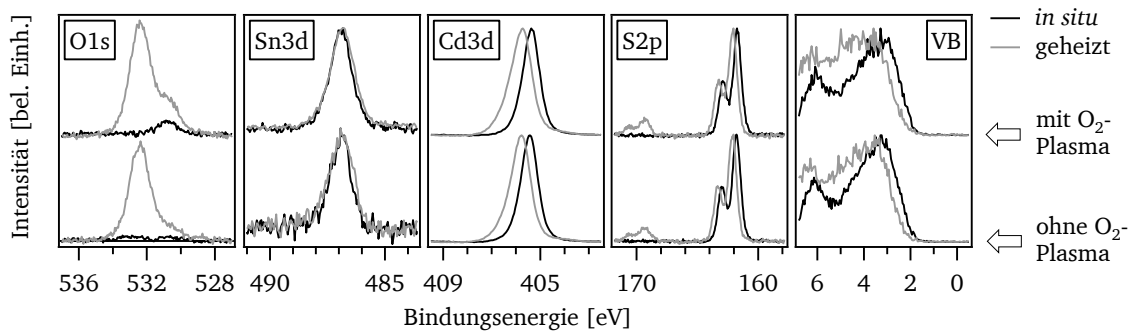


Abbildung 10.5: XP-Spektren zur Modifikation der Grenzflächenanpassung von $\text{SnO}_2\text{:F|CdS}$ durch Sauerstoff. Als Substrat diente jeweils ein „Tec15“-Substrat (Charge 2), das lediglich gereinigt (untere Reihe) bzw. zusätzlich mit einem Sauerstoff-Plasma behandelt wurde (obere Reihe). Die 5 nm dicke CdS-Schicht wurde darauf mittels MS bei 300°C nach Tabelle 4.2 abgeschieden. Die schwarzen Spektren wurden anschließend *in situ* aufgenommen. Die grauen Spektren wurden nach einer Heizbehandlung der Proben in Luft für 2,5 h bei 200°C aufgenommen. Mit Ausnahme der VB-Spektren sind alle Spektren untergrundkorrigiert und mit Ausnahme der O1s-Spektren normiert.

Es wurde daher untersucht, ob die Bandanpassung an dieser Grenzfläche durch Sauerstoff modifiziert wird. Hierfür wurden dünne MS-CdS-Schichten auf $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substraten (Pilkington „Tec15“, Charge 2) abgeschieden. Wie zuvor für die Charakterisierung dieser Grenzfläche in Abschnitt 8.4 betrug die Substrattemperatur während der Deposition 300°C ; die Schichtdicke betrug jedoch nur etwa 5 nm. Dies gewährleistet, dass Emissionslinien von sowohl Substrat als auch Schicht in ausreichender Intensität erhalten werden. Die Bindungsenergieunterschiede dieser Emissionslinien zu den Valenzbandmaxima können dann analog zu einem Grenzflächenexperiment genutzt werden, um den Valenzbandversatz der beiden Materialien an der Grenzfläche abzuschätzen. In gewisser Weise stellt diese Vorgehensweise ein vereinfachtes Grenzflächenexperiment dar, wobei sichergestellt sein muss, dass die Dicke der bedeckenden Schicht so gewählt wird, dass ein paralleler Verlauf der Bindungsenergien von Substrat und Schicht erhalten wird. Nach Abbildung 8.21 ist dies bei einer CdS-Schichtdicke von 5 nm eindeutig der Fall. Die übrigen für ein Grenzflächenexperiment benötigten Zwischenschritte sowie der erste und letzte Schritt, aus denen die Bindungsenergieunterschiede der reinen Materialien entnommen werden, entfallen. Es werden stattdessen die Werte aus dem vorangegangenen Grenzflächenexperiment $\text{SnO}_2\text{:F|MS-CdS}$ verwendet (siehe Anhang, Tabelle A.3).

Das beschriebene Experiment wurde für zwei unterschiedliche Substrat-Vorbehandlungen ausgeführt: In einem Fall wurde das $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrat lediglich nach Prozedur B in Abschnitt 4.2 gereinigt, im anderen Fall wurde zusätzlich *in situ* eine Sauerstoff-Plasmabehandlung des $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrats durchgeführt. Abbildung 10.5 zeigt die Spektren, die *in situ* nach der CdS-Abscheidung erhalten wurden (schwarz), und diejenigen, die nach einem Heizschritt an Luft für 2,5 h bei 200°C aufgenommen wurden (grau), für beide Substrat-Vorbehandlungen.

Es sind Emissionslinien von Substrat und Schicht messbar; die Schichtdicke der CdS-Schicht übertrifft in diesem Experiment – wie angestrebt – nicht die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen. Die O1s-Linie des $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrats bei etwa 531 eV ist bei Verwendung des mit Sauerstoff-Plasma gereinigten Substrats etwas deutlicher zu erkennen, was entweder an einer geringfügig dünneren CdS-Schicht oder an einem etwas stärkeren Oxidationsgrad der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Oberfläche liegen kann. Die intensivere Sn3d-Linie ist in beiden Fällen deutlich messbar. Das Valenzband kann vollständig CdS zugeordnet werden, was aus Lage und Form hervorgeht. Auch bei der Untersuchung der Grenzfläche $\text{SnO}_2\text{:F|MS-CdS}$ in Abbildung 8.20 trat dies zwischen 4 nm und 7 nm zutage. Desweiteren wird erneut die Bildung einer CdSO_4 -Schicht an der Oberfläche durch den Heizschritt an Luft beobachtet. Die Intensität der entsprechenden Komponente in der S2p-Linie fällt etwas höher aus, was nicht auf eine größere absolute Menge an CdSO_4 zurückgeführt wird; vielmehr ist der Anteil der

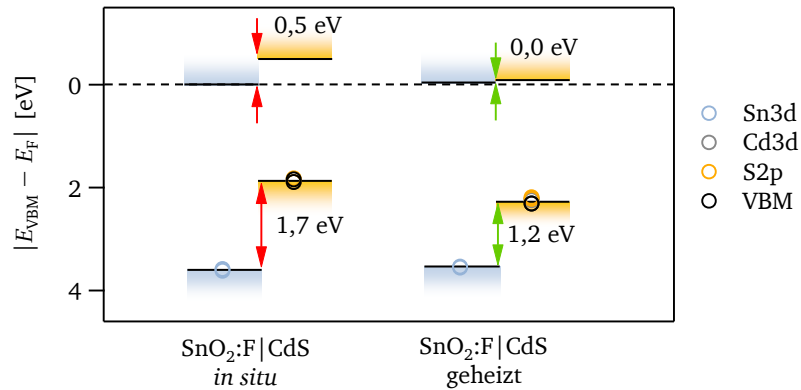


Abbildung 10.6: Modifikation der Grenzflächenanpassung von SnO₂:F|CdS durch Sauerstoff. Als Substrat diente jeweils ein „Tec15“-Substrat (Charge 2), das lediglich gereinigt bzw. zusätzlich mit einem Sauerstoff-Plasma behandelt wurde. Die 5 nm dicke CdS-Schicht wurde darauf mittels MS bei 300 °C nach Tabelle 4.2 abgeschieden. Der linke Bildteil gibt die anschließend *in situ* bestimmten Lagen der Valenzbandmaxima von SnO₂:F und CdS an. Der rechte Bildteil gibt die entsprechenden Lagen nach einer Heizbehandlung der Proben in Luft für 2,5 h bei 200 °C an. Die gemessenen Bindungsenergien der Valenzbänder bzw. der Kernniveau-Emissionslinien abzüglich ihres Abstandes vom Valenzbandmaximum sind durch Kreise dargestellt. Die daraus ermittelten Lagen der Bandkanten sind als Linien eingezeichnet, wobei die Lage der Leitungsbandminima unter Annahme einer Bandlücke von 2,4 eV (CdS) bzw. 3,6 eV (SnO₂:F) berechnet wurde.

CdSO₄-Schicht an der gesamten zur Intensität der S2p-Linie beitragenden Schichtdicke hier größer, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen diese Schichtdicke übertrifft. An der O1s-Linie kann nach dem Heizschritt die zu CdSO₄ gehörende Emission bei etwa 532,5 eV erkannt werden. Gleichzeitig steigt die Intensität um 531 eV, die SnO₂:F zugeordnet wird, sowie die Intensität der Sn3d-Linie, während die Intensitäten der Cd3d- und S2p-Linien geringfügig abnehmen (in der normierten Darstellung nicht erkennbar). Möglicherweise kommt es durch den Heizschritt zu einer Agglomeration der dünnen CdS-Schicht, infolge derer an einigen Stellen das Substrat frei liegt oder zumindest eine dünnere CdS-Schicht vorliegt.

Die Bindungsenergien der Emissionslinien der CdS-Schicht verändern sich durch den Heizschritt wie zuvor beobachtet: Sie verschieben sich parallel um etwa 0,5 eV zu höheren Werten. Die Form der zu CdS gehörenden S2p-Emission verändert sich dabei nicht: Daraus kann geschlossen werden, dass keine Bandverbiegung auftritt, sondern die gesamte CdS-Schicht ein höheres Fermi-niveau aufweist. Die Bindungsenergien der Schichtemissionslinien ändern sich jedoch durch den Heizschritt um weniger als 0,1 eV. Dies bedeutet, dass der Valenzbandversatz zwischen den beiden Materialien verändert wird. Abbildung 10.6 zeigt dies anhand der gefundenen Werte. Dabei stellen die Kreise die Positionen der Valenzbandmaxima von CdS und SnO₂:F, die aus den gemessenen Bindungsenergien von VBM, S2p, Cd3d und Sn3d bestimmt wurden, für beide Substrat-Vorbehandlungen dar. Diese wurden schematisch durch ein Energiebanddiagramm erweitert.

Wie bereits in Abschnitt 8.4 wird für den *in situ* bestimmten Valenzbandversatz zwischen SnO₂:F und MS-CdS ein Wert von 1,7 eV gefunden. Dieser Wert wird für beide Substrat-Vorbehandlungen erhalten: die einfache Reinigung und die Sauerstoff-Plasmabehandlung. Somit kann als gesichert gelten, dass die Vorbehandlung des SnO₂:F-Substrats die Bandanpassung zu CdS zumindest dann nicht beeinflusst, wenn die CdS-Schicht bei erhöhten Temperaturen abgeschieden wird und somit die Sauerstoff-Adsorbate in der Aufheizphase vor der Abscheidung von der Oberfläche desorbieren (wie in Abschnitt 8.3.2 gezeigt).

Durch den Heizschritt der CdS-Schicht in Luft wird die Bandanpassung an der Grenzfläche deutlich verändert, wobei wiederum kein Unterschied für die beiden Substrat-Vorbehandlungen gefunden

wird: Der Valenzbandversatz nimmt um 0,5 eV ab, und entsprechend passen sich die Leitungsbandminima an der Grenzfläche mit einem Versatz von weniger als 0,1 eV an. Dabei liegt das Fermi-niveau an der Grenzfläche für beide Materialien an der Leitungsbandkante, wie zuvor für in Luft geheizte, dickere CdS-Schichten bereits beobachtet.

Der Frage, welche der gefundenen Bandanpassungen zwischen SnO₂:F und CdS sozusagen dem „natürlichen“ Fall ohne *Pinning* entspricht, soll im Folgenden nachgegangen werden. Damit ist die Frage verbunden, auf welche Weise Sauerstoff dazu führt, dass das Fermi-niveau und die Bandanpassung um 0,5 eV modifiziert werden: Werden durch den Heizschritt an Luft Defekte in CdS oder an dessen Grenz- und Oberflächen passiviert, oder fügt die „Dotierung“ mit Sauerstoff eher weitere Defekte hinzu, die ihrerseits zu einem Fermi-niveau-*Pinning* bei hohen Werten führen?

Zunächst soll der Valenzbandversatz zwischen SnO₂:F und CdS anhand des Konzepts der Transitivität zwischen Grenzflächen diskutiert werden. In indirekter Weise kann der Valenzbandversatz zwischen Material A und Material B aus den jeweiligen Bandanpassungen von Material A und Material B mit einem dritten Material C bestimmt werden. Als Material C bietet sich beispielsweise Al₂O₃ an: Die Grenzflächen SnO₂:F|Al₂O₃ und Al₂O₃|CdS wurden in Abschnitt 9.1 für ALD-Al₂O₃ und MS-Al₂O₃ beschrieben. Daraus berechnet sich der theoretische Versatz an der Grenzfläche SnO₂:F|CdS zu 1,5–1,7 eV im Fall von ALD-Al₂O₃ und zu 1,4 eV im Fall von MS-Al₂O₃. Wie in Abschnitt 9.1 ausführlich diskutiert, wird die Grenzfläche mit MS-Al₂O₃ aufgrund der *Common Anion Rule* eher als „natürlich“ (ohne *Pinning*) erachtet. Eine analoge Betrachtung mithilfe von ZnO als Material C soll anhand der Ergebnisse aus Vorgängerarbeiten [333] erfolgen: Für undotiertes ZnO wurde im Mittel ein Valenzbandversatz von 1,2 eV zu PVD-CdS gefunden. Für hochdotiertes ZnO:Al betrug der Wert mit bis zu 1,6 eV deutlich mehr. Die Diskrepanzen wurden darauf zurückgeführt, dass das Fermi-niveau in PVD-CdS nur in sehr engen Grenzen einstellbar ist, wie auch anhand von Abbildung 10.1 erkannt wird. Demnach kann CdS an der Grenzfläche weder die hohe Fermi-niveau-Lage von ZnO:Al, noch die niedrige Lage in undotiertem ZnO einstellen. Ein Versatz von 1,4 eV wurde von SÄUBERLICH [333] auf diesem Gedanken aufbauend als „natürlicher“ Fall ohne *Pinning* erachtet (in theoretischen Rechnungen der Bandanpassung zwischen Zinkblende-ZnO und Zinkblende-CdS von WEI *et al.* [93] wird ein Wert von 1,2 eV erhalten). Die Grenzfläche zwischen SnO₂ und ZnO weist ihrerseits experimentell einen Valenzbandversatz von 0,0 eV auf [94], wie auch im Rahmen der *Common Anion Rule* erwartet werden kann. Entsprechend folgt aus der Transitivität der experimentellen Ergebnisse in diesem Fall ein Valenzbandversatz von etwa 1,4 eV für die SnO₂:F|CdS-Grenzfläche.

Den Überlegungen zur Transitivität folgend sind geringere Werte um 1,4 eV für den Valenzbandversatz der Grenzfläche SnO₂:F|CdS eher als intrinsisch zu bezeichnen. Auch anhand von Tabelle 8.5 kann erkannt werden, dass hohe Werte von 1,7 eV nur für hochdotierte SnO₂-Substrate erhalten werden. Für geringer dotiertes SnO₂ werden Werte von 1,5 eV oder weniger erhalten.

Dies könnte bedeuten, dass der Heizschritt in Luft entweder diejenigen Defekte in CdS abbaut, die für die Begrenzung des Fermi-niveaus nach oben verantwortlich sind, oder entsprechende kompensierende Defekte einbringt. Nach den bisherigen Diskussionen wird das Fermi-niveau zu hohen Werten jedoch nur durch die spontane Bildung der Cadmium-Leerstelle [21, 137, 138] begrenzt, was durch einen etwaigen Einbau von Sauerstoff nicht unterdrückt werden kann und außerdem trotzdem höhere Werte als die beobachteten zuließe. Es ist somit wahrscheinlicher, dass nicht Volumendefekte in CdS, sondern Grenzflächendefekte die Begrenzungen bei der Einstellung der Energiebandanpassung zu SnO₂ verursachen. Die nachträgliche Behandlung mit Sauerstoff kann möglicherweise zur Absättigung solcher Grenzflächendefekte führen.

Die Konsequenzen, die sich aus der Modifikation der Energiebandanpassung an der SnO₂:F|CdS-Grenzfläche ergeben, werden im nächsten Abschnitt behandelt. Anschließend wird diskutiert, welche Begrenzungen das Fermi-niveau in CdS zu geringen Werten erfährt, ob Sauerstoff in CdS Donatoren bilden oder Akzeptoren beseitigen und dadurch die n-Dotierung verstärken könnte und seinerseits zu einer Begrenzung des Fermi-niveaus auf hohe Werte beiträgt.

10.2.3 Diskussion der Konsequenzen des Heizschrittes an Luft für die Solarzelle

Die Situation an der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{CdS}$ nach dem Heizschritt in Luft (Abbildung 10.5 rechts) stellt eine ideale Bandanpassung eines Frontkontakts dar. Die höchstmögliche Fermi-niveau-Position innerhalb der Bandlücke wird im n-Partner des Heterokontakts (CdS) erhalten, sodass das gesamte Potential dieses Materials zur n-Dotierung genutzt werden kann. Gleichzeitig wird keine Spannung durch das Auftreten eines Leitungsbandversatzes verloren, und es ist keine thermische Aktivierung notwendig, um die Ladungsträger vom Leitungsband der CdS-Schicht in das des TCO-Kontakts zu injizieren. Zusätzlich ist durch die hohe n-Dotierung der CdS-Fensterschicht eine gute Elektronen-Leitfähigkeit gewährleistet, sodass Ohm'sche Verluste in der Fensterschicht minimiert werden.

Es wurde daher untersucht, ob ein Ausheizen der CdS-Schicht in Luft bessere Solarzeleigenschaften hervorbringt. Dies wurde tatsächlich in einem Fall erhalten. In einer zweiten Gegenüberstellung von Solarzellen gleicher Herstellung zeigte die Probe mit in Luft geheizter CdS-Schicht jedoch die schlechtere Effizienz, wobei die Leerlaufspannung allerdings gleich hoch ausfiel und die Unterschiede eher in der Kurzschlussstromdichte begründet lagen. Es ist daher notwendig, die im folgenden getroffenen Aussagen anhand von größeren Datenmengen statistisch zu untermauern.

Abbildung 10.7 zeigt die Gegenüberstellung der Kenngrößen von Solarzellen unter Verwendung von MS-CdS mit und ohne Heizschritt in Luft. Die erwartete Zunahme der Leerlaufspannung U_{OC} und der Effizienz η wird in der Tat beobachtet. Damit geht eine zusätzliche Verbesserung des Füllfaktors FF einher. Die Kurzschlussstromdichte ist im Mittel für beide Solarzellen gleich groß, was auf vergleichbare Schichtdicken der beteiligten Halbleiterschichten hinweist. Da die aus den $j(U)$ -Kennlinien bestimmte Kurzschlussstromdichte jedoch für die einzelnen Solarzellenpixel aufgrund der manuellen Strukturierung der Probe sehr fehleranfällig ist, wurden für die jeweils besten Pixel beider Proben, die in der $j(U)$ -Kennlinie dieselben Kurzschlussstromdichten zeigen, externe Quanteneffizienzmessungen durchgeführt. Sie sind ebenfalls in Abbildung 10.7 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Quantenausbeute für die geheizte Probe im Bereich von Wellenlängen unter 500 nm, in dem die CdS-Schicht Licht absorbiert, sowie insbesondere für die kurzwelligen Bereiche des Spektrums, das in CdTe absorbiert wird, höher ausfällt. Dies weist darauf hin, dass mehr Elektron-Loch-Paare aus der Nähe der CdS|CdTe-Grenzfläche und aus der CdS-Schicht zum Kurzschlussstrom beitragen. Dies könnte an einer besseren elektronischen Qualität und/oder höheren Dotierung der CdS-Schicht aufgrund des Heizschrittes liegen. Auch eine geringere Rekombination an der $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{CdS}$ -Grenzfläche könnte dazu führen. Desweiteren könnte auch die CdS|CdTe-Grenzfläche vom eingebrachten Sauerstoff profitieren, wie aus dem folgenden Literaturüberblick hervorgeht. Im Mittel werden jedoch offenbar keine drastischen Effekte in der Kurzschlussstromdichte erhalten, was am Mittelwert in den $j(U)$ -Kennlinien erkannt wird. Dieser weist keinen so ausgeprägten Fehler aufgrund der Strukturierung wie die Einzelwerte auf, da eine zu kleine Zellfläche eines Pixels in der Regel zu einer zu großen Zellfläche im benachbarten Pixel führt.

In der Literatur wird an vielen Stellen von einem positiven Einfluss von Sauerstoff auf die Solarzellenkenngrößen berichtet [9, 14–17, 351, 352]. Dabei wurden sowohl Verbesserungen durch die Implementierung von Sauerstoff während der Abscheidung der CdTe-Schicht, der CdS-Schicht, als auch während nachträglicher Heizschritte wie der Aktivierung beobachtet. Besonders die Anwesenheit von Sauerstoff an der CdS|CdTe-Grenzfläche scheint sich dabei positiv auf die Leistungsdaten der CdTe-Solarzelle auszuwirken.

METZGER *et al.* [17] zeigten mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz den positiven Einfluss von Sauerstoff während der CSS-Abscheidung von CdTe auf die Leerlaufspannung entsprechender CdTe-Solarzellen. Sie korrelierten diese Verbesserungen mit einer wesentlich geringeren Rekombinationsrate im Bereich des n|p-Übergangs, wenn die Abscheidung bei einem erhöhten Sauerstoff-

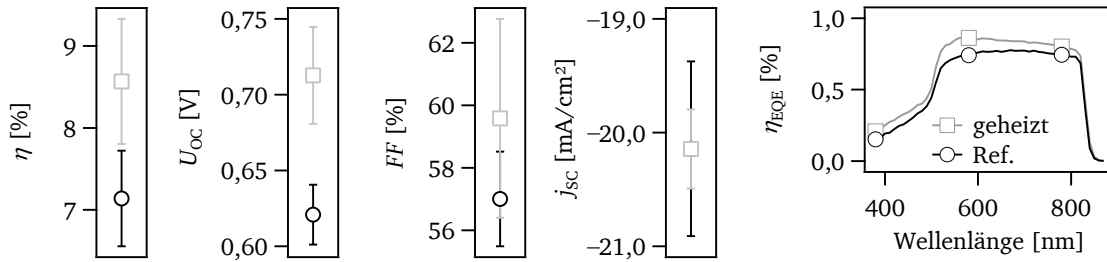


Abbildung 10.7: Solarzellenkenngrößen und externe Quanteneffizienz einer Solarzelle, die mit in Luft geheiztem CdS hergestellt wurde, im Vergleich zu einer Referenzsolarzelle, bei der dies nicht der Fall war. Beide Solarzellen wurden auf „Tec15“-Substraten der Charge 2 abgeschieden, die nach Reinigungsprozedur 2 (Abschnitt 4.2) gereinigt und einer Sauerstoff-Plasmabehandlung unterzogen wurden. MS-CdS wurde bei 300 °C nach den Parametern in Tabelle 4.2 abgeschieden, CdTe nach den HT-Parametern in Tabelle 4.3. Die Aktivierung erfolgte bei 380 °C für 25 min. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Kenngrößen an, die aus je 7 funktionierenden Pixeln pro Probe erhalten wurde.

Partialdruck durchgeführt wurde. Die Rolle von Sauerstoff für die Interdiffusion an der CdS|CdTe-Grenzfläche während der Aktivierung wird durch diese Ergebnisse hervorgehoben.

In ähnlicher Weise konnten ROMEO *et al.* [16] zeigen, dass die Beigabe von einigen Prozent Sauerstoff zum Prozessgas während der CSS-Abscheidung von CdTe-Absorbern zu besseren Solarzellen führte. In diesem Fall schlug sich die Verbesserung jedoch im Füllfaktor nieder, während eher geringere Leerlaufspannungen erhalten wurden. Dies führten die Autoren auf die Ausbildung einer Mischphase an der CdS|CdTe-Grenzfläche zurück, die nach Ansicht der Autoren einen n|p-Homokontakt mit CdTe ausbildet, was sie an den erhaltenen Idealitätsfaktoren der $j(U)$ -Kennlinien von nahezu 1 festmachen. Weiterhin weisen die Autoren auf die gegenseitige Bedeutung des Sauerstoff- und Chlor-Gehalts für die Ausbildung des n|p-Übergangs hin, die auch in weiteren Veröffentlichungen untersucht wurde.

Auch REJÓN *et al.* [15] fanden einen deutlich positiven Einfluss von Sauerstoff während der Aktivierung auf alle Kenngrößen von CdTe-Solarzellen, wobei die Aktivierung mit CHClF_2 durchgeführt wurde. ZHAO *et al.* [353] beobachteten erhöhte U_{OC} -Werte und Füllfaktoren durch die Beigabe von Sauerstoff während der CSS-Abscheidung von CdTe. Dabei wurden sogar bei einem Sauerstoffgehalt von 90 % im Prozessgas die besten Ergebnisse erhalten. Dies konnte mit einer Reduktion der Sperrsättigungsstromdichte korreliert werden. Bei hohen Sauerstoffgehalten zeigte sich jedoch eine Abweichung dieser Korrelation, die die Autoren auf eine Veränderung der CdS-Oberfläche durch Sauerstoff zurückführen.

Ebenso führte in Arbeiten von EMZIANE *et al.* [351, 352] der gezielte Einsatz von Sauerstoff in CdTe-Solarzellen insgesamt zu deutlich besseren Effizienzen aufgrund einer Verbesserung aller Kenngrößen. SIMS-Tiefenprofile wiesen dabei die Anwesenheit von Sauerstoff im CdTe-Absorbermaterial nach, das mittels CSS unter Beigabe von Sauerstoff abgeschieden wurde. Die Autoren boten jedoch keine mechanistischen Erklärungen für die Verbesserungen.

Auch für CdTe-Solarzellen in Substrat-Konfiguration spielt der Sauerstoffgehalt in der CdTe-Schicht, der CdS-Schicht und während der Aktivierung offenbar eine große Rolle [14]. Dabei wurden die besten Resultate dann erreicht, wenn sowohl während der Abscheidung von MS-CdS, als auch während der Aktivierung Sauerstoff anwesend war – nicht jedoch während der Abscheidung der CdTe-Schicht. Letztere Beobachtung führten die Autoren auf eine Oxidation der Grenzfläche zum Cu-Rückkontakt zurück, die als hinderlich erkannt wurde. Die Autoren fanden eine schlechtere Quanteneffizienz im Absorptionsbereich der Raumladungszone und schlechtere Leerlaufspannungen sowie Füllfaktoren, wenn kein Sauerstoff in der CdS-Schicht und während der Aktivierung anwesend war. Da die Akti-

vierung für Substrat-Solarzellen direkt nach Abscheidung der CdTe-Schicht, jedoch vor Abscheidung der CdS-Schicht stattfindet, wirkt sich Sauerstoff während der Aktivierung wohl vor allem positiv auf den n|p-Übergang aus, was den Effekt auf die Quantenausbeute und die Kenngrößen erklärt.

MCCANDLESS *et al.* [9] zeigten, dass die Interdiffusion von CdS und CdTe während der Aktivierung unter Anwesenheit von Sauerstoff verstärkt stattfindet. Nach Ergebnissen von KOMIN *et al.* [354] führt die Anwesenheit von Sauerstoff während der Aktivierung zwar nicht zu einer Änderung der Defektstruktur von CdTe; anderslautenden Berichten zufolge ersetzt Sauerstoff in CdTe jedoch möglicherweise Tellur-Leerstellen [10, 11] und bildet einen Komplex $O_{Te}-V_{Cd}$ [11]. Dadurch könnte der tiefe Defektzustand, der durch V_{Te} gebildet wird, abgebaut werden, was die Shockley-Read-Hall-Rekombination in CdTe senken könnte. Nach [12] könnten die Mechanismen, die zu Verbesserungen in der Solarzellen-Leistung durch die Anwesenheit von Sauerstoff insbesondere in der Nähe des n|p-Übergangs führen, zusammenfassend auf folgende Änderungen in der Defektstruktur zurückgeführt werden: Sauerstoff führt den Autoren zufolge in teilweiser Übereinstimmung mit [11] zu einer erhöhten Konzentration von elektrisch aktivem Chlor auf Tellurplätzen und Cadmium-Leerstellen in CdTe. Desweiteren findet zunehmend eine Diffusion von Tellur in die CdS-Schicht statt, und Sauerstoff kompensiert Schwefel-Leerstellen in CdS. Weitere Photolumineszenz-Messungen weisen ebenfalls darauf hin, dass die Anwesenheit von Sauerstoff in CdTe zu einer Änderung der Defektstruktur führt [13].

Insbesondere die vielfach in der Literatur beschriebenen Verbesserungen der Leerlaufspannung [14, 15, 17, 351–353, 355] von Solarzellen, die unter Anwesenheit von Sauerstoff prozessiert wurden, könnten nach den Ergebnissen dieser Arbeit auch im Zusammenhang mit der erhöhten n-Dotierung von CdS und der günstigeren Bandanpassung zum TCO stehen.

10.2.4 Begrenzung des Fermi-niveaus in CdS-Dünnschichten zu geringen Werten

Für die Ausbildung des n|p-Übergangs ist eine Bandverbiegung in CdS notwendig. Um zu überprüfen, wie stark das Fermi-niveau in CdS dabei zu geringen Werten limitiert ist, und welche Rolle Sauerstoff hierfür möglicherweise spielt, wurden Grenzflächenexperimente zwischen CdS und RuO_2 durchgeführt. RuO_2 induziert aufgrund seiner hohen Austrittsarbeit von 6,1 eV an der Grenzfläche zu anderen Materialien in diesen üblicherweise nach unten verschobene Fermi-niveau-Positionen [334, 339].

Es wurden vier Experimente parallel ausgeführt. Als Substrate für die Grenzflächen dienten dabei vier verschiedene CdS-Schichten. Zwei davon wurden jeweils mittels CSS auf $SnO_2:F$ -Substraten aufgebracht, die anderen beiden bildeten CBD-CdS-Schichten auf CIS-Substraten². Diese beiden Systeme wurden gewählt, um in CdS vor der Grenzflächenbildung mit RuO_2 einen möglichst großen Bereich von Fermi-niveau-Positionen abzudecken, sodass eine Einschätzung der Extremfälle erhalten wird. Je eines der CdS-Substrate wurde anschließend in Luft für 2 h bei 200 °C geheizt. Ein kurzer Kontakt des zweiten CSS-CdS-Substrats mit Luft konnte ebenfalls nicht vermieden werden, da die Abscheidungen von CSS-CdS und RuO_2 an unterschiedlichen UHV-Systemen stattfanden.

Abbildung 10.8 zeigt die erhaltenen Verläufe der Bindungsenergien der CdS-Schichten mit wachsender RuO_2 -Schicht. Alle vier Experimente sind in einem Graphen dargestellt. Rechts daneben sind schematisch die daraus abgeleiteten Energiebanddiagramme an den Grenzflächen dargestellt.

Da RuO_2 metallisch ist, kann das Fermi-niveau in RuO_2 direkt bei einer Bindungsenergie von 0 eV gefunden werden. Die Lage des Valenzbandmaximums von CdS wurde aus den Bindungsenergien von S2p und Cd3d bestimmt, indem von diesen die Bindungsenergie-differenzen zum Valenzbandmaximum subtrahiert wurden. Die dabei gefundenen Bindungsenergie-differenzen lagen insgesamt im

² Die etwa 60–90 nm dicken CBD-Proben wurden von WOLFRAM WITTE vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) in Stuttgart bereitgestellt.

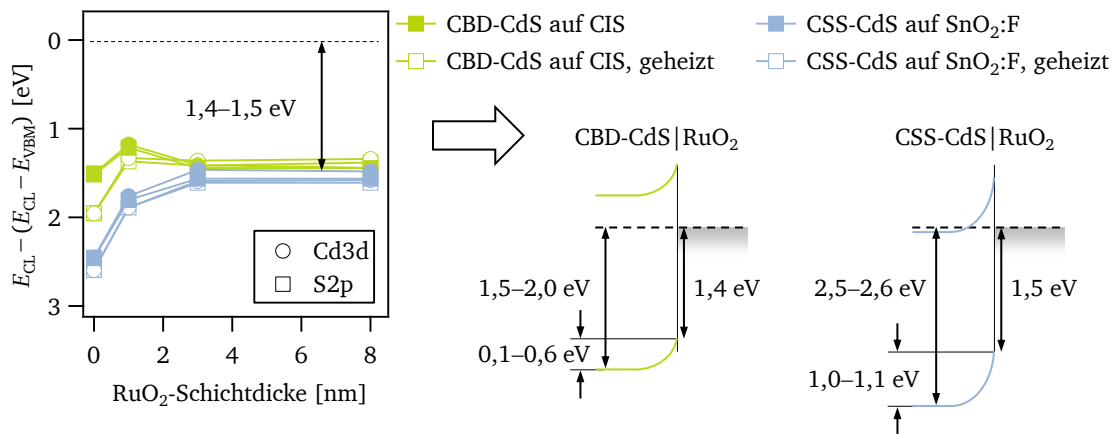


Abbildung 10.8: Bestimmung der Grenzflächenanpassung CdS|RuO₂. Als Substrate dienten jeweils zwei CBD-CdS-Schichten auf CIS-Substraten² und zwei CSS-CdS-Schichten auf SnO₂:F. Letztere wurden nach den HR-Parametern in Tabelle 4.3 auf „Tec15“-Substraten der Charge 2 abgeschieden, welche zuvor mit einem Sauerstoff-Plasma behandelt wurden. Je eine CSS- und CBD-Probe wurde anschließend bei 200 °C für 2 h an Luft geheizt. Auf alle Proben wurde anschließend schrittweise eine RuO₂-Schicht mittels reaktiver DC *Sputter Deposition* von einem metallischen Ru-Target bei Raumtemperatur, einer Leistung von 10 W, einem Druck von 1 Pa mit einem Sauerstoffanteil von 7,5 % und einem Target-Substrat-Abstand von 9,4 cm abgeschieden. Diese Parameter resultieren in der Ausbildung metallischer RuO₂-Schichten mit hoher Austrittsarbeit [334]. Die RuO₂-Schichtdicke wurde anhand der Abscheiderate von 4,5 nm/min abgeschätzt.

üblichen Rahmen für CdS (siehe Tabelle A.3 im Anhang). Für CBD-CdS wurden etwa um 200 meV höhere Werte erhalten als für CSS-CdS, wie in Abbildung 10.2 b) bereits allgemein beobachtet wurde. Außerdem wurden für die an Luft geheizten Proben etwa um 50 meV höhere Werte gefunden als für die Proben mit bloßem Kontakt zu Luft, was wahrscheinlich an einem unterschiedlichen Beitrag der CdSO₄-Phase und anderer Oberflächenverunreinigungen zur Zustandsdichte im Valenzbandspektrum liegt.

Die Bindungsenergien der S2p- und Cd3d-Emissionslinien von CdS verlaufen in jedem der Experimente parallel zueinander, entsprechend einer reinen Bandverbiegung der CdS-Schicht zur Grenzfläche hin. Es treten keine Grenzflächenreaktionen auf. Für die CBD-Probe auf CIS, die nicht geheizt wurde, wird zunächst eine Fermi-niveau-Lage von etwa 1,5 eV gefunden, diejenige für CSS-CdS auf SnO₂:F liegt bei etwa 2,5 eV. Beides steht in Einklang mit den bereits gefundenen Trends (Abbildung 10.1). Durch das Heizen in Sauerstoff wird in CSS-CdS auf SnO₂:F ein Wert von 2,6 eV erhalten, in CBD-CdS auf CIS ein Wert von etwa 2,0 eV – auch dies im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen.

Durch den Kontakt mit RuO₂ kommt es in allen vier CdS-Schichten zu einer Bandverbiegung nach oben zur Grenzfläche hin. In allen Fällen ist der Ladungstransfer bis zu einer RuO₂-Schichtdicke von 3 nm abgeschlossen. Die nicht geheizte CBD-CdS-Schicht auf CIS, die bereits zuvor ein Fermi-niveau bei etwa 1,5 eV zeigte, durchläuft die geringste Bandverbiegung von nur 0,1 eV. Die anderen Proben zeigen Bandverbiegungen, die ebenfalls zu Fermi-niveau-Positionen im Kontakt zu RuO₂ von 1,4–1,5 eV über dem Valenzbandmaximum führen. Alle Proben zeigen damit eine ähnliche Bandanpassung zu RuO₂, resultierend in einer Lückenbarriere von 1,4–1,5 eV. Aus der Transitivität der Grenzflächenanpassung ZnO|RuO₂ mit einem Valenzbandversatz von 2,2 eV [94] und ZnO|CdS mit einem als „natürlich“ eingestuftem Versatz von 1,4 eV [333] würde hingegen ein Versatz von lediglich 0,8 eV für die Grenzfläche CdS|RuO₂ erwartet werden. Es kann daraus geschlossen werden, dass das Fermi-niveau in CBD-CdS und CSS-CdS (und vermutlich auch für alle weiteren Depositionsmethoden) auf etwa 1,4 eV nach unten begrenzt ist, was durch die theoretischen Berechnungen der intrinsischen Defektniveaus [137, 138] unterstützt wird. Ab dieser Lage tritt höchstwahrscheinlich

eine Begrenzung durch den Umladepunkt der Schwefel-Leerstelle auf, sodass das Fermi-niveau keine geringeren Positionen einnehmen kann.

Dies wird offenbar von einem Heizschritt in Luft nicht beeinflusst. Die Unterschiede zwischen den geheizten und nicht-geheizten Proben beschränken sich auf die Ausgangslage der Oberflächen-Fermi-niveaus vor der Kontaktbildung. Daraus kann geschlossen werden, dass Sauerstoff-Defekte in CdS nicht zu einem Fermi-niveau-*Pinning* bei hohen Positionen führen, sodass die Ausbildung einer Raumladungszone zu CdTe trotz der hohen n-Dotierung ermöglicht werden sollte. Außerdem werden wohl durch den Heizschritt in Luft nicht alle Schwefel-Leerstellen abgebaut. Die Begrenzung des Fermi-niveaus nach unten hängt außerdem nicht so stark von der Depositionsmethode ab, wie nach der Übersicht in Abbildung 10.1 vermutet werden konnte.

10.2.5 Diskussion des Einflusses von Sauerstoff auf die Eigenschaften von CdS

Abschließend wird diskutiert, auf welche Weise der Heizschritt in Luft die n-Dotierung der CdS-Schichten verstärken könnte, welche Punktdefekte dabei beteiligt sein könnten und welche Konsequenzen sich daraus für das *Pinning* des Fermi-niveaus ergeben. Allen voran steht dabei die Frage, ob ein Einbau von Sauerstoff in das CdS-Gitter einen Abbau von Akzeptorzuständen oder zusätzliche Donatorzustände verursachen kann. Intuitiv wirkt diese Möglichkeit eher unwahrscheinlich, da Sauerstoff als Anion mit starker Elektronegativität eher Elektronen aufnehmen sollte, als sie bereitzustellen.

In der Literatur wird eine Reihe von Berichten gefunden, die sich den Eigenschaftsänderungen von CdS unter nachträglicher Behandlung mit Sauerstoff [12, 356–362] oder unter Zugabe von Sauerstoff während der Deposition [14, 37–39, 41, 42, 355, 363–366] widmen. Im letzteren Fall kann häufig nicht mehr von einer Dotierung von CdS mit Sauerstoff gesprochen werden, wenn sich dabei weitere Phasen ausbilden. Dieser Ansatz wurde ebenfalls in dieser Arbeit verfolgt, womit sich der nächste Abschnitt 10.3 eingehend beschäftigt.

Nach MOROZOVA *et al.* [363, 364] ist Sauerstoff in CdS jedoch immerhin in Konzentrationen um 10^{19} – 10^{20} cm^{-3} löslich, wenn der isoelektronische Defekt O_S gebildet wird. Ihre Kathodolumineszenz-Messungen an CdS:O-Einkristallen mit bekannter Sauerstoff-Verunreinigung in diesem Bereich zeigen eine leichte Abnahme der Bandlücke von CdS:O mit steigendem Sauerstoffgehalt, die bei Konzentrationen von $2 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} einen Wert von 0,09 eV erreicht. Die Abnahme der Bandlücke wird auf die Unterschiede in den Atomradien und Elektronegativitäten von Schwefel und Sauerstoff zurückgeführt und im Rahmen der *Band Anti-Crossing* (BAC)-Theorie diskutiert. Die BAC-Theorie besagt, dass die Zugabe einer geringen Menge eines isoelektronischen Elements zu einem Halbleiter die Bandstruktur wesentlich beeinflussen kann, wenn dieses Element Abweichungen in der Ionisationsenergie, der Elektronegativität oder der Atomgröße gegenüber dem ersetzten Element aufweist [29]. Dies liegt daran, dass die lokalisierten Defektniveaus des Ersatzelements dann häufig in der Nähe der Bandkanten zu finden sind. Für eine höhere Ionisationsenergie bzw. Elektronegativität, wie beispielsweise Sauerstoff gegenüber Schwefel, führt dies zu lokalisierten Zuständen in der Nähe der Leitungsbandkante, die eine Wechselwirkung mit den delokalisierten Leitungsbändern eingehen, wodurch diese eine Aufspaltung erfahren, was wiederum eine Absenkung der Leitungsbandkante und eine Abnahme der Bandlücke zur Folge hat [29].

GEMAIN *et al.* [360] führten Photolumineszenz-Messungen an CSS- und CBD-CdS durch. Dabei untersuchten sie auch den Einfluss verschiedener Nachbehandlungen der Schichten, wie etwa eines Heizschrittes in Luft sowie in CdCl_2 (für CSS-CdS), und den Einfluss der Sauerstoffzugabe während der CSS-Abscheidung. Die Autoren fanden bei 1,65 eV eine Bande, die Schwefel-Leerstellen zugewiesen wurde. Diese wurde im Fall von CBD-CdS durch Heizschritte in Luft oder Sauerstoff geringfügig reduziert, im Fall von CSS-CdS durch die Chlor-Behandlung völlig eliminiert. Demnach führen so-

wohl Sauerstoff als auch Chlor in CdS zu einem Abbau von Schwefel-Leerstellen, möglicherweise durch Substitution. Auch nach FERRER *et al.* [361], die Photo- und Elektrolumineszenz-Messungen an CdS durchführten, wird durch Ausheizen der Proben in Luft der Beitrag der Schwefel-Leerstelle im Vergleich zu dem der Cadmium-Leerstelle geringer. Dies wurde zwar so gedeutet, dass die Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung der Cadmium-Leerstelle begünstigt (möglicherweise als Reaktion auf die hohe Fermienergie-Position). Umgekehrt könnte jedoch auch eine Substitution der Schwefel-Leerstelle durch Sauerstoff erfolgen. Auch FERKIDES *et al.* [355] fanden mithilfe von Photolumineszenz-Messungen, dass die Beigabe von Sauerstoff einen der Schwefel-Leerstelle zugeordneten Übergang bei 1,94 eV reduzierte. Gleichzeitig wurde ein zusätzlicher Übergang bei höheren Energien erhalten, der Sauerstoffdefekten zugeordnet wurde. Die Autoren mutmaßten, dass Sauerstoff in CdS Schwefel-Leerstellen passiviert (ähnlich wie Tellur-Leerstellen in CdTe [10, 11]). HERNÁNDEZ-FENOLLOSA *et al.* [12] fanden ebenfalls in Übereinstimmung mit [12, 355, 360] eine Substitution von Schwefel-Leerstellen durch Sauerstoff mittels Photolumineszenz-Messungen.

Diese Effekte können nicht zu einer Erhöhung der n-Dotierung in CdS führen, da die Schwefel-Leerstelle als Donator, die Cadmium-Leerstelle jedoch als Akzeptor wirkt [137, 138]. Desweiteren geht aus dem vorangegangenen Abschnitt zur Kontaktbildung von CdS mit RuO₂ hervor, dass ein Heizschritt in Luft für die Begrenzung des Fermienergie in CdS zu geringen Werten keine Rolle spielt. Demnach werden durch Sauerstoff wohl weder zusätzliche Donatoren eingefügt, die das Fermienergie auf die hohen Werte beschränken, noch werden offenbar alle Schwefel-Leerstellen abgebaut, die als Ursache für die Begrenzung des Fermienergie nach unten identifiziert wurden. Anscheinend findet bis zu der beobachteten Lage von etwa 1,4–1,5 eV durch keinen anderen Defekt eine Begrenzung des Fermienergie statt.

Es gibt auch Berichte, nach denen Sauerstoff nicht zu einer ausgeprägten Substitution von Schwefel-Leerstellen führt: ZEENATH *et al.* [362] fanden mittels thermisch stimulierter Strommessungen in CdS (Sprüh-Pyrolyse) Nachweise für die Anwesenheit von Cadmium- und Schwefel-Leerstellen, die sie jedoch sowohl an unbehandelten sowie in Luft geheizten Proben fanden.

GEMAIN *et al.* [360] berichten von einem anderen Effekt einer Sauerstoffnachbehandlung auf die Defektstruktur von CdS: eine Bande, die interstitiellem Schwefel zugeordnet wird, verschwand bei CSS-CdS und CBD-CdS durch den Einfluss von Sauerstoff, was die Autoren damit begründen, dass Sauerstoff hier ebenfalls substituierend wirkt, da sie eine weitere Bande auf interstitiellen Sauerstoff zurückführten. Interstitieller Schwefel ist nach [137, 138] bei hohen Fermienergie-Positionen ein Akzeptor. Sauerstoff könnte auf diese Weise die Bildung höherer Fermienergie-Positionen nur dann begünstigen, wenn interstitieller Schwefel vorhanden ist, was für die Proben dieser Arbeit fragwürdig ist, und Sauerstoff im Gegensatz zu Schwefel auf Zwischengitterplätzen keinen Akzeptor darstellt, was jedoch ebenfalls bezweifelt werden muss.

AKIMOTO *et al.* [345, 346] berichten sogar davon, dass Sauerstoff als isoelektronischer Defekt in ionischen II-VI-Halbleitern wie CdS, CdTe, ZnS und ZnSe einen flachen Akzeptorzustand bildet, während sie für stärker kovalent gebundene II-VI-Halbleiter wie ZnTe eine tiefe Störstelle annehmen. So deuten die Autoren ihre Photolumineszenz-Spektren an CdS-Schichten mit implantiertem Sauerstoff derart, dass sie einen Donor-Akzeptor-Übergang, der ohne Sauerstoff nicht auftritt, dem isoelektronischen Defekt O_S zuordnen, den sie als Akzeptor identifizieren. Als Erklärung wird die starke Elektronegativität von Sauerstoff im Vergleich zum Wirtsanion angeführt, die so zu einer Übertragung eines Elektrons auf das substituierende Fremdanion führt.

Somit ist letztlich nicht nachvollziehbar, auf welche Weise Sauerstoff in CdS zu einem Abbau von akzeptorartigen Zuständen oder zur Bereitstellung von donatorartigen Zuständen beitragen sollte, wenn davon ausgegangen wird, dass Sauerstoff substituierend oder interstitiell eingebaut würde. Die Ursache für die erhöhte n-Dotierung muss in anderen Prozessen gesucht werden. In Frage käme eventuell eine chemische Oberflächenreaktion der CdS-Schichten mit Luft, die der Schicht Schwefel

entzieht. Die beobachtete Bildung von CdSO_4 oder auch CdSO_3 kann dies wohl nicht leisten, da CdS dabei stöchiometrisch umgesetzt wird.

Die Bildung von SO_2 , das anschließend abdampft, wäre hingegen ein möglicher Ansatz. Hinweise für diese Reaktion fanden MOROZOVA *et al.* [363, 364] in Mikrokathodolumineszenz-Spektren an CdS-Einkristallen, in die durch Ionenbeschuss Sauerstoff implantiert wurde: Durch Ausheizen an Luft bei über 400°C behaupten die Autoren eine Sauerstoff-freie Randschicht dieser Einkristalle zu erhalten. Sie schlagen vor, dass die elastische Verspannung des CdS-Gitters durch den Einbau von Sauerstoff die Triebkraft dafür darstellt, dass Schwefelatome zusammen mit Sauerstoff aus dem Kristall diffundieren, um an der Oberfläche zu SO_2 zu reagieren. Die resultierenden Schwefel-Leerstellen wurden in den Spektren ebenfalls identifiziert. Somit könnte eine Zunahme des Oberflächen-Ferminiveaus von CdS durch einen Heizschritt in Luft über eine Schwefel-Verarmung der Oberfläche erklärt werden. Ob dieser Mechanismus auch bei den Proben dieser Arbeit stattfindet, die nicht von vornherein unter solch elastischen Verspannungen stehen und bei deutlich geringeren Temperaturen ausgeheizt wurden, ist fraglich. Die beobachtete Abnahme von interstitiellem Schwefel durch eine Sauerstoffnachbehandlung in [360] könnte jedoch ebenfalls in diese Richtung deuten. Ein Vorteil für die Solarzelle ergibt sich basierend auf der Annahme einer Oberflächenreaktion eventuell nur dann, wenn Sauerstoff nicht erst nach der Deposition von CdTe in die Solarzelle eingebracht wird, sondern während oder nach der Abscheidung der CdS-Schicht.

10.3 Einbau von Sauerstoff in CdS während der Deposition – $\text{MS-CdS}_x\text{O}_y$

Wird CdS unter Beigabe von Sauerstoff abgeschieden oder sehr starken Heizschritten in Sauerstoffhaltiger Atmosphäre ausgesetzt, so reagiert es zu Phasen wie CdO und CdSO_4 [14, 37–39, 41, 42, 353, 355–361, 365, 366]. Mit diesen Effekten, die sich jedoch nicht unbedingt negativ, sondern teilweise sehr positiv auf die Solarzelle auswirken, beschäftigt sich dieser Abschnitt.

FEREKIDES *et al.* [355] fanden für Solarzellen mit CSS-CdS, das unter Zugabe eines He/O_2 -Gasgemischs abgeschieden wurde, Verbesserungen gegenüber unter He abgeschiedenen Schichten: Diese schlugen sich signifikant in U_{OC} und FF nieder, und es konnten dünnere CdS-Schichten verwendet werden, ohne Einbußen in den Kenngrößen zu erhalten. Dies führten die Autoren auf eine verbesserte Morphologie der CdS-Schichten mit kleineren Körnern aufgrund einer verstärkten Nukleation der Schichten zurück, was anhand von REM-Aufnahmen gezeigt wurde. Für Sauerstoffanteile von über 50 % im Prozessgas wurden offenbar auch Anteile von CdO erhalten, was aus Röntgenbeugungsmessungen hervorgeht. Diese führten nicht zu einer Verschlechterung der Solarzellen.

Die Änderung der Eigenschaften von CBD-CdS durch die Zugabe von Sauerstoff zur Reaktionslösung während der Deposition wurde von MOHANTY *et al.* [366] untersucht: die Autoren fanden eine leicht verbesserte Transmission im Bereich der Absorptionskante – möglicherweise aufgrund einer erhöhten Bandlücke durch die Bildung weiterer Phasen –, eine erhöhte Kristallinität der Schichten mit Sauerstoff gegenüber denjenigen ohne Sauerstoff, sowie in Übereinstimmung mit [355] eine vorteilhaftere Morphologie mit weniger *Pinholes* und kleineren Körnern.

FERRER *et al.* fanden nach Ausheizen von CdS-Schichten in Luft ab 500°C Anteile der CdO-Phase [361]. Wurde Sauerstoff während der CSS-Abscheidung von CdS beigefügt, so fanden auch GEMAIN *et al.* [360] Anteile der CdO-Phase. Auch NAIR *et al.* [357] und SHINDOV *et al.* [356] berichten von der Bildung leitfähiger CdO-Phasen durch Heizen von CBD-CdS in Luft bei Temperaturen über 370°C [357] bzw. durch *Pulsed Laser Annealing* von CdS (mittels Sprüh-Pyrolyse abgeschieden) [356]. Die charakteristische Emission der S2p-Linie in XP-Spektren bei etwa 170 eV in [356] weist jedoch eher auf eine CdSO_4 -Phase an der Oberfläche hin.

In einer Diplomarbeit [222], die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde, wurden die Eigenschaften von CdS untersucht, das unter Beigabe von Sauerstoff während der MS-Deposition hergestellt

wurde. Dabei wurden sowohl die chemischen, optischen, elektronischen und elektrischen Eigenschaften, als auch der Einsatz solcher im Folgenden als CdS_xO_y bezeichneten Fensterschichten in CdTe-Dünnschichtsolarzellen betrachtet.

Der Erfolg des hier verfolgten Ansatzes konnte bereits 2002 von Wu et al. [37] nachgewiesen werden und wurde seitdem in weiteren Publikationen [38–42] reproduziert. Die Firma General Electric Company unterhält außerdem Patente [367, 368] zur Herstellung von Sauerstoff-haltigen CdS-Schichten. Der Fokus der folgenden Zusammenfassung soll darauf liegen, die CdS_xO_y -Schichten unter möglichst realitätsnahen Bedingungen in der CdTe-Solarzelle zu beschreiben und auf diese Weise herauszuarbeiten, inwiefern der positive Effekt der CdS_xO_y -Schichten auf die Solarzelle im Rahmen dieser Arbeit einem Puffer-Mechanismus zugeordnet werden kann.

Die Herstellungsparameter, die für die MS-Deposition der CdS_xO_y -Schichten verwendet wurden, sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Als wichtigster Parameter wurde der Sauerstoffanteil im Prozessgas während der Abscheidung variiert. Es wurden Werte zwischen 0 % und 8 % untersucht. Die Schichten wurden durchgehend bei Raumtemperatur auf „Tec15“-Substraten der Charge 2 abgeschieden. Die übrigen Parameter entsprachen den Bedingungen der Abscheidung von MS-CdS, wie bereits in dieser Arbeit behandelt. Aus der Beigabe von Sauerstoff ergab sich eine Abnahme der Abscheiderate von CdS_xO_y um etwa die Hälfte von 12 nm/min bei 0 % O_2 auf 6 nm/min bei $> 3 \%$ O_2 , was auf die Oxidation des *Target*-Materials zurückgeführt wird.

10.3.1 Optische und morphologische Eigenschaften der CdS_xO_y -Fensterschichten

Der offensichtlichste Effekt, den die Beigabe von Sauerstoff während der MS-Deposition auf die Schichteigenschaften von CdS_xO_y ausübt, betrifft die Zunahme der Transmission. Abbildung 10.9 zeigt dies anhand von Transmissionsspektren (links) und Photographien der Proben (rechts) für CdS_xO_y -Schichten von etwa 100–200 nm Schichtdicke, die bei Sauerstoffgehalten zwischen 0 % und 5 % abgeschieden wurden. Es wird eine kontinuierliche Aufhellung der Schichten mit steigendem Sauerstoffgehalt bei der Abscheidung beobachtet. Anhand der Transmissionsspektren kann erkannt werden, dass die charakteristische Absorptionsbande von CdS bei etwa 500 nm mit steigendem Sauerstoffgehalt zunehmend verschwindet, was in Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur steht [37–42]. Bei einem Sauerstoffgehalt von 5 % erreicht die Transmission im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich $> 90 \%$.

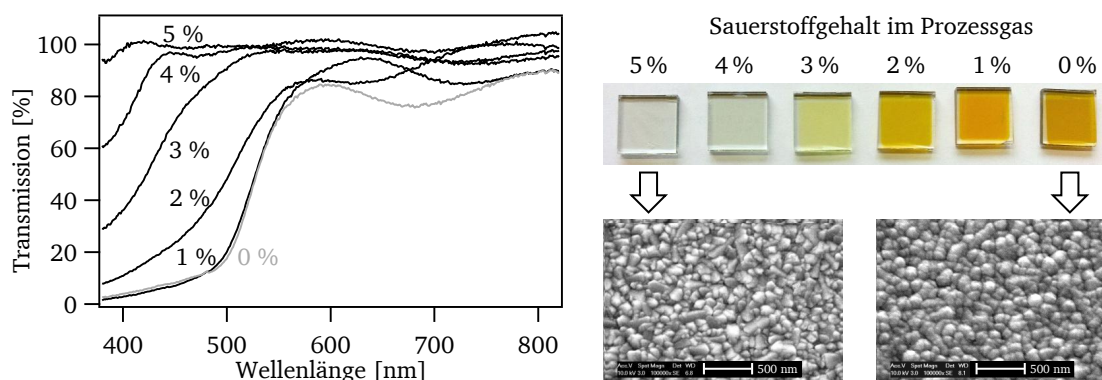


Abbildung 10.9: Optische Eigenschaften und Morphologie der CdS_xO_y -Fensterschichten [222]. Die Schichtdicken betragen jeweils etwa 100–200 nm. Die Transmissionsspektren wurden auf das Signal eines „Tec15“-Substrats normiert und zeigen demnach nur den Beitrag der CdS_xO_y -Schichten. Die REM-Aufnahmen wurden an einem Gerät des Typs FEI XL30 FEG mittels Sekundärelektronen unter einer Verkippung von 10° erhalten.

In Abbildung 10.9 sind außerdem zwei REM-Aufnahmen von Oberflächen einer CdS_xO_y -Fensterschicht mit 5% Sauerstoffgehalt und einer CdS-Fensterschicht gezeigt. Es sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Auch weitere Schichten mit Sauerstoffgehalten zwischen 0% und 5% zeigten diese Morphologie, bei der die Korngröße und -form des „Tec15“-Substrats weitestgehend durch die CdS_xO_y -Schicht nachgebildet wird, ohne dass es zu *Pinholes* oder anderen makroskopischen Defekten kommt. Die Kristallinität der Schichten wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Berichten von KEPHART *et al.* [39], WU *et al.* [37, 38] und GUPTA *et al.* [41] zufolge sind bei Raumtemperatur mittels MS abgeschiedene CdS_xO_y -Schichten amorph.

Die optischen und morphologischen Eigenschaften der CdS_xO_y -Fensterschichten sind vielversprechend. Aus der erhöhten Transmission könnte sich eine Abnahme der Absorptionsverluste in der CdS_xO_y -Fensterschicht ergeben, falls die beobachtete Transparenz dem nachfolgenden Abscheideschritt der CdTe-Schicht, der Aktivierung und der Rückkontaktbildung standhält.

10.3.2 Einfluss der CdS_xO_y -Fensterschichten auf Solarzellenkenngrößen

Abbildung 10.10 links zeigt exemplarisch die $j(U)$ -Kennlinien einer Solarzellenserie, die mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten während der MS-Abscheidung von 75 nm dicken CdS- bzw. CdS_xO_y -Fensterschichten prozessiert wurde. Es wird eine Zunahme der Kurzschlussstromdichte, des Füllfaktors und der Leerlaufspannung mit zunehmendem Sauerstoffgehalt erhalten. Die Zunahme der Kurzschlussstromdichte kann anhand des Verlaufs der externen Quanteneffizienz (rechts) direkt auf verringerte Verluste im Bereich der Absorption der CdS-Schicht für Wellenlängen < 500 nm zurückgeführt werden (für die Solarzelle mit 0% Sauerstoff liegen keine Quanteneffizienz-Daten vor). Dies wird ebenso in [14, 37, 39, 41] beobachtet. Demnach bleibt die Transparenz der CdS_xO_y -Schichten durch die nachfolgenden Prozessierungsschritte der Solarzellen erhalten, und/oder die durch Absorption in der CdS_xO_y -Schicht gebildeten Elektron-Loch-Paare rekombinieren in geringerem Maße, was die Zunahme von Füllfaktor und Leerlaufspannung erklären könnte.

Abbildung 10.11 zeigt eine Gegenüberstellung der Solarzellenkenngrößen verschiedener Serien in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils und für unterschiedliche CdS_xO_y -Schichtdicken. Sowohl die Kurzschlussstromdichte, als auch die Leerlaufspannung tragen zu einer Verbesserung der Solarzelleneffizienz durch den Einbau von Sauerstoff während der Abscheidung bei. Der Füllfaktor weist einen relativ konstanten Verlauf mit dem Sauerstoffgehalt auf; eine gewisse Verbesserung kann auch im Verlauf des Parallelwiderstands erkannt werden. Im Rahmen der hier gezeigten Ergebnisse [222] wurden für einen Sauerstoffgehalt von $> 5\%$ während der CdS_xO_y -Abscheidung keine funktionierenden Solarzellen erhalten; die Proben zeigten das Verhalten eines reinen Widerstands, was im

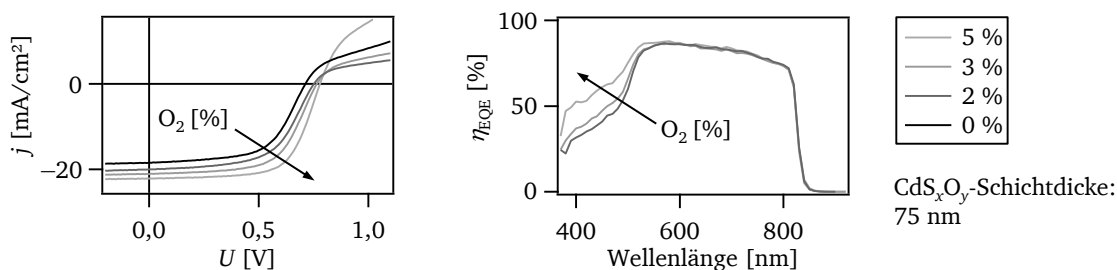


Abbildung 10.10: $j(U)$ -Kennlinien und externe Quanteneffizienz von Solarzellen mit CdS_xO_y -Fensterschichten [222]. Die Solarzellen wurden auf „Tec15“-Substraten (Charge 2) hergestellt, die nach der Reinigungsprozedur B in Abschnitt 4.2 gereinigt und *in situ* einer Sauerstoff-Plasmabehandlung nach Abschnitt 4.2 unterzogen wurden. Darauf wurden 75 nm dicke CdS_xO_y -Schichten mittels MS abgeschieden, gefolgt von CdTe-Schichten nach den Parametern von HT-CSS in Tabelle 4.3. Die Aktivierung erfolgte für 25 min bei 380°C .

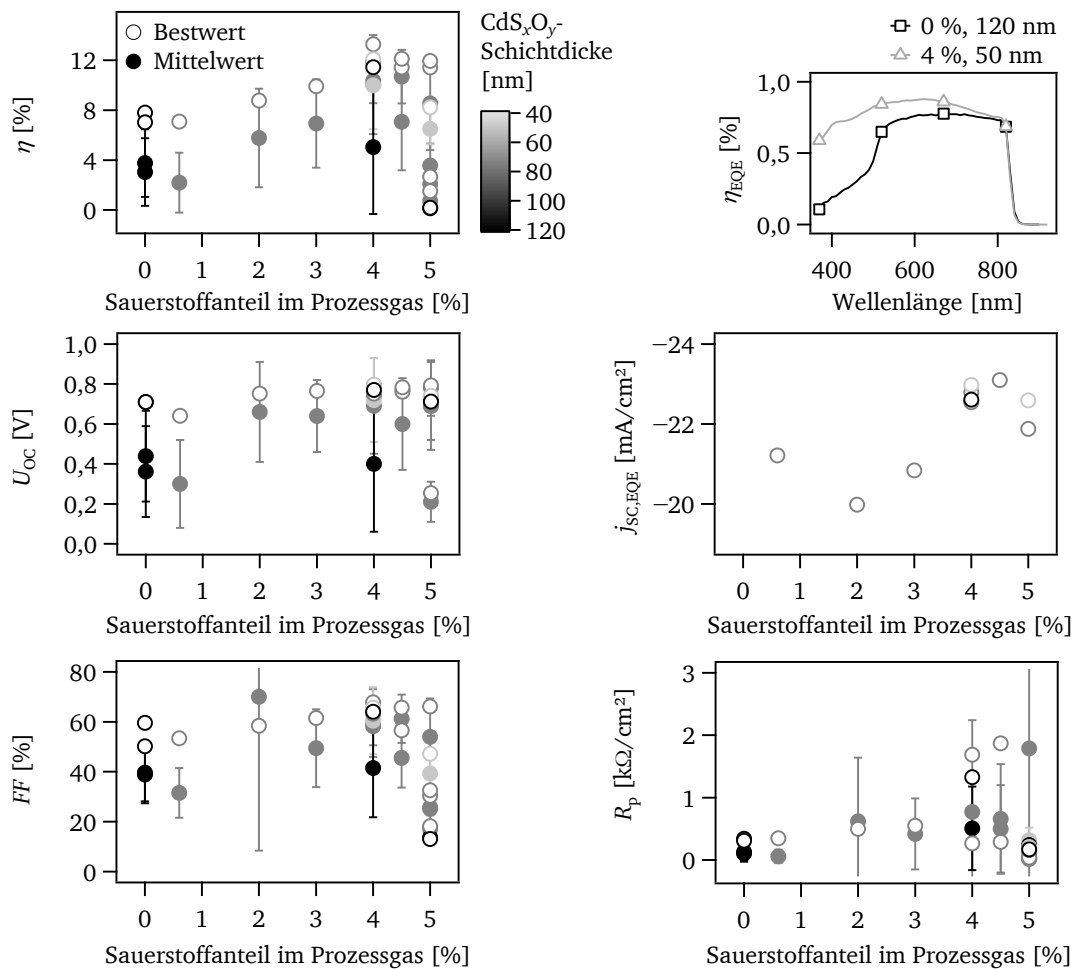


Abbildung 10.11: Kenngrößen und externe Quanteneffizienz von Solarzellen mit CdS_xO_y-Fensterschichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas und der Schichtdicke [222]. Die übrigen Herstellungsparameter können der Bildunterschrift 10.10 entnommen werden. Die Kenngrößen η , U_{OC} , FF und der Parallelwiderstand R_p sind jeweils in Mittelwerte mit Standardabweichung und Bestwerte pro Probe aufgeteilt; die Kurzschlussstromdichte wurde aus externen Quanteneffizienz-Messungen am jeweils besten Solarzellenpixel pro Probe gewonnen.

nächsten Abschnitt anhand der chemischen Analyse der CdS_xO_y-Schichten mittels XPS diskutiert wird. Optimale Ergebnisse wurden bei Sauerstoffgehalten zwischen 4% und 5% erhalten. Für solche Sauerstoffgehalte konnte die Schichtdicke der CdS_xO_y-Schicht zusätzlich auf 50 nm reduziert werden, ohne Einbußen in der Leerlaufspannung in Kauf nehmen zu müssen. Nach [18, 38] ist dies darauf zurückzuführen, dass die Anwesenheit von Sauerstoff in der CdS_xO_y-Fensterschicht die Interdiffusion und die damit verbundene Bildung von *Pinholes* der Fensterschicht unterdrückt.

Der Verlauf der externen Quanteneffizienz bei Verwendung einer 50 nm dicken CdS_xO_y-Schicht mit 4% Sauerstoff ist in Abbildung 10.11 im Vergleich zum Verlauf einer typischen Solarzelle mit CdS-Fensterschicht dargestellt, die allerdings mit 120 nm eine deutlich höhere Schichtdicke aufweist und bei 300 °C abgeschieden wurde. Die externe Quanteneffizienz der Solarzelle mit CdS_xO_y-Schicht erreicht außerordentlich hohe Werte für Wellenlängen > 500 nm, entsprechend geringen Verlusten in der Fensterschicht. Die Solarzelle zeigt aber auch für Wellenlängen von 800–500 nm eine zunehmend höhere Ausbeute als die Solarzelle mit CdS-Fensterschicht. Der entsprechende Wellenlängenbereich wird vor allem im Anteil der CdTe-Absorberschicht absorbiert, der sich nahe am n|p-Übergang befindet. Hier könnte die bereits im letzten Abschnitt beschriebene positive Wirkung von Sauerstoff auf die elektronischen und kristallographischen Eigenschaften von CdTe eine Rolle

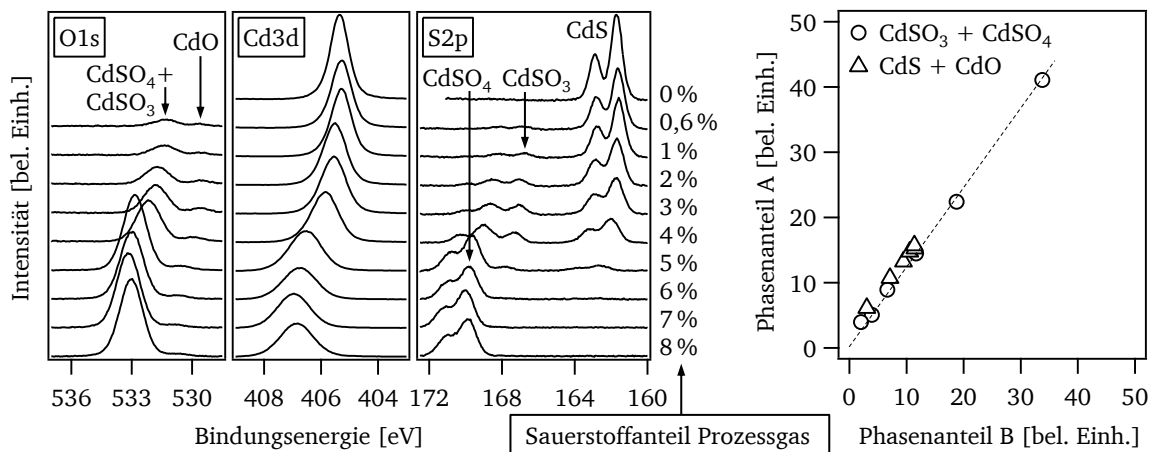


Abbildung 10.12: Mittels *in-situ*-XPS aufgenommene Detailspektren von CdS_xO_y -Fensterschichten mit qualitativer Zuordnung der Komponenten zu Phasen (links) und quantitative Überprüfung der daraus bestimmten Phasenanteile (rechts). Für die Summe der Phasen CdSO_4 und CdSO_3 wurde dies jeweils anhand der Komponenten der O1s-Linie (Phasenanteil A) und der S2p-Linie (Phasenanteil B) durchgeführt. Für die Summe der Phasen CdO und CdS wurde dies anhand der übrigbleibenden Komponenten durchgeführt.

spielen [14, 15, 17, 351–353, 355]. Außerdem ist es möglich, dass die CdTe -Schicht auf der CdS_xO_y -Phasenmischung mit einer vorteilhaften Textur oder Morphologie aufwächst. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

10.3.3 Chemische Zusammensetzung der CdS_xO_y -Fensterschichten

Anhand der optischen Eigenschaften der CdS_xO_y -Fensterschichten und der externen Quanteneffizienz entsprechender Solarzellen lässt sich bereits ableiten, dass es durch den Einbau von Sauerstoff während der MS zur Ausbildung von zusätzlichen Phasen kommt. Es wird in der Literatur vielerorts davon berichtet, dass CdS , das unter Beigabe von Sauerstoff hergestellt oder starken Heizschritten in Luft ausgesetzt wurde, zu Phasen wie CdO und CdSO_4 reagiert [14, 37–39, 41, 42, 353, 355–361, 365, 366]. Die chemische Zusammensetzung der CdS_xO_y -Dünnschichten wurde daher zunächst mittels *in-situ*-XPS bestimmt, wobei dies nur Rückschlüsse auf die Oberflächenzusammensetzung zulässt. Abbildung 10.12 zeigt die erhaltenen XP-Spektren der Oberflächen von CdS_xO_y -Schichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Prozessgas während der Abscheidung abgeschieden wurden.

Es ist erkennbar, dass in den Emissionslinien der Kernniveaus S2p und O1s verschiedene Komponenten auftreten, deren Intensitäten mit dem Sauerstoffgehalt korrelieren. Die Cd3d-Linie zeigt keine eindeutige Trennung in unterschiedliche Komponenten, sondern eine Verbreiterung der Linienform sowie eine Verschiebung der Bindungsenergie mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Es können vier Phasen identifiziert werden: CdS , CdO , CdSO_3 und CdSO_4 . Die Zuordnung der Phasen ist in Abbildung 10.12 in den Spektren angedeutet. Sie wird anhand der unterschiedlichen Oxidationsstufen und chemischen Umgebungen des Schwefelatoms in den unterschiedlichen Phasen in Übereinstimmung mit den erwarteten Bindungsenergien der entsprechenden Komponenten [221] und ähnlich lautenden Berichten in der Literatur [39, 365] getroffen: während Schwefel im Sulfat-Ion SO_4^{2-} eine Oxidationsstufe von +VI aufweist, beträgt diese im Sulfit-Ion SO_3^{2-} nur +IV und im Sulfid-Ion –II. Entsprechend fällt die chemische Verschiebung der S2p-Emissionslinie stark aus, und die drei Schwefel-Komponenten werden in der Reihenfolge steigender Oxidationsstufe zu steigenden Bindungsenergien detektiert. In der O1s-Linie werden zwei Komponenten erkannt. Davon wird die-

jenige zu geringeren Bindungsenergien der Phase CdO und diejenige zu höheren Bindungsenergien den Phasen CdSO₃ und CdSO₄ zugeordnet.

Um diese Zuordnung zu überprüfen, wurden die Intensitäten der entsprechenden Komponenten durch Fitprozeduren mit Voigt-Profilen ausgewertet (siehe auch Abbildung 5.2) und anhand atomarer Empfindlichkeitsfaktoren (Tabelle A.1 im Anhang) und der Stöchiometrie der entsprechenden Phasen in Phasenanteile umgerechnet. Es wurde anschließend überprüft, ob die so erhaltenen Anteile einer Phase zwischen den unterschiedlichen Emissionslinien übereinstimmen. Die Ergebnisse hierfür sind in Abbildung 10.12 rechts dargestellt. Es ist jeweils eine eindeutige lineare Korrelation zu erkennen, die die getroffene chemische Phasenidentifikation untermauert. Die leichte Abweichung von dem erwarteten Wert für die Steigung der Korrelation von 1,0 wird ungeeigneten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren zugeschrieben: wie zuvor angedeutet wird vermutet, dass die Intensität der S2p-Linie in Verbindungen mit Cadmium unterschätzt wird.

Ob die beobachteten Phasenanteile sich auch in der Volumenzusammensetzung der CdS_xO_y-Schichten widerspiegeln, ist nicht geklärt. Es muss eine Volumenzusammensetzung vorliegen, die in Übereinstimmung mit den optischen Eigenschaften der Schichten steht. CdO besitzt jedoch in seiner kristallinen Form (Kochsalzstruktur) eine direkte Bandlücke von etwa 2,2 eV [270, 369], was eine Absorption im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums hervorruft. Ebenso absorbiert kristallines CdS mit seiner Bandlücke von 2,4 eV [132, 134] einen Teil des Spektrums. CdSO₄ ist hingegen ein farbloses, elektrisch isolierendes Salz, das in Wasser löslich ist und beispielsweise als Ausgangsmaterial für die Abscheidung von CdS mittels CBD eingesetzt wird [366, 370]. Demnach kann die optische Transparenz der CdS_xO_y-Fensterschichten nicht ohne Weiteres mit hohen Anteilen an makroskopischen CdS- und CdO-Ausscheidungen in Einklang gebracht werden.

Wahrscheinlicher ist demnach, dass sich die in den XP-Spektren beobachteten Bindungsumgebungen, die zur Zuordnung der Phasen führen, auf sehr kleine und zudem (teil)amorphe Bereiche beschränken, in denen sich möglicherweise die Bandstruktur der entsprechenden Materialien nicht vollständig ausbilden kann. Dies wird auch von Soo *et al.* [365] vorgeschlagen: Die Autoren konnten anhand von Röntgenabsorptionsspektren ebenfalls unterschiedliche lokale Umgebungen der Schwefel- und Sauerstoffatome in CdS_xO_y-Schichten identifizieren, die sie CdSO₄, CdSO₃ und CdS zuordnen; die Ausbildung von CdO wurde von ihnen nicht in Erwägung gezogen. Sie vermuten, dass nanokristalline CdS-Bereiche auftreten, die aufgrund des quantenmechanischen *Confinements* eine höhere Bandlücke aufweisen. KEPHART *et al.* [39] schlagen alternativ dazu vor, dass CdS in der amorphen Phase vorliegt, die eine höhere Bandlücke aufweist. Sie vermuten, dass die CdSO₄-Umgebung die amorphe CdS-Phase stabilisiert.

Eine ausreichende räumliche Ausdehnung leitfähiger Bereiche – ob amorpher oder nanokristalliner Natur – muss jedoch vorausgesetzt werden, um die beobachteten Stromdichten in den Solarzellen zu erhalten. Aus Abbildung 10.12 geht hervor, dass ab Sauerstoffgehalten von > 5 % im Prozessgas während der MS-Abscheidung an der Oberfläche reine CdSO₄-Schichten erhalten werden. Entsprechend verschieben die XP-Spektren der CdS_xO_y-Schichten zu höheren Bindungsenergien, was mit einer Aufladung der Schichten korreliert werden konnte [222]. Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass CdSO₄ hierbei auch die dominante Volumenphase bildet. Dies erklärt die Tatsache, dass ab einem kritischen Sauerstoffgehalt von 5 % keine funktionierenden Solarzellen prozessiert werden konnten, da hier offenbar eine stark isolierende CdSO₄-Fensterschicht auftritt. Für geringere Sauerstoffgehalte wird eine Phasenmischung erhalten, die offenbar aufgrund der Anteile an CdS und CdO (die beide intrinsisch n-dotiert sind [22, 90, 369]) einen ausreichenden Elektronentransport gewährleistet. Da die CdS_xO_y-Fensterschichten bei der Solarzellenprozessierung anschließend einer Reihe von Heizschritten unterworfen werden, soll an dieser Stelle keine weitere Quantifizierung der Phasenanteile der *in situ* charakterisierten CdS_xO_y-Schichten erfolgen. Stattdessen wird auf den Einfluss der CdTe-Abscheidung und der Aktivierung auf die Phasenzusammensetzung eingegangen.

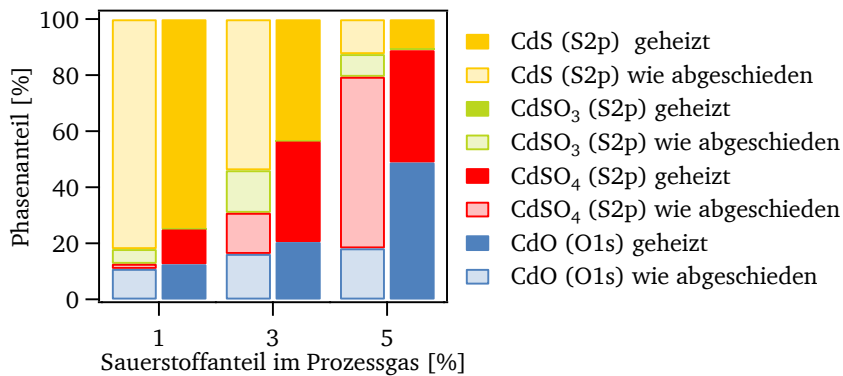


Abbildung 10.13: Einfluss eines Heizschrittes, der dem HT-Temperaturprofil der CSS-CdTe-Abscheidung in Tabelle 4.3 nachempfunden ist, auf die chemische Zusammensetzung der CdS_xO_y -Fensterschichten, bestimmt mittels *in-situ*-XPS. In Klammern ist die jeweilige Emissionslinie angegeben, anhand derer der Phasenanteil bestimmt wurde.

Abbildung 10.13 zeigt zunächst den Einfluss eines Heizschrittes im Vakuum, der dem HT-Profil der CdTe-Abscheidung in Tabelle 4.3 entspricht, auf die Oberflächen-Zusammensetzung der CdS_xO_y -Fensterschichten. Diese wurde mittels *in-situ*-XPS für drei Proben bestimmt, die bei einem Sauerstoffanteil im Prozessgas von 1 %, 3 % und 5 % abgeschieden wurden. Es ist erkennbar, dass mit zunehmendem Sauerstoffanteil im Prozessgas der Anteil der CdO- und der CdSO_4 -Phase an der Oberfläche zunimmt, wohingegen der Anteil von CdS abnimmt. Für die CdSO_3 -Phase wird kein Trend beobachtet. Durch das Heizprofil der HT-CdTe-Abscheidung verschwindet die CdSO_3 -Phase (zumindest an der Oberfläche) völlig, und die Anteile von CdSO_4 (außer für 5 % Sauerstoff) und CdO steigen, während der CdS-Anteil abnimmt. Für den optimalen Sauerstoffgehalt von 4–5 % wird also nach dem Heizschritt an der Oberfläche ein Phasengemisch aus CdSO_4 , CdO und CdS erhalten, das aus ähnlichen Anteilen aller drei Phasen besteht. Diese quantitative Zusammensetzung gilt möglicherweise nicht für das Volumen. Da die Schichten eine starke optische Transparenz zeigen, ist die CdSO_4 -Phase im Volumen eventuell in stärkerem Maße vertreten.

Die Analyse der Atomkonzentrationen an der Oberfläche vor und nach dem Heizschritt ergab eine Zunahme der Sauerstoffkonzentration für alle drei untersuchten Proben und der Cadmiumkonzentration für die Probe, die bei 5 % Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurde [222]. Durch Diffusion und/oder Sublimation einzelner Konstituenten der Phasen könnte sowohl im Volumen, als auch an der Oberfläche eine Umwandlung der Phasen stattfinden.

Es ist denkbar, dass insbesondere die Sublimation unterdrückt werden könnte, sobald eine CdTe-Schicht bei erhöhten Temperaturen auf die CdS_xO_y -Fensterschicht abgeschieden wird. Daher wurde im Versuch, die tatsächlichen Verhältnisse an dieser Grenzfläche in der Solarzelle möglichst realitätsgetreu nachzubilden, der Einfluss der tatsächlichen Abscheidung des Materials CdTe auf die CdS_xO_y -Fensterschichten simuliert. Hierfür wurde eine dünne CdTe-Schicht mittels HT-CSS abgeschieden und anschließend durch einen weiteren Heizschritt im Vakuum wieder entfernt. In einem weiteren Schritt wurde die Aktivierung einer dünnen CdTe-Schicht auf CdS_xO_y durchgeführt, und die CdTe-Schicht wurde anschließend wieder durch Heizen im Vakuum entfernt. Anschließend wurden die Proben jeweils mittels *in-situ*-XPS charakterisiert.

Sowohl die Abscheidung einer dünnen CdTe-Schicht, als auch die zusätzliche Aktivierung dieser führten zum Verschwinden der CdSO_3 -Phase und einer Zunahme des CdO-Anteils an der Oberfläche. Desweiteren wurden in beiden Fällen schwache Tellur-Emissionen gefunden, die aus zwei Komponenten bestanden. Diese wurden CdTe und TeO_2 zugeordnet. Dagegen wurden nach dem Aktivierungsschritt keine Chlor-Emissionen gefunden, was möglicherweise darauf hinweist, dass durch die Ausbildung zusätzlicher Phasen eine geringere durch Chlor vorangetriebene Interdiffusion an der Grenzfläche stattfindet. Dies wird auch von Wu *et al.* [38] als Begründung für die Beobachtung an-

geführt, dass für CdS_xO_y im Vergleich zu CdS eine geringere Konsumierung der Fensterschicht während der Aktivierung auftritt, was die Autoren an Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahmen erkannten.

Aufgrund der Ergebnisse der Analyse der chemisch-strukturellen und optischen Eigenschaften der CdS_xO_y -Fensterschichten wird vermutet, dass deren Hauptvorteile aus dem Phasengemisch entstehen. Durch die Anteile an transparenten Phasen wird eine optische „Verdünnung“ der CdS-Schicht bewirkt, während durch den Anteil an leitfähigen Phasen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit gewährleistet wird. Dies kann im Rahmen der Perkolationstheorie verstanden werden, wobei die Perkolationsschwelle möglicherweise bei Schichten mit etwa 5 % Sauerstoffanteil im Prozessgas erreicht wird. Gleichzeitig werden durch die verringerte Absorption in der Fensterschicht optische Verluste reduziert, was zusätzlich durch eine Dickeneinsparung der Fensterschicht gesteigert werden kann. Hier wird offenbar ein Abbau der Fensterschicht durch die verminderte Interdiffusion an der Grenzfläche aufgrund zusätzlicher Phasen wie CdO und CdSO_4 verhindert. Demnach kann der positive Effekt der CdS_xO_y -Fensterschicht zusätzlich im Sinne des Konzepts einer Pufferschicht verstanden werden, die die Ausbildung schwacher Dioden und defektreicher Grenzflächen verhindert. Bemerkenswert ist hierbei, dass der direkte Kontakt zwischen CdTe und den unterschiedlichen chemischen Umgebungen in der CdS_xO_y -Phasenmischung keine Beeinträchtigung der Solarzellenfunktion darstellt.

10.3.4 Elektrische Eigenschaften der CdS_xO_y -Fensterschichten und ihrer Grenzfläche zu CdTe

Es geht aus der bisherigen Diskussion und aus der Literatur nicht hervor, welche Energiebandanpassung die Phasen im Kontakt zueinander und an der Grenzfläche zu CdTe erfahren, wie sie räumlich angeordnet sind und über welche Phase der Stromtransport vornehmlich vonstatten geht. CdO und CdS kommen hierfür beide aufgrund ihrer halbleitenden Eigenschaften und ihrer n-Dotierung in Frage. CdSO_4 scheidet aus, was auch anhand der für die Solarzellenleistung kritischen Sauerstoffkonzentration erkannt werden kann, ab der beinahe reine CdSO_4 -Schichten erhalten werden. Die experimentelle Untersuchung dieser Fragestellung anhand der tatsächlich erhaltenen Phasengemische steht noch aus. Modellexperimente mit reinen Phasen könnten hier weiterführende Erkenntnisse liefern. Im Rahmen der hier gezeigten Ergebnisse [222] werden einige vorläufige Erkenntnisse vorgestellt, die anhand von *in situ* durchgeführten XPS-Analysen und elektrischen Untersuchungen mittels $j(U)$ -Kennlinien und Impedanz-Spektroskopie (nach Abschnitt 6.2) erhalten wurden.

Durch den Heizschritt und durch die CdTe-Abscheidung wurde eine Abnahme der Halbwertsbreite der Photoemissionslinien von CdS_xO_y -Schichten beobachtet; diese lässt auf eine Homogenisierung der Eigenschaften der Phasen oder eine teilweise Kristallisation der Phasenanteile schließen. Durch die Aktivierung wurde jedoch ein gegenteiliger Effekt bewirkt: In diesem Fall werden möglicherweise eher gleichzeitig Bereiche unterschiedlicher Potentialausbildung charakterisiert. Desweiteren wurde durch den Heizschritt und die CdTe-Abscheidung eine Verschiebung der Photoemissionslinien um bis zu 0,4 eV zu höheren Bindungsenergien beobachtet. Dies könnte auf eine Zunahme der Fermi-Niveau-Position in den betrachteten Phasen hindeuten. Nach der Aktivierung wurden jedoch für die Komponenten der zu CdS_xO_y gehörenden Phasen geringere Bindungsenergien beobachtet, während für CdTe höhere Bindungsenergien beobachtet wurden, als dies für das Experiment mit reiner CdTe-Abscheidung ohne Aktivierung der Fall war. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich mutmaßen, dass es durch den Aktivierungsschritt trotz des Phasengemisches durchaus zu einer Raumladungszone zwischen einzelnen Bestandteilen der Fensterschicht (etwa der CdS-Phase und/oder der CdO-Phase) und der CdTe-Schicht kommt. Möglicherweise wird die Interdiffusion an der Grenzfläche jedoch erschwert, oder sie erstreckt sich lediglich auf den CdS-Anteil, während die übrigen Phasen unverändert an der Grenzfläche verbleiben und auf diese Weise die Bildung schwacher Dioden oder

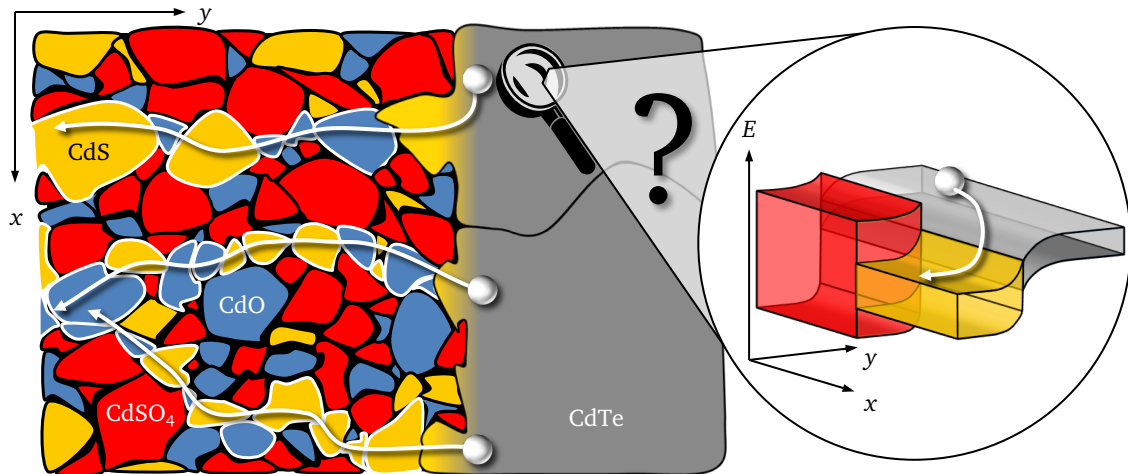


Abbildung 10.14: Perkolationsmodell der CdS_xO_y -Fensterschichten mit möglichen Perkolationspfaden für Elektronen und Spekulationen zum Potentialverlauf an der Grenzfläche zwischen CdTe und den nanokristallinen oder amorphen Phasenanteilen der CdS_xO_y -Fensterschicht.

direkter Kontakte zwischen CdTe und TCO verhindern. Dadurch könnte womöglich die beobachtete Zunahme der Leerlaufspannung und die gleichbleibende Qualität des Füllfaktors erreicht werden.

Auch anhand von $j(U)$ -Kennlinien konnte in Übereinstimmung mit den XPS-Ergebnissen eine Zunahme der Leitfähigkeit der CdS_xO_y -Schichten mit dem Ausheizschritt gezeigt werden [222]. Desweiteren verhielten sich die Proben erwartungsgemäß umso weniger leitfähig, je höher der Sauerstoffanteil während der Deposition gewählt wurde [222]. Dies spiegelte sich einerseits in geringeren Stromdichten in $j(U)$ -Kennlinien wider; andererseits wurde mittels Impedanz-Spektroskopie ein zunehmend kapazitiv dominiertes Verhalten beobachtet. Für Schichten, die bei einem Sauerstoffanteil von 5 % abgeschieden wurden, wurde während der Aufnahme von $j(U)$ -Kennlinien und Impedanzmessungen außerdem vermehrt eine Streuung der Ergebnisse und ein Ausbrennen der Kontaktpunkte oder leitfähiger Filamente beobachtet, wie bereits anhand von Al_2O_3 -Pufferschichten beschrieben. Dies zeigte sich in sprunghaften Änderungen der Stromdichten, was die Beschreibung des Leitungsmechanismus durch die CdS_xO_y -Fensterschichten anhand des Perkolationsmodells unterstützt.

Zusammenfassend wird ein vorläufiges Modell von der CdS_xO_y -Fensterschicht, ihrer Grenzfläche zu CdTe und des Elektronentransports entworfen, das in Abbildung 10.14 vereinfacht dargestellt ist. Darin sind Perkolationspfade durch ein Phasengemisch, bestehend aus CdS, CdO und CdSO_4 , dargestellt. Denkbar wäre auch das Auftreten einer leitfähigen Korngrenzphase. Es ist weiterhin angedeutet, dass es an direkten Grenzflächen zwischen CdS und CdTe zur Interdiffusion und zur Ausbildung der üblichen Raumladungszone kommen könnte, wohingegen CdSO_4 -Ausscheidungen als isolierend angenommen werden. Daraus ergibt sich eine dreidimensionale Potentiallandschaft, in der die Elektronen geeignete Pfade vorfinden müssen, um den Frontkontakt zu erreichen.

Abschließend soll kritisch angemerkt werden, dass bisher keine Daten zur Langzeit- und chemischen Stabilität der CdS_xO_y -Fensterschichten vorliegen. Mögliche Phasenumwandlungen, Kristallisationsvorgänge und Reaktionen, beispielsweise von CdSO_4 mit Wasser, könnten die Funktion der Fensterschichten auf lange Sicht beeinträchtigen.

11 Zusammenfassende Wertung der Ergebnisse und Perspektiven

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Ansätze zur Verbesserung des Frontkontakts von CdTe-Dünnschichtsolarzellen untersucht. Hierzu wurden Modifikationen der beteiligten Materialien und Grenzflächen vorgenommen und/oder Zwischenschichten eingeführt, die im Allgemeinen unter dem Überbegriff „Pufferschicht“ zusammengefasst werden. Eine mögliche Kategorisierung der Mechanismen, die dabei zu einer Entschärfung kritischer Verlustursachen führen können, wurde in der Einleitung vorgestellt. Nachdem der Aufbau des Ergebnisteils dieser Arbeit inhaltlich nach den drei untersuchten Materialklassen strukturiert wurde, sollen nun zunächst abschließend die wichtigsten fundamentalen Aussagen zu den Eigenschaften der einzelnen Materialien, ihrer Grenzflächen und deren Beeinflussbarkeit zusammengefasst werden; daran gliedert sich eine verallgemeinerte Zusammenfassung der dabei gefundenen Kontaktbildungsmechanismen, die im Vergleich zu den verfügbaren Modellen diskutiert werden. Anschließend soll wieder eine Einteilung der Einflüsse auf die Solarzellen nach den unterschiedlichen Mechanismen entsprechend der Einleitung dieser Arbeit erfolgen. Auf diese Weise werden materialübergreifende Gemeinsamkeiten deutlicher herausgestellt und Kriterien für geeignete Puffer- und Fensterschichten sowie Modifikationen der Materialien und ihrer Grenzflächen erarbeitet.

11.1 Zusammenfassung der Untersuchungen zu den Materialien des Frontkontakts

Das TCO-Material $\text{SnO}_2\text{:F}$, SnO_2 -Pufferschichten und ihre Grenzflächen

Kapitel 8 widmete sich der Untersuchung der Oberflächeneigenschaften einer Vielzahl von SnO_2 -basierten Dünnschichten mittels Photoemission. Diese waren entweder kommerzielle $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten des Herstellers Pilkington (Abschnitt 8.2) oder in der Arbeitsgruppe mittels MS abgeschiedene Dünnschichten mit oder ohne gezielte Dotierung (Abschnitt 8.5). Alle Proben zeigten ein Oberflächen-Ferminiveau in der oberen Hälfte der Bandlücke oder im Leitungsband, entsprechend einer unterschiedlich starken n-Dotierung. Verschiedene Eigenschaften von SnO_2 lassen sich außerdem durch den Partialdruck von Sauerstoff während der Abscheidung kontrollieren: Dazu gehören die Oberflächenterminierung, das Ionisationspotential sowie – in gewissen Grenzen – die Lage des Ferminiveaus. Desweiteren wurde gezeigt, dass insbesondere die Lage des Ferminiveaus von nominell undotiertem SnO_2 stark vom verwendeten *Target*-Material abhängen kann, was vermutlich mit unterschiedlichen Verunreinigungen zusammenhängt.

Das erste aktive Material in der CdTe-Superstrat-Solarzelle – sowohl im Hinblick auf die Prozessierung, als auch entsprechend dem Absorptionsweg des Lichts – ist das TCO. Dessen Oberflächeneigenschaften beeinflussen demnach nicht nur in morphologischer, sondern auch elektronischer Weise entscheidend die Eigenschaften der nachfolgenden Halbleiterschichten. Als TCO-Material wurden in dieser Arbeit „Tec15“-Substrate des Herstellers Pilkington charakterisiert (Abschnitt 8.2). Die unterschiedlichen Chargen dieser $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten mit oder ohne zusätzliche kommerzielle undotierte SnO_2 -Pufferschicht wiesen vergleichbare elektrische Volumeneigenschaften, aber teils sehr unterschiedliche Oberflächeneigenschaften auf. Auch das Profil des Dotierelements Fluor zeigte in SIMS-Tiefenprofilen unterschiedliche Verläufe: Die Fluorkonzentration in den kommerziellen Pufferschichten und damit auch deren Ladungsträgerdichten sind offenbar Variationen unterworfen.

Die kommerziellen „Tec15“-Substrate zeigten auch nach einer Reinigungsprozedur noch Kontaminationen mit Kohlenstoff und Zink an der Oberfläche. Ausheizschritte im Vakuum beseitigten Teile der Kohlenstoff- und Zink-Verunreinigungen und führten zu einer leichten Absenkung der Fermienergieposition an der Oberfläche auf Werte in der Nähe der Leitungsbandkante (Abschnitt 8.2.4). Eine Behandlung der Oberfläche mit einer Sauerstoff-Plasmaquelle hatte drastischere Auswirkungen: Zum Einen wurden die Kohlenstoff-Kontaminationen restlos beseitigt (die Zinkverunreinigungen blieben teilweise erhalten). Zum Anderen kam es dadurch zu einer Verarmungsrandschicht, die eine Bandverbiegung von 1 eV gegenüber dem Volumen-Fermienergielevel mit sich zog. Dies wurde mit negativ geladenen Sauerstoff-Adsorbaten in Verbindung gebracht. Theoretische Berechnungen der für die Bandverbiegung benötigten Ladungsdichte ergaben eine Bedeckung von etwa 2 % einer Monolage durch zweifach negativ geladene Sauerstoffionen. Die dadurch erzeugte Raumladungszone an der Oberfläche der SnO₂:F-Schichten reicht aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte der Proben nur einige nm tief in das Material hinein.

Weiterhin wurden die Grenzflächen, die SnO₂:F und i-SnO₂-Pufferschichten in der Solarzelle bilden, im Hinblick auf ihre Energiebandanpassungen untersucht. Für die Grenzfläche zwischen SnO₂:F und den mittels MS hergestellten i-SnO₂-Pufferschichten wurde ein kontinuierlicher Übergang in der Lage der Bandkanten relativ zum Fermienergielevel gefunden (Abschnitt 8.5.2). Die Raumladungszone zwischen den beiden unterschiedlich dotierten Bereichen ist innerhalb von etwa 30 nm abgeschlossen.

Die Bandanpassung von SnO₂-basierten Materialien mit CdS wurde ebenfalls charakterisiert und mit Ergebnissen aus Vorgängerarbeiten verglichen (Abschnitt 8.4). Als wichtiges Ergebnis folgt hieraus, dass die Versätze von Valenz- und Leitungsband abhängig von der Dotierung der SnO₂-Schicht ausgebildet werden. Für gering dotierte SnO₂-Schichten wird im Allgemeinen ein geringerer Valenzbandversatz um 1,4 eV zu CdS erhalten. Für höher dotierte SnO₂-Substrate wie „Tec15“ wurden höhere Valenzbandversätze von bis zu 1,7 eV gefunden (beispielsweise für SnO₂:F|MS-CdS). Diese Anpassung wurde sowohl für ein lediglich gereinigtes, als auch ein Sauerstoff-plasmabehandeltes Substrat gefunden und hängt somit nicht von der Substratvorbehandlung ab.

Al₂O₃-Pufferschichten und ihre Grenzflächen

In Kapitel 9 wurde Al₂O₃ als Puffermaterial zur Passivierung von Grenzflächendefekten an der SnO₂:F|CdS-Grenzfläche untersucht. Mit ALD und MS wurden zwei unterschiedliche Abscheidemethoden für die Pufferschichten eingesetzt. Mit beiden Methoden wurden vollständig oxidierte Al₂O₃-Schichten erhalten, die aufgrund der geringen Abscheidetemperaturen von < 300 °C amorph sind. Für solche Schichten werden Bandlückenenergien von etwa 6–7 eV erwartet. Dementsprechend werden für Valenzband und Leitungsband starke Energiebandversätze mit den angrenzenden halbleitenden Materialien erhalten.

Die dadurch erforderliche Beschränkung der Al₂O₃-Schichtdicke auf Werte im nm-Bereich, um die Durchtunnelbarkeit der Schichten zu gewährleisten, wurde mit beiden Methoden erreicht. Die Uniformität der Al₂O₃-Schichten, die Kontrolle ihrer Schichtdicke und ihre makroskopische Geschlossenheit konnte für Schichtdicken ab 1,5 nm selbst auf den sehr rauhen und verunreinigten „Tec15“-Substraten eindeutig mittels Impedanz-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abschnitt 9.2.2). Die Durchtunnelbarkeit der Schichten wurde mittels $j(U)$ -Kennlinien nachgewiesen, deren Abhängigkeit von Spannung und Schichtdicke die erwartete direkte Tunnelcharakteristik zeigt (Abschnitt 9.2.1).

Die Energiebandanpassung von Al₂O₃ mit SnO₂:F, CdS und CdTe wurde experimentell bestimmt und mit derjenigen zu ITO aus Vorgängerarbeiten verglichen (Abschnitt 9.1). Darin zeigte sich eine systematische Abhängigkeit der Grenzflächenausbildung von der Abscheidemethode der Al₂O₃-Schicht. Die Unterschiede wurden unabhängig davon erhalten, ob Al₂O₃ als Substrat oder Bedeckungsschicht der Grenzfläche diente. Im Fall von MS-Al₂O₃ wurde jeweils ein Valenzbandversatz erhalten, der im

Sinne der „natürlichen“ Bandanpassung erwartet werden konnte. So wurde entsprechend der *Common Anion Rule* ein geringer Versatz an den Grenzflächen mit Oxiden gefunden; an der Grenzfläche von MS- Al_2O_3 mit CdS wurde ein Versatz von 1,4 eV erhalten. Für ALD- Al_2O_3 wurde jeweils ein viel höher liegendes Fermi-niveau in der Al_2O_3 -Schicht in der Nähe der Grenzflächen gefunden. Entsprechend wurden deutlich größere Valenzbandversätze mit den angrenzenden Materialien erhalten, als dies für MS- Al_2O_3 der Fall war.

Als Ursache für die Unterschiede in der Potentialbildung von Al_2O_3 je nach Abscheidemethode wurde in Übereinstimmung mit Vorgängerarbeiten [88, 201] ein Fermi-niveau-Pinning von ALD- Al_2O_3 durch Defekte verantwortlich gemacht (Abschnitt 9.1.3). Als mögliche Kandidaten wurden intrinsische Defekte, Kohlenstoff-haltige Defekte oder Wasserstoff diskutiert. Kohlenstoff wurde nur in der Nähe der Grenzflächen zu oxidischen Substraten nachgewiesen. Im Fall von ITO-Substraten wurde in Vorgängerarbeiten [88, 201] bereits ein Mechanismus vorgeschlagen, der diese Kohlenstoffreste mit einer Reduktion des Substrats und dem gleichzeitig beobachteten beschleunigt stattfindenden ALD-Wachstum in den ersten Zyklen der ALD verknüpft. Dabei dient das ITO-Substrat selbst als Sauerstoffquelle und setzt so die selbstlimitierende Natur des ALD-Wachstums an der Grenzfläche außer Kraft. Der Präkursor TMA wird dabei offenbar nicht vollständig oxidiert, sodass organische Liganden an der Grenzfläche eingebaut werden. Im Fall von SnO_2 :F-Substraten findet keine Reduktion des Substrats statt, da hier anders als bei ITO kein interstitieller und damit mobiler Sauerstoff bereitgestellt wird. Entsprechend wird kein beschleunigtes Wachstum beobachtet, und der Kohlenstoff, der an der Grenzfläche detektiert wird, entstammt den Verunreinigungen des Substrats.

Als wahrscheinlichster Defekt, der die ALD- Al_2O_3 -Schichten von den MS-Schichten unterscheidet und die systematische Abweichung in der Lage des Fermi-niveaus verursacht, wurde Wasserstoff aus den Präkursormaterialien TMA und Wasser bewertet. Verschiedene theoretische Arbeiten zeigen, dass interstitieller Wasserstoff in Al_2O_3 einen amphoteren Defekt etwa in der Mitte der Bandlücke bildet. Auch die Rolle des Sauerstoffs fällt während der Deposition mit MS und ALD sehr unterschiedlich aus. Während bei der Deposition mittels MS reaktive Sauerstoffionen auf das Substrat und die wachsende Al_2O_3 -Schicht beschleunigt werden, kann bei der ALD dem Substrat Sauerstoff entzogen werden.

Das dielektrische Verhalten der Al_2O_3 -Schichten in Impedanz-Messungen (Abschnitt 9.2.2) weist auf eine unterschiedliche Verteilung von Relaxationszeiten für beide Depositionsmethoden hin, die mit der Geometrie der Schichten bzw. ihrer Morphologie, ihren Grenzflächen zu den Elektrodenmaterialien, aber auch ihrer eigenen Defektstruktur in Zusammenhang stehen kann. Für ALD- Al_2O_3 wurden außerdem in der Regel höhere Schichtwiderstände gefunden. Die Schlussfolgerung, dass sich die Defektstrukturen der MS- Al_2O_3 - und ALD- Al_2O_3 -Schichten im Bereich der Grenzflächen wesentlich unterscheiden, wird auch dadurch unterstützt, dass die Bindungsenergie-differenzen der Photoemissionslinien für ALD- Al_2O_3 systematisch von denen für MS- Al_2O_3 abweichen (Abschnitt 9.1.5).

Die Fensterschichten CdS und CdS_xO_y und ihre Grenzflächen

Kapitel 10 beschreibt die typischerweise in CdTe-Dünnschichtsolarzellen eingesetzte CdS-Fensterschicht und ihre Grenzflächenbildung. Dabei wurde der Frage nachgegangen, welche Fermi-niveau-Positionen in CdS-Dünnschichten und an deren Grenzflächen eingestellt werden, von welchen Parametern sie abhängen und wie sie sich kontrollieren lassen.

Alle CdS-Schichten zeigten eine n-Dotierung. Es trat eine stark depositionsabhängige Begrenzung der auftretenden Fermi-niveau-Positionen an Oberflächen und Grenzflächen von CdS-Dünnschichten auf (Abschnitt 10.1). Die Methoden der thermischen Verdampfung – PVD und CSS – bringen CdS-Schichten mit Fermi-niveau-Positionen nahe am Leitungsband hervor, die in einem stark einge-

schränkten Bereich auftreten. Die CSS-Schichten zeigen dabei systematisch höhere Positionen. Mittels MS wird eine größere Variation an Fermienergie-Positionen gefunden, die vom *Target*-Material abhängt. Proben, die mittels CBD abgeschieden wurden¹, zeigten eher Fermienergie-Positionen in der Mitte der Bandlücke, wobei insbesondere bei dieser Herstellungsmethode das Substrat (bzw. dessen Fermienergie-Lage) wesentlich die erhaltenen Fermienergie-Lagen in den CdS-Dünnschichten bestimmt.

Einige der Einflussgrößen für die Lage des Fermienergieaus von CdS liegen in der Depositionsmethode begründet: Eine höhere Substrattemperatur während der Abscheidung wirkt sich im Mittel in einer stärkeren n-Dotierung aus. Dies steht im Zusammenhang mit der Defektstruktur und Kristallinität der Dünnschichten. Im Fall der MS-CdS-Schichten konnte außerdem eine geringe Korrelation zwischen der Stöchiometrie der Oberflächen und deren Fermienergie-Position erkannt werden: Mit steigendem Cd-Anteil wurden geringere Abstände von Fermienergie zu Leitungsband erhalten. Für die anderen Abscheidemethoden wurde dies nicht beobachtet, da diese eine geringere Variation der Fermienergie-Positionen und der Stöchiometrie zeigten. Es besteht demnach wohl ein Zusammenhang zwischen intrinsischen Defekten der CdS-Schichten und ihrer Dotierung. Schwefel-Leerstellen, interstitielle Cadmiumatome und Cadmium auf Schwefelplätzen kommen als Ursache für die n-Dotierung und Begrenzung des Fermienergieaus auf Werte in der oberen Hälfte der Bandlücke im Allgemeinen und die Zunahme der Fermienergie-Position von MS-Schichten mit steigendem Cadmiumgehalt im Speziellen in Frage. Die Einflüsse von Substrattemperatur und Abscheideraten der unterschiedlichen Depositionsmethoden sind nicht zweifelsfrei geklärt.

In dieser Arbeit wurde außerdem der Einfluss einer nachträglichen Sauerstoff-Behandlung von CdS (Abschnitt 10.2) untersucht, um ein Verständnis für die häufig beschriebenen Verbesserungen des Solarzellenverhaltens bei Anwesenheit von Sauerstoff in der Nähe der CdS-Schicht aufzubauen. Darin wurde gezeigt, dass die Einschränkungen der Fermienergie-Lage in CdS möglicherweise durch einen Einfluss von Sauerstoff auf die Defektstruktur aufgehoben werden können, und dass damit eine höhere Dotierung in CdS erreichbar ist. Dies wurde für alle Depositionsmethoden der CdS-Schichten gefunden, wobei der Effekt bei Verwendung hoch n-dotierter Substrate stärker ausfiel.

Desweiteren wurde gezeigt, dass die Grenzflächenanpassung von $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-CdS}$ durch die Heizbehandlung an Luft von der ursprünglichen Anpassung mit einem Valenzbandversatz von 1,7 eV und einem Leitungsbandversatz von 0,5 eV dahingehend verändert werden kann, dass ein verschwindender Leitungsbandversatz resultiert (Abschnitt 10.2). Dabei wurden die Potentiale des $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrats nicht verändert, während das Fermienergie in CdS näher ans Leitungsband rückte. An keiner der miteinander verglichenen Grenzflächenbildungen SnO_2 -basierter Substrate mit CdS-Schichten war in CdS ein so nah am Leitungsband positioniertes Fermienergie gefunden worden, und in keinem der Fälle trat eine nennenswerte Bandverbiegung in der CdS-Schicht auf; die gesamte auftretende Bandverbiegung wurde vom jeweiligen SnO_2 -Substrat aufgebracht. An den Grenzflächen zu CdS kommt es demnach wohl zu Grenzflächenzuständen, die Ladung aus den SnO_2 -Substraten aufnehmen. Diese könnten auch ein Fermienergie-*Pinning* an diesen Grenzflächen verursachen. Die Behandlung mit Sauerstoff stellt eine erfolgreiche Methode dar, diese Begrenzung aufzuheben und die Grenzfläche elektronisch zu modifizieren. Auch in der Verschiebung des Fermienergie zum Valenzband ist CdS offenbar begrenzt – wahrscheinlich aufgrund von Schwefel-Leerstellen; dies wurde durch Sauerstoff jedoch nicht beeinflusst.

Die Ursache für die nach oben verschobenen Fermienergie-Positionen an Oberflächen von in Luft geheizten CdS-Schichten können wohl nicht mit dem tatsächlichen Einbau von Sauerstoffionen in das Material begründet werden. Auch die an der Oberfläche gefundenen geringen Anteile einer CdSO_4 -Phase wurden ebenso an lediglich in Luft gelagerten CBD-CdS-Schichten beobachtet, bei denen das Fermienergie eher in der Bandlückenmitte lag. Eine reine Oberflächen-Akkumulation durch Sauer-

¹ die Präparation erfolgte am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) in Stuttgart

stoffadsorbate wurde ebenfalls ausgeschlossen. Die Zuordnung der Zunahme einer n-Dotierung im Volumen der CdS-Schichten durch Sauerstoff zu einem bestimmten Defekt erweist sich als schwierig. Möglicherweise kommt es zur Bildung von donatorartigen Schwefel-Leerstellen durch eine Reaktion mit Sauerstoff zu SO_2 , welches von der Oberfläche abdampft. Um das Fermi-niveau-*Pinning* von CdS zu hohen Werten hin aufzuheben, müsste durch Sauerstoff jedoch ein akzeptorartiger Zustand abgebaut werden. Ein endgültiges Verständnis für den Einfluss von Sauerstoff fehlt bisher.

In einem weiteren Ansatz im Rahmen einer Diplomarbeit [222] wurden CdS_xO_y -Schichten mittels MS unter Beigabe von Sauerstoff zum Prozessgas hergestellt (Abschnitt 10.3). In diesem Fall bildete sich eine Phasemischung aus CdO, CdS, CdSO_3 und CdSO_4 aus, wobei der CdSO_3 -Anteil nach einem Heizschritt im Vakuum, der Abscheidung einer dünnen CdTe-Schicht oder deren Aktivierung nicht mehr gefunden wurde. Die Zusammensetzung der übrigen Phasen kann über den Sauerstoffanteil im Prozessgas kontrolliert werden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt ergab sich eine Zunahme der CdO- und CdSO_4 -Anteile. Damit ging ein Anstieg der optischen Transparenz der Schichten einher, vermutlich aufgrund des Anteils an CdSO_4 und möglicherweise in Kombination mit einer Stabilisierung amorpher CdS- und CdO-Phasen. Der Leitungsmechanismus durch diese Phasengemische wurde anhand von $j(U)$ -Kennlinien und Impedanz-Spektroskopie einer Perkolation zugeschrieben. Die Perkolationsschwelle wurde ab einem kritischen Sauerstoffanteil im Prozessgas überschritten, bei dem reine CdSO_4 -Schichten erhalten wurden, die im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich eine Transparenz von $> 90\%$ sowie eine sehr geringe Leitfähigkeit zeigten.

Der Einfluss der CdTe-Abscheidung und des Aktivierungsschritts auf die Eigenschaften der CdS_xO_y -Schichten wurde ebenfalls untersucht [222]. Es zeigte sich durch eine reine Temperaturbehandlung und die Abscheidung von CdTe eine Zunahme der Leitfähigkeit der CdS_xO_y -Schichten und eine höhere Fermi-niveau-Lage an deren Oberflächen. Der Aktivierungsschritt führte zu einer entgegengesetzten Veränderung der Oberflächenpotentiale, die möglicherweise mit einer Interdiffusion von Teilen der CdS_xO_y -Phasengemische mit der CdTe-Schicht und einer daraus resultierenden Raumladungszone erklärt werden kann. Gezielte Untersuchungen zur Grenzflächenbildung der einzelnen Phasen der CdS_xO_y -Schichten miteinander und mit CdTe stehen noch aus. Ebenso ist über die mikrostrukturelle Verteilung dieser Phasen wenig bekannt.

11.2 Zusammenfassung der Kontaktbildungsmechanismen

In der Bandanpassung der Materialien am Frontkontakt spiegeln sich nicht nur wichtige Verlustmechanismen, sondern auch die Defektstruktur der Grenzflächen wider. An allen Grenzflächen der hier untersuchten Materialien für den Frontkontakt von CdTe-Solarzellen kommt es zu nicht-idealen energetischen Anpassungen, die mit dem Auftreten von Grenzflächendefekten und Dotiergrenzen in Verbindung zu bringen sind. Die untersuchten Materialien umfassten II-VI-Halbleiter, oxidische Halbleiter und oxidische Isolatoren. Die Energiebandanpassung dieser Materialien ist weder von ihrer Dotierung, noch von ihrer Herstellungsmethode und den Depositionsparametern unabhängig. Eine Reihe der Materialien (Al_2O_3 , CdS, CdTe und in Maßen SnO_2 und ITO) bildet ein Fermi-niveau-*Pinning* aus, das unterschiedliche Ausprägung je nach Depositionsmethode erfährt.

Hierdurch wird eine große Variation der Energiebandanpassungen erhalten, deren Verständnis und Kontrolle in den Vordergrund dieser Arbeit rückten. Im Grundlagenteil dieser Arbeit (Abschnitt 2.1.4) wurden verschiedene Modelle beschrieben, die die energetische Grenzflächenanpassung zweier Materialien zu erklären versuchen, jedoch bei den Beobachtungen dieser Arbeit an ihre Grenzen stoßen. Diese Modelle werden in Abbildung 11.1 teilweise nochmals aufgegriffen.

Beim Schottky- bzw. Anderson-Modell wird davon ausgegangen, dass sich an der Grenzflächen zweier Materialien lediglich die elektrochemischen Potentiale der mobilen Ladungsträgersorten – Elektronen und Löcher – aneinander angleichen, indem diese zwischen den Volumina ausgetauscht werden

(Abbildung 11.1 a)). Dabei wird die Änderung der elektronischen Struktur von einem Material in das andere schlicht als abrupter Wechsel zwischen den jeweiligen Volumeneigenschaften angenommen.

Das Modell nach COWLEY und SZE [92] erweitert diese Beschreibung um Grenzflächenzustände, deren Beteiligung am Ladungsaustausch quantitativ beschrieben wird (Abbildung 11.1 b)). Auch hier werden jedoch die strukturellen Volumeneigenschaften der Materialien als gegeben und unabhängig von der Grenzflächenbildung angenommen. Lediglich die Aufhebung der dreidimensionalen Periodizität und die damit verbundenen gestörten Bindungsverhältnisse an Grenzflächen werden berücksichtigt.

Die *Common Anion Rule* beschreibt die Energiebandanpassung aus einer eher chemischen Anschauung heraus über die absolute Lage der an den Energiebändern beteiligten Atomorbitale. Wie bei den bisher genannten Modellen wird zur Beschreibung der Energiegrößen von einer gemeinsamen Referenzenergie ausgegangen, die dem Vakuumniveau zugeordnet wird.

Einen etwas anderen Ansatz bildet die *Vacuum Pinning Rule*, die als gemeinsame Referenzenergie die Lage von gleichartigen Defektniveaus in den Volumina der beiden Materialien annimmt. Dieses Modell beschreibt somit die wechselseitige Beziehung zwischen Volumendefekten und Bandanpassung.

Allen genannten Modellen ist jedoch gemeinsam, dass sie von einer gegebenen Struktur und Defektchemie in den beiden kontaktbildenden Materialien ausgehen, so als ob diese beiden Materialien bereits vor der Kontaktbildung existierten und nun nur noch durch künstliches Erzeugen einer Grenzfläche in Kontakt gebracht würden. Es wird letztlich immer die Reaktion der mobilen Ladungen auf diesen Kontakt analysiert.

In der Realität existiert jedoch in der Regel nur ein Material – das Substrat – bereits vor der Kontaktbildung, und die Annahme einer gegebenen Defektchemie trifft höchstens – und auch dies nur fernab der Oberfläche – für dieses Material zu. Der jeweilige Kontaktpartner wird jedoch von Anfang an in der direkten Einflusszone des Substratmaterials gebildet. Alle energetischen Prozesse der Schichtbildung – Ladungstransfer, Dissoziation, Diffusion, die Bildung von atomaren Bindungen und Defekten etc. – finden somit unmittelbar unter Beteiligung der Oberflächenpotentiale des Substratmaterials statt. Es folgt daraus, dass diese Potentiale einen direkten Einfluss auf die Ausbildung der Defektstruktur des wachsenden Materials ausüben, da Bildungsenthalpien geladener Defekte eine Abhängigkeit vom Fermi-niveau zeigen (Abschnitt 2.1.2), welches zu Beginn des Schichtwachstums zunächst vom Substrat definiert wird.

Durch die Potentialbildung des Substrats mit der Schicht wird jedoch auch das Fermi-niveau im Substrat zur Grenzfläche hin verändert. Hierdurch kann es auch im Substrat nachträglich zur Bildung von Defekten in Grenzflächennähe kommen, da auch deren Bildungsenthalpien von der Lage des Fermi-niveaus abhängen. Diese Defekte nehmen dann ebenfalls am Ladungstransfer teil. Dies ist in Abbildung 11.1 c) verdeutlicht.

Mit der Depositionsmethode des Schichtmaterials geht außerdem ein unterschiedliches Angebot chemischer Spezies an der Oberfläche mit häufig auch sehr unterschiedlichem Energieeintrag bei der Schichtbildung einher, wodurch sich ebenfalls Unterschiede in der Wahrscheinlichkeit für bestimmte Defekte in Substrat und Schicht ergeben. In der Regel findet die Deposition von Dünnschichten fernab des thermodynamischen Gleichgewichts statt, sodass kinetische Effekte einen erheblichen Einfluss ausüben können.

Zusätzlich ist die Mobilität insbesondere in ionischen Halbleitern und Isolatoren nicht zwangsläufig auf Elektronen und Löcher beschränkt. Sind auch Ionen durch Diffusion zu Ortswechseln in der Lage – und dies ist insbesondere für die schichtbildenden Spezies auf der Oberfläche anzunehmen –, so muss die gesamte Anpassung elektrochemischer Potentiale an Grenzflächen unter Berücksichtigung aller geladenen und mobilen Spezies betrachtet werden.

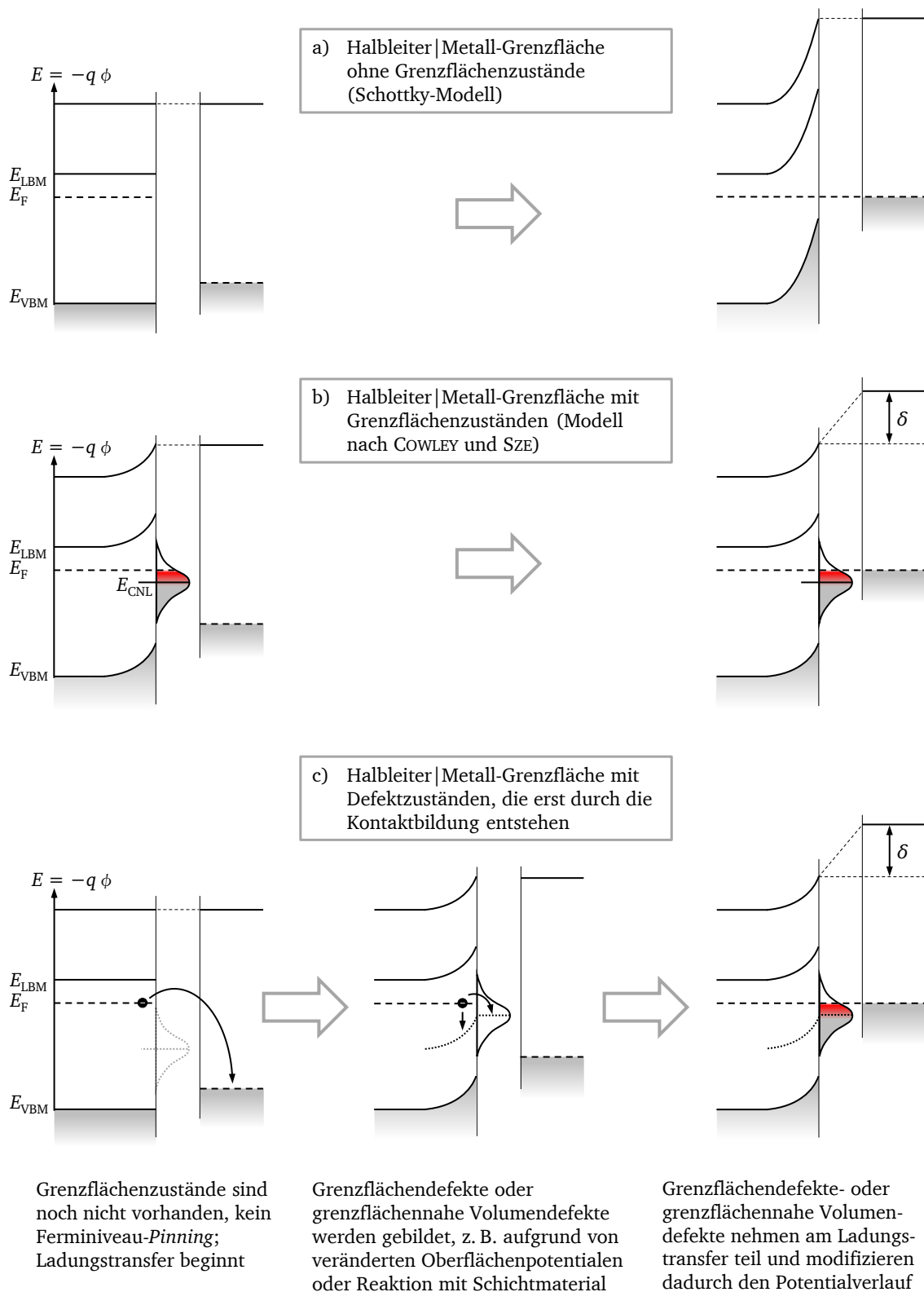


Abbildung 11.1: Zusammenfassung der Kontaktbildungsmechanismen, veranschaulicht an einem Halbleiter|Metall-Kontakt: a) ohne Grenzflächenzustände (Schottky-Modell); b) mit Grenzflächenzuständen (Modell nach COWLEY und SZE); c) mit Grenzflächendefekten oder grenzflächennahen Volumendefekten, die erst durch die Kontaktbildung entstehen.

Diese Kernaussagen zur Kontaktbildung und ihre übergeordnete Bedeutung sollen an einigen Phänomenen verdeutlicht werden:

- Die Bandanpassung kann von der (Volumen-)Dotierung beider Materialien abhängen: Dies wurde für die Grenzfläche $\text{SnO}_2|\text{CdS}$ beobachtet. Je näher das Fermi-niveau im SnO_2 -Substrat am Leitungsband liegt, desto größer fällt der Valenzbandversatz zu CdS aus, da das Fermi-niveau in beiden Materialien keine beliebigen Positionen annehmen kann. Wenn Fremd- oder Eigendefekte zu Dotiergrenzen führen, wird über unterschiedlich ausgeprägte Zustände an den Grenzflächen eine Variation von Energiebandanpassungen zwischen zwei nominell gleichen Materialien erhalten. Somit verursachen vorhandene Volumendefekte indirekt die Ausbildung von Grenzflächendefekten.
- Die Abscheidung eines Materials kann im grenzflächennahen Volumen des Substrats Änderungen der Defektchemie bewirken: Dies wurde an der Grenzfläche $\text{ITO}|\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$ beobachtet, wo die Abscheidung von Al_2O_3 zu einer Diffusion von Sauerstoff aus ITO Richtung Oberfläche führte. Hier geht die Anpassung der Potentiale von Schicht und Substrat mit einer Triebkraft für chemische Reaktionen unter Beteiligung von mobilen Ionen einher. Auch an der $\text{CdS}|\text{RuO}_2$ -Grenzfläche könnte dieser Effekt eine Rolle spielen. An vier verschiedenen CdS -Substraten wurde fast derselbe Valenzbandversatz zu RuO_2 beobachtet, für den nach Transitivitätsüberlegungen jedoch ein geringerer Wert erwartet wurde. Möglicherweise werden an dieser Grenzfläche in allen Fällen intrinsische Defekte gebildet (z. B. Schwefel-Leerstellen), die das Fermi-niveau in CdS an der Grenzfläche nach unten hin beschränken. Dies tritt offenbar für alle vier Schichten gleichermaßen auf, obwohl diese vor der Kontaktbildung sehr unterschiedliche Fermi-niveau-Positionen an ihren Oberflächen aufwiesen, also dort vermutlich über unterschiedliche Defektkonzentrationen verfügten.
- Die Abscheidemethode kann wesentlich die Bandanpassung und die Grenzflächenchemie von Materialien mitbestimmen: Die Diffusion von Sauerstoff aus ITO wurde für $\text{MS-}\text{Al}_2\text{O}_3$ nicht beobachtet, und es wurde ein anderer Bandversatz bestimmt als für $\text{ALD-}\text{Al}_2\text{O}_3$. So bestimmt die Defektchemie des entstehenden Schichtmaterials indirekt die Defektchemie des bereits vorhandenen Substratmaterials in Oberflächennähe.
- Die Energiebandanpassung zwischen zwei Materialien kann von der Reihenfolge der Deposition dieser beiden Materialien abhängen, auch wenn in beiden Fällen dieselben Depositionsmethoden und -parameter verwendet werden. Dabei kommt die Tatsache zum Tragen, dass das Substratmaterial durch seine Oberflächenpotentiale das Wachstum und die Chemie der Schicht beeinflusst. In dieser Arbeit wurde dies nicht untersucht; in Vorgängerarbeiten wurde dies systematisch für Grenzflächen von ZnO mit CdS nachgewiesen [333].
- Die Defektstruktur an einer bereits gebildeten Grenzfläche kann nachträglich verändert werden, da bei der nachträglichen Behandlung auch elektrochemische Potentiale anderer Spezies eine Rolle spielen können als bei der ursprünglichen Bildung der Grenzfläche. Dies wurde für die Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{CdS}$ nach einer Temperaturbehandlung an Luft beobachtet.

Das bedeutet in letzter Konsequenz, dass durch die Potentialbildung an Grenzflächen einerseits Defekte umgeladen werden können, sie aber auch gebildet oder vernichtet sowie räumlich bewegt werden können. Umgekehrt beeinflusst dies wiederum die elektrochemischen Potentiale der einzelnen Spezies, sodass eine wechselseitige Abhängigkeit entsteht. Jedes Erklärungsmodell, das die konkrete Natur der beteiligten Materialien und ihren Entstehungsprozess inklusive der sie bildenden Spezies unter realen Bedingungen unberücksichtigt lässt, kann die Komplexität der Kontaktbildungsmechanismen nicht vollständig erfassen. Aus der individuellen Betrachtung jeder Grenzfläche kann letztlich auch ein Verständnis dafür aufgebaut werden, dass einige Materialien und Herstellungsprozesse weniger sensibel auf die angesprochenen Einflüsse reagieren als andere. Andererseits erklärt

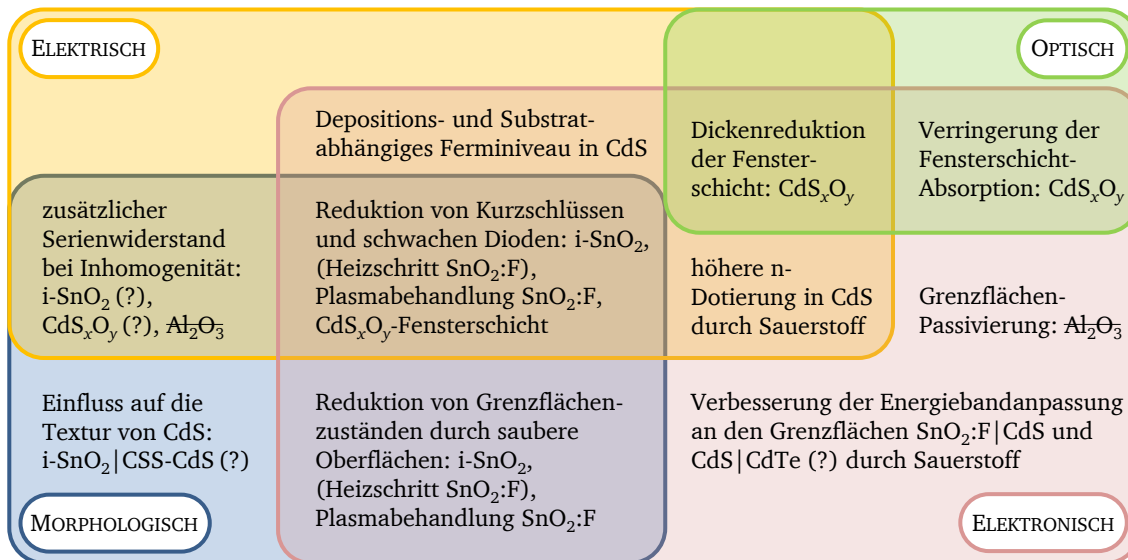


Abbildung 11.2: Zusammenfassende Einteilung der Puffermechanismen in Kategorien und Einordnung von Beispielen oder Gegenbeispielen (durchgestrichen), die in dieser Arbeit gefunden wurden. Für Beispiele, die mit Fragezeichen versehen sind, sind keine unstrittigen Belege erbracht worden. Einklammernde Beispiele zeigten einen vernachlässigbaren Effekt.

eine starke Abhängigkeit von den genannten Parametern unterschiedliche Ergebnisse von unterschiedlichen Arbeitsgruppen.

11.3 Zusammenfassung der Einflüsse auf die Solarzelle und Puffermechanismen

Abschließend werden die Einflüsse der Material- und Grenzflächeneigenschaften von SnO_2 , Al_2O_3 und CdS auf die Solarzelle zusammengefasst. Abbildung 11.2 schlägt eine schematische Einteilung der dabei auftretenden Mechanismen in vier Hauptkategorien (morphologisch, elektrisch, optisch und elektronisch) vor, die sich in ihren Einflussbereichen teilweise überlagern. In diese Kategorien werden die experimentellen Belege oder Hinweise aus dieser Arbeit eingeordnet. Dabei sind sowohl gelungene Ansätze, als auch Ansätze dargestellt, die verworfen werden sollten (siehe Abbildungsunterschrift). Im Folgenden werden die experimentellen Befunde einzeln zusammengefasst.

Reduktion von Kurzschlüssen und schwachen Dioden sowie Einflüsse auf die Textur

Die Oberflächenbeschaffenheit eines Substrats kann in einer Solarzelle das Wachstum nachfolgender Schichten, deren Morphologie und Textur und somit auch die letztlich erhaltene Leistung des Bauteils beeinflussen. In einigen Fällen konnte dies nach einer geeigneten Substratvorbehandlung (Abschnitt 8.3) oder Aufbringen einer Pufferschicht (Abschnitt 8.5.3) beobachtet werden.

Im Fall der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrate wurde der Einfluss einer Sauerstoff-Plasmabehandlung und eines Heizschritts im Vakuum untersucht, die beide zu einer Verringerung der Oberflächenverunreinigung führten; die Sauerstoff-Plasmabehandlung zeigte jedoch den deutlicheren Effekt und bewirkte eine positive Veränderung der Morphologie von CSS-CdS (Abschnitt 8.3.3): Es bildeten sich geringfügig dichtere Körner und weniger *Pinholes* aus. Dies wurde auch von anderen Autoren an thermisch verdampftem CdS sowie CBD-CdS beobachtet [276–278, 282]. Ein Einfluss auf die Morphologie von MS-CdS konnte nicht nachgewiesen werden, was vermutlich auf die hohe kinetische Energie der schichtbildenden Spezies bei der MS zurückgeht. Ein Heizschritt der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrate im Vakuum zeigte keinen messbaren Einfluss auf die Morphologie von CdS -Schichten.

Die direkt nachweisbaren Einflüsse der Substratvorbehandlung auf die Morphologie konnten in dieser Arbeit teilweise mit Solarzellenkenngrößen korreliert werden (Abschnitt 8.3): Es kam insgesamt zu einer weniger starken Streuung der Solarzeleigenschaften und einem geringeren Ausschuss, wenn Solarzellen auf definierten Substratoberflächen prozessiert wurden: Dies wurde sowohl bei Verwendung von MS-CdS-Fensterschichten, als auch für CSS-CdS-Fensterschichten auf vorbehandelten TCOs beobachtet. Die Plasmabehandlung bewirkte dabei einen stärkeren Effekt als ein bloßer Heizschritt; die besten Ergebnisse wurden für MS-CdS für eine Kombination aus beiden und für CSS-CdS für die reine Plasmabehandlung erhalten. Bei Verwendung von CSS-CdS kam es zudem zu einer Verbesserung der Effizienz durch eine leichte Steigerung der Leerlaufspannung.

In Vorgängerarbeiten [160] konnte gezeigt werden, dass das Aufbringen einer $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschicht *in situ* ebenfalls zu einer geringeren *Pinhole*-Dichte von CSS-CdS-Schichten führt. Außerdem übt die Verringerung der Rauigkeit des Substrats und die Oberflächenterminierung der $i\text{-SnO}_2$ -Schichten einen Einfluss auf die Textur von CSS-CdS-Schichten aus [160]. Die Abscheidung einer $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschicht verbesserte die Homogenität und in Grenzen auch die Qualität der Solarzeleigenschaften, wobei es sowohl bei der Verwendung von MS-CdS, als auch CSS-CdS zu weniger Ausfällen kam (Abschnitt 8.5.3).

Die kommerziellen, nominell undotierten Pufferschichten, die vom Hersteller Pilkington angeboten werden, zeigten hingegen keinen systematischen Einfluss auf die Morphologie von CdS-Schichten. Entsprechend wurde auch kein Einfluss auf die Solarzellenkenngrößen beobachtet. Der Einfluss der etwas geringeren Dotierung der kommerziellen Pufferschichten verglichen mit der entarteten $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Grundschicht ist demnach wohl gegenüber ihrer ähnlichen Oberflächenbeschaffenheit vernachlässigbar.

Die positiven Effekte der Oberflächenbehandlungen der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrate und $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschichten auf die Solarzellenkenngrößen werden schlussfolgernd hauptsächlich auf deren geringere Kontamination und eine sich daraus ergebende Verbesserung der CdS-Morphologie, nicht auf die Variation von Oberflächenpotentialen, zurückgeführt. Auch die Veränderung der Substratrauigkeit auf makroskopischer Ebene durch die Abscheidung von $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschichten oder auf mikroskopischer Ebene durch die Sauerstoff-Plasmabehandlung könnte eine Rolle spielen. Es wird geschlussfolgert, dass Halbleiterschichten, die mittels Methoden der thermischen Verdampfung abgeschieden werden und sich dabei mit der Gasphase im Gleichgewicht befinden, morphologische Verbesserungen durch eine saubere und definierte Substrat-Oberfläche erfahren. Halbleiterschichten, die wie MS-CdS mittels *Sputter Deposition* abgeschieden werden, weisen in ihrem Wachstum aufgrund des Beschusses mit hochenergetischen Teilchen eine geringe Abhängigkeit von der Substratbeschaffenheit auf.

Auch der Ersatz von CdS durch eine CdS_xO_y -Fensterschicht bewirkt möglicherweise einen morphologischen Puffermechanismus. Hierbei könnte die Bildung direkter Kurzschlüsse und schwacher Dioden verhindert werden, indem die Morphologie der Fensterschicht durch ihren Sauerstoffanteil und die amorphen Phasen stabilisiert wird. Dies führt [37–39] zufolge zu einer geringen (Re)kristallisation der CdS_xO_y -Fensterschichten während der Aktivierung und dadurch zu einer besseren räumlichen Trennung der CdTe-Schicht vom TCO-Kontakt. Von einer verbesserten Haftung, Nukleation und Morphologie von CdS_xO_y gegenüber CdS wurde ebenfalls in der Literatur berichtet [355, 366].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwar keine Unterschiede in den Morphologien zwischen MS-CdS-Schichten und MS- CdS_xO_y -Schichten direkt nach deren Abscheidung gefunden (Abschnitt 10.3); ein Vergleich der Morphologien nach der Aktivierung fand nicht statt.

Reduktion von Grenzflächenzuständen (Verunreinigungen)

Durch eine Substratvorbehandlung werden Kohlenstoffverunreinigungen (CH_x -Verbindungen) an der Grenzfläche von $\text{SnO}_2:\text{F}$ zu CdS vermieden. Dies trat in Maßen bereits durch einen Ausheizschritt im Vakuum auf; eine vollständige Reinigung wurde durch ein Sauerstoff-Plasma erreicht (8.2.4).

Dies könnte teilweise für die Verbesserungen des Verhaltens entsprechender Solarzellen verantwortlich sein: Insbesondere die leichte Zunahme der Homogenität der Solarzellenkenngrößen, die unter Verwendung von MS-CdS erhalten wurden, könnten somit eher der Verringerung von Rekombinationsverlusten über Verunreinigungen an der Grenzfläche $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{MS-CdS}$ geschuldet sein, da sich hierbei kein eindeutiger Einfluss auf die makroskopische CdS-Schichtmorphologie zeigte. Die Dichte der Rekombinationszentren an der $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{CdS}$ -Grenzfläche könnte jedoch in mikroskopischer Hinsicht reduziert werden. Auch die Abscheidung einer $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschicht kann denselben Effekt aufweisen.

Reduktion von Grenzflächenzuständen (intrinsische Defekte)

In Rahmen dieser Arbeit wurden die Energiebandanpassungen der Materialien des Frontkontakts untersucht. Dabei trat eine große Variation auf, die mit einem Fermi-niveau-*Pinning* einzelner Materialien aufgrund von Grenzflächenzuständen in Zusammenhang stehen könnte. Die als „natürlich“ bezeichneten Energiebandanpassungen, die aus geringen Defektdichten entstehen, wurden aus Vergleichen mit theoretischen Berechnungen und Konzepten wie der *Common Anion Rule* sowie der Transitivität von experimentell gefundenen Bandanpassungen abgeleitet.

An der Grenzfläche $\text{SnO}_2|\text{CdS}$ wird ein Valenzbandversatz von etwa 1,4 eV als „natürlich“ eingestuft; dieser wird in der Regel für gering dotierte SnO_2 -Substrate erhalten. Für hochdotierte $\text{SnO}_2:\text{F}$ -Substrate wurde eine Anpassung der Valenzbänder mit einem Versatz von 1,7 eV gefunden (Abschnitt 8.4). Die „natürliche“ Anpassung an gering dotierte SnO_2 -Substrate könnte auf eine geringere Defektdichte und damit verringerte Rekombination hinweisen, was die leichten Verbesserungen der Solarzellenkenngrößen unter Verwendung von $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschichten mitverursachen könnte (Abschnitt 8.5.3). Dies ließe zwar erwarten, dass auch die kommerziellen intrinsischen Pufferschichten einen positiven Effekt zeigten, was aber nicht der Fall war. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Fermi-niveau-Positionen an den kommerziellen Pufferschicht-Oberflächen trotz des geringeren Fluorgehalts vergleichbar hohe Werte wie in den hochdotierten Grundschichten erreichten, was vermutlich einen ebenso hohen Valenzbandversatz zu CdS erzeugt. Dies wurde jedoch nicht experimentell überprüft.

Auch an den Grenzflächen von Al_2O_3 kann durch die Wahl der Depositionsmethode eine drastische Variation der Energiebandanpassung mit unterschiedlicher Potentialbildung und teilweise auftretenden chemischen Reaktionen mit den angrenzenden Materialien erhalten werden (Abschnitt 9.1). Für MS- Al_2O_3 wurde jeweils eine „natürliche“ Anpassung der Energiebänder erhalten, für ALD- Al_2O_3 wurden deutlich abweichende Lagen erhalten, die mit einer größeren Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum in den Al_2O_3 -Schichten einhergingen. Die unterschiedlichen Grenzflächenanpassungen der Materialien lassen eine Korrelation mit den unterschiedlichen Defektdichten an diesen Grenzflächen vermuten. Allerdings zeigten sich die Solarzellenkenngrößen unabhängig von der Depositionsmethode der Al_2O_3 -Schichten (Abschnitt 9.3). In jedem Fall treten – wohl mitverursacht durch akzeptorartige Zustände im Bereich der Al_2O_3 -Grenzflächen – Beeinträchtigungen der Potentiale in der Solarzelle auf, die sich spannungsabhängig auf die Photostromdichte auswirken. Die Vermeidung ebensolcher Defekte durch eine Passivierung mithilfe dünner Zwischenschichten wurde in dieser Arbeit angestrebt; mit Al_2O_3 wurde jedoch keine geeignete Wahl getroffen.

Modifikation von Dotierungen und Bandanpassungen

Die Verwendung eines bestimmten Substrats kann die elektronischen Eigenschaften einer ganzen Dünnschicht beeinflussen, wie an der Fermi-niveau-Position von CdS auf verschiedenen Substraten deutlich wurde (Abschnitt 10.1). Auch mithilfe der Depositionsmethode kann eine Vorauswahl der erreichbaren Dotierung erfolgen, was aus dem Vergleich von CdS-Dünnschichten hervorgeht, die mit vier verschiedenen Methoden abgeschieden wurden.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit zu den Grenzflächen von CdS ist dessen Fermi-niveau an diesen nach oben hin begrenzt, was einen ungünstigen Leitungsbandversatz von 0,5 eV an der Grenzfläche zu SnO₂:F mit sich bringt (wobei CdS das höher gelegene Leitungsband aufweist), der einen Verlust für die Solarzelle in Form einer Verringerung der maximal erreichbaren Leerlaufspannung darstellt. Die Verwendung eines geringer dotierten SnO₂-Frontkontakts würde demnach zwar zu einer günstigeren Energiebandanpassung mit CdS führen, den entsprechenden Verlust der Leerlaufspannung aber lediglich auf die Grenzfläche zur TCO-Schicht verlagern.

Anhand von einer nachträglichen Sauerstoffbehandlung der SnO₂:F|CdS-Grenzfläche konnte jedoch gezeigt werden, wie eine solche Grenzfläche dennoch manipuliert werden kann, um eine für den Frontkontakt von Solarzellen geeignetere energetische Anpassung zu erhalten: Eine nachträgliche Behandlung der CdS-Schichten in Sauerstoff bei moderaten Temperaturen führt für alle Depositionsmethoden zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus Richtung Leitungsband (Abschnitt 10.2). Hierdurch wurde eine Veränderung der Energiebandanpassung an der Grenzfläche SnO₂:F|CdS in der Art erhalten, dass die Leitungsbänder ohne Versatz aneinander angepasst sind. Dies könnte die maximal erreichbare offene Klemmspannung um 0,5 V erhöhen, da durch die höhere Fermi-niveau-Position, die dabei in CdS erhalten wird, eine stärkere Quasi-Fermi-niveau-Aufspaltung in der Raumladungszone am Kontakt zu CdTe auftreten kann. Einige Solarzellen zeigten auch die entsprechende Verbesserung, die außerdem von einem erhöhten Füllfaktor begleitet wurde. Es sind jedoch statistisch umfangreichere Untersuchungen notwendig, um die systematische Auswirkung dieses Effekts in Solarzellen zu bestätigen.

Die Veränderung der Oberflächenpotentiale von SnO₂:F durch die untersuchten Substratvorbehandlungen vor Abscheidung der CdS-Fensterschicht beeinflusst hingegen nicht die energetische Anpassung der beiden Materialien, was anhand der Grenzfläche SnO₂:F|MS-CdS gezeigt wurde (Abschnitt 10.2). Der Valenzbandversatz von 1,7 eV wurde sowohl für ein lediglich gereinigtes, als auch ein Sauerstoff-plasmabehandeltes Substrat gefunden, obwohl sich die Fermi-niveau-Positionen an den SnO₂:F-Oberflächen vor der Abscheidung von CdS um 1,0 eV unterschieden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die MS-Abscheidung von CdS einen Aufheimschritt im Vakuum beinhaltet, der die Fermi-niveau-Positionen an den Oberflächen der unterschiedlich vorbehandelten Substrate unmittelbar vor der CdS-Abscheidung aneinander angleicht (Abschnitt 8.3.2).

Passivierung von Grenzflächenzuständen durch Pufferschichten

Um zu untersuchen, ob die Rekombination an der SnO₂:F|CdS-Grenzfläche durch gezielte Passivierung durch dünne Zwischenschichten mit großer Bandlücke erreicht werden kann, wurden Al₂O₃-Pufferschichten untersucht. Der Ansatz bestand dabei darin, durch eine Hybridisierung mit den Al₂O₃-Zuständen die Grenzflächenzustände der angrenzenden Materialien aus der Einflusszone innerhalb ihrer Bandlücke herauszuschieben. Es wurde jedoch ein eindeutig negativer Einfluss der Al₂O₃-Pufferschichten auf das Solarzellenverhalten erhalten (Abschnitt 9.3). Hierbei wird vermutet, dass die Ausbildung von akzeptorartigen Defektzuständen in der Al₂O₃-Schicht oder an deren Grenzflächen zu einer Potentialbarriere führt, die dem Photostrom entgegenwirkt. Diese Defektzustände bilden sich vermutlich trotz der großen Bandlücke von Al₂O₃ innerhalb der Bandlücke der an-

grenzenden Materialien aus. Obwohl je nach Depositionsmethode der Al_2O_3 -Schichten eine extreme Variation der Energiebandanpassungen mit verschiedensten Materialien gefunden wurde (Abschnitt 9.1), bewirken beide Herstellungsmethoden eine gleiche Verschlechterung der Solarzellen. Die Beeinträchtigung der Photostromdichte fällt dabei abhängig von der angelegten Spannung aus. Dies konnte anhand von Simulationen unter Annahme von akzeptorartigen Grenzflächendefekten theoretisch begründet werden (Abschnitt 9.3). Eine Beeinträchtigung der Kurzschlussstromdichte durch die Al_2O_3 -Schichten wurde dabei nicht beobachtet, was auf deren gute Durchtunnelbarkeit zurückzuführen ist, wie mithilfe von $j(U)$ -Kennlinien an entsprechenden Modellsystemen nachgewiesen wurde (Abschnitt 9.2.1).

Als Machbarkeitsnachweis dürfen die Ergebnisse der Al_2O_3 -Pufferschichten dennoch gelten, da in Simulationen gezeigt wurde, dass selbst bei Leitungsbandversätzen von einigen eV Zwischenschichten in Solarzellen implementiert werden können, ohne deren Funktion zu beeinträchtigen, wenn diese eine Dicke von einigen nm nicht überschreiten und keine (zusätzlichen) Grenzflächendefekte einbringen (Abschnitt 9.3). Dass es möglich ist, solche dünnen, aber dennoch dichten Schichten auf rauhe und gegebenenfalls verunreinigte TCO-Oberflächen abzuscheiden, wurde experimentell anhand von Al_2O_3 auf den „Tec15“-Substraten für zwei Depositionsmethoden – MS und ALD – nachgewiesen (Abschnitt 9.2.2). Diese Ergebnisse können auf andere Materialkombinationen übertragen werden.

Einbringen eines zusätzlichen Serienwiderstands

Dem Modell von RAU, GRABITZ und WERNER [50, 77–79] zufolge kann ein zusätzlicher Serienwiderstand in einer Solarzelle Verbesserungen bewirken, wenn die Solarzelle lateral sehr inhomogene Eigenschaften aufweist. Nach diesem Modell wirkt der zusätzliche Serienwiderstand den dominanten Verlusten entgegen, die durch schwache Dioden und direkte Kurzschlüsse entstehen. Die Nachteile, die den funktionierenden Bereichen der Solarzelle dadurch entstehen, werden umso eher durch die Entschärfung der schlecht funktionierenden Bereiche überkompensiert, je inhomogener die Solarzelle ist.

Diesem Ansatz folgend könnte die Implementierung von Al_2O_3 -Pufferschichten oder $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschichten bereits alleine dadurch eine Verbesserung der Solarzelle bewirken, dass diese Materialien gewisse isolierende Eigenschaften aufweisen. Es müsste somit eine Abhängigkeit der Solarzelleneigenschaften von der Schichtdicke der aufgetragenen Pufferschicht beobachtet werden.

Im Fall der $i\text{-SnO}_2$ -Pufferschichten wird zwar eine leichte Verbesserung beobachtet; vor allem die Inhomogenität der Solarzellenpixel einer Probe und Ausfälle wurden reduziert. Im Rahmen der Streuung der Ergebnisse wird jedoch kein eindeutiger Einfluss der Schichtdicke beobachtet (Abschnitt 8.5.3). Ob für die Verbesserungen die Morphologie von CdS, die Sauberkeit der Oberfläche oder der zusätzliche Serienwiderstand durch $i\text{-SnO}_2$ oder eine Kombination dieser Effekte ursächlich ist, ist somit nicht zweifelsfrei geklärt.

Im Fall der Al_2O_3 -Pufferschichten wird hingegen eine eindeutige Abnahme der Solarzellenleistung mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke beobachtet (Abschnitt 9.3). Daraus wird geschlossen, dass die laterale Inhomogenität der CdTe-Dünnschicht solarzelle entweder keine kritischen Ausmaße erreicht, oder die Verluste durch direkte Kurzschlüsse in den CdTe-Dünnschicht solarzellen dieser Arbeit nicht die Nachteile überwiegen, die eine Al_2O_3 -Zwischenschicht mit sich bringt.

Die Vorteile von CdS_xO_y -Fensterschichten, die aus Phasengemischen mit isolierenden CdSO_4 -Anteilen bestehen, können jedoch möglicherweise ebenfalls im Sinne der „elektrischen“ Pufferwirkung verstanden werden (Abschnitt 10.3); ein eindeutiger Nachweis ist jedoch aufgrund der Überlagerung mit anderen Effekten schwer zu treffen.

Verringerung der Absorption im Frontkontakt

Als weiterer Aspekt muss in Betracht gezogen werden, dass nicht die Grenzflächen-Rekombination, sondern eher die Volumen-Rekombination den Hauptverlust am Frontkontakt darstellt. Mit CdS_xO_y wurde eine Fensterschicht untersucht, die im Vergleich zu CdS vorteilhafte optische Eigenschaften aufweist (Abschnitt 10.3). Die verringerte Absorption durch die optische „Verdünnung“ in diesem Mischsystem, das teilweise aus transparenten Phasen besteht, zeigt sich eindeutig in der Verbesserung der Kurzschlussstromdichte entsprechender Solarzellen. Externe Quanteneffizienz-Messungen zeigen eine verbesserte Umsetzung der Photonen, die in CdS und nahe der Grenzfläche in CdTe absorbiert werden. Letzteres könnte auf eine Verbesserung der CdS_xO_y | CdTe-Grenzfläche oder auf einen besseren Transport der Ladungsträger durch die CdS-Schicht hinweisen, die durch Sauerstoff begründet sein kann. Eine deutlich reduzierte Grenzflächenrekombination erscheint hier angesichts der Phasemischung mit zahllosen internen Grenzflächen sowie der inhomogenen Grenzflächenbildung mit den angrenzenden Materialien wenig plausibel. Der Transport von Elektronen über diese Schichten hinweg wird vom Ersatz der CdS-Schicht durch das CdS_xO_y -Phasengemisch bemerkenswerterweise nicht wesentlich beeinträchtigt.

Durch die Verringerung der Dicke der CdS_xO_y -Fensterschichten mit einem optimalen Sauerstoffgehalt im Bereich von 4–5 % konnte eine weitere leichte Steigerung der Solarzelleneffizienz erreicht werden (Abschnitt 10.3). Hierdurch wurde eine etwas höhere Quanteneffizienz durch die Verringerung der Absorption in der Fensterschicht erhalten, die nicht von Einbußen in Leerlaufspannung und Füllfaktor begleitet wurde. In diesem Fall treten wohl trotz verringerter Schichtdicke weniger *Pinholes* auf, was an einer weniger starken Interdiffusion während der Aktivierung durch Verwendung der amorphen CdS_xO_y -Phasemischung [38] liegen könnte.

Daraus wird klar, dass die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren innerhalb der Fensterschicht unbedingt vermieden werden sollte. Dies wird auch für die TCO-Schicht und Pufferschichten angenommen, sofern diese stark n-dotiert sind und somit über geringe Lebensdauern von Löchern verfügen.

11.4 Fazit und Ausblick

Die letztlich zielführenden Maßnahmen zur Verbesserung des Frontkontakts von CdTe-Dünnschicht-solarzellen können nur im komplexen Zusammenspiel von morphologischen, kristallographischen, optischen, chemischen, elektronischen und elektrischen Eigenschaften und Vorgängen verstanden werden. Eine Beschränkung auf einen oder wenige dieser Aspekte bringt unweigerlich die Gefahr von Fehlinterpretationen mit sich.

Die zusätzliche Schwierigkeit bei der Verbesserung des Frontkontakts einer Solarzelle in Superstrat-Konfiguration besteht darin, dass die Charakterisierung der dabei eingesetzten Dünnschichten häufig nicht deren Verhalten in der fertigen Solarzelle beschreiben kann: Durch die nachfolgende Prozessierung – insbesondere durch den Aktivierungsschritt der CdTe-Dünnschicht-solarzelle – erfahren die entsprechenden Materialien drastische Umgestaltungen, die sich nachträglich nicht in jedem Fall untersuchen lassen und somit ein Verständnis der stattfindenden Mechanismen erschweren.

Einige Ansätze, die in dieser Arbeit Verbesserungen der Solarzelle bewirkten, könnten in Zukunft noch detaillierter untersucht werden, um ein gezieltes Verständnis und daraus eine Kontrolle der optimalen Verhältnisse am Frontkontakt zu erhalten. In diesem Sinne wäre es z. B. wichtig, die Kontaktbildung der vielversprechenden CdS_xO_y -Fensterschicht mit dem TCO-Material $\text{SnO}_2:\text{F}$ und der CdTe-Absorberschicht zu untersuchen und den Stromtransport über Grenzflächen hinweg sowie innerhalb des Phasengemischs zu beschreiben. Insbesondere der Einfluss des Aktivierungsschrittes ist hierbei noch wenig verstanden.

Ebenso widmete sich die Aufklärung der Ursache des positiven Einflusses der Sauerstoffzufuhr während der Aktivierung in den bisherigen Forschungsaktivitäten hauptsächlich den Veränderungen in der CdTe-Schicht und im Bereich der Grenzfläche zur CdS-Fensterschicht, und dies vor allem im Zusammenspiel mit Chlor. Der Einfluss auf die CdS-Fensterschicht selbst und deren Grenzfläche zu SnO₂:F wurde bisher kaum untersucht. Möglicherweise kann eine beträchtliche Verbesserung (z. B. der Leerlaufspannung) auf die Modifikation der Bandanpassung im Bereich SnO₂:F|CdS und die Erhöhung der n-Dotierung in CdS zurückgeführt werden. In diesem Sinne könnte Sauerstoff auch über das klassische Verständnis der Aktivierung hinaus „nebenbei“ die Ursache für die „Aktivierung“ der Funktion des Frontkontakts darstellen. Systematischere Untersuchungen zur Rolle von Sauerstoff hierfür stehen noch aus.

Im Hinblick auf geeignete Puffermaterialien könnten die am Al₂O₃-System gewonnenen Erkenntnisse zu Depositionsmethoden und deren Konsequenzen für die Material- und Grenzflächeneigenschaften auf andere Materialien übertragen werden, die bessere Ergebnisse für die Passivierung der Grenzflächendefekte liefern könnten. Auch eine Kombination der CdS_xO_y-Fensterschicht mit dünnen Pufferschichten wurde bisher vernachlässigt.

Literaturverzeichnis

- [1] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies Chart, abgerufen am 09.03.2014.
URL <http://www.nrel.gov/ncpv/>
- [2] First Solar, Inc. Pressemitteilung vom 06.08.2013: GE, First Solar Announce Solar Technology and Commercial Partnership, abgerufen am 07.03.2014.
URL <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?releaseid=783197>
- [3] First Solar, Inc. Pressemitteilung vom 25.02.2014: First Solar Sets World Record for CdTe Solar Cell Efficiency, abgerufen am 07.03.2014.
URL <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=828273>
- [4] M. A. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA, W. WARTA, E. D. DUNLOP. Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22 (1): S. 1–9, 2014.
- [5] First Solar, Inc. Pressemitteilung vom 25.02.2014: First Solar, Inc. Announces Fourth Quarter and Full Year 2013 Financial Results, abgerufen am 09.03.2014.
URL <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=828266>
- [6] R. SCHEER, H.-W. SCHOCK. Chalcogenide Solar Cells – Physics, Technologies, and Thin Film Devices. 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [7] W. JAEGERMANN, A. KLEIN, T. MAYER. Interface Engineering of Inorganic Thin-Film Solar Cells – Materials-Science Challenges for Advanced Physical Concepts. *Advanced Materials* 21: S. 4196–4206, 2009.
- [8] B. E. McCANDLESS, J. R. SITES. Cadmium Telluride Solar Cells. Handbook of Photovoltaics Science and Engineering. A. LUQUE, S. HEGEDUS (Herausgeber), 1. Auflage. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, UK, 2003.
- [9] B. E. McCANDLESS, H. HICHRI, G. HANKET, R. W. BIRKMIRE. Vapor phase treatment of CdTe/CdS thin films with CdCl₂:O₂. *Proceedings of the IEEE 25th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Washington, DC, USA, 1996.
- [10] E. V. LAVROV, D. BASTIN, J. WEBER, J. SCHNEIDER, A. FAULER, M. FIEDERLE. Reassignment of the O_{Te}-V_{Cd} complex in CdTe. *Physical Review B* 84: S. 233 201, 2011.
- [11] T. A. GESSERT, S.-H. WEI, J. MA, D. S. ALBIN, R. G. DHERE, J. N. DUENOW, D. KUCIAUSKAS, A. KANEVCE, T. M. BARNES, J. M. BURST, *et al.* Research strategies toward improving thin-film CdTe photovoltaic devices beyond 20% conversion efficiency. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119: S. 149–155, 2013.
- [12] M. A. HERNÁNDEZ-FENOLLOSA, D. P. HALLIDAY, K. DUROSE, M. D. CAMPO, J. BEIER. Photoluminescence studies of CdS/CdTe solar cells treated with oxygen. *Thin Solid Films* 431–432: S. 176–180, 2003.
- [13] S. VATAVU, H. ZHAO, I. CARAMAN, P. GASIN, C. FERKIDES. Photoluminescence studies of CdTe/SnO₂ and CdTe/CdS heterojunctions: The influence of oxygen and the CdCl₂ heat treatment. *Thin Solid Films* 519 (21): S. 7176–7179, 2011.
- [14] J. N. DUENOW, R. G. DHERE, D. KUCIAUSKAS, J. V. LI, J. W. PANKOW, P. C. DIPPO, C. M. DEHART, T. A. GESSERT. Oxygen Incorporation during Fabrication of Substrate CdTe Photovoltaic Devices.

Proceedings of the IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). Austin, Texas, USA, 2012.

- [15] V. REJÓN, O. ARÉS, J. M. CAMACHO, A. RIOS-FLORES, J. L. PEÑA. The oxygen effect on CdS/CdTe solar cell activated with CHClF_2 . *Proceedings of the IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Austin, Texas, USA, 2012.
- [16] N. ROMEO, A. BOSIO, V. CANEVARI, A. PODESTÀ. Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells. *Solar Energy* 77 (6): S. 795–801, 2004.
- [17] W. K. METZGER, D. ALBIN, D. LEVI, P. SHELDON, X. LI, B. M. KEYES, R. K. AHRENKIEL. Time-resolved photoluminescence studies of CdTe solar cells. *Journal of Applied Physics* 94 (5): S. 3549–3555, 2003.
- [18] G. PÉREZ-HERNÁNDEZ, J. PANTOJA-ENRÍQUEZ, B. ESCOBAR-MORALES, D. MARTINEZ-HERNÁNDEZ, L. L. DÍAZ-FLORES, C. RICARDEZ-JIMÉNEZ, N. R. MATHEWS, X. MATHEW. A comparative study of CdS thin films deposited by different techniques. *Thin Solid Films* 535: S. 154–157, 2013.
- [19] J. FRITSCHÉ, D. KRAFT, A. THISSEN, T. MAYER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Band energy diagram of CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films* 403–404: S. 252–257, 2002.
- [20] M. HÄDRICH, C. KRAFT, H. METZNER, U. REISLÖHNER, C. LÖFFLER, W. WITTHUHN. Formation of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ at the p-n junction of CdS-CdTe solar cells. *Physica Status Solidi C* 6 (5): S. 1257–1260, 2009.
- [21] S.-H. WEI, S. B. ZHANG, A. ZUNGER. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. *Journal of Applied Physics* 87 (3): S. 1304–1311, 2000.
- [22] S. B. ZHANG, S.-H. WEI, A. ZUNGER. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-V₂ compounds. *Journal of Applied Physics* 83 (6): S. 3192–3196, 1998.
- [23] B. SIEPCHEN. Modelluntersuchungen an Heterogrenzflächen von II-VI-Halbleitern. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [24] J. FRITSCHÉ, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Thin Film Solar Cells: Materials Science at Interfaces. *Advanced Engineering Materials* 7 (10): S. 914–920, 2005.
- [25] J. FRITSCHÉ. Halbleitergrenzflächen polykristalliner CdTe-Dünnschichtsolarzellen – Charakterisierung und Modifizierung elektronischer Eigenschaften. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [26] J. M. KEPHART, R. M. GEISTHARDT, M. ZHIXUN, J. McCAMY, W. S. SAMPATH. Reduction of window layer optical losses in CdS/CdTe solar cells using a float-line manufacturable HRT layer. *Proceedings of the IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 1653–1657. Tampa, Florida, USA, 2013.
- [27] B. K. MEYER, A. POLITY, B. FARANGIS, Y. HE, D. HASSELKAMP, T. KRÄMER, C. WANG. Structural properties and bandgap bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ thin films deposited by reactive sputtering. *Applied Physics Letters* 85 (21): S. 4929–4931, 2004.
- [28] S. GOWRISHANKAR, L. BALAKRISHNAN, N. GOPALAKRISHNAN. Band gap engineering in $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films by RF sputtering. *Ceramics International* 40 (1): S. 2135–2142, 2014.
- [29] W. WALUKIEWICZ, K. ALBERI, J. WU, W. SHAN, K. M. YU, J. W. AGER III. Electronic Band Structure of Highly Mismatched Semiconductor Alloys. Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems. A. EROL (Herausgeber), 1. Auflage, S. 65–89. Springer Berlin Heidelberg,

2008.

- [30] T. ADLER. Zn(O,S) Puffer Eigenschaften in Cu(In,Ga)Se₂ Solarzellen. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [31] N. NAGHAVI, D. ABOU-RAS, N. ALLSOP, N. BARREAU, S. BÜCHELER, A. ENNAOUI, C.-H. FISCHER, C. GUILLEN, D. HARISKOS, J. HERRERO, *et al.* Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (6): S. 411–433, 2010.
- [32] E. B. YOUSFI, T. ASIKAINEN, V. PIETU, P. COWACHE, M. POWALLA, D. LINCOT. Cadmium-free buffer layers deposited by atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells. *Thin Solid Films* 361–362 (0): S. 183–186, 2000.
- [33] J. R. BAKKE, K. L. PICKRAHN, T. P. BRENNAN, S. F. BENT. Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition. *Nanoscale* 3: S. 3482–3508, 2011.
- [34] D. DWYER, R. SUN, H. EFSTATHIADIS, P. HALDAR. Characterization of chemical bath deposited buffer layers for thin film solar cell applications. *Physica Status Solidi A – Applications and Materials Science* 207 (10): S. 2272–2278, 2010.
- [35] J. PERRENOUD, S. BUECHELER, L. KRANZ, C. FELLA, J. SKARP, A. N. TIWARI. Application of ZnO_{1-x}S_x as Window Layer in Cadmium Telluride Solar Cells. *Proceedings of the IEEE 35th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 995–1000. New York, USA, 2010.
- [36] United States Patent, US20120067421 A1. Photovoltaic device with a zinc magnesium oxide window layer. R. SHAO, M. GLOECKLER, First Solar, Inc. 22.03.2012.
- [37] X. WU, R. G. DHERE, Y. YAN, M. J. ROMERO, Y. ZHANG, J. ZHOU, C. DEHART, A. DUDA, C. PERKINS, B. TO. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells with an oxygenated amorphous CdS (a-CdS:O) window layer. *Proceedings of the IEEE 29th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. New Orleans, Louisiana, USA, 2002.
- [38] X. WU, Y. YAN, R. G. DHERE, Y. ZHANG, J. ZHOU, C. PERKINS, B. TO. Nanostructured CdS:O film: preparation, properties, and application. *Physica Status Solidi C* 1 (4): S. 1062–1066, 2004.
- [39] J. M. KEPHART, R. GEISTHARDT, W. S. SAMPATH. Sputtered, Oxygenated CdS Window Layers for Higher Current in CdS/CdTe Thin Film Solar Cells. *Proceedings of the IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Austin, Texas, USA, 2012.
- [40] Y.-G. SHIM, J. SAKAMOTO, A. SUZUKI, K. KHALILOVA, K. WAKITA, N. MAMEDOV, A. BAYRAMOV, E. HUSEYNOV, I. HASANOV. Spectroscopic Ellipsometry Studies of CdS:O Layers for Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (5), 2011.
- [41] A. GUPTA, K. ALLADA, S. H. LEE, A. D. COMPAAN. Oxygenated CdS Window Layer for Sputtered CdS/CdTe Solar Cells. *MRS Proceedings* 763 (B8.9), 2003.
- [42] N. R. PAUDEL, Y. YAN. Fabrication and characterization of high-efficiency CdTe-based thin-film solar cells on commercial SnO₂:F-coated soda-lime glass substrates. *Thin Solid Films* 549: S. 30–35, 2013.
- [43] H. WEI, X. REN, Z. HAN, T. LI, Y. SU, L. WEI, F. CONG, Y. ZHANG. Facile one-pot synthesis and band gap calculations of Zn_xCd_{1-x}S nanorods. *Materials Letters* 102–103: S. 94–97, 2013.
- [44] Q. LI, H. MENG, P. ZHOU, Y. ZHENG, J. WANG, J. YU, J. GONG. Zn_{1-x}Cd_xS Solid Solutions with Controlled Bandgap and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity. *ACS Catalysis* 3 (5): S. 882–889, 2013.
- [45] J. HAN, G. FU, V. KRISHNAKUMAR, C. LIAO, W. JAEGERMANN, M. P. BESLAND. Preparation and characterization of ZnS/CdS bi-layer for CdTe solar cell application. *Journal of Physics and*

Chemistry of Solids 74 (12): S. 1879–1883, 2013.

- [46] R. DHERE, M. BONNET-EYMARD, E. CHARLET, E. PETER, J. DUENOW, H. MOUTINHO, J. V. LI, M. SCOTT, D. ALBIN, T. GESSERT. The effect of CdTe deposition temperature on device properties of different TCOs and glass substrates. *Proceedings of the IEEE 35th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 000 340–000 344. Honolulu, Hawaii, USA, 2010.
- [47] R. G. DHERE, M. BONNET-EYMARD, E. CHARLET, E. PETER, J. N. DUENOW, J. V. LI, D. KUCIAUSKAS, T. A. GESSERT. CdTe solar cell with industrial Al:ZnO on soda-lime glass. *Thin Solid Films* 519 (21): S. 7142–7145, 2011.
- [48] V. KRISHNAKUMAR, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Studies on CdTe solar cell front contact properties using X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* 545: S. 548–557, 2013.
- [49] B. VON ROEDERN. How do buffer layers affect solar cell performance and solar cell stability? *MRS Proceedings Volume 668 (H6.9.1)*, 2001.
- [50] U. RAU, M. SCHMIDT. Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells — aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films* 387: S. 141–146, 2001.
- [51] Y. NISHI, T. MIYATA, T. MINAMI. Effect of inserting a thin buffer layer on the efficiency in n-ZnO/p-Cu₂O heterojunction solar cells. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 30 (4), 2012.
- [52] R. MAMAZZA, U. BALASABRAMANIAN, S. GAYAM, S. BAPANAPALLI, L. NEMANI, M. JAYABAL, H. ZHAO, D. L. MOREL, C. S. FERKIDES. The influence of various front contact materials on the performance of CdTe solar cells. *Proceedings of the IEEE 21st Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, S. 283–286. Lake Buena Vista, Florida, USA, 2005.
- [53] C. S. FERKIDES, U. BALASUBRAMANIAN, R. MAMAZZA, V. VISWANATHAN, H. ZHAO, D. L. MOREL. CdTe thin film solar cells: device and technology issues. *Solar Energy* 77 (6): S. 823–830, 2004.
- [54] C. S. FERKIDES, R. MAMAZZA, U. BALASUBRAMANIAN, D. L. MOREL. Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells. *Thin Solid Films* 480–481: S. 224–229, 2005.
- [55] E. COLEGROVE, R. BANAI, C. BLISSETT, C. BUURMA, J. ELLSWORTH, M. MORLEY, S. BARNES, C. GILMORE, J. D. BERGESON, R. DHERE, *et al.* High-Efficiency Polycrystalline CdS/CdTe Solar Cells on Buffered Commercial TCO-Coated Glass. *Journal of Electronic Materials* 41 (10): S. 2833–2837, 2012.
- [56] G. G. ZENG, B. LI, J. G. ZHENG, L. L. WU, J. Q. ZHANG, Z. LEI, W. LI, L. H. FENG. Performance of SnO₂:F/SnO₂ composite film as front-electrode for CdTe solar cells. *Acta Physica Sinica* 59 (10): S. 7437–7441, 2010.
- [57] G. ZENG, Y. CAI, W. WANG, J. ZHANG, B. LI, L. WU, W. LI, L. FENG. The properties of un-doped SnO₂ buffer layers and their effect on the performances of CdTe solar cells. *Proceedings of the 26th European International Conference on Photovoltaic Solar Energy*, S. 3010–3011. Hamburg, Deutschland, 2011.
- [58] Q. CHEN, G. ZENG, H. SONG, J. ZHENG, L. FENG. Influence of SnO₂ films with high resistance on the performance of CdTe solar cells. *Journal of Materials Science – Materials in Electronics* 20 (7): S. 661–665, 2009.
- [59] H. MAHABADUGE, K. WIELAND, C. CARTER, V. PLOTNIKOV, D. GIOLANDO. Sputtered HRT layers for CdTe solar cells. *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 001 302–4. Seattle, Washington, USA, 2011.

- [60] J. D. MAJOR, K. DUROSE. Co-sputtered $Zn_{1-x}Sn_xO$ buffer layers for CdTe thin film solar cells. *Proceedings of the IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 1146–1149. Tampa, Florida, USA, 2013.
- [61] S. GAYAM. High Resistivity Zinc Stannate As A Buffer Layer In CdS/CdTe Solar Cells. Master thesis, Department of Electrical Engineering, College of Engineering, University of South Florida, 2005.
- [62] X. WU, P. SHELDON, Y. MAHATHONGDY, R. RIBELIN, A. MASON, H. R. MOUTINHO, T. J. COUTTS. CdS/CdTe thin-film solar cell with a zinc stannate buffer layer. *Proceedings of the National Center for Photovoltaics (NCPV) 15th Program Review Meeting*, S. 37–41. Denver, Colorado, USA, 1999.
- [63] X. WU, S. ASHER, D. H. LEVI, D. E. KING, Y. YAN, T. A. GESSERT, P. SHELDON. Interdiffusion of CdS and Zn_2SnO_4 layers and its application in CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics* 89 (8): S. 4564–4569, 2001.
- [64] X. WU. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy* 77 (6): S. 803–814, 2004.
- [65] X. WU, J. C. KEANE, R. G. DHERE, C. DEHART, D. S. ALBIN, A. DUDA, T. A. GESSERT, S. ASHER, D. H. LEVI, P. SHELDON. 16.5%-Efficient CdS/CdTe POLYCRYSTALLINE THIN-FILM SOLAR CELL. *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. München, Deutschland, 2001.
- [66] United States Patent, US2009194165-A1. Cadmium telluride-based photovoltaic module comprises conductive layer, zinc tin oxide buffer layer, and cadmium sulfide layer. M. AUBLE, R. BLACK, J. LITTLE, B. MURPHY, F. SEYMOUR, K. ZWEIBEL, Primestar Solar, Inc. 06.08.2009.
- [67] N. ROMEO, A. BOSIO, R. TEDESCHI, A. ROMEO, V. CANEVARI. A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58 (2): S. 209–218, 1999.
- [68] T. LIU, X. HE, J. ZHANG, L. FENG, L. WU, W. LI, G. ZENG, B. LI. Effect of ZnO films on CdTe solar cells. *Journal of Semiconductors* 33 (9): S. 093 003, 2012.
- [69] M. NANU, J. SCHOONMAN, A. GOOSSENS. Solar-Energy Conversion in $TiO_2/CuInS_2$ Nanocomposites. *Advanced Functional Materials* 15 (1): S. 95–100, 2005.
- [70] C. PRASITTICHAJ, J. T. HUPP. Surface Modification of SnO_2 Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells: Significant Improvements in Photovoltage via Al_2O_3 Atomic Layer Deposition. *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (10): S. 1611–1615, 2010.
- [71] B. BILLS, M. SHANMUGAM, M. F. BAROUGH. Effects of atomic layer deposited HfO_2 compact layer on the performance of dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* 519 (22): S. 7803–7808, 2011.
- [72] T. MINAMI, Y. NISHI, T. MIYATA. High-Efficiency Cu_2O -Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga_2O_3 Thin Film as N-Type Layer. *Applied Physics Express* 6 (044101), 2013.
- [73] T. MINAMI, Y. NISHI, T. MIYATA. Effect of the thin Ga_2O_3 layer in $n^+-ZnO/n-Ga_2O_3/p-Cu_2O$ heterojunction solar cells. *Thin Solid Films* 549: S. 65–69, 2013.
- [74] M. LAW, L. E. GREENE, A. RADENOVIC, T. KUYKENDALL, J. LIPHARDT, P. D. YANG. ZnO– Al_2O_3 and ZnO– TiO_2 Core–Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (45): S. 22 652–22 663, 2006.
- [75] L. J. ANTILA, M. J. HEIKKILÄ, V. MÄKINEN, N. HUMALAMÄKI, M. LAITINEN, V. LINKO, P. JALKANEN, J. TOPPARI, V. AUMANEN, M. KEMELL, *et al.* ALD Grown Aluminum Oxide Submonolayers in Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect on Interfacial Electron Transfer and Performance. *Journal*

of *Physical Chemistry C* 115 (33): S. 16 720–16 729, 2011.

- [76] C. S. FERKIDES, D. L. MOREL. Process Development for High V_{OC} CdTe Solar Cells. NREL Research Report, 2011.
- [77] U. RAU, P. O. GRABITZ, J. H. WERNER. Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells. *Applied Physics Letters* 85 (24): S. 6010–6012, 2004.
- [78] P. O. GRABITZ, U. RAU, J. H. WERNER. Modeling of spatially inhomogeneous solar cells by a multi-diode approach. *Physica Status Solidi A – Applications and Materials Science* 202 (15): S. 2920–2927, 2005.
- [79] P. O. GRABITZ, U. RAU, J. H. WERNER. A multi-diode model for spatially inhomogeneous solar cells. *Thin Solid Films* 487 (1–2): S. 14–18, 2005.
- [80] K. KOPITZKI, P. HERZOG. Einführung in die Festkörperphysik. 6. Auflage. B.G. Teubner GmbH, Wiesbaden, 2007.
- [81] S. M. SZE, K. K. NG. Physics of Semiconductor Devices. 3. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- [82] D. K. SCHRODER. Semiconductor Material and Device Characterization. 3. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2006.
- [83] H. IBACH, H. LÜTH. Festkörperphysik – Einführung in die Grundlagen. 7. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2009.
- [84] A. KLEIN. Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule. *Thin Solid Films* 520: S. 3721–3728, 2012.
- [85] B. ILSCHNER, R. F. SINGER. Werkstoffwissenschaften. 4. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [86] J. MAIER. Festkörper – Fehler und Funktion. 1. Auflage. B. G. Teubner, Stuttgart, 2000.
- [87] K. ALBE, P. ÁGOSTON, J. POHL. *Ab-Initio* Modeling of Defects in Semiconductors. Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. D. ABOU-RAS, T. KIRCHARTZ, U. RAU (Herausgeber), 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [88] T. J. M. BAYER, A. WACHAU, A. FUCHS, J. DEUERMEIER, A. KLEIN. Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 onto Sn-Doped In_2O_3 : Absence of Self-Limited Adsorption during Initial Growth by Oxygen Diffusion from the Substrate and Band Offset Modification by Fermi Level Pinning in Al_2O_3 . *Chemistry of Materials* 24 (23): S. 4503–4510, 2012.
- [89] C. G. VAN DE WALLE, J. NEUGEBAUER. Hydrogen in semiconductors. *Annual Review of Materials Research* 36: S. 179–198, 2006.
- [90] U. V. DESNICA. Doping Limits in II-VI Compounds – Challenges, Problems and Solutions. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 36 (4): S. 291–357, 1998.
- [91] J. BARDEEN. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Physical Review* 71 (10): S. 717–727, 1947.
- [92] A. M. COWLEY, S. M. SZE. Surface States and Barrier Height of Metal–Semiconductor Systems. *Journal of Applied Physics* 36 (10): S. 3212–3220, 1965.
- [93] S.-H. WEI, A. ZUNGER. Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters* 72 (16): S. 2011–2013, 1998.

- [94] S. LI, F. CHEN, R. SCHAFRANEK, T. J. M. BAYER, K. RACHUT, A. FUCHS, S. SIOL, M. WEIDNER, M. HOHMANN, V. PFEIFER, *et al.* Intrinsic energy band alignment of functional oxides. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* 8 (6): S. 571–576, 2014.
- [95] A. ZUNGER. Composition-Dependence of Deep Impurity Levels in Alloys. *Physical Review Letters* 54 (8): S. 849–849, 1985.
- [96] M. J. CALDAS, A. FAZZIO, A. ZUNGER. A universal trend in the binding energies of deep impurities in semiconductors. *Applied Physics Letters* 45 (6): S. 671–673, 1984.
- [97] W. WALUKIEWICZ. Amphoteric native defects in semiconductors. *Applied Physics Letters* 54 (21): S. 2094–2096, 1989.
- [98] W. FASCHINGER, S. FERREIRA, H. SITTE. Doping limitations in wide gap II–VI compounds by Fermi level pinning. *Journal of Crystal Growth* 151: S. 267–272, 1995.
- [99] P. WÜRFEL. Physik der Solarzellen. 1. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin Oxford, 1995.
- [100] R. HOLM. The Electric Tunnel Effect across Thin Insulator Films in Contacts. *Journal of Applied Physics* 22 (5): S. 569–574, 1951.
- [101] W. SCHOTTKY. Über kalte und warme Elektronenentladungen. *Zeitschrift für Physik* 14 (1): S. 63–106, 1923.
- [102] T. J. M. BAYER. Einfluss injizierter Ladungen auf $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten: Elektrische und dielektrische Charakterisierung und Simulation des Ladungstransports. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [103] G. GAMOW. Zur Quantentheorie des Atomkernes. *Zeitschrift für Physik* 51: S. 204–212, 1928.
- [104] G. WENTZEL. Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik. *Zeitschrift für Physik* 38 (6–7): S. 518–529, 1926.
- [105] H. A. KRAMERS. Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung. *Zeitschrift für Physik* 39 (10–11): S. 828–840, 1926.
- [106] L. BRILLOUIN. La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations successives. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* 183: S. 24–26, 1926.
- [107] R. H. FOWLER, L. NORDHEIM. Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 119 (781): S. 173–181, 1928.
- [108] J. C. FISHER, I. GIAEVER. Tunneling Through Thin Insulating Layers. *Journal of Applied Physics* 32 (2): S. 172–177, 1961.
- [109] K. F. SCHUEGRAF, C. HU. Hole Injection SiO_2 Breakdown Model for Very Low Voltage Lifetime Extrapolation. *IEEE Transactions on Electron Devices* 41 (5): S. 761–767, 1994.
- [110] W.-K. SHIH, E. X. WANG, S. JALLEPALLI, F. LEON, C. M. MAZIAR, A. F. TASCHJR. Modeling gate leakage current in nMOS structures due to tunneling through an ultra-thin oxide. *Solid-State Electronics* 42 (6): S. 997–1006, 1998.
- [111] T. KIRCHARTZ, U. RAU. Introduction to Thin-Film Photovoltaics. Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. D. ABOU-RAS, T. KIRCHARTZ, U. RAU (Herausgeber), 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [112] T. KIRCHARTZ, K. DING, U. RAU. Fundamental Electrical Characterization of Thin-Film Solar Cells. Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. D. ABOU-RAS, T. KIRCHARTZ, U. RAU (Herausgeber), 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

-
- [113] K. EMERY. Measurement and Characterization of Solar Cells and Modules. Handbook of Photovoltaics Science and Engineering. A. LUQUE, S. HEGEDUS (Herausgeber), 1. Auflage. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, UK, 2003.
- [114] B. E. PIETERS, K. DECOCK, M. BURGELMAN, R. STANGEL, T. KIRCHARTZ. One-Dimensional Electro-Optical Simulations of Thin-Film Solar Cells. Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. D. ABOU-RAS, T. KIRCHARTZ, U. RAU (Herausgeber), 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [115] J. L. GRAY. The Physics of the Solar Cell. Handbook of Photovoltaics Science and Engineering. A. LUQUE, S. HEGEDUS (Herausgeber), 1. Auflage. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, UK, 2003.
- [116] W. SHOCKLEY, H. J. QUEISSER. Detailed Balance Limit of Efficiency of p - n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* 32 (3): S. 510–519, 1961.
- [117] M. BÄR, L. WEINHARDT, C. HESKE. Soft X-Ray and Electron Spectroscopy: A Unique “Tool Chest” to Characterize the Chemical and Electronic Properties of Surfaces and Interfaces. Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. D. ABOU-RAS, T. KIRCHARTZ, U. RAU (Herausgeber), 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [118] J. VERSCHRAEGEN, M. BURGELMAN. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS. *Thin Solid Films* 515: S. 6276–6279, 2007.
- [119] W. SHOCKLEY, W. T. READ. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review* 87 (5): S. 835–842, 1952.
- [120] R. N. HALL. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review* 87 (2): S. 387, 1952.
- [121] M. GLOECKLER, A. L. FAHRENBRUCH, J. R. SITES. Numerical Modeling of CIGS and CdTe Solar Cells: Setting the Baseline. *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Osaka, Japan, 2003.
- [122] I. TOBIÁS, C. DEL CAÑIZO, J. ALONSO. Crystalline Silicon Solar Cells and Modules. Handbook of Photovoltaics Science and Engineering. A. LUQUE, S. HEGEDUS (Herausgeber), 1. Auflage. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, UK, 2003.
- [123] B. SOPORI. Thin-Film Silicon Solar Cells. Handbook of Photovoltaics Science and Engineering. A. LUQUE, S. HEGEDUS (Herausgeber), 1. Auflage. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, UK, 2003.
- [124] W. MARTIENSSSEN, H. WARLIMONT (Herausgeber). Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. 1. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [125] M. BURGELMAN. Cadmium Telluride Thin Film Solar Cells: Characterization, Fabrication and Modeling. Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications. J. POORTMANS, V. ARKHIPOV (Herausgeber), 1. Auflage. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, UK, 2006.
- [126] R. C. SHARMA, Y. A. CHANG. The Cd-Te (Cadmium-Tellurium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 10 (4): S. 334–339, 1989.
- [127] C. GREENER, J. PERRENOUD, L. KRANZ, L. KNEER, R. SCHMITT, S. BUECHELER, A. N. TIWARI. CdTe/CdS thin film solar cells grown in substrate configuration. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21 (8): S. 1580–1586, 2013.
- [128] R. TANG, Z. WANG, W. LI, L. FENG, J. ZHANG, L. WU, B. LI, G. ZENG, W. WANG. Bi₂Te₃ thin films prepared by co-evaporation for CdTe thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar*

Cells 121: S. 92–98, 2014.

- [129] B. SPÄTH, J. FRITSCH, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Nitrogen doping of ZnTe and its influence on CdTe/ZnTe interfaces. *Applied Physics Letters* 90 (062112), 2007.
- [130] B. SIEPCHEN, C. DROST, B. SPÄTH, V. KRISHNAKUMAR, H. RICHTER, M. HARR, S. BOSSERT, M. GRIMM, K. HÄFNER, T. MODES, *et al.* Thin film CdTe solar cells by close spaced sublimation: Recent results from pilot line. *Thin Solid Films* 535: S. 224–228, 2013.
- [131] A. D. COMPAAN, A. GUPTA, S. LEE, S. WANG, J. DRAYTON. High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy* 77 (6): S. 815–822, 2004.
- [132] O. MADELUNG. *Semiconductors – Basic Data*. 2. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 1996.
- [133] M. SHAO, A. FISCHER, D. GRECU, U. JAYAMAHA, E. BYKOV, G. CONTRERAS-PUENTE, R. G. BOHN, A. D. COMPAAN. Radio-frequency-magnetron-sputtered CdS/CdTe solar cells on soda-lime glass. *Applied Physics Letters* 69 (20): S. 3045–3047, 1996.
- [134] O. MADELUNG. *Semiconductors – Data Handbook*. 3. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004.
- [135] BGIA GESTIS-Stoffdatenbank. Cadmiumsulfid, abgerufen am 17.04.2009.
URL <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu>
- [136] LANDOLT-BÖRNSTEIN. *Physics of II-VI and I-VII compounds, semimagnetic semiconductors, Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series*, Band III b. Springer, 1982.
- [137] K. NISHIDATE, T. SATO, Y. MATSUKURA, M. BABA, M. HASEGAWA. Density-functional electronic structure calculations for native defects and Cu impurities in CdS. *Physical Review B* 74: S. 035 210, 2006.
- [138] J.-C. WU, J. ZHENG, P. WU, R. XU. Study of Native Defects and Transition-Metal (Mn, Fe, Co, and Ni) Doping in a Zinc-Blende CdS Photocatalyst by DFT and Hybrid DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (13): S. 5675–5682, 2011.
- [139] R. C. SHARMA, Y. A. CHANG. The Cd-S System (Cadmium-Sulfur). *Journal of Phase Equilibria* 17 (5): S. 425–431, 1996.
- [140] G. A. SOMORJAI, D. W. JEPSEN. Evaporation Mechanism of CdS Single Crystals. I. Surface Concentration and Temperature Dependence of the Evaporation Rate. *Journal of Chemical Physics* 41 (5): S. 1389–1393, 1964.
- [141] R. MIENTUS, K. ELLMER. Structural, electrical and optical properties of SnO_{2-x}:F-layers deposited by DC-reactive magnetron-sputtering from a metallic target in Ar-O₂/CF₄ mixtures. *Surface & Coatings Technology* 98: S. 1267–1271, 1998.
- [142] D. FRÖHLICH, R. KENKLIES, R. HELBIG. Band-Gap Assignment in SnO₂ by Two-Photon Spectroscopy. *Physical Review Letters* 41 (25): S. 1750–1751, 1978.
- [143] R. SUMMITT, J. A. MARLEY, N. F. BORRELLI. The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO₂). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 25 (12): S. 1465–1469, 1964.
- [144] M. NAGASAWA, S. SHIONOYA. Zeeman Effect and Symmetry of the Intrinsic SnO₂ Exciton. *Physical Review Letters* 21 (15): S. 1070–1073, 1968.
- [145] Ç. KILIÇ, A. ZUNGER. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Physical Review Letters* 88 (9): S. 095 501, 2002.
- [146] J. ROBERTSON. Defect levels of SnO₂. *Physical Review B* 30 (6): S. 3520–3522, 1984.

- [147] S. SAMSON, C. G. FONSTAD. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics* 44 (10): S. 4618–4621, 1973.
- [148] K. ELLMER. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics* 6 (12): S. 809–817, 2012.
- [149] A. SCHLEIFE, J. B. VARLEY, F. FUCHS, C. RÖDL, F. BECHSTEDT, P. RINKE, A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Tin dioxide from first principles: Quasiparticle electronic states and optical properties. *Physical Review B* 83 (3): S. 035 116, 2011.
- [150] K. REIMANN, M. STEUBE. Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂. *Solid State Communications* 105 (10): S. 649–652, 1998.
- [151] H. J. VAN DAAL. The Static Dielectric Constant of SnO₂. *Journal of Applied Physics* 39 (9): S. 4467–4469, 1968.
- [152] H. PEELAERS, E. KIOUPAKIS, C. G. VAN DE WALLE. Fundamental limits on optical transparency of transparent conducting oxides: Free-carrier absorption in SnO₂. *Applied Physics Letters* 100 (1): S. 011 914, 2012.
- [153] P. ÁGOSTON, C. KÖRBER, A. KLEIN, M. J. PUSKA, R. M. NIEMINEN, K. ALBE. Limits for *n*-type doping in In₂O₃ and SnO₂: A theoretical approach by first-principles calculations using hybrid-functional methodology. *Journal of Applied Physics* 108: S. 053 511, 2010.
- [154] C. KÖRBER, P. ÁGOSTON, A. KLEIN. Surface and bulk properties of sputter deposited undoped and Sb-doped SnO₂ thin films. *Sensors and Actuators B* 139 (2): S. 665–672, 2009.
- [155] C. D. CANESTRARO, M. M. OLIVEIRA, R. VALASKI, M. V. S. DA SILVA, D. G. F. DAVID, I. PEPE, A. FERREIRA DA SILVA, L. S. ROMAN, C. PERSSON. Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide. *Applied Surface Science* 255 (5): S. 1874–1879, 2008.
- [156] C. AGASHE, S. S. MAJOR. Effect of heavy doping in SnO₂:F films. *Journal of Materials Science* 31 (11): S. 2965–2969, 1996.
- [157] SnO₂: PDF-Pattern Nr. 00-041-1445. THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 1989.
- [158] United States Patent, US5698262 A. Method for forming tin oxide coating on glass. M. J. SOUBEYRAND, A. C. HALLIWELL, Libbey-Owens-Ford Co. (Toledo, Ohio, USA), Pilkington PLC (St. Helens, GB2). 16.12.1997.
- [159] W. M. SEARS, M. A. GEE. Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide. *Thin Solid Films* 165 (1): S. 265–277, 1988.
- [160] J. SCHAFFNER. Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bei reduzierten Abscheidetemperaturen. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [161] A. NADARAJAH, M. E. CARNES, M. G. KAST, D. W. JOHNSON, S. W. BOETTCHER. Aqueous Solution Processing of F-Doped SnO₂ Transparent Conducting Oxide Films Using a Reactive Tin(II) Hydroxide Nitrate Nanoscale Cluster. *Chemistry of Materials* 25 (20): S. 4080–4087, 2013.
- [162] M. BATZILL, K. KATSIEV, J. M. BURST, U. DIEBOLD, A. M. CHAKA, B. DELLEY. Gas-phase-dependent properties of SnO₂ (110), (100), and (101) single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties. *Physical Review B* 72: S. 165 414, 2005.
- [163] C. KÖRBER. Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten – Volumen-, Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [164] T. NAGATA, O. BIERWAGEN, M. E. WHITE, M.-Y. TSAI, J. S. SPECK. Study of the Au Schottky contact formation on oxygen plasma treated *n*-type SnO₂ (101) thin films. *Journal of Applied Physics*

107 (3): S. 033 707, 2010.

- [165] P. ÁGOSTON, K. ALBE, R. M. NIEMINEN, M. J. PUSKA. Intrinsic *n*-Type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO . *Physical Review Letters* 103 (24): S. 245 501, 2009.
- [166] C. F. WALTERS, K. F. McCARTY, E. A. SOARES, M. A. V. HOVE. The surface structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ determined by low-energy electron diffraction: aluminum termination and evidence for anomalously large thermal vibrations. *Surface Science* 464 (2–3): S. L732–L738, 2000.
- [167] C.-K. LEE, E. CHO, H.-S. LEE, K. S. SEOL, S. HAN. Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods. *Physical Review B* 76 (24): S. 245 110, 2007.
- [168] J. R. WEBER, A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Native defects in Al_2O_3 and their impact on III-V/ Al_2O_3 metal-oxide-semiconductor-based devices. *Journal of Applied Physics* 109 (3): S. 033 715, 2011.
- [169] P. W. PEACOCK, J. ROBERTSON. Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides. *Journal of Applied Physics* 92 (8): S. 4712–4721, 2002.
- [170] D. R. JENNISON, P. A. SCHULTZ, J. P. SULLIVAN. Evidence for interstitial hydrogen as the dominant electronic defect in nanometer alumina films. *Physical Review B* 69 (4): S. 041 405(R), 2004.
- [171] V. MIKKULAINEN, M. LESKELÄ, M. RITALA, R. L. PUURUNEN. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics* 113 (2): S. 021 301, 2013.
- [172] R. L. PUURUNEN. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethyl-aluminum/water process. *Journal of Applied Physics* 97 (12): S. 121 301, 2005.
- [173] C. M. TANNER, Y.-C. PERNG, C. FREWIN, S. E. SADDOW, J. P. CHANG. Electrical performance of Al_2O_3 gate dielectric films deposited by atomic layer deposition on 4H-SiC. *Applied Physics Letters* 91 (20): S. 203 510, 2007.
- [174] B. SHIN, J. R. WEBER, R. D. LONG, P. K. HURLEY, C. G. VAN DE WALLE, P. C. MCINTYRE. Origin and passivation of fixed charge in atomic layer deposited aluminum oxide gate insulators on chemically treated InGaAs substrates. *Applied Physics Letters* 96 (15): S. 152 908, 2010.
- [175] Y. YOURDSHAHYAN, C. RUBERTO, M. HALVARSSON, L. BENGTTSSON, V. LANGER, B. I. LUNDQVIST, S. RUPPI, U. ROLANDER. Theoretical Structure Determination of a Complex Material: $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (6): S. 1365–1380, 1999.
- [176] S. J. MOUSAVI, M. R. ABOLHASSANI, S. M. HOSSEINI, S. A. SEBT. Comparison of Electronic and Optical Properties of the α and κ Phases of Alumina Using Density Functional Theory. *Chinese Journal of Physics* 47 (6): S. 862–873, 2009.
- [177] M. HALVARSSON, V. LANGER, S. VUORINEN. Determination of the thermal expansion of $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ by high temperature XRD. *Surface & Coatings Technology* 76–77: S. 358–362, 1995.
- [178] R. H. FRENCH. Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to AlON and AlN. *Journal of the American Ceramic Society* 73 (3): S. 477–489, 1990.
- [179] M. L. BORTZ, R. H. FRENCH. Optical reflectivity measurements using a laser plasma light source. *Applied Physics Letters* 55 (19): S. 1955–1957, 1989.
- [180] E. T. ARAKAWA, M. W. WILLIAMS. Optical Properties of Aluminum Oxide in the Vacuum Ultraviolet. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 29 (5): S. 735–744, 1968.

- [181] R. G. VITCHEV, J. J. PIREAUX, T. CONARD, H. BENDER, J. WOLSTENHOLME, C. DEFRANOUX. X-ray photoelectron spectroscopy characterisation of high-k dielectric Al₂O₃ and HfO₂ layers deposited on SiO₂/Si surface. *Applied Surface Science* 235 (1–2): S. 21–25, 2004.
- [182] H. NOHIRA, W. TSAI, W. BESLING, E. YOUNG, J. PETRY, T. CONARD, W. VANDERVORST, S. DE GENDT, M. HEYNS, J. MAES, *et al.* Characterization of ALCVD-Al₂O₃ and ZrO₂ layer using X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 303 (1): S. 83–87, 2002.
- [183] Y. HORI, C. MIZUE, T. HASHIZUME. Process Conditions for Improvement of Electrical Properties of Al₂O₃/n-GaN Structures Prepared by Atomic Layer Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* 49 (8), 2010.
- [184] T. V. PEREVALOV, A. V. SHAPOSHNIKOV, V. A. GRITSENKO. Electronic structure of bulk and defect α - and γ -Al₂O₃. *Microelectronic Engineering* 86 (7–9): S. 1915–1917, 2009.
- [185] Y.-N. XU, W. Y. CHING. Self-consistent band structures, charge distributions, and optical-absorption spectra in MgO, α -Al₂O₃, and MgAl₂O₄. *Physical Review B* 43 (5): S. 4461–4472, 1991.
- [186] I. P. BATRA. Electronic structure of α -Al₂O₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15 (26): S. 5399–5410, 1982.
- [187] K. Y. GAO, T. SEYLLER, L. LEY, F. CIOBANU, G. PENSL, A. TADICH, J. D. RILEY, R. G. C. LECKEY. Al₂O₃ prepared by atomic layer deposition as gate dielectric on 6H-SiC(0001). *Applied Physics Letters* 83 (9): S. 1830–1832, 2003.
- [188] M. MICHLING. Spektroskopische Untersuchungen an organischen Materialien und Metalloxiden. Dissertation, Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2013.
- [189] M. D. GRONER, J. W. ELAM, F. H. FABREGUETTE, S. M. GEORGE. Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. *Thin Solid Films* 413 (1–2): S. 186–197, 2002.
- [190] H. R. LAZAR, V. MISRA, R. S. JOHNSON, G. LUCOVSKY. Characteristics of metalorganic remote plasma chemical vapor deposited Al₂O₃ gate stacks on SiC metal–oxide–semiconductor devices. *Applied Physics Letters* 79 (7): S. 973–975, 2001.
- [191] V. V. AFANAS'EV, A. STESMANS. Internal photoemission at interfaces of high- κ insulators with semiconductors and metals. *Journal of Applied Physics* 102 (8): S. 081 301, 2007.
- [192] G. N. PARSONS, S. M. GEORGE, M. KNEZ. Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry. *MRS Bulletin* 36 (11): S. 865–871, 2011.
- [193] M. KNEZ, K. NIELSCH, L. NIINISTÖ. Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition. *Advanced Materials* 19 (21): S. 3425–3438, 2007.
- [194] J. A. VAN DELFT, D. GARCIA-ALONSO, W. M. M. KESSELS. Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing. *Semiconductor Science and Technology* 27 (7): S. 074 002, 2012.
- [195] G. OYA, M. YOSHIDA, Y. SAWADA. Growth of α -Al₂O₃ films by molecular layer epitaxy. *Applied Physics Letters* 51 (15): S. 1143–1145, 1987.
- [196] G. OYA, Y. SAWADA. Molecular layer epitaxy of α -Al₂O₃ films. *Journal of Crystal Growth* 99 (1–4): S. 572–576, 1990.
- [197] O. SNEH, R. B. CLARK-PHELPS, A. R. LONDERGAN, J. WINKLER, T. E. SEIDEL. Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing. *Thin Solid Films* 402 (1–2): S. 248–261, 2002.

- [198] J. W. ELAM, M. D. GRONER, S. M. GEORGE. Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition. *Review of Scientific Instruments* 73 (8): S. 2981–2987, 2002.
- [199] R. L. PUURUNEN, W. VANDERVORST. Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model. *Journal of Applied Physics* 96 (12): S. 7686–7695, 2004.
- [200] M. TALLARIDA, K. KUKLI, M. MICHLING, M. RITALA, M. LESKELÄ, D. SCHMEISSER. Substrate Reactivity Effects in the Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide from Trimethylaluminum on Ruthenium. *Chemistry of Materials* 23 (13): S. 3159–3168, 2011.
- [201] A. WACHAU. Sauerstoffaustausch polykristalliner kathodenzerstäubter Indiumoxid-Dünnschichten. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [202] T. J. M. BAYER. Atomic Layer Deposition von Al₂O₃-Schichten auf Indiumzinnoxid – Aufbau einer Depositionseinrichtung und Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften. Diplomarbeit, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [203] S. K. KIM, G. J. CHOI, J. H. KIM, C. S. HWANG. Growth Behavior of Al-doped TiO₂ Thin Films by Atomic Layer Deposition. *Chemistry of Materials* 20 (11): S. 3723–3727, 2008.
- [204] B. HARDY. ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature, and enhancement factors in the range –100 to +100°C. *Proceedings of the Third International Symposium on Humidity and Moisture*. Teddington, London, UK, 1998.
- [205] A. W. OTT, J. W. KLAUS, J. M. JOHNSON, S. M. GEORGE. Al₂O₃ thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry. *Thin Solid Films* 292 (1–2): S. 135–144, 1997.
- [206] M. OHRING. The Materials Science of Thin Films. Academic Press, San Diego, California, USA, 1992.
- [207] L. I. MAISSEL, R. GLANG (Herausgeber). Handbook of Thin Film Technology. 1. Auflage. McGraw-Hill, New York, USA, 1970.
- [208] B. WINDOW, N. SAVVIDES. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science & Technology A – Vacuum Surfaces and Films* 4 (3): S. 453–456, 1986.
- [209] A. FUCHS. Sputter-Deposition von Cadmiumsulfid-Schichten für Cadmiumtellurid-Dünnschichtsolarzellen. Diplomarbeit, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [210] D. BONNET. The CdTe thin film solar cell – an overview. *International Journal of Solar Energy* 12 (1–4): S. 1–14, 1992.
- [211] D. BONNET, B. HENRICH, H. RICHTER. High-rate deposition of high-quality CdTe films for high-efficiency solar cells. *Proceedings of the IEEE 22nd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 1165–1168. Las Vegas, Nevada, USA, 1991.
- [212] J. LUSCHITZ. Morphologie der Halbleiterschichten innerhalb der CdTe-Solarzelle: Wachstumsregime des Cadmiumtellurids und deren Auswirkungen auf die Solarzeleigenschaften. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [213] G. FRIEDBACHER, H. BUBERT (Herausgeber). Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications. 2. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [214] S. HÜFNER. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. 3. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2010.
- [215] H. HERTZ. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung. *Annalen der Physik* 267 (8): S. 983–1000, 1887.

-
- [216] A. EINSTEIN. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* 322 (6): S. 132–148, 1905.
- [217] K. SIEGBAHN, K. EDVARSON. β -ray spectroscopy in the precision range of $1:10^5$. *Nuclear Physics* 1 (8): S. 137–159, 1956.
- [218] Technician's Model 10-360 Precision Energy Analyzer Component Manual, Band 647281 Rev. A. Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA, 2000.
- [219] ESCALAB 250 System Manual, Band HA600046, Issue 2. Thermo Electron Corporation, 2003.
- [220] A. KLEIN, T. MAYER, A. THISSEN, W. JAEGERMANN. Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry: Analysis of Composition, Chemical Bonding and Electronic Structure of Surfaces and Interfaces. *Bunsen-Magazin* 10 (4): S. 124–139, 2008.
- [221] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL, K. D. BOMBEN. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA, 1995.
- [222] A. BENEŠ. CdS_xO_y Buffer Layers for CdTe Thin Film Solar Cells. Diplomarbeit, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [223] Y. SEGAL, J. H. NGAI, J. W. REINER, F. J. WALKER, C. H. AHN. X-ray photoemission studies of the metal-insulator transition in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ structures grown by molecular beam epitaxy. *Physical Review B* 80: S. 241 107(R), 2009.
- [224] A. BEER. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik und Chemie* 86: S. 78–88, 1852.
- [225] D. A. SHIRLEY. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* 5 (12): S. 4709–4714, 1972.
- [226] S. TOUGAARD. Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections. *Surface and Interface Analysis* 25 (3): S. 137–154, 1997.
- [227] R. W. FREUND, R. H. W. HOPPE. Stoer/Bulirsch: Numerische Mathematik 1. 10. Auflage. Springer, Berlin, 2007.
- [228] W. H. GRIES. A Universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Pathlengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons. *Surface and Interface Analysis* 24 (1): S. 38–50, 1996.
- [229] Merck-Datenblatt. 101060 Geduran® Al 90, abgerufen am 20.09.2013.
URL http://www.merckmillipore.com/germany/chemicals/geduran-al-90/MDA_CHEM-101060/p_uuid?WFSimpleSearch_NameOrID=al2o3&BackButtonText=search+results
- [230] Photovoltaic devices – Part 9: Solar simulator performance requirements. 60904-9, 1. Auflage, 2007.
- [231] Photovoltaic devices – Part 1: Measurement of photovoltaic current-voltage characteristics. 60904-1, 2. Auflage, 2006.
- [232] Photovoltaic devices – Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data. 60904-3, 1. Auflage, 1989.
- [233] Photovoltaic devices – Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data. 60904-3, 2. Auflage, 2008.
- [234] A. DECKER. Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [235] E. BARSOUKOV, J. R. MACDONALD (Herausgeber). Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2005.

- [236] Agilent Impedance Measurement Handbook – A guide to measurement technology and techniques. 4. Auflage. Agilent Technologies, Inc., USA, 2009.
- [237] J. R. MACDONALD. Impedance Spectroscopy: Old Problems and New Developments. *Electrochimica Acta* 35 (10): S. 1483–1492, 1990.
- [238] R. DE L. KRONIG. On the theory of dispersion of X-rays. *Journal of the Optical Society of America* 12 (6): S. 547–556, 1926.
- [239] H. A. KRAMERS. La diffusion de la lumière par les atomes. *Proceedings of the Congresso Internazionale dei Fisici, Como-Pavia-Roma*, S. 545–557. Nicola Zanichelli, Bologna, 1927.
- [240] B. A. BOUKAMP. Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry. *Solid State Ionics* 62 (1–2): S. 131–141, 1993.
- [241] B. A. BOUKAMP. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of the Electrochemical Society* 142 (6): S. 1885–1894, 1995.
- [242] B. A. BOUKAMP. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. *Solid State Ionics* 169 (1–4): S. 65–73, 2004.
- [243] J. R. MACDONALD. LEVM / LEVMW Manual – CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) Immittance, Inversion, and Simulation Fitting Programs for WINDOWS and MS-DOS, abgerufen am 20.09.2013.
URL www.jrossmacdonald.com/LEVM/LEVMMANUAL.pdf
- [244] J. R. MACDONALD. Note on the Parameterization of the Constant-Phase Admittance Element. *Solid State Ionics* 13: S. 147–149, 1984.
- [245] M. BURGELMAN, P. NOLLET, S. DEGRAVE. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films* 361–362: S. 527–532, 2000.
- [246] M. WEIDNER. Unveröffentlichte Ergebnisse, 2013.
- [247] R. G. EGDELL, J. REBANE, T. J. WALKER, D. S. L. LAW. Competition between initial- and final-state effects in valence- and core-level x-ray photoemission of Sb-doped SnO₂. *Physical Review B* 59 (3): S. 1792–1799, 1999.
- [248] Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, A. KLEIN, S. ZAFEIRATOS, M. HÄVECKER, A. KNOP-GERICKE, R. SCHLÖGL. Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In₂O₃. *Physical Review B* 73 (24): S. 245 312, 2006.
- [249] R. G. EGDELL, T. J. WALKER, G. BEAMSON. The screening response of a dilute electron gas in core level photoemission from Sb-doped SnO₂. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 128: S. 59–66, 2003.
- [250] J. J. YEH, I. LINDAU. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32 (1): S. 1–155, 1985.
- [251] P. D. C. KING, T. D. VEAL, F. FUCHS, C. Y. WANG, D. J. PAYNE, A. BOURLANGE, H. ZHANG, G. R. BELL, V. CIMALLA, O. AMBACHER, *et al.* Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In₂O₃. *Physical Review B* 79 (20): S. 205 211, 2009.
- [252] T. KAMIYA, K. NOMURA, H. HOSONO. Origins of High Mobility and Low Operation Voltage of Amorphous Oxide TFTs: Electronic Structure, Electron Transport, Defects and Doping. *Journal of Display Technology* 5 (7): S. 273–288, 2009.
- [253] D. S. GINLEY, H. HOSONO, D. C. PAYNE (Herausgeber). Handbook of Transparent Conductors. 1. Auflage. Springer, New York Heidelberg Dordrecht London, 2010.

- [254] M. WEIDNER. Elektrische, optische und strukturelle Charakterisierung gesputterter Zinnoxid-Schichten. Diplomarbeit, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [255] J. M. THEMLIN, R. SPORKEN, J. DARVILLE, R. CAUDANO, J. M. GILLES, R. L. JOHNSON. Resonant-photoemission study of SnO₂: Cationic origin of the defect band-gap states. *Physical Review B* 42 (18): S. 11 914–11 925, 1990.
- [256] M. GRUNDMANN. The Physics of Semiconductors – An Introduction Including Devices and Nanophysics. 1. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006.
- [257] L. KRONIK, Y. SHAPIRA. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports* 37 (1–5): S. 1–206, 1999.
- [258] X. LI, J. PANKOW, B. TO, T. GESSERT. Comparison Between Research-Grade and Commercially Available SnO₂ for Thin-Film CdTe Solar Cells. *Proceedings of the IEEE 33rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. San Diego, California, USA, 2008.
- [259] A. FUCHS, H.-J. SCHIMPER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Photoemission studies on undoped SnO₂ buffer layers for CdTe thin film solar cells. *Energy Procedia* 10: S. 149–154, 2011.
- [260] P. D. C. KING, T. D. VEAL. Conductivity in transparent oxide semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (33): S. 1–17, 2011.
- [261] P. D. C. KING, R. L. LICHTI, Y. G. CELEBI, J. M. GIL, R. C. VILÃO, H. V. ALBERTO, J. PIROTO DUARTE, D. J. PAYNE, R. G. EGDELL, I. MCKENZIE, *et al.* Shallow donor state of hydrogen in In₂O₃ and SnO₂: Implications for conductivity in transparent conducting oxides. *Physical Review B* 80 (8): S. 081 201(R), 2009.
- [262] W. M. HLAING OO, S. TABATABAEI, M. D. MCCLUSKEY, J. B. VARLEY, A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Hydrogen donors in SnO₂ studied by infrared spectroscopy and first-principles calculations. *Physical Review B* 82 (19): S. 193 201, 2010.
- [263] Ç. KILIÇ, A. ZUNGER. *n*-type doping of oxides by hydrogen. *Applied Physics Letters* 81 (1): S. 73–75, 2002.
- [264] K. XIONG, J. ROBERTSON, S. J. CLARK. Behavior of hydrogen in wide band gap oxides. *Journal of Applied Physics* 102 (8): S. 083 710, 2007.
- [265] A. K. SINGH, A. JANOTTI, M. SCHEFFLER, C. G. VAN DE WALLE. Sources of Electrical Conductivity in SnO₂. *Physical Review Letters* 101 (5): S. 055 502, 2008.
- [266] F. BEKISLI, M. STAVOLA, W. B. FOWLER, L. BOATNER, E. SPAHR, G. LÜPKE. Hydrogen impurities and shallow donors in SnO₂ studied by infrared spectroscopy. *Physical Review B* 84 (3): S. 035 213, 2011.
- [267] A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials* 6 (1): S. 44–47, 2007.
- [268] J. ROBERTSON, P. W. PEACOCK. Doping and hydrogen in wide gap oxides. *Thin Solid Films* 445 (2): S. 155–160, 2003.
- [269] J. B. VARLEY, H. PEELAERS, A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Hydrogenated cation vacancies in semiconducting oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (33): S. 334 212, 2011.
- [270] P. D. C. KING, T. D. VEAL, A. SCHLEIFE, J. ZÚÑIGA-PÉREZ, B. MARTEL, P. H. JEFFERSON, F. FUCHS, V. MUÑOZ-SANJOSÉ, F. BECHSTEDT, C. F. MCCONVILLE. Valence-band electronic structure of CdO, ZnO, and MgO from x-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle-corrected density-functional theory calculations. *Physical Review B* 79 (20): S. 205 205, 2009.

-
- [271] A. KLEIN, C. KÖRBER, A. WACHAU, F. SÄUBERLICH, Y. GASSENBAUER, S. P. HARVEY, D. E. PROFFIT, T. O. MASON. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials* 3: S. 4892–4914, 2010.
- [272] A. KLEIN, C. KÖRBER, A. WACHAU, F. SÄUBERLICH, Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, S. P. HARVEY, T. O. MASON. Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides. *Thin Solid Films* 518 (4): S. 1197–1203, 2009.
- [273] C. KÖRBER, J. SUFFNER, A. KLEIN. Surface energy controlled preferential orientation of thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (5): S. 055 301, 2010.
- [274] K. RACHUT, C. KÖRBER, J. BRÖTZ, A. KLEIN. Growth and surface properties of epitaxial SnO₂. *Physica Status Solidi A – Applications and Materials Science* 211 (9): S. 1997–2004, 2014.
- [275] M. V. HOHMANN, P. ÁGOSTON, A. WACHAU, T. J. M. BAYER, J. BRÖTZ, K. ALBE, A. KLEIN. Orientation dependent ionization potential of In₂O₃: a natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in organic electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23: S. 334 203, 2011.
- [276] D. E. SWANSON, R. M. LUTZE, W. S. SAMPATH, J. D. WILLIAMS. Plasma Cleaning of TCO Surfaces Prior to CdS/CdTe Deposition. *Proceedings of the IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 000 859–63. Austin, Texas, USA, 2012.
- [277] D. E. SWANSON, R. M. GEISTHARDT, J. T. MCGOFFIN, J. D. WILLIAMS, J. R. SITES. Improved CdTe Solar-Cell Performance by Plasma Cleaning the TCO Layer. *IEEE Journal of Photovoltaics* 3 (2): S. 838–842, 2013.
- [278] M. A. TASHKANDI, W. S. SAMPATH. Eliminating Pinholes in CSS Deposited CdS Films. *Proceedings of the IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 000 143–6. Austin, Texas, USA, 2012.
- [279] M.-S. CHOI, Y.-J. LEE, J.-D. KWON, Y. JEONG, J.-Y. PARK, Y.-C. KANG, P.-K. SONG, D.-H. KIM. Effects of hydrogen plasma treatment on SnO₂:F substrates for amorphous Si thin film solar cells. *Current Applied Physics* 13 (8): S. 1589–1593, 2013.
- [280] G. D. RAJMOHAN, X. J. DAI, T. TSUZUKI, P. R. LAMB, J. DU PLESSIS, F. HUANG, Y.-B. CHENG. Modifying TiO₂ surface architecture by oxygen plasma to increase dye sensitized solar cell efficiency. *Thin Solid Films* 545: S. 521–526, 2013.
- [281] S. M. KONG, Y. XIAO, K. H. KIM, W. I. LEE, C. W. CHUNG. Performance improvement of dye-sensitized solar cells by surface patterning of fluorine-doped tin oxide transparent electrodes. *Thin Solid Films* 519 (10): S. 3173–31 736, 2011.
- [282] D. LIM, J. LEE, W. SONG. Improvement of the characteristics of chemical bath deposition-cadmium sulfide films deposited on an O₂ plasma-treated polyethylene terephthalate substrate. *Thin Solid Films* 546: S. 317–320, 2013.
- [283] V. KRISHNAKUMAR, K. RAMAMURTHI, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Band alignment of differently treated TCO/CdS interface. *Thin Solid Films* 517: S. 2558–2561, 2009.
- [284] J. FRITSCHÉ, S. GUNST, A. THISSEN, R. GEGENWART, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. CdTe Thin Films Solar Cells: The CdS/SnO₂ Front Contact. *MRS Proceedings* 668 (H5.1), 2001.
- [285] J. FRITSCHÉ, D. KRAFT, A. THISSEN, T. MAYER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Interface Engineering of Chalcogenide Semiconductors in Thin Film Solar Cells: CdTe as an Example. *MRS Proceedings* 668 (H6.6), 2001.
- [286] C. KÖRBER, A. KLEIN. Interface energy band alignment of i-SnO₂ and SnO₂:Sb with CdS studied by *in situ* photoemission – unveröffentlichte Ergebnisse, 2009.

- [287] D. W. NILES, D. RIOUX, H. HÖCHST. A photoemission investigation of the SnO₂/CdS interface: A front contact interface study of CdS/CdTe solar cells. *Journal of Applied Physics* 73 (9): S. 4586–4590, 1993.
- [288] J. FRITSCHKE, T. SCHULMEYER, A. THISSEN, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Interface modification of CdTe thin film solar cells by CdCl₂-activation. *Thin Solid Films* 431–432: S. 267–271, 2003.
- [289] C. KÖRBER, V. KRISHNAKUMAR, A. KLEIN, G. PANACCIONE, P. TORELLI, A. WALSH, J. L. F. DA SILVA, S.-H. WEI, R. G. EGDELL, D. J. PAYNE. Electronic structure of In₂O₃ and Sn-doped In₂O₃ by hard x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B* 81 (16): S. 165 207, 2010.
- [290] J. M. THEMLIN, M. CHTAIB, L. HENRRARD, P. LAMBIN, J. DARVILLE, J. M. GILLES. Characterization of Tin Oxides by X-Ray-Photoemission Spectroscopy. *Physical Review B* 46 (4): S. 2460–2466, 1992.
- [291] R. SANJINÉS, C. COLUZZA, D. ROSENFELD, F. GOZZO, P. ALMÉRAS, F. LÉVY, G. MARGARITONDO. Photoemission Spectromicroscopy – a New Insight in the Chemistry of SnO_x Films for Gas Sensors. *Journal of Applied Physics* 73 (8): S. 3997–4003, 1993.
- [292] Y. GASSENBAUER, A. WACHAU, A. KLEIN. Chemical and electronic properties of the ITO/Al₂O₃ interface. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (17): S. 3049–3054, 2009.
- [293] K. RACHUT, T. J. M. BAYER, A. FUCHS, S. LI, A. KLEIN. Interface band alignment of SrTiO₃ deposited by RF Magnetron Sputter Deposition and Al₂O₃ deposited by Atomic Layer Deposition determined by *in situ* Photoemission – unveröffentlichte Ergebnisse, 2013.
- [294] A. WALSH, J. L. F. DA SILVA, S.-H. WEI, C. KÖRBER, A. KLEIN, L. F. J. PIPER, A. DEMASI, K. E. SMITH, G. PANACCIONE, P. TORELLI, *et al.* Nature of the Band Gap of In₂O₃ Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy. *Physical Review Letters* 100 (16): S. 167 402, 2008.
- [295] K. ELLMER, A. KLEIN, B. RECH (Herausgeber). Transparent Conductive Zinc Oxide – Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. 1. Auflage. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [296] A. SCHLEIFE, F. FUCHS, C. RÖDL, J. FURTHMÜLLER, F. BECHSTEDT. Band-structure and optical-transition parameters of wurtzite MgO, ZnO, and CdO from quasiparticle calculations. *Physica Status Solidi B – Basic Solid State Physics* 246 (9): S. 2150–2153, 2009.
- [297] F. FUCHS, F. BECHSTEDT. Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states. *Physical Review B* 77 (15): S. 155 107, 2008.
- [298] D. R. HAGLEITNER, M. MENHART, P. JACOBSON, S. BLOMBERG, K. SCHULTE, E. LUNGGREN, M. KUBICEK, J. FLEIG, F. KUBEL, C. PULS, *et al.* Bulk and surface characterization of In₂O₃(001) single crystals. *Physical Review B* 85 (11): S. 115 441, 2012.
- [299] M. MAREZIO. Refinement of the Crystal Structure of In₂O₃ at two Wavelengths. *Acta Crystallographica* 20 (6): S. 723–728, 1966.
- [300] In_{1,8}Sn_{0,2}O₃: PDF-Pattern Nr. 04-006-0858. THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 1985.
- [301] C. KITTEL. Einführung in die Festkörperphysik. 12. Auflage. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2006.
- [302] A. KLEIN. Persönliche Kommunikation, 2013.
- [303] S. LANY, A. ZUNGER. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Physical Review Letters* 98 (4): S. 045 501, 2007.
- [304] A. KLEIN. Transparent Conducting Oxides: Electronic Structure–Property Relationship from Photoelectron Spectroscopy with *in situ* Sample Preparation. *Journal of the American Ceramic*

Society 96 (2): S. 331–345, 2013.

- [305] T. O. MASON, G. B. GONZALEZ, D. R. KAMMLER, N. MANSOURIAN-HADAVI, B. J. INGRAM. Defect chemistry and physical properties of transparent conducting oxides in the CdO-In₂O₃-SnO₂ system. *Thin Solid Films* 411 (1): S. 106–114, 2002.
- [306] M. LE GALL, A. M. HUNTZ, B. LESAGE, C. MONTY, J. BERNARDINI. Self-diffusion in α -Al₂O₃ and growth rate of alumina scales formed by oxidation: effect of Y₂O₃ doping. *Journal of Materials Science* 30 (1): S. 201–211, 1995.
- [307] J. FRITSCHKE, T. SCHULMEYER, D. KRAFT, A. THISSEN, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Utilization of sputter depth profiling for the determination of band alignment at polycrystalline CdTe/CdS heterointerfaces. *Applied Physics Letters* 81 (12): S. 2297–2299, 2002.
- [308] Y. GASSENBAUER. Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indiumoxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [309] J. DEUERMEIER, E. FORTUNATO, A. KLEIN. Unveröffentlichte Ergebnisse, 2013.
- [310] W. JAEGERMANN, A. KLEIN, J. FRITSCHKE, D. KRAFT, B. SPÄTH. Interfaces in CdTe Solar Cells: From Idealized Concepts to Technology. *MRS Proceedings* 865 (F6.1), 2005.
- [311] S. LI. Persönliche Kommunikation, 2013.
- [312] A. J. MOULSON, J. M. HERBERT. *Electroceramics*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, West Sussex, UK, 2003.
- [313] S. LI. Grenzflächenmodifizierung kathodenzerstäubter (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [314] Z. Q. LIU, D. P. LEUSINK, W. M. LÜ, X. WANG, X. P. YANG, K. GOPINADHAN, Y. T. LIN, A. ANNADI, Y. L. ZHAO, A. R. BARMAN, *et al.* Reversible metal-insulator transition in LaAlO₃ thin films mediated by intragap defects: An alternative mechanism for resistive switching. *Physical Review B* 84: S. 165 106, 2011.
- [315] N. REYREN, M. BIBES, E. LESNE, J.-M. GEORGE, C. DERANLOT, S. COLLIN, A. BARTHÉLÉMY, H. JAFFRÈS. Gate-Controlled Spin Injection at LaAlO₃/SrTiO₃ Interfaces. *Physical Review Letters* 108: S. 186 802, 2012.
- [316] D. MESCHÉDE (Herausgeber). *Gerthsen Physik*. 24. Auflage. Springer, Heidelberg Dordrecht London New York, 2010.
- [317] Y. ROUSSILLON, V. G. KARPOV, D. SHVYDKA, J. DRAYTON, A. D. COMPAAN. Back contact and reach-through diode effects in thin-film photovoltaics. *Journal of Applied Physics* 96 (12): S. 7283–7288, 2004.
- [318] M. MANSFELD. Simulation von CdTe-Dünnschichtsolarzellen mithilfe der Software Scaps. Bachelorarbeit, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [319] S. HEGEDUS, D. DESAI, C. THOMPSON. Voltage Dependent Photocurrent Collection in CdTe/CdS Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15 (7): S. 587–602, 2007.
- [320] G. AGOSTINELLI, A. DELABIE, P. VITANOV, Z. ALEXIEVA, H. F. W. DEKKERS, S. DE WOLF, G. BEAUCARNE. Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90: S. 3438–3443, 2006.
- [321] J. BENICK, A. RICHTER, M. HERMLE, S. W. GLUNZ. Thermal stability of the Al₂O₃ passivation on p-type silicon surfaces for solar cell applications. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* 3 (7–8): S. 233–235, 2009.

- [322] G. DINGEMANS, W. BEYER, M. C. M. VAN DE SANDEN, W. M. M. KESSELS. Hydrogen induced passivation of Si interfaces by Al₂O₃ films and SiO₂/Al₂O₃ stacks. *Applied Physics Letters* 97: S. 152 106, 2010.
- [323] B. HOEX, S. B. S. HEIL, E. LANGEREIS, M. C. M. VAN DE SANDEN, W. M. M. KESSELS. Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃. *Applied Physics Letters* 89: S. 042 112, 2006.
- [324] B. HOEX, J. SCHMIDT, R. BOCK, P. P. ALTERMATT, M. C. M. VAN DE SANDEN, W. M. M. KESSELS. Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. *Applied Physics Letters* 91: S. 112 107, 2007.
- [325] J. IRIKAWA, S. MIYAJIMA, S. KIDA, T. WATAHIKI, M. KONAGAI. Effects of Annealing and Atomic Hydrogen Treatment on Aluminum Oxide Passivation Layers for Crystalline Silicon Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (1), 2011.
- [326] T.-T. A. LI, A. CUEVAS. Role of hydrogen in the surface passivation of crystalline silicon by sputtered aluminum oxide. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 19 (3): S. 320–325, 2011.
- [327] K. RÜHLE, M. RAUER, M. RÜDIGER, J. GIESECKE, T. NIEWELT, C. SCHMIGA, S. W. GLUNZ, M. KASEMANN. Passivation layers for indoor solar cells at low irradiation intensities – unveröffentlichte Ergebnisse, 2011.
- [328] A. RICHTER, J. BENICK, M. HERMLE, S. W. GLUNZ. Excellent silicon surface passivation with 5 Å thin ALD Al₂O₃ layers: Influence of different thermal post-deposition treatments. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* 5 (5–6): S. 202–204, 2011.
- [329] A. RICHTER, S. W. GLUNZ, F. WERNER, J. SCHMIDT, A. CUEVAS. Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon. *Physical Review B* 86 (16): S. 165 202, 2012.
- [330] J. BENICK, A. RICHTER, T.-T. A. LI, N. E. GRANT, K. R. MCINTOSH, Y. REN, K. J. WEBER, M. HERMLE, S. W. GLUNZ. Effect of a post-deposition anneal on Al₂O₃/Si interface properties. *Proceedings of the IEEE 35th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Honolulu, Hawaii, USA, 2010.
- [331] W.-W. HSU, J. Y. CHEN, T.-H. CHENG, S. C. LU, W.-S. HO, Y.-Y. CHEN, Y.-J. CHIEN, C. W. LIU. Surface passivation of Cu(In,Ga)Se₂ using atomic layer deposited Al₂O₃. *Applied Physics Letters* 100: S. 023 508, 2012.
- [332] D. KÖNIG, M. RENNAU, M. HENKER, G. EBEST. Evidence of a high density of fixed negative charges in an insulation layer compound on silicon. *Thin Solid Films* 385 (1–2): S. 126–131, 2001.
- [333] F. SÄUBERLICH. Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [334] R. SCHAFRANEK, J. SCHAFFNER, A. KLEIN. *In situ* photoelectron study of the (Ba,Sr)TiO₃/RuO₂ contact formation. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2): S. 187–192, 2010.
- [335] T. SCHULMEYER. Mechanismen der Grenzflächenausbildung des Cu(In,Ga)Se₂-Systems. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [336] T. LÖHER, W. JAEGERMANN, C. PETTENKOFER. Formation and electronic properties of the CdS/CuInSe₂ (011) heterointerface studied by synchrotron-induced photoemission. *Journal of Applied Physics* 77 (2): S. 731–738, 1995.
- [337] A. N. GEORGOBIANI, A. N. GRUZINTSEV, A. V. ZAYATS. Excitons Bound to Defect Complexes in Heavily Doped CdS. *Physica Status Solidi B – Basic Research* 164 (1): S. 207–212, 1991.

- [338] C. HESKE, D. EICH, U. GROH, R. FINK, E. UMBACH, T. VAN BUUREN, C. BOSTEDT, N. FRANCO, L. J. TERMINELLO, M. M. GRUSH, *et al.* Self-limitation of Na content at the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cell heterojunction. *Thin Solid Films* 361-362: S. 360–363, 2000.
- [339] V. PFEIFER, P. ERHART, S. LI, K. RACHUT, J. MORASCH, J. BRÖTZ, P. RECKERS, T. MAYER, S. RÜHLE, A. ZABAN, *et al.* Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (23): S. 4182–4187, 2013.
- [340] F. CHEN, R. SCHAFRANEK, S. LI, W. B. WU, A. KLEIN. Energy band alignment between Pb(Zr,Ti)O₃ and high and low work function conducting oxides—from hole to electron injection. *Journal of Physics D – Applied Physics* 43: S. 295 301, 2010.
- [341] S. LI, J. MORASCH, A. KLEIN, C. CHIRILA, L. PINTILIE, L. C. JIA, K. ELLMER, M. NADERER, K. REICHMANN, M. GROTING, *et al.* Influence of orbital contributions to the valence band alignment of Bi₂O₃, Fe₂O₃, BiFeO₃, and Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃. *Physical Review B* 88: S. 045 428, 2013.
- [342] M. T. UDDIN, Y. NICOLAS, C. OLIVIER, T. TOUPANCE, M. M. MÜLLER, H. J. KLEEBE, K. RACHUT, J. ZIEGLER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Preparation of RuO₂/TiO₂ Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations. *Journal of Physical Chemistry C* 117 (42): S. 22 098–22 110, 2013.
- [343] E. M. FELDMEIER, A. FUCHS, J. SCHAFFNER, H.-J. SCHIMPER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells. *Thin Solid Films* 519 (21): S. 7596–7599, 2011.
- [344] Kaye & Laby. Tables of Physical & Chemical Constants, abgerufen am 16.12.2013.
URL http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_4/3_4_4.html
- [345] K. AKIMOTO, H. OKUYAMA, M. IKEDA, Y. MORI. Oxygen doping in CdTe, CdS and ZnS. *Journal of Crystal Growth* 117 (1–4): S. 420–423, 1992.
- [346] K. AKIMOTO, H. OKUYAMA, M. IKEDA, Y. MORI. Isoelectronic oxygen in II-VI semiconductors. *Applied Physics Letters* 60 (1): S. 91–93, 1992.
- [347] J. AN, K. XUE, W. XIE, Q. LI, J. XU. Effects of an oxygen environment on the electrical properties of a single CdS nanobelt device. *Nanotechnology* 22 (13): S. 135 702, 2011.
- [348] S. GUPTA, B. R. MEHTA, V. R. SATSANGI. Size and oxygen passivation induced reversal of photoconducting behaviour in CdS nanorods. *Nanotechnology* 23 (35): S. 355 702, 2012.
- [349] J. S. JIE, W. J. ZHANG, Y. JIANG, X. M. MENG, Y. Q. LI, S. T. LEE. Photoconductive Characteristics of Single-Crystal CdS Nanoribbons. *Nano Letters* 6 (9): S. 1887–1892, 2006.
- [350] F. B. MICHELETTI, P. MARK. Effects of Chemisorbed Oxygen on the Electrical Properties of Chemically Sprayed CdS Thin Films. *Applied Physics Letters* 10 (4): S. 136–138, 1967.
- [351] M. EMZIANE, K. DUROSE, D. P. HALLIDAY, A. BOSIO, N. ROMEO. Efficiency improvement in thin-film solar cell devices with oxygen-containing absorber layer. *Applied Physics Letters* 87 (26): S. 261 901, 2005.
- [352] M. EMZIANE, K. DUROSE, D. P. HALLIDAY, A. BOSIO, N. ROMEO. *In situ* oxygen incorporation and related issues in CdTe/CdS photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics* 100 (1): S. 013 513, 2006.
- [353] H. ZHAO, A. FARAH, D. MOREL, C. S. FERKIDES. The effect of impurities on the doping and V_{OC} of CdTe/CdS thin film solar cells. *Thin Solid Films* 517 (7): S. 2365–2369, 2009.
- [354] V. KOMIN, B. TETALI, V. VISWANATHAN, S. YU, D. L. MOREL, C. S. FERKIDES. The effect of the CdCl₂ treatment on CdTe/CdS thin film solar cells studied using deep level transient spectroscopy.

Thin Solid Films 431–432: S. 143–147, 2003.

- [355] C. S. FERKIDES, D. MARINSKIY, V. VISWANATHAN, B. TETALI, V. PALEKIS, P. SELVARAJ, D. L. MOREL. High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films* 361–362: S. 520–526, 2000.
- [356] P. SHINDOV, R. KAKANAKOV, P. PHILIPPOV, T. ANASTASOVA, S. KANEVA. Properties study of the heterostructure CdS – CdO. *Proceedings of the 31st International Spring Seminar on Electronics Technology*. Budapest, Ungarn, 2008.
- [357] P. K. NAIR, O. GOMEZ DAZA, A. ARIAS-CARBAJAL REÁDIGOS, J. CAMPOS, M. T. S. NAIR. Formation of conductive CdO layer on CdS thin films during air heating. *Semiconductor Science and Technology* 16 (8): S. 651–656, 2001.
- [358] H. SEKHAR, D. N. RAO. Stokes and Anti-Stokes Luminescence in Heat-Treated CdS Nanopowders. *Journal of Physical Chemistry C* 117 (5): S. 2300–2307, 2013.
- [359] M. A. ISLAM, M. S. HOSSAIN, M. M. ALIYU, J. HUSNA, M. R. KARIM, K. SOPIAN, N. AMIN. Effects of Thermal Annealing on Structural and Optical Properties of Sputtered CdS Thin Films for Photovoltaic Application. *Proceedings of the IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Austin, Texas, USA, 2012.
- [360] F. GEMAIN, I.-C. ROBIN, S. RENET, S. BERNARDI. Photoluminescence studies of CdS layers for solar cells. *Physica Status Solidi C* 9 (8–9): S. 1740–1743, 2012.
- [361] I. J. FERRER, P. SALVADOR. Photoluminescence and electroluminescence mechanisms at polycrystalline CdS in air and in contact with aqueous electrolytes. *Journal of Applied Physics* 66 (6): S. 2568–2577, 1989.
- [362] N. A. ZEENATH, K. P. VARKEY, K. P. VIJAYAKUMAR. Electrical studies on trap levels present in n- and p-type spray pyrolysed CdS thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (9): S. 2053–2063, 1998.
- [363] N. K. MOROZOVA, N. D. DANILEVICH, V. I. OLESHKO, S. S. VIŁCHINSKAYA. Features of the Exciton Spectra of CdS(O) Single Crystals. *Semiconductors* 46 (13): S. 1562–1567, 2012.
- [364] N. K. MOROZOVA, A. A. KANAKHIN, I. N. MIROSHNIKOVA, V. G. GALSTYAN. Optical Properties of Oxygen-Implanted CdS:O Layers in Terms of Band Anticrossing Theory. *Semiconductors* 47 (8): S. 1018–1025, 2013.
- [365] Y. L. SOO, W. H. SUN, S. C. WENG, Y. S. LIN, S. L. CHANG, L. Y. JANG, X. WU, Y. YAN. Local environment surrounding S and Cd in CdS:O thin film photovoltaic materials probed by x-ray absorption fine structures. *Applied Physics Letters* 89 (13): S. 131 908, 2006.
- [366] I. MOHANTY, C. K. ROURAY, U. P. SINGH. Influence of oxygen during deposition on chemically deposited CdS film. *Thin Solid Films* 527: S. 147–150, 2013.
- [367] United States Patent, US8119513 B1. Cadmium sulfide layer making method for use in e.g. photovoltaic device such as solar cell, involves sulfurizing cadmium layer on substrate after incorporating oxygen into cadmium layer to form oxygen containing cadmium sulfide layer. B. A. KOREVAAR, S. FELDMAN-PEABODY, R. D. GOSSMAN, General Electric Co. (New York, USA). 21.02.2012.
- [368] United States Patent, US8119513 B1. Method for making cadmium sulfide layer. S. FELDMAN-PEABODY, R. D. GOSSMAN, B. A. KOREVAAR, General Electric Co. (New York, USA). 22.11.2010.
- [369] P. H. JEFFERSON, S. A. HATFIELD, T. D. VEAL, P. D. C. KING, C. F. MCCONVILLE, J. ZÚÑIGA-PÉREZ, V. MUÑOZ-SANJOSÉ. Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide. *Applied Physics Letters* 92: S. 022 101, 2008.

-
- [370] H. KHALLAF, I. O. OLADEJI, G. CHAI, L. CHOW. Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources. *Thin Solid Films* 516 (21): S. 7306–7312, 2008.

A Anhang

Tabelle A.1: Verwendete atomare Empfindlichkeitsfaktoren ASF für Stöchiometrie-Bestimmungen aus XPS-Messungen am Daisy-Mat und Daisy-Sol, entnommen aus [221].

Emissionslinie	ASF Daisy-Mat	ASF Daisy-Sol
Cd3d _{5/2}	3,974	3,974
Sn3d _{5/2}	4,725	4,725
Sn3p _{3/2}	1,947	1,947
Te3d _{5/2}	4,925	4,925
S2p	0,666	0,666
O1s	0,711	0,711
Al2p	0,193	0,193
F1s	1,000	1,000
C1s	0,296	0,296
In3d _{5/2}	3,777	–

Tabelle A.2: Verwendete mittlere freie Weglängen von Photoelektronen λ_{PE} zur Schichtdickenbestimmung aus XPS-Messungen am Daisy-Mat und Daisy-Sol, berechnet aus den angegebenen Parametern mithilfe der Software *imfpwin* (NIST *electron inelastic mean free path database*, Version 1.1, herausgegeben vom *National Institute for Standards and Technology*, USA.) nach GRIES [228].

Schichtmaterial	physikalische Dichte [g/cm^3]	Substrat-Emissionslinie	E_{kin} [eV]	λ_{PE} [nm]
Al ₂ O ₃	3,94 [229]	Sn3d _{5/2}	1000	1,844
		In3d _{5/2}	1041	1,899
		O1s	955	1,782
		C1s	1200	2,111
CdS	4,82 [135, 136]	Sn3d _{5/2}	1000	3,064
		O1s	955	2,960
		Al2p	1411	3,978
CdTe	6,20 [136]	Sn3d _{5/2}	1000	3,062
		O1s	955	2,959
		Al2p	1411	3,967
SnO ₂	6,95 [161]	Sn3d _{5/2}	1000	1,906
		O1s	955	1,842

Tabelle A.3: Bindungsenergieunterschiede $E_{CL} - E_{VBM}$ von Photoemissionslinien der in dieser Arbeit gezeigten Grenzflächenexperimente. Die Depositionsmethode des jeweiligen Materials ist angegeben. Dabei bedeuten SP = Sprüh-Pyrolyse, MS = RF *Magnetron Sputter Deposition*, ALD = *Atomic Layer Deposition*, PVD = thermisches Verdampfen, CSS = *Close Space Sublimation*, CBD = *Chemical Bath Deposition*, CL = *Core Level*, VBM = *Valenz band maximum*.

Emissionslinie	Komponente	Material	Deposition	Experiment	$E_{CL} - E_{VBM}$ [eV]
Sn3d _{5/2}	reduziert oxidiert reduziert reduziert	SnO ₂	SP	SnO ₂ :F SnO ₂	483,39
				SnO ₂ :F CdS	483,27
				SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃	483,29
				SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃ CdS	483,29
				SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃	483,10
				SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃	483,87
				SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdS	483,10
				SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdTe	483,10
O1s		SnO ₂	SP MS	SnO ₂ :F SnO ₂	527,29
			SP	SnO ₂ :F CdS	527,18
			SP	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃	527,29
			SP	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃ CdS	527,29
			SP	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃	527,15
			SP	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdTe	527,15
		Al ₂ O ₃	MS	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃	527,83
			MS	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃ CdS	527,83
			ALD	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃	527,69
			ALD	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdS	527,69
Al2p	Al ₂ O ₃	MS	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃	71,15	
		MS	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃ CdS	71,15	
		ALD	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃	70,96	
		ALD	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdS	70,96	
		ALD	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdTe	70,96	
Al2s	Al ₂ O ₃	MS	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃ CdS	116,03	
Cd3d _{5/2}	CdS	MS	SnO ₂ :F CdS	403,54	
		PVD	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃ CdS	403,58	
		PVD	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdS	403,54	
		CBD	CIS CdS RuO ₂	403,67	
		CBD ¹	CIS CdS RuO ₂	403,63	
		CSS	SnO ₂ :F CdS RuO ₂	403,48	
		CSS ¹	SnO ₂ :F CdS RuO ₂	403,39	
	CdTe	CSS	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdTe	404,45	
S2p	CdS	MS	SnO ₂ :F CdS	159,89	
		PVD	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdS	159,87	
		PVD	SnO ₂ :F MS-Al ₂ O ₃ CdS	159,91	
		CBD	CIS CdS RuO ₂	160,00	
		CBD ¹	CIS CdS RuO ₂	159,93	
		CSS	SnO ₂ :F CdS RuO ₂	159,81	
		CSS ¹	SnO ₂ :F CdS RuO ₂	159,75	
Te3d _{5/2}	CdTe	CSS	SnO ₂ :F ALD-Al ₂ O ₃ CdTe	571,80	

¹ anschließend in Luft geheizt für 2,5 h bei 200 °C.

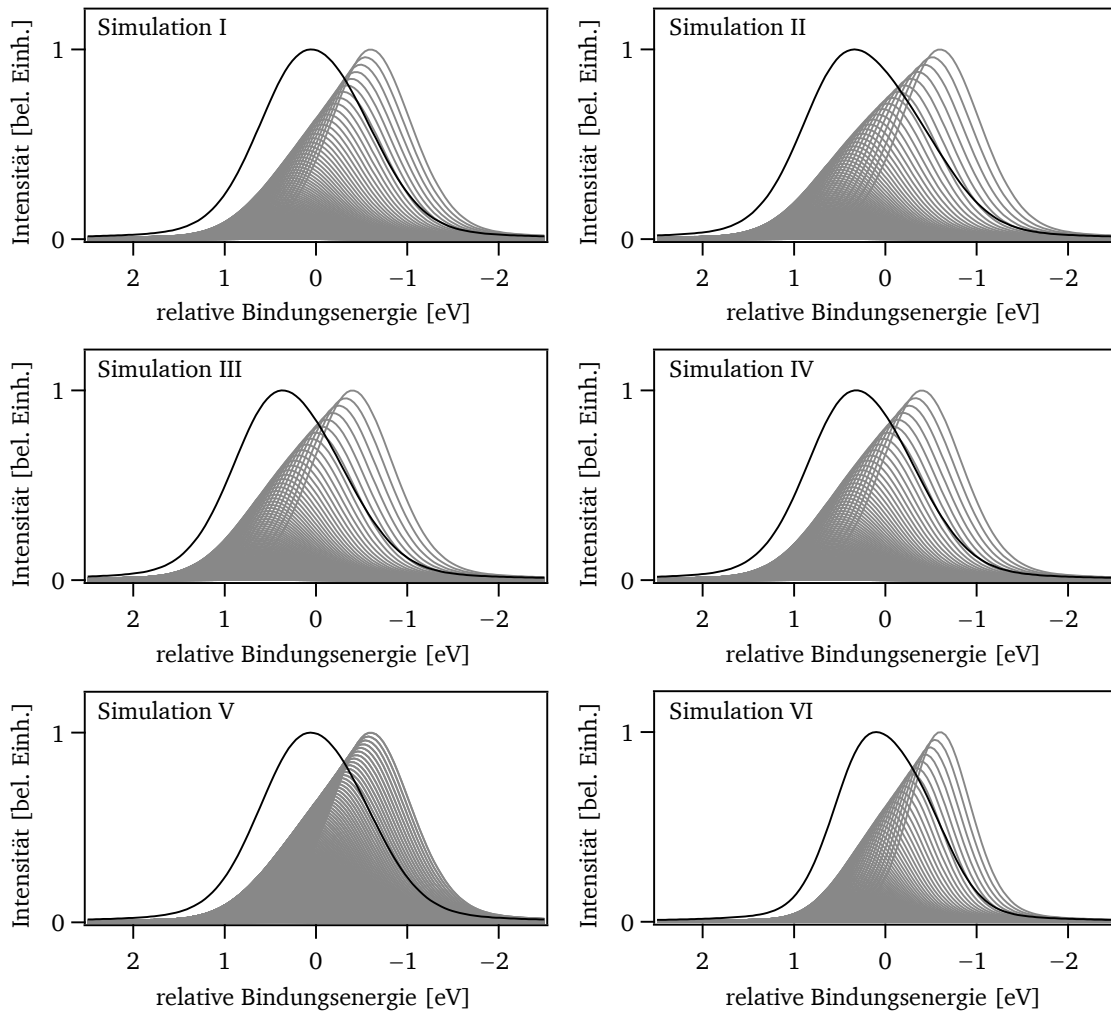


Abbildung A.1: Mithilfe von Igor Pro simulierte Sn3d-Linienformen bei Auftreten einer Oberflächen-Bandverbiegung. Grau dargestellt ist die Funktionenschar mit verschiedenen x -Werten, die die einzelnen Summanden darstellen, über welche die schwarz abgebildete normierte Gesamtlinie summiert wurde. Der Nullpunkt der Energieachse gehört dabei jeweils zum Mittelwert derjenigen Gauß-Lorentz-Kurve, die in der Tiefe x auftritt, bei der das Leitungsbandminimum mit der Fermienergie zusammentrifft, und markiert damit den Übergang zwischen entartetem und nicht-entartetem Halbleiter. Für die Simulationen wurden die Parameter aus Tabelle 8.4 verwendet. Dabei sind die Bezeichnungen der Simulationen I–VI konsistent.

Tabelle A.4: Anpassung der Impedanz-Daten von ALD- und MS- Al_2O_3 -Schichten mit Schichtdicke d , aufgenommen unter Kontaktierung zweier gleich großer Platin-Elektroden mit Durchmesser $200\ \mu\text{m}$ und Anlegen der Bias-Spannung U_{Bias} . In der letzten Spalte ist angegeben, welches Netzwerk für die Anpassung der Daten verwendet wurde: ein RC-Glied mit serielltem Widerstand und serieller Induktivität („1 RC“). Die Bezeichnungen der einzelnen Bestandteile der Netzwerke folgen der Nomenklatur in Abbildung 7.1, wobei C_∞ in allen Fällen als 0 angenommen wurde. Die Spalte C_{kalk} beschreibt die theoretisch erwartete Kapazität eines einzelnen $\text{SnO}_2:\text{F}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt}$ -Systems nach Gleichung 9.1 unter der Annahme einer Plattenkondensator-Geometrie mit $\epsilon_s = 9$ (vergleiche Tabelle 3.4) und den mittels XPS bestimmten Schichtdicken von $d = 1,5\ \text{nm}$ und $d = 7\ \text{nm}$ sowie der Fläche A der Elektroden.

d [nm]	Probe	U_{Bias} [V]	C_{kalk} [F]	R_s [Ω]	$C_{p,1}$ [F]	$R_{p,1}$ [Ω]	$C_{p,2}$ [F]	$R_{p,2}$ [Ω]	L_s [H]	Netzwerk
1,5	ALD	0,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{+1}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{+2}$	–	–	$2,6 \cdot 10^{-7}$	1 RC
		+0,5	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{+1}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{+2}$	–	–	$2,9 \cdot 10^{-7}$	1 RC
		–0,5	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{+1}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{+2}$	–	–	$2,7 \cdot 10^{-7}$	1 RC
	MS	0,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{+1}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{+3}$	–	–	≈ 0	1 RC
		+2,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{+1}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{+1}$	–	–	$8,6 \cdot 10^{-7}$	1 RC
		–2,0	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{+1}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{+1}$	–	–	≈ 0	1 RC
7,0	ALD	0,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{+1}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{+4}$	–	–	≈ 0	1 RC
		+1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{+1}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{+4}$	–	–	≈ 0	1 RC
		–1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{+1}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{+4}$	–	–	≈ 0	1 RC
	MS	0,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$9,0 \cdot 10^{+1}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{+3}$	–	–	≈ 0	1 RC
		+1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{+1}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{+2}$	–	–	≈ 0	1 RC
		–1,0	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{+1}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{+2}$	–	–	≈ 0	1 RC

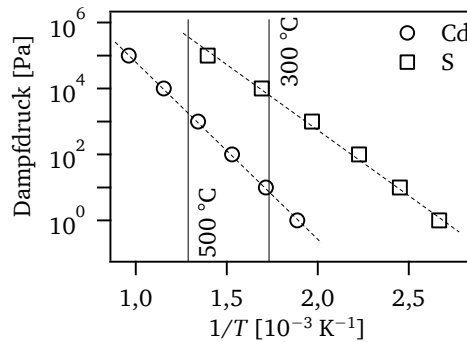


Abbildung A.2: Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von elementarem Cadmium und Schwefel. Die Werte sind [344] entnommen.

Lebenslauf

Anne Maria Helga Fuchs

Berufliche Laufbahn

- 05/2014–dato Ingenieurin für Oberflächenanalytik in der Zentralen Forschung und Vorausbewicklung der Robert Bosch GmbH in Gerlingen-Schillerhöhe
- 10/2009–10/2013 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Materialwissenschaft, Fachbereich Oberflächenforschung
- 06/2007–09/2007 Praktikum am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg in der Abteilung Organische Photovoltaik, betreut durch Dr. Michael Niggemann

Ausbildung

- 10/2009–dato Dissertation an der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Materialwissenschaft, Fachbereich Oberflächenforschung, betreut durch Prof. Jaegermann
- 05/2009 Universitätsabschluss Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.) der Materialwissenschaft; Note 1,08
- 11/2008–05/2009 Durchführung der Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Materialwissenschaft, Fachbereich Oberflächenforschung, betreut durch Prof. Klein; Titel: „Sputter-Deposition von Cadmiumsulfid-Schichten für Cadmiumtellurid-Dünnschichtsolarzellen“; Note 1,15
- 08/2006–06/2007 Aufenthalt in Göteborg, Schweden (ERASMUS-Austausch); Studium der Materialwissenschaft an der Chalmers University of Technology
- 10/2003–10/2008 Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt; Vordiplom nach 4 Semestern
- 07/2003 Abitur (Berthold-Gymnasium Freiburg); Note 1,0

Betreute Arbeiten

- 2012 M. MANSFELD. Simulation von CdTe-Dünnschichtsolarzellen mithilfe der Software Scaps. Bachelorarbeit, 2012.
- N. TOBIN. Thin Film Solar Cells – Tin Oxide Buffer Layer and Labview UI. IREP Exchange Programme Internship, 2012.
- 2013 A. BENEŠ. CdS_xO_y Buffer Layers for CdTe Thin Film Solar Cells – Production, Characterization and Device Performance. Diplomarbeit, 2013.

Publikationen

- 2008 T. JONSSON, B. PUJILAKSONO, A. FUCHS, J. E. SVENSSON, L. G. JOHANSSON, M. HALVARSSON. The influence of H₂O on iron oxidation at 600 degrees C: A microstructural study. *High Temperature Corrosion and Protection of Materials* 7, Teile 1 and 2, P. Steinmetz, I. G. Wright, A. Galerie, D. Monceau, and S. Mathieu (Herausgeber), Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich: S. 1005–1012, 2008.
- 2011 E. M. FELDMEIER, A. FUCHS, J. SCHAFFNER, H. J. SCHIMPER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells. *Thin Solid Films* 519 (21): S. 7596–7599, 2011.
- A. FUCHS, H. J. SCHIMPER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Photoemission studies on undoped SnO₂ buffer layers for CdTe thin film solar cells. *Energy Procedia* 10 (0): S. 149–154, 2011.
- 2012 T. J. M. BAYER, A. WACHAU, A. FUCHS, J. DEUERMEIER, A. KLEIN. Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ onto Sn-doped In₂O₃: absence of self-limited adsorption during initial growth by oxygen diffusion from the substrate and band offset modification by Fermi level pinning in Al₂O₃. *Chemistry of Materials* 24 (23): S. 4503–4510, 2012.
- 2013 F. MÜNCH, A. FUCHS, E. MANKEL, M. RAUBER, S. LAUTERBACH, H. J. KLEEBE, *et al.* Synthesis of nanoparticle/ligand composite thin films by sequential ligand self assembly and surface complex reduction. *Journal of Colloid and Interface Science* 389: S. 23–30, 2013.
- F. MÜNCH, M. OEZASLAN, M. RAUBER, S. KASERER, A. FUCHS, E. MANKEL, *et al.* Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickel-boron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts. *Journal of Power Sources* 222: S. 243–252, 2013.
- 2014 S. LI, F. CHEN, R. SCHAFRANEK, T. J. M. BAYER, K. RACHUT, A. FUCHS, *et al.* Intrinsic energy band alignment of functional oxides. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* 8 (6): S. 571–576, 2014.
- S. SCHÄFER, F. MÜNCH, E. MANKEL, A. FUCHS, J. BRÖTZ, U. KUNZ, W. ENSINGER. Double-Walled Ag-Pt Nanotubes Fabricated by Galvanic Replacement and Dealloying: Effect of Composition on the Methanol Oxidation Activity – eingereicht.

Konferenzbeiträge

- 2010 FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS FOR ENERGY (Karlsruhe, Deutschland): New Inorganic Thin Film Solar Cells: Surface Properties needed for n-i-p Devices – *Vortrag*
- 2011 EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING (Nizza, Frankreich): Photoemission Studies on Undoped SnO₂ Buffer Layers for CdTe Thin Film Solar Cells – *Poster-Präsentation*
- 26TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE AND EXHIBITION (Hamburg, Deutschland): Investigation of Buffer Layers for the Front Contact of CdTe Thin Film Solar Cells – *Poster-Präsentation*

-
- 2012 EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING (Straßburg, Frankreich): Ultrathin Oxide Buffer Layers for the CdTe Thin Film Solar Cell Front Contacts – *Poster-Präsentation*
- MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING (Darmstadt, Deutschland): Transparent Conductive Oxides as Front Contact for CdTe Thin Film Solar Cells – *Vortrag*
- 4TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TRANSPARENT CONDUCTIVE MATERIALS (Kreta, Griechenland): Al₂O₃ Growth on TCO Materials – *Vortrag*
- 2013 EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING (Straßburg, Frankreich): *In-situ* Study of Initial Growth and Electronic Properties of Al₂O₃ on Transparent Conducting Oxides – *Vortrag*
- 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY (Limoges, Frankreich): Surface Properties of SnO₂: Work Function, Band Bending and Oxygen Exchange – *Vortrag*