

Lichtmanagement in Silizium-Dünnschichtsolarzellen

vorgelegt von
Diplom-Physikerin

Wilma Dewald
aus Braunschweig

I. Physikalisches Institut - Festkörperphysik
der Universität Gießen
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegte Dissertation

21.05.2013

- | | |
|---------------|--------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. Bruno K. Meyer |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. Günter Bräuer |
| 3. Prüfer: | Prof. Dr. Bernd Rech |
| 4. Prüfer: | Prof. Dr. Peter Klar |

Gießen, 2013

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Gliederung der Arbeit und Veröffentlichungen	2
I. Grundlagen	5
2. Zinkoxid	6
2.1. Kristallografische Struktur und Wachstum	8
2.2. Messung der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung	12
2.3. Ätzen von Zinkoxid	18
2.3.1. Charakterisierung der Ätzmorphologie mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie	20
2.3.2. Autokorrelationsfunktion	21
2.4. Dotierung und Defekte von ZnO	23
2.4.1. Leitungsmechanismen in polykristallinem dotiertem ZnO	24
2.5. Optische Eigenschaften	26
3. Magnetronputtern	29
3.1. Sputterverfahren	29
3.2. Dynamische Beschichtung	32
3.3. Energie- und Impulsbilanzen beim Magnetronputtern	33
4. Silizium-Dünnschichtsolarzellen	36
4.1. Eigenschaften von amorphem und mikrokristallinem Silizium	36
4.2. Funktionsprinzip von Silizium-Dünnschichtsolarzellen	37
4.3. a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen	38
4.4. Kenngrößen von Solarzellen	40
4.4.1. Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie	40
4.4.2. Messung der externen Quanteneffizienz	41
4.4.3. Kurzschlussstromdichte	42
4.4.4. Offene Klemmspannung	42
4.4.5. Füllfaktor	43
4.4.6. Serien- und Parallelwiderstände	43
II. Lichtmanagement	44
5. Lichtmanagement in Silizium-Dünnschichtsolarzellen	45
6. Lichtstreuung	46
6.1. Geometrische Optik	47

6.2. Rayleigh- und Mie-Streuung	49
6.3. Haze-Messung	53
6.4. Beleuchtungsseite	54
6.5. Winkelaufgelöste Lichtstreuung	56
6.6. Umrechnung der Streuexperimente für Tandemsolarzellen	60
7. Herstellung von ZnO:Al mit verschiedenen Ätzstrukturen	63
8. Zusammenhang von Lichtstreuung und Topographie	68
8.1. Arithmetische Rauheit aus Haze- und ARS-Messungen	70
8.2. Laterale Strukturgröße aus ARS-Messungen	71
8.3. Einordnung der Ätzmorphologie aufgrund von ARS-Messungen	74
9. Zusammenhang von Lichtstreuung und Solarzellergebnissen	76
10. Die optimale Topographie	83
10.1. Neue Figure of Merit FoM_2	84
11. Zusammenfassung zum Lichtmanagement	86
III. Das Saatschichtkonzept	88
12. Das Saatschichtkonzept	89
12.1. Untersuchung von Proben verschiedener RF-Saatschichtdicke (Serie A) . . .	90
12.1.1. Optische Eigenschaften	91
12.1.2. Elektrische Eigenschaften	92
12.1.3. Kristallographische Struktur	93
12.1.4. Ätzverhalten und -morphologie	95
12.1.5. Lichtstremessungen	97
12.2. Untersuchung des Temperaturfensters (Serie B)	99
12.2.1. Elektrische Eigenschaften	99
12.2.2. Ätzverhalten und -morphologie	99
12.2.3. Lichtstremessungen	99
13. Diskussion der Ergebnisse der Saatschichtexperimente	103
13.1. Einfluss der Saatschicht auf das Schichtwachstum	105
13.2. Verbesserung der elektrischen Eigenschaften	106
13.3. Entstehung der Ätzmorphologie	107
13.4. Einfluss der Beschichtungsparameter	108
14. Zusammenfassung zum Saatschichtkonzept	111
15. Fazit und Ausblick	112
16. Danksagung	115
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	I
Literaturverzeichnis	V

1. Einleitung

Die Sonne bescheint die Erde innerhalb einer Stunde mit der Energie, die die Menschheit in einem ganzen Jahr verbraucht [Mor06].

Fossile Energieträger sind weltweit nur in begrenztem Umfang vorhanden. Obwohl sie heute wegen ihrer hohen Energiedichte als Treibstoff und zur Energiegewinnung eingesetzt werden, gibt es viele weitere Anwendungen z.B. in der Pharmaindustrie und bei der Herstellung von Kunststoffen. Deutschland fördert nur in geringem Maße Erdöl (mit 2.7 Mio. Tonnen 2011 etwa 2.5 % des Eigenbedarfs¹) und die Kohlevorkommen gehen ebenfalls zur Neige. Daher ist das Bestreben verständlich, eine autarke nationale und europäische Energieversorgung auf- und auszubauen. Auch die Europäische Union legte in ihren Zielen fest, bis zum Jahr 2020 20 % des Stroms mit regenerativen Energiequellen abzudecken², was Deutschland schon 2011 schaffte [Wir12]. Zu den regenerativen Energien zählen neben der Photovoltaik die Windenergie, Wasserkraft und Biomasse. Der Anteil der Photovoltaik betrug im ersten Halbjahr in 2012 etwa 5.3 % am Gesamtstrom [Wir12]. Bis 2050 soll der Anteil der regenerativen Energien am Strommix 60 % betragen. Laut dem Statistischen Bundesamt³ wurden 2012 in Deutschland brutto 617 Mrd. kWh Strom erzeugt⁴. Interessant ist nun die Fläche, die man benötigt, um diese Menge an Strom mit Hilfe von Photovoltaik-Modulen bereitzustellen. Im Zeitraum 1992 - 2005 lieferten die in Deutschland installierten, meist kristallinen Solarmodule durchschnittlich 109 kWh/m²/a mit einem mittleren Wirkungsgrad von 13.1 % [Waf07]. Der Flächenbedarf beträgt also etwa 5660 km², was 24 % der besiedelten Fläche oder 32 % der für Straßen verwendeten Fläche entspricht. Diese Angaben sind eine obere Abschätzung des Flächenbedarfs, da die Wirkungsgrade von nach 2005 installierten Modulen kontinuierlich anstiegen. Die absoluten Angaben der Flächen wurden [Waf07] entnommen.

Auf dem Photovoltaik-Markt existieren mehrere parallele Strategien wie die allgemein verwendete Silizium-Wafer-Technologie, Konzentrator-Zellen und die Dünnschicht-Technologie. Zwar haben Dünnschichtsolarzellen einen geringeren Wirkungsgrad als kristalline Silizium-solarzellen, so dass man für denselben Energieertrag eine größere Fläche einplanen muss, sie besitzen aber einige wichtige Vorteile:

- Flexible Solarzellen z.B. auf Folien sind möglich

¹Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Referat Energiewirtschaft Erdöl und Erdgas, Bergbauberechtigungen: Erdöl und Erdgas in der Bundesrepublik Deutschland 2011, Hannover 2012, Download unter www.lbeg.niedersachsen.de, Stand 17.03.2013

²http://ec.europa.eu/europe2020/europe-2020-in-a-nutshell/targets/index_en.htm, Stand 10.02.2013.

³<https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/Energie/Erzeugung/Tabellen/Bruttostromerzeugung.html>; Quelle: Arbeitsgruppe Energiebilanzen (AGEB), Stand 10.02.2013.

⁴genauer: aus anderen Energieträgern umgewandelt.

- Dünnere Absorber, dadurch geringerer Materialverbrauch und niedrigere Reinheitsansprüche an den Absorber, da kleinere Diffusionslängen toleriert werden können
- Einfache Aufskalierung auf großflächige Module ($> 5.7 \text{ m}^2$)
- Integrierte Verschaltung
- Verschiedene Designs z.B. für Fassadenintegration
- Kurze Energie-Amortisationszeit

Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem (a-Si:H) und mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) bestehen aus einem ungiftigen und leicht zugänglichen Material, so dass sich in der Abfallentsorgung und Materialbeschaffung auch bei steigender Produktion keine Probleme ergeben. Die Bandlücken liegen für den Einsatz in Tandemsolarzellen sehr nahe an den idealen Werten von 1.7 eV und 1.1 eV [Sha04].

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Verbesserung von Silizium-Dünnschichtsolarzellen mit Hilfe eines weiterentwickelten Konzeptes zum Lichtmanagement in diesen Zellen. Hierbei werden insbesondere verschiedene Strukturen des transparenten leitfähigen Frontkontaktes untersucht und für den Einsatz in a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen bewertet (Teil II). Eine besonders vielversprechende Struktur wird in Teil III mit einem verbesserten Verfahren, dem Saatschicht-Konzept, hergestellt, das patentiert und erfolgreich in die Industrie transferiert wurde. Die Arbeiten wurden innerhalb der Verbundprojekte LIMA (BMU 0325299) und LIST (BMU 0327693) durchgeführt.

1.1. Gliederung der Arbeit und Veröffentlichungen

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die zum späteren Verständnis notwendigen Grundlagen zum Material Zinkoxid, der Depositionsmethode des Magnetronspüterns und zu Silizium-Dünnschichtsolarzellen vorgestellt, insbesondere zu a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden werden im jeweiligen Zusammenhang eingeführt und erläutert.

Der zweite Teil behandelt das Lichtmanagement in a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen bezogen auf den texturierten ZnO:Al-Frontkontakt. Ein nasschemischer Ätzschritt wird dazu eingesetzt, verschiedene Ätzmorphologien bei den Frontkontakten zu erzeugen. Die Unterschiede in der Ätzmorphologie ergeben sich durch veränderte Depositionsbedingungen beim Magnetronspütern. Um diese texturierten Frontkontakte für den Einsatz in a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen zu qualifizieren, wurde die winkelaufgelöste Lichtstreuung als Charakterisierungsmethode verwendet. In Ergänzung zum Haze-Wert, der ein Maß für die Rauheit der Schicht ist, können durch Messung der wellenlängenaufgelösten Lichtstreuung weitere Parameter der Oberflächenstruktur festgestellt werden. Dazu zählt die Symmetrie der Ätzkrater, die laterale Strukturgröße und die Bestimmung der Ätzstruktur (I, II und III) nach Berginski et al. [Ber07a]. Projektpartner fertigten auf den hergestellten Frontkontakten a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen mit verschiedenen

Absorberdicken und Prozessbedingungen. Aufgrund der Forschungsergebnisse wurde die bislang beste Topographie des Frontkontaktes ermittelt.

Veröffentlichungen und Vorträge zu der Charakterisierungsmethode der winkelaufgelösten Lichtstreuung sind im Folgenden aufgelistet:

- „Angular resolved light scattering of structured TCOs for the application in a-Si:H/ μ c-Si:H solar cells“ von W. Dewald, V. Sittinger, B. Szyszka, A. Gordijn, J. Hüpkes, F. Hamelmann, H. Stiebig, F. Säuberlich, Vortrag, International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG) 8 in Braunschweig, 13.-17.06.2010.
- „Light scattering and light management for a-Si:H/ μ c-Si:H thin film solar cells using textured TCO films“ von Wilma Dewald, Vortrag, ORAMA Summer School, Analipsi, Kreta 14.-17.10.2010.
- „Optical characterization of differently prepared doped ZnO for thin film silicon tandem solar cells“ von W. Dewald, V. Sittinger, S. Ulrich, A. Pflug, B. Szyszka, M. Schulte, J. Hüpkes, F. Hamelmann, H. Stiebig, Poster, 3rd International Symposium on Transparent Conductive Materials, Analipsi, Kreta 17.-22.10.2010.
- „Angular resolved light scattering of structured TCOs for the application in a-Si:H/ μ c-Si:H solar cells“ von Wilma Dewald, eingeladener Vortrag, Sentech-Kolloquium, Berlin, 04.11.2010.
- „Angular resolved light scattering measurements of textured TCOs“ von W. Dewald, V. Sittinger, B. Szyszka, Vortrag und Proceedings, Colloquium Optische Spektrometrie (COSP), Berlin, 21.-22.03.2011.
- „Optical Evaluation of textured TCOs for a-Si:H/ μ c-Si:H thin film solar cells by angular resolved light scattering measurements“ von W. Dewald, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Wippler, J. Hüpkes, F. Hamelmann, P. Obermeyer, H. Stiebig, F. Säuberlich, D. Severin, M. Rohde, S. Klein, U. Schmidt, Poster und Proceedings, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU-PVSEC), Hamburg 05.-09.09.2011.
- „Lichteinfang in Si-Dünnschichtsolarzellen“ von Wilma Dewald, Seminarvortrag Fraunhofer IST, Braunschweig 19.06.2012
- „Optical Evaluation of textured TCOs for a-Si:H/ μ c-Si:H thin film solar cells by angular resolved light scattering measurements“ von W. Dewald, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Wippler, J. Hüpkes, F. Hamelmann, P. Obermeyer, H. Stiebig, D. Severin, M. Rohde, S. Klein, U. Schmidt, 1. Posterpreis, International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG) 9 in Breda, 24.-28.06.2012.
- „Light trapping in a-Si:H/ μ c-Si:H tandem solar cells on differently textured TCOs“ von W. Dewald, K. Chakanga, O. Sergeev, B. Schumacher; T. Kilper, V. Sittinger, B. Szyszka, K. von Maydell, Poster, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Frankfurt 24.-28.09.2012.

In Teil III wird das Prinzip eines neu entwickelten Saatschichtansatzes erklärt, mit dem die elektrische Mobilität von gesputterten ZnO:Al Schichten auf Corning Eagle XG Glas verbessert werden konnte. Das Ätzverhalten der Saatschichtproben ist auf großen Flächen homogen und zeigt eine für den Lichteinfang geeignete Ätzmorphologie. Eine dünne RF-gesputterte Schicht reicht hierbei als Saatschicht aus, auf der DC-gesputtertes ZnO:Al aufgebracht wird. In den Versuchen wurde das Temperaturfenster ermittelt, in dem sich eine für den Lichteinfang geeignete Ätzstruktur ausbildet. Die hergestellten Schichten wurden untersucht, um den Wachstums- und Ätzprozess beschreiben zu können.

Veröffentlichungen und Vorträge zu dem neuentwickelten Saatschichtansatz zur Herstellung von hochqualitativem ZnO:Al mit geeigneter Ätzstruktur sind im Folgenden aufgelistet:

- „Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit aluminiumdotiertem Zinkoxid“ Patentschrift 30.06.2011, V. Sittinger, B. Szyszka, W. Dewald, F. Säuberlich, B. Stanowski, Veröffentlichungsnummer WO002011076921A1.
- „New approach towards an optimized light trapping morphology of Al-doped ZnO films“ von V. Sittinger, W. Dewald, B. Szyszka, F. Säuberlich, B. Stanowski, Best of Glass, Special Issue of the German Journal „Vacuum in Research and Practice“ 2011, S.14.
- „Advanced properties of Al-doped ZnO films with a seed layer approach for industrial thin film photovoltaic application“ von W. Dewald, V. Sittinger, B. Szyszka, F. Säuberlich, B. Stanowski, D. Köhl, P. Ries, M. Wuttig, Thin Solid Films (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.027>.
- „Verbesserte Eigenschaften von ZnO:Al auf Saatschichten“ von Wilma Dewald, Seminarvortrag Fraunhofer IST, Braunschweig 20.11.2012

Weitere Veröffentlichungen zu angrenzenden Themen sind:

- „Optimization of process parameters for sputtering of ceramic ZnO:Al₂O₃ targets for a-Si:H/ μ c-Si:H solar cells“ von W. Dewald, V. Sittinger, W. Werner, C. Jacobs, B. Szyszka, Thin Solid Films 518 (2009) S. 1085 - 1090.
- „Influence of strong magnetic fields on the growth of DC magnetron sputtered ZnO:Al films from a ceramic target“ von W. Dewald, V. Sittinger, W. Werner, B. Szyszka, Poster und Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU-PVSEC), Hamburg 21.-25.09.2009

Teil I.
Grundlagen

2. Zinkoxid

Aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al oder AZO) zählt neben Indiumzinnoxid (ITO), fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) und anderen Materialien zu den transparenten leitfähigen Oxiden (TCOs), wodurch die beiden Haupteigenschaften bereits bezeichnet sind: die elektrische Leitfähigkeit und die Transparenz im sichtbaren Spektrum. Damit ordnen sich TCOs genau zwischen leitfähigen aber undurchsichtigen Metallen und transparenten aber isolierenden Dielektrika ein. Die Transmission T , Reflexion R sowie Absorption A von ZnO:Al sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Mit zunehmender Ladungsträgerdichte wird die Bandkante in einem entarteten Halbleiter größer (Burstein-Moss-Effekt [Bur54, Mos54]), wodurch die Schicht im UV-Bereich transparenter wird. Im nahen Infrarot (NIR) nimmt dagegen die Absorption mit steigender Ladungsträgerdichte N_e zu, so dass sich das Transparenzfenster verkleinert. Dies liegt daran, dass sich die Resonanzfrequenz des Elektronengases, die Plasmafrequenz ω_p , zu kleineren Wellenlängen hin verschiebt. Sie befindet sich ungefähr an der Stelle der größten Absorption und kann mit Formel 2.1 berechnet werden.

$$(2.1) \quad \omega_p^2 = \frac{N_e \cdot e \cdot \mu}{\epsilon_0 \tau} = \frac{N_e \cdot e^2}{\epsilon_0 m^*}$$

Hier beschreibt e die Elementarladung und μ die Beweglichkeit eines Elektrons, τ ist die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, m^* ist die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum.

Um TCOs mit niedrigem spezifischen Widerstand herzustellen, ist es vorteilhaft, die Elektronenbeweglichkeit μ anstelle der Ladungsträgerdichte zu erhöhen, um eine Absorption im NIR zu vermeiden [Cou00]. Für Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf Basis von amorphem und mikrokristallinem Silizium ist der Spektralbereich von 370 nm bis 1150 nm interessant. Als Bewertung eines TCOs wird häufig eine sogenannte Figure of Merit (FoM) eingesetzt, die die Absorption im sichtbaren Spektralbereich α_v und die Leitfähigkeit σ mit einbezieht. So benannten Coutts et al. in [Cou10] die FoM = σ/α , während andere die Transmission T dem Schichtwiderstand R_{sh} gegenüberstellen wie z.B. Haacke et al. mit T^{10}/R_{sh} [Haa76]. Erstere Definition hat jedoch den Vorteil, dass sie unabhängig von der Schichtdicke ist. In Bezug auf den Einsatz des TCOs in Solarzellen ist eine Erweiterung der ersten Definition von Coutts auf den Absorptionskoeffizienten bezogen auf das Sonnenspektrum AM1.5G im Bereich von 370 - 1150 nm sinnvoll. Da eine Texturierung des TCOs zum Einfang des Lichtes später eine essentielle Rolle zur Steigerung des Kurzschlussstromes spielen wird, soll eine passende Kenngröße gesucht werden, die die Oberflächentopographie miteinbezieht.

Im Gegensatz zu Indium ist Zink als Rohstoff ausreichend vorhanden und ungiftig. ZnO:Al zeigt eine bessere Leitfähigkeit als dotiertes Zinnoxid und ist im Wasserstoffplasma relativ stabil [Das05], was für die Solarzellenherstellung mittels plasmaunterstützter chemischer

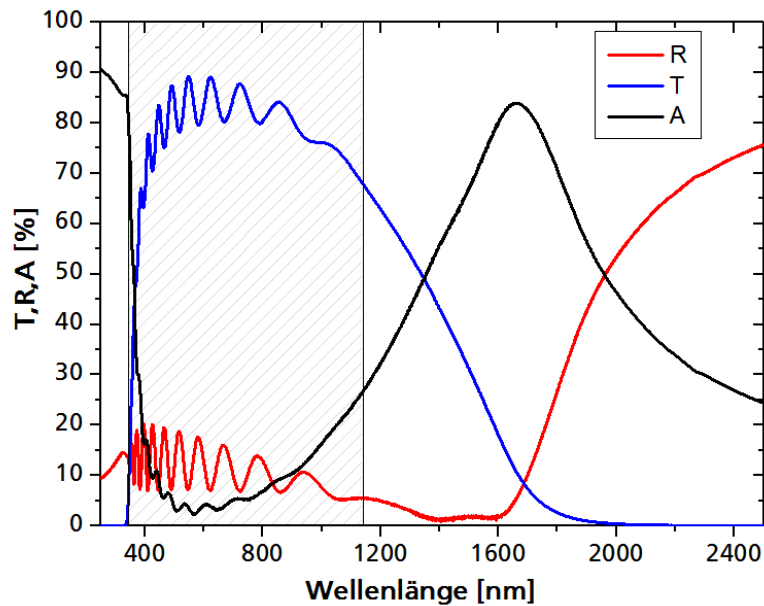


Abbildung 2.1.: Typische Optik einer ZnO:Al-Schicht mit hoher Elektronen-Beweglichkeit. Der gestrichelte Bereich ist für a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzellen interessant.

Gasphasenabscheidung (PECVD) vorteilhaft ist. Es lässt sich leicht nasschemisch strukturieren, um den Lichteinfang in Dünnschichtsolarzellen zu verbessern. Als Frontkontakt in Silizium-Dünnschichtsolarzellen muss es im spektralen Bereich bis zu einer Wellenlänge von 1150 nm transparent sein. Dadurch ist der Ladungsträgerdichte eine obere Grenze gesetzt. Um dennoch die Leitfähigkeit des ZnO:Al zu erhöhen, muss die Beweglichkeit der Elektronen verbessert werden. Diese hängt in erster Linie von der Struktur des polykristallinen Zinkoxids, seiner Dotierung sowie der Herstellungsmethode ab.

Zinkoxid ist in vielerlei Hinsicht ein besonderer Halbleiter. Nicht nur, dass es eine hohe Exzitonenbindungsenergie und piezoelektrische Eigenschaften aufweist [Jan09], es eignet sich ebenso als transparentes leitfähiges Oxid in verschiedenen Anwendungen. Gute Literaturübersichten sind von Morkoc und Özgür [Mor09], Nickel und Terukov [Nic04], Jagadish und Pearton [Jag06] sowie Ellmer, Klein und Rech [Ell08b] veröffentlicht worden.

Einige grundlegende Eigenschaften von Zinkoxid sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Für diese Arbeit sind insbesondere die Kristallstruktur, das Wachstum, die n-Typ Dotierung, der elektrische Transportmechanismus, die optischen Eigenschaften und das Ätzverhalten von Zinkoxid von Bedeutung. Aus diesem Grund wird im Folgenden näher darauf eingegangen.

Eigenschaft	Wert	Literatur
Kristallstruktur	hexagonal, wurzitisch, P6 ₃ mc	[Mor09]
Gitterkonstanten	a = 0.32498 nm, c = 0.52066 nm	[Mor09]
Dichte	5.67 g/cm ³ , 4.2 · 10 ²² ZnO Moleküle/cm ³	[Ell10]
Molekülmasse	M _{ZnO} = 81.39	[Ell10]
Schmelzpunkt von ZnO	1969 °C	[Ell10]
Schmelzpunkt von Zn	420 °C	[Ell10]
Bindungsenergie	3.6 eV	[Ell10]
therm. Ausdehnungskoeffizient @ 300 K		
ZnO	c: 2.9 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹ , ⊥c: 4.75 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹	[Mor09]
Corning Eagle XG	3.55 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹	[Inc06]
therm. Leitfähigkeit @ 300 K		
ZnO	c: 69 W/(K m), ⊥c: 60 W/(K m)	[Ell10, Wol73]
Corning Eagle XG	1.09 W/(K m)	[Inc06]
Bandlücke ZnO	3.37 eV	[Mey10]

Tabelle 2.1.: Grundlegende Eigenschaften von ZnO.

2.1. Kristallografische Struktur und Wachstum

Zinkoxid kristallisiert unter normalen Depositionsbedingungen beim Magnetronspütern in der hexagonalen Wurzitphase (P6₃mc). Nur unter sehr hohem Druck kann eine kubische Steinsalz-Phase entstehen [Dec00]. Die Zn-Atome sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben und umgekehrt. Zur Bezeichnung von Kristallorientierungen und Ebenen werden vier Millerschen Indizes (hkil) mit $i = -(h+k)$ verwendet. Verkürzt kann man auch weiterhin die im hexagonalen Gitter nicht ganz eindeutige Schreibweise (hkl) verwenden. Die Basisvektoren sind \vec{a} und \vec{c} , die zusammen mit einigen Kristallebenen und der Einheitszelle in Abbildung 2.2 dargestellt sind. In c-Achsenorientierung stapeln sich Doppelebenen von Zink- und Sauerstoffatomen (Abbildung 2.3). Kristallrichtungen werden im Allgemeinen durch eckige Klammern gekennzeichnet, Ebenen durch runde und Ebenenscharen durch geschweifte Klammern. Um Verwirrung zu vermeiden, werden im Folgenden ausschließlich runde Klammern zur Bezeichnung verwendet, wobei jeweils die Ebenennormale gemeint ist. Die Vorzugsrichtung von gesputtertem Zinkoxid ist meist (002). Der (002)-Reflex ist somit bei der Röntgenbeugung (XRD) dominant.

Der Netzebenenabstand in einem hexagonalen Gitter kann mit Formel 2.2 berechnet werden:

$$(2.2) \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + hk + k^2) + a^2/c^2 \cdot l^2}}.$$

Der Abstand Zn-O in c-Richtung beträgt 0.196 nm und ist somit etwas kürzer als zu den anderen drei Sauerstoffatomen mit einem Abstand von 0.198 nm [Ell10]. Drei der Bindungen eines Atoms liegen in einer solchen Doppelebene, die vierte verläuft zur nächsten Doppelebene. Durch diese Anordnung ergibt sich das piezoelektrische Verhalten des Zinkoxids und ein stark anisotropes Ätzverhalten.

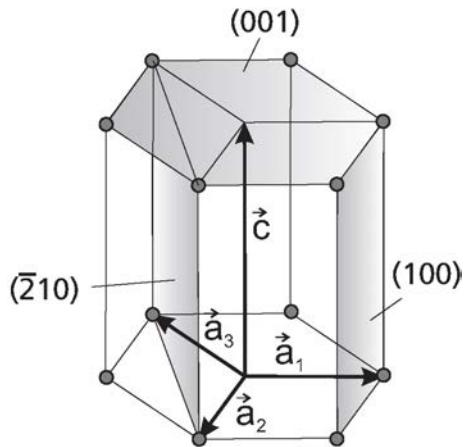


Abbildung 2.2.: Hexagonales Gitter mit Basisvektoren und speziellen Kristallebenen.

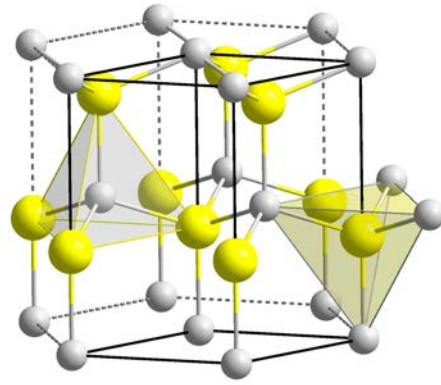


Abbildung 2.3.: Kristallstruktur von hexagonalem Zinkoxid, die Einheitszelle mit Kantenlänge a und Höhe c ist eingezeichnet. Gelbe Atome entsprechen Sauerstoff, graue Zink (entnommen aus Wikipedia, Stand 06.04.2008, Autor: Solid State).

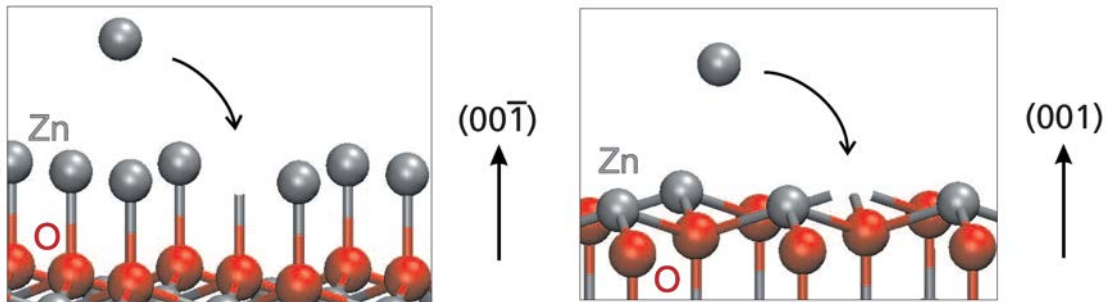


Abbildung 2.4.: Links Sauerstoff-polares ZnO ($00\bar{1}$), rechts Zink-polares ZnO (001). Entnommen aus [Fri10], S.78.

Der hexagonale Kristall weist in c -Richtung zwei verschiedene Polaritäten auf: $-c$ bezeichnet die ($00\bar{1}$)-Ebenen, die sauerstoff-terminiert und $-$ polar sind (negative Partiaalladung), und $+c$ die (001)-Ebenen, die zink-terminiert und $-$ polar sind (positive Partiaalladung). Da die Oberfläche meist mit einer Doppellage abschließt, ist die Terminierung mit der jeweiligen Polarität gleichzusetzen. In Abbildung 2.4 sind die beiden Polaritäten dargestellt. Aufgrund der chemischen Bindungen kann ein ankommendes Zinkatom auf der zink-polaren Fläche ungefähr 3.7 mal schneller eingebaut werden, da drei freie Bindungen zur Verfügung stehen [Kat04]. Auf der sauerstoff-polaren Seite dagegen steht nur eine freie Bindung zur Verfügung, die beim Ätzen in einer wässrigen Säure auch wesentlich leichter aufgespalten werden kann. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ist also je nach Terminierung unterschiedlich. Unter sauerstoffreichen Bedingungen wird die Wachstumsrate von der Einbaurrate des Zinks bestimmt, wodurch eine Zinkterminierung des wachsenden Kristalls unterstützt wird. Owen et al. fanden eine etwa 1.4fache Wachstumsgeschwindigkeit von gesputtertem ZnO:Al auf Zn-terminierten ZnO-Substraten im Vergleich zu O-terminierten ZnO-Substraten [Owe12b].

Das Wachstum auf Glas entsprach in Wachstumsrate und Ätzverhalten dem Wachstum auf Zn-terminiertem ZnO, was auf eine überwiegende Zn-Terminierung der Schicht hindeutet. Aufgrund des polykristallinen Charakters der ZnO:Al Schichten lassen sich einige O-terminierte Körner nicht vermeiden.

Gerade bei hohen Substrattemperaturen kommt hinzu, dass Zink einen sehr hohen Dampfdruck aufweist [Alc84] und somit schneller wieder von der Oberfläche desorbiert (Abbildung 2.5). Eine höhere Substrattemperatur unterstützt ebenfalls die Zinkterminierung.

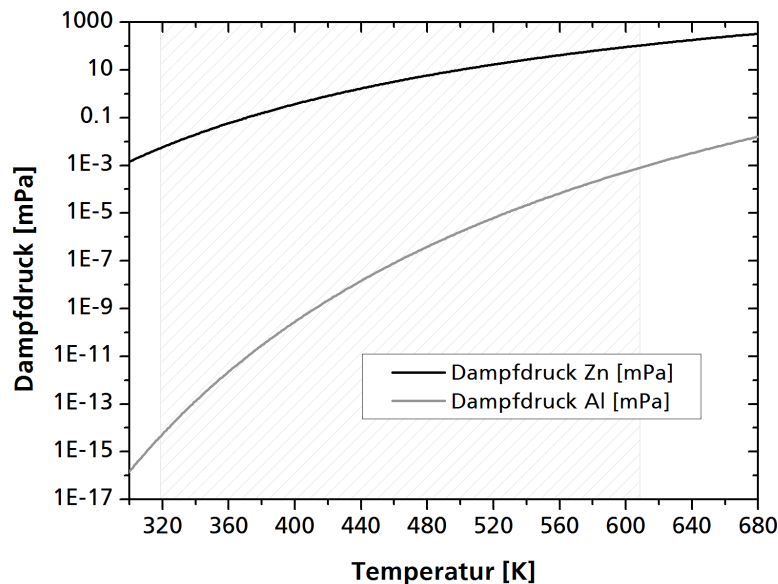


Abbildung 2.5.: Dampfdruck von elementarem Zink und Aluminium im thermodynamischen Gleichgewicht nach [Alc84].

Das Wachstum von Zinkoxid lässt sich in zwei Hauptphasen unterteilen: Nukleation und Wachstum [Kaj06]. Die Nukleation kann durch entsprechende kristalline Substrate bereits vorgegeben sein, wenn z.B. nur eine geringe Gitterfehlpassung zum Substrat vorliegt und chemische Bindungen möglich sind. Die aufwachsende Zinkoxidschicht setzt dann die Kristallstruktur weiter fort und wächst epitaktisch auf. Handelt es sich bei dem Substrat um Zinkoxid, spricht man von Homoepitaxie, bei jedem anderen Substrat von Heteroepitaxie. Ein epitaktisches Wachstum mit (001)-Vorzugsrichtung wurde auf c-geschnittenem Saphir, mit (110)-Orientierung auf r-geschnittenem Saphir, mit (101)-Orientierung auf (100)-MgO [Got91] sowie (002) auf (111)-Gold [Yos98] für das Magnetronsputtern nachgewiesen. Auch auf amorphen Substraten wie Glas tritt eine Vorzugsorientierung auf, die sogenannte Selbsttextur. Sie entsteht, weil die Kristallebenen von Zinkoxid unterschiedliche freie Oberflächenenergien aufweisen. Im thermodynamischen Gleichgewicht tritt deshalb das Wachstum in der Kristallrichtung auf, bei der die Oberflächenenergie minimal wird. Dies ist für die (001) bzw. (00 $\bar{1}$)-Ebenen der Fall. Die Oberflächenenergien sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst [Fuj93]. Zustände nahe des thermodynamischen Gleichgewichtes werden erreicht, wenn die Substrattemperatur ausreichend hoch ist, die Depositionsrate und der

Kristallebene	freie Oberflächenenergie [eV/Å ²]
(001)	0.099
(110)	0.123
(100)	0.209

Tabelle 2.2.: Freie Oberflächenenergie einiger ZnO-Kristallebenen [Fuj93].

Druck niedrig sind und die Teilchen stöchiometrisch eingebaut werden können.

Die Wachstumsphase ist dagegen von der Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Kristallorientierungen geprägt, die vom Haft-Koeffizienten abhängt. Lie et al. fanden eine Reihenfolge der Wachstumsgeschwindigkeiten von $(001) > (010) > (00\bar{1})$ [Li99]. Es gibt zwei Wachstumsrouten: Bei der einen entstehen bei der Nukleation Kristallite mit verschiedenen Orientierungen. Anschließend setzt sich im weiteren Wachstum nach dem Prinzip von van der Drift [Dri67] die Orientierung mit der größten Wachstumsrate, d.h. dem größten Haft-Koeffizienten für die ankommenden gesputterten Teilchen, durch und überwächst die anderen Körner. Bei Zinkoxid ist dies unter den häufigsten Prozessbedingungen beim Magnetronspütern die c-Orientierung (002). Ihre Entstehung hängt nicht von der Einstrahlrichtung der gesputterten Teilchen ab [Jia02], so dass sich senkrecht zur Substratoberfläche eine Fasertextur ausbildet. Die angestrebte zweite Wachstumroute legt schon bei der Nukleation eine Vorzugsrichtung der Kristallite vor, die sich dann im weiteren Wachstum quasi-epitaktisch fortsetzt.

Die Nukleation von reaktiv gesputtertem ZnO:Al bei hohem Sauerstoffpartialdruck sowie von DC-gesputtertem ZnO:Al vom keramischen Target auf einer SiO_xN_y-Barriere wurde mit Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen am Fraunhofer ISC in Würzburg untersucht. Abbildung 2.6 zeigt auf der linken Seite den Querschnitt einer bei hohem Sauerstoffpartialdruck reaktiv auf Glas gesputterten ZnO:Al Probe ($p(\text{O}_2) = 26.5 \text{ mPa}$, 460 mPa Gesamtdruck, 4 kW Leistung, Substrattemperatur 340 °C) mit einer Depositionsrate von $r_{\text{stat}} \approx 3.1 \text{ nm/s}$, auf der rechten Seite den Querschnitt einer mit Gleichstrom (DC) vom keramischen Target gesputterten ZnO:Al Probe auf einem Glas/SiO_xN_y Substrat (600 mPa Gesamtdruck, 6 kW Leistung, Substrattemperatur 300 °C) mit einer Depositionsrate von 4.9 nm/s. Man sieht deutlich, dass die Nukleation bei den genannten Depositionsbedingungen auf Glas oder einer amorphen SiO_xN_y-Schicht direkt an der Substratoberfläche mit einem konischen Wachstum der ZnO:Al-Kristallite beginnt. Die Nukleation erfolgt in vielen unterschiedlich orientierten Körnern, da das Substrat amorph ist und keine Vorzugsrichtung vorgibt. Die am schnellsten wachsenden Körner überwachsen die übrigen [Dri67], so dass etwa ab einer Schichtdicke von 100 - 200 nm die Körner zusammenstoßen und das bekannte Säulenwachstum des Zinkoxids einsetzt. Yoshino et al. untersuchten die Nukleation von Radiofrequenz (RF)-gesputtertem Zinkoxid auf Glas (40 % Sauerstoff in Argon, 130 mPa Gesamtdruck, Substrattemperatur 250 °C) mit einer Depositionsrate von 0.3 nm/s und fanden, dass sich zunächst eine amorphe ca. 5 nm dicke ZnO Schicht ausbildet, dann eine polykristalline Schicht und schließlich eine (002)-texturierte Schicht [Yos98]. Neben dem Substrat beeinflussen viele Parameter die Nukleation, wie z.B. die Temperatur, die Energie

der gesputterten Teilchen und der Beschuss mit schnellen Partikeln.

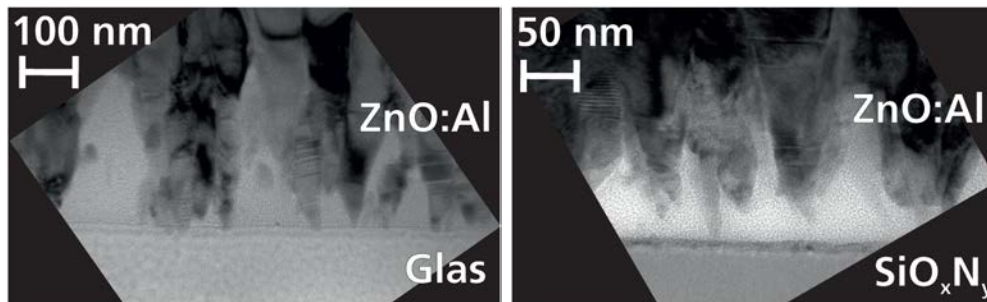


Abbildung 2.6.: Nukleation von reaktiv gesputtertem ZnO:Al auf Glas (links) und die Nukleation von DC-gesputtertem ZnO:Al auf einer SiO_xN_y -Barriere (rechts).

Ein anderes Wachstumsregime wird bei der chemischen Niederdruck-Gasphasenabscheidung (LPCVD) bei einem Druck von 50 Pa erreicht [Fay05]. Für Temperaturen oberhalb von 145 °C ist die bevorzugte Kristallrichtung (110) und es bildet sich schon während des Wachstums eine raue Oberfläche mit Pyramidenstruktur. Parameter, mit denen die Pyramidengröße variiert werden kann, sind die Substrattemperatur, Schichtdicke und Dotierung. Das LPCVD Zinkoxid wird mit Bor dotiert (ZnO:B). Auch beim Sputtern kann die (110)-Textur erzeugt werden, wenn eine hohe Nukleationsdichte bei niedriger Temperatur, Beschuss mit Ionen hoher Energie oder eine Übersättigung der Gasphase verwendet werden [Yan05]. Thornton stellte ein Wachstumsmodell für gesputterte Metalle auf, bei denen die Mikrostruktur der Schichten vom Prozessdruck und der Temperatur abhängig ist [Tho74, Tho77]. Dieses Modell wurde von Kluth et al. für RF-gesputtertes Zinkoxid auf Glas angepasst [Klu03], zusätzlich betrachteten sie das nasschemische Ätzen der Zinkoxidschichten (vergl. Abschnitt 2.3). Eine Rekristallisierung des Zinkoxids tritt erst bei sehr hohen Temperaturen auf und wird hier nicht weiter betrachtet. In dem Modell nimmt die Kompaktheit der Schichten mit steigender Temperatur und sinkendem Druck zu. Niedrige Temperatur und hoher Druck führen zu porösen Strukturen, da bei einem höheren Druck die gesputterten Atome im Sputtergas thermalisiert werden und eine geringere Energie besitzen. Dies führt zu einer geringeren Mobilität der adsorbierten Atome (Adatome), die somit Abschattungseffekte nicht mehr kompensieren können. Es bilden sich im Extremfall sogar Hohlräume. Bei mittleren Temperaturen und mittlerem Druck reicht die Energie für ein dichtes Schichtwachstum aus.

2.2. Messung der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung

Die strukturellen kristallografischen Eigenschaften lassen sich mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) untersuchen. Dabei sind in polykristallinen Materialien die Ausrichtung der Kristallite, eventuelle Vorzugsrichtungen, Korngrößen, Schichtspannungen und Phasenzusammensetzungen von Interesse.

Bei der Röntgenbeugung werden Elektronen auf eine Kupferanode beschleunigt, die dann eine charakteristische Röntgenstrahlung und eine Bremsstrahlung aussendet. Die K_α -Linie

des Kupfers mit einer Wellenlänge von 0.154056 nm wird für die Röntgenbeugung an Kristallen verwendet, die Bremsstrahlung führt zum Untergrund des Signals.

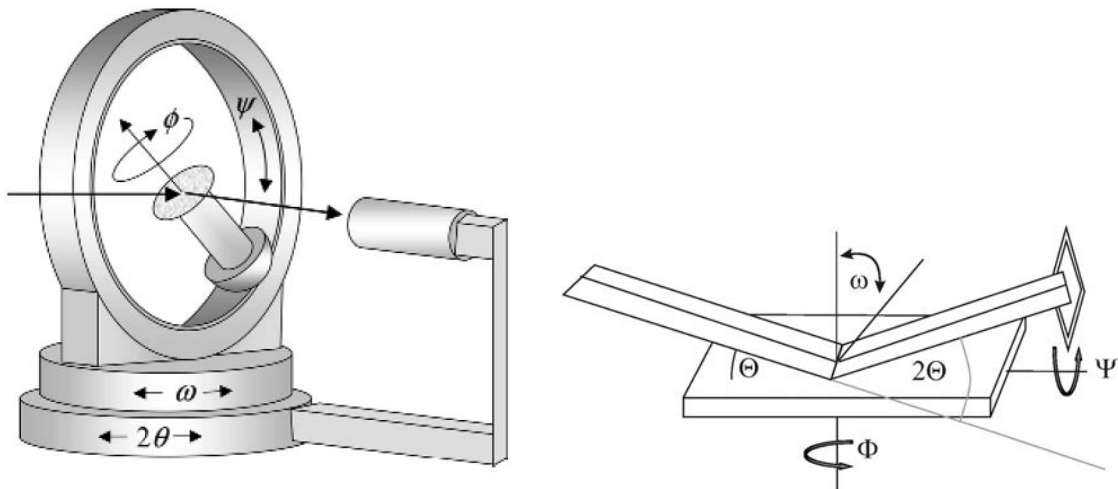


Abbildung 2.7.: Winkel in einem Vierkreis-Röntgendiffraktometer ([Bir06], S.193) und ausgehend von der Probe (rechts).

Die für eine Messung wichtigen Winkel sind in Abbildung 2.7 gezeigt. Im Einzelnen haben sie die folgende Bedeutung:

1. ω ist der Einfallswinkel des Röntgenstrahls auf der Probe und beschreibt die Verkippung der Probe in der Strahlebene.
2. 2θ gibt den Winkel des Detektors an. In Bragg-Brentano-Geometrie ist $\omega = \theta$.
3. Φ ist die Drehung der Probe um ihre Normale.
4. Ψ gibt die seitliche Verkippung der Probe an.

Bei der Aufnahme einer Polfigur setzt man sich auf einen festen ω - und 2θ -Wert und variiert Φ und Ψ . Dadurch erhält man einen Überblick, in welchen Richtungen die eingestellte Kristallebenenschar in der Schicht orientiert ist. Polfiguren wurden am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen von Philipp Hering aufgenommen.

Für die übrigen Messungen wurde ein Röntgenspektrometer X'Pert Pro MRD der Firma Philips mit einem X'Celerator CCD Liniendetektor am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen verwendet. Der Strahlengang sieht wie folgt aus: Der Strahl ist auf eine Linie fokussiert und durchläuft zunächst einen 0.4 rad Soller-Spalt und einen $1/8^\circ$ Divergenz-Spalt um die Divergenz möglichst gering zu halten. Die Breite des Linienfokusses auf der Probe ist 10 mm, die Länge in Strahlrichtung nur $40 \mu\text{m}$. Nach Reflexion an der Probe trifft der Strahl wieder auf einen $1/8^\circ$ Antistreu-Spalt und einen 0.4 rad Soller-Spalt bevor er auf den Detektor trifft. Ein Nickelfilter filtert einen Teil der Bremsstrahlung heraus, bevor die Röntgenstrahlung auf die Probe trifft. Dies erklärt die Schulter im XRD-Signal, die bei $2\theta \approx 33^\circ$ liegt.

Nach dem Beugungsgesetz von Bragg (Formel 2.3) hängt die Position eines XRD-Peaks von der vertikalen Gitterkonstanten d_{hkl} ab [Bra13]. m ist eine ganze Zahl und gibt die Beugungsordnung an. Diese Beziehung lässt sich leicht anhand von geometrischen Überlegungen herleiten (siehe Abbildung 2.8). Es ergibt sich nur eine konstruktive Interferenz, wenn der Gangunterschied zweier benachbarter Strahlen einem ganzen Vielfachen der Wellenlänge entspricht ($m \cdot \lambda$).

$$(2.3) \quad m \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin(\Theta)$$

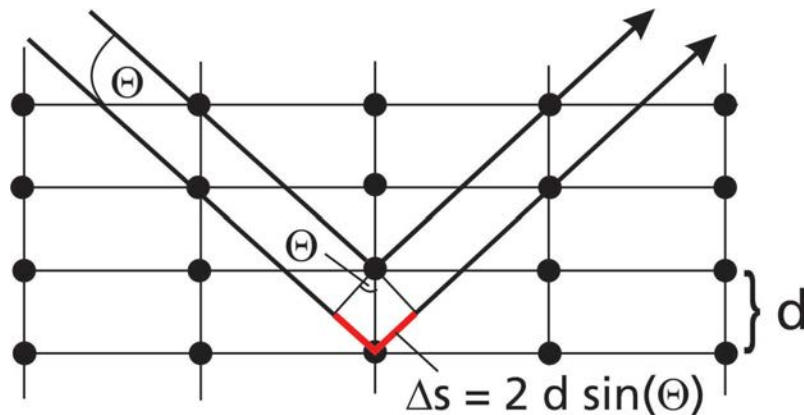


Abbildung 2.8.: Herleitung der Braggbedingung anhand des Gangunterschiedes zweier benachbarter Strahlen.

Verschiebt sich ein Peak zu kleineren Winkeln, bedeutet dies, dass die c -Achse gestreckt wurde. Dies kann durch Dotierung oder interne Spannungen verursacht werden. Meist ist hierfür eine Druckspannung in der Schichtebene verantwortlich.

Diese Druckspannung entsteht z.B., wenn die Gitterkonstante des Substrates kleiner ist als die der Schicht, die Schicht wird lateral zusammengedrückt. Da dünne Schichten vertikal relaxieren können, steigt in der Vertikalen der c -Abstand und die XRD-Peaks verschieben sich zu kleineren Winkeln. Ist das Substrat biegsam, wölbt es sich bei einer druckverspannten Schicht nach oben. Neben der Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Schicht ist ein häufiger Grund für das Auftreten von Verspannungen ein Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Wird eine Schicht bei höheren Temperaturen hergestellt und ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Schicht und Substrat unterschiedlich, so entsteht beim Abkühlen eine Schichtspannung. Besitzt das Substrat einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die Schicht ist dies eine Druckspannung. Eine Verspannung kann sich auch durch die Dotierung, eingebaute Argonatome und Defekte ergeben.

Mit Hilfe der Formel von Debye-Scherrer (Formel 2.4) kann die vertikale Kristallgröße D aus der Halbwertsbreite des (002)-Peaks in XRD-Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie abgeschätzt werden [Sch18]:

$$(2.4) \quad D = \frac{K\lambda}{\text{FWHM} \cos(\Theta)}$$

(hkl)	d_{hkl} [Å]	2Θ [°]	relative Intensität in Pulver
(100)	2.8143	31.77	57 %
(002)	2.60332	34.422	44 %
(101)	2.47592	36.253	100 %
(102)	1.91114	47.539	23 %
(110)	1.62472	56.603	32 %
(103)	1.47712	62.864	29 %
(112)	1.37818	67.963	23 %
(201)	1.35825	69.1	11 %
(004)	1.30174	72.562	2 %

Tabelle 2.3.: Winkel und Netzebenenabstände von hexagonalem ZnO (Chinese White), Reference Code 00-036-1451 36-1451.

λ ist hierbei die K_{α} -Linie von Kupfer mit 0.15406 nm, FWHM ist die Halbwertsbreite des (002)-Peaks und Θ der Beugungswinkel. Die Proportionalitätskonstante K hängt von der Kristallform, der Bestimmung der Peakbreite und der Größenverteilung ab und ist ungefähr 0.9 [Lan78].

Bragg-Brentano: Θ - 2Θ -Scan

Zur Identifizierung verschiedener Kristallphasen und Materialien bietet sich ein Scan in Bragg-Brentano-Geometrie an. Hierbei wird die Probe um ω und der Detektor um 2Θ verfahren, so dass zu jeder Zeit die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Dies ist für $\omega = \Theta$ der Fall, weshalb ein solcher Scan auch Θ - 2Θ -Scan genannt wird. Sämtliche Kristallebenen parallel zur Oberfläche werden detektiert. In Tabelle 2.3 sind die 2Θ -Winkel aufgeführt, für die bei ZnO-Pulver Reflexe erwartet werden.

Zinkoxid wächst auf Glassubstraten allerdings in einer (002)-Fasertextur auf, so dass der dominante Reflex der (002)-Reflex und nicht der (101)-Reflex ist. Ein Übersichtsscan in Bragg-Brentano-Geometrie zeigt (Abbildung 2.9), dass die anderen Reflexe bei auf Glas gesputterten ZnO:Al-Schichten kaum vorkommen und die c-Achse der Kristallite hauptsächlich senkrecht zu Oberfläche steht. Um eine eventuelle Fehlverkipfung der Säulen ausschließen zu können, sollte ein Φ -Scan durchgeführt werden.

Φ -Scan

Bei einem Φ -Scan wird die Probe um 360° um die Probennormale gedreht. Detektor und Einstrahlwinkel sind dabei auf eine bestimmte Netzebene fixiert (z.B. auf $2\Theta = 34.4^\circ$ für (002)). Bei einer c-Achsen-texturierten ZnO-Probe sollte sich dabei das Signal nicht verändern, da nur senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Gitterebenen die Braggbedingung erfüllen. Anders sieht es bei einer fehlorientierten Fasertextur aus, bei der die einzelnen Kristallsäulen um einen Winkel γ von der Schichtnormalen verkippt sind. Ein Φ -Scan einer

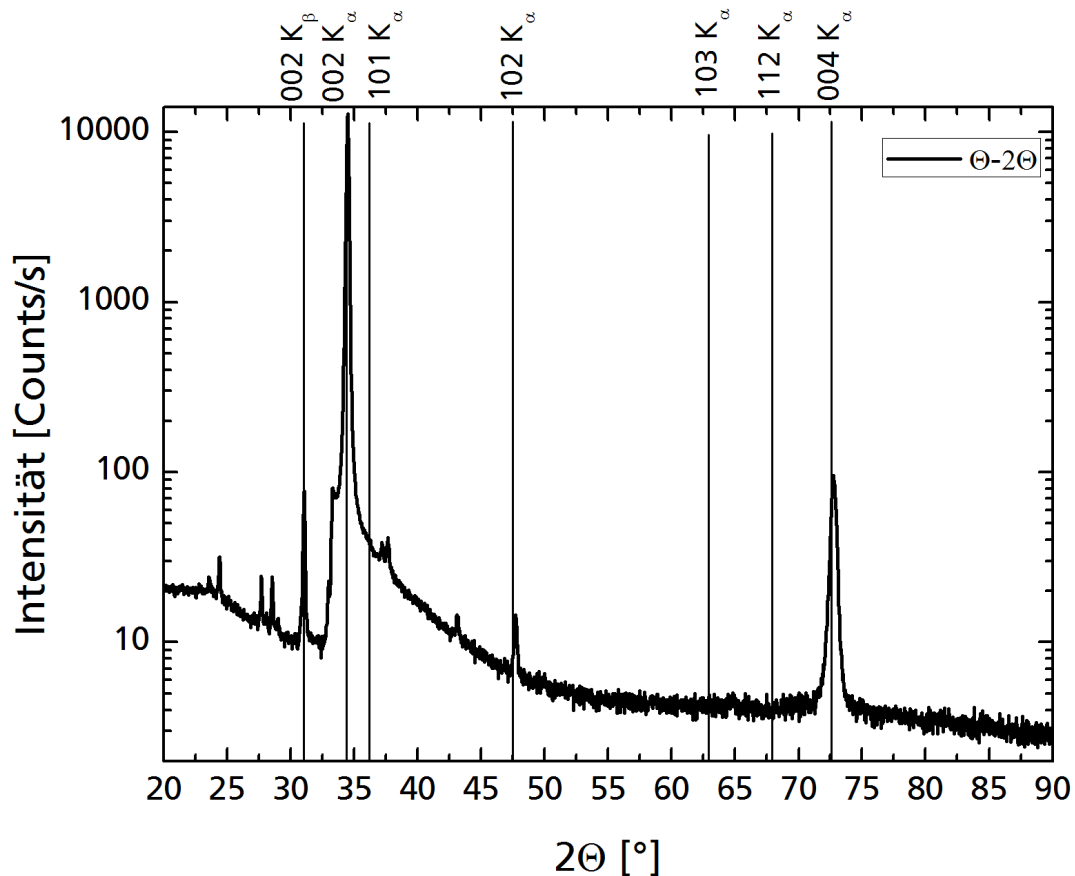


Abbildung 2.9.: Übersichtsscan von texturiertem ZnO in Bragg-Brentano-Geometrie. Zu sehen ist der dominante (002)-Peak und die höhere Beugungsordnung (004).

solchen Probe ist in Abbildung 2.10 links gezeigt. Er weist zwei Maxima auf, nämlich immer dann, wenn die Verkippung 90° zur Strahlebene beträgt. Bei gependelten Schichten liegt die Verkippung in der Bewegungsrichtung der Probe (0°). Nur in diesem Fall ist die Bragg-Bedingung mit senkrecht übereinander angeordneten Gitterebenen erfüllt. Allerdings wird hier nur ein projizierter Netzebenenabstand $\tilde{d} = d \cdot \cos(\gamma)$ detektiert. Die beiden Extremfälle sind in Abbildung 2.10 rechts dargestellt.

Beachtet man eine mögliche Fehlorientierung bei Θ - 2Θ -Scans nicht, fallen die Peak-Intensitäten viel niedriger aus und der Kristallinitätsgrad der Probe wird unterschätzt. Bei dynamisch abgeschiedenen ZnO:Al-Proben liegt die Verkippung entlang der Bewegungsrichtung des Substrates vor.

Rocking-Kurve: ω - 2Θ -Scan

In dieser Konfiguration bleibt der Detektor fest auf einem Winkel 2Θ , der einer Kristallebene zugeordnet ist, und die Probe wird relativ zum einfallenden Strahl verkippt. Φ bleibt hierbei konstant. Bei diesem Scan wird ω durchgeföhren, so dass eine Fehlverkippung der Textur vermessen werden kann. Bei $\omega = \theta$ werden Kristallebenen betrachtet, die parallel zur

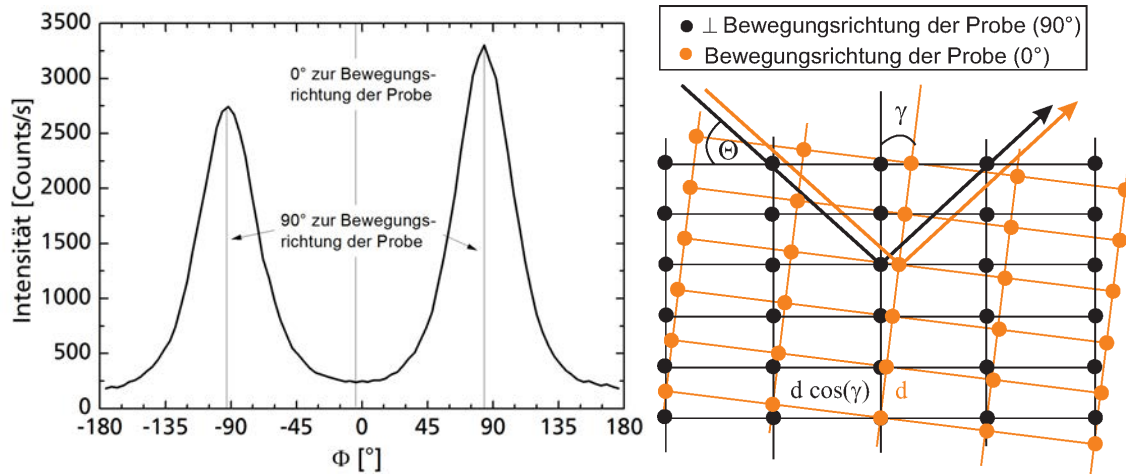


Abbildung 2.10.: Links: Φ -Scan des (002)-Reflexes einer fehlorientierten ZnO:Al Probe. Rechts: Kristallebenen im Querschnitt senkrecht und parallel zur Bewegungsrichtung

Oberfläche stehen. Ist die untersuchte ZnO-Probe senkrecht zur Oberfläche texturiert, z.B. mit dem (002)-Peak, liegt das Maximum der Rocking-Kurve bei einem Wert von $\omega = 17.21^\circ$. Bei einer Fehlverkipfung weicht das Maximum von diesem Wert ab. Die Differenz zeigt den mittleren Neigungswinkel γ der Kristallsäulen an. Die Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve ist ein Maß für die Güte der Textur (vergl. Abbildung 2.11). Durch Korngrenzen, Verzerrungen im Kristall und vor allem statistisch verteilte Verkipfung der Säulen untereinander wird die Kurve breiter. Eine dynamische Beschichtung führt ebenfalls zu einer Verbreiterung der Rockingkurve, wie in Abschnitt 3.2 erläutert wird.

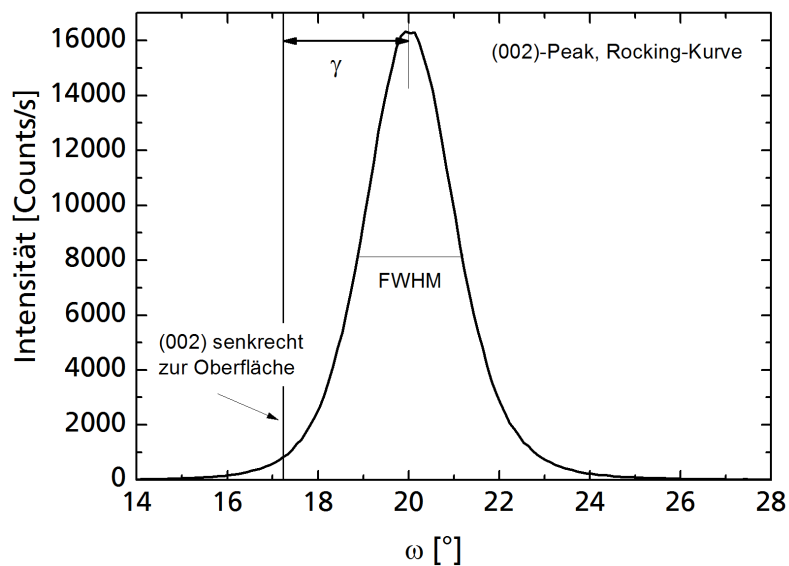


Abbildung 2.11.: Rockingkurve in Bewegungsrichtung der Probe ($\Phi = 0^\circ$). Die Fehlorientierung γ und die Halbwertsbreite FWHM sind eingezeichnet.

2.3. Ätzen von Zinkoxid

Zinkoxid reagiert empfindlich auf verdünnte Säuren wie HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ und auch Basen wie NaOH. Dabei ist die zinkterminierte (001)-Oberfläche etwas stabiler gegen den Ätzangriff als die sauerstoffterminierte (00 $\bar{1}$)-Ebene [Mar63]. Die (00 $\bar{1}$)-Ebene wird zehnmal schneller als die (001)-Ebene geätzt, senkrecht dazu werden die (100)-Ebenen sogar 40 - 50 mal schneller angegriffen [Hic92]. Die Folge dieses anisotropen Ätzverhaltens ist die Ausbildung von hexagonalen Kratern mit einem Öffnungswinkel von 125° auf der zinkterminierten Seite, da dort der Ätzangriff vorwiegend an Defekten beginnt und sich dann sehr schnell seitlich verbreitert. Deshalb wurde die Ätzmethode auch zur Kontrolle der Einkristallqualität verwendet [Hic92]. Auf der sauerstoffterminierten Seite entstehen viele Pyramiden [Jo05]. In basischen Lösungen bilden sich im Gegensatz dazu die hexagonalen Krater auf der (00 $\bar{1}$)-Seite aus [Hüp06]. Dies kann mit der unterschiedlichen polaren Ladung der Oberflächen erklärt werden.

Löffl und Kluth et al. führten 1997 das nasschemische Ätzverfahren in verdünnter Salzsäure zur Texturierung von polykristallinem Zinkoxid ein [Löf97, Klu97]. Dieses Verfahren führt zu Kraterstrukturen, die insbesondere für den Lichteinfang in mikrokristallinen Solarzellen von Bedeutung ist [Klu01, Mü04]. Kluth et al. fanden drei verschiedene Ätzstrukturen bei RF-gesputtertem ZnO:Al [Klu03], die Berginski später in ein Diagramm für verschiedene Targetdotierungen und Depositionstemperaturen einarbeitete [Ber07a].

Laut Berginski et al. sind je nach Targetdotierung und Temperatur beim RF-Sputtern vom keramischen Target drei grundlegende Ätzmorphologien in verdünnter Salzsäure zu beobachten, die in Abbildung 2.12 dargestellt sind [Ber07a]. Bei niedrigen Substrattemperaturen erhält man viele Ätzkrater mit einem Durchmesser von etwa 300 nm und steilen Flanken (Struktur I). In einem schmalen Temperaturfenster entstehen Ätzkrater mit einer Breite von etwa 1 - 3 μ m, die für die spätere Anwendung des Lichteinfangs besonders geeignet sind (Struktur II). Die Kratertiefe liegt hierbei zwischen 150 nm und 400 nm. Alle Krater weisen in etwa dieselben Durchmesser auf und sind homogen verteilt. Bei hohen Substrattemperaturen entwickeln sich schließlich beim Ätzen große Krater mit flachen Plateaus dazwischen, die die Lichtstreuung wieder herabsetzen. Für eine Targetdotierung von 1 wt.% Al₂O₃, Corning 1737 als Substrat und 100 mPa Kammerdruck liegt das Temperaturfenster für Ätzstruktur II etwa zwischen 300 °C und 350 °C [Ber07a]. Die charakteristischen Merkmale der drei Ätzstrukturen sind im Folgenden aufgelistet.

- Struktur I: sehr raue Struktur mit lateralen Strukturgrößen von etwa 300 nm, scharfe Kanten, steile Krater.
- Struktur II: Kraterbreiten von 1 - 3 μ m, Öffnungswinkel von 120 - 135°, Kratertiefe 150 - 400 nm, homogene Kraterverteilung, rms-Rauheit von etwa 160 nm.
- Struktur III: einige große Krater mit Breiten von ca. 3 μ m und Tiefen von bis zu 700 nm, dazwischen Ausbildung von Plateaus mit vielen flachen Kratern mit einer maximalen Tiefe von 100 nm.

Angaben zur Depositionsrate, Target-Substrat-Abstand und Sputtergaszusammensetzung fehlen leider, so dass das Temperaturfenster bei einer anderen Anlagengeometrie durchaus

variieren kann. Wie Abbildung 2.12 zeigt, verschiebt sich das optimale Temperaturfenster für Struktur II zu höheren Temperaturen, je niedriger die Aluminiumdotierung des Targets und der Schicht ist.

Interessant ist dabei, dass es sich bei höheren Targetdotierungen verbreitert und zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Die Dotierung mit Aluminium scheint demnach das Wachstum stark zu beeinflussen. Bei einer Literaturrecherche zeigte sich, dass die Sauerstoffdiffusion im ZnO-Kristall durch die Dotierung mit Aluminium begünstigt wird [Han99, Sab03], da sie dann über Zwischengitteratome erfolgen kann [Sab04]. Weil an der Oberfläche für die Bewegung der Teilchen keine Leerstellen erzeugt werden müssen, ist die Diffusion hier wesentlich schneller [Tu92]. Es ist anzunehmen, dass Aluminium ebenfalls die Oberflächendiffusion des Sauerstoffs fördert [Hin00].

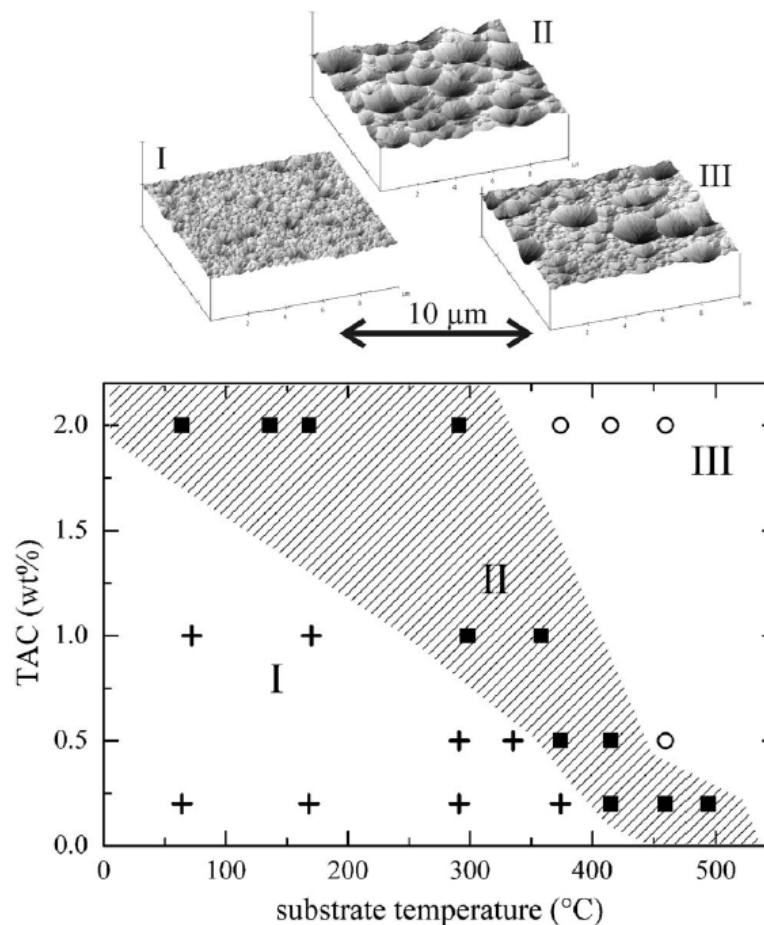


Abbildung 2.12.: Ätzmorphologien bei verschiedenen Depositionstemperaturen und Targetdotierungen mit Aluminiumoxid (TAC) für RF-gesputtertes ZnO:Al und die Parameterbereiche für Struktur I,II und III [Ber07a].

Sputtert man ZnO:Al auf einkristalline Zinkoxidsubstrate, so setzt sich die jeweilige Terminierung in der Schicht fort. Es zeigte sich, dass RF-gesputtertes Zinkoxid auf Glas vorwiegend zinkterminiert aufwächst [Owe12b]. Da einige Körner trotzdem sauerstoffterminiert sein können, findet dort ein bevorzugter Ätzangriff statt, so dass sich durch das anisotrope

Ätzverhalten Krater ausbilden [Sit05, Szy08, Szy09]. Diese verlaufen über mehrere Körner hinweg. Neben der Polarität ist insbesondere die Defektdichte und das chemische Potential der Korngrenzen von entscheidender Bedeutung. In polykristallinen Materialien wird das Ätzverhalten zunehmend von Defekten und Korngrenzen bestimmt. Der Ätzmechanismus von polykristallinen RF-gesputterten ZnO:Al Proben wurde genauer von Owen, Hüpkens und Pust et al. untersucht [Bun11, Owe11, Owe12b, Hüp12]. Owen et al. zeigten, dass bei polykristallinem ZnO:Al Säuren und Basen dieselben Angriffspunkte besitzen, was gegen das Polaritätsmodell beim Ätzen zu sprechen scheint [Owe12b]. Sie fanden heraus, dass sich das Ätzpotential verschiedener Korngrenzen unterscheidet. Punkte, an denen drei Korngrenzen zusammentreffen, lassen sich besonders leicht ätzen [Hüp12]. Durch die Herstellungsparameter der Schicht lässt sich gezielt auf die Ätzeigenschaften Einfluss nehmen, dies wird in Teil III dieser Arbeit genauer untersucht.

Bunte et al. entwickelten daraufhin ein zweistufiges Ätzverfahren, um heiß abgeschiedenes Zinkoxid ohne die typische Ausbildung von Plateaus der Ätzstruktur III ätzen zu können. Dazu wurden die Ätzangriffspunkte durch einen kurzen Dipp in Flusssäure vorgegeben. Korngrenzen mit niedrigerem Ätzpotential können trotzdem durch das kleine nicht vollständig dissoziierte HF-Molekül angegriffen und aufgeweitet werden. In einem zweiten längeren Ätzschritt in verdünnter HCl konnten sich daraufhin gleichmäßige Ätzkrater der Struktur II bilden [Bun11]. Die Ausbildung von Plateaus wurde unterdrückt. Durch Einstellen der Temperatur und Konzentration der verwendeten Säuren kann ebenfalls die Ätzstruktur kontrolliert werden. Als besonders günstig für die Ausbildung von breiten Ätzkratern mit einer geringen Kraterdichte haben sich niedrige Temperaturen und hohe Säure-Konzentrationen erwiesen [Owe12a].

Um eine Ätzstruktur des Typs II zu erhalten, sind große zinkterminierte Körner vorteilhaft, deren Korngrenzen ein niedriges Ätzpotential aufweisen, so dass über mehrere Körner hinweg geätzt werden kann.

2.3.1. Charakterisierung der Ätzmorphologie mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächenmorphologie der Proben wurde unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) bei verschiedenen Vergrößerungen untersucht. Die Proben wurden um 60° verkippt, um einen plastischeren Eindruck der Ätzkrater zu bekommen. Im REM werden Elektronen mit einer Spannung von 15 kV auf die Probe beschleunigt. Mit Hilfe des Inlense-Detektors werden die senkrecht zur Probe herausgeschlagenen Sekundärelektronen aufgefangen. Je niedriger die Beschleunigungsspannung der Proben, desto oberflächensensitiver wird die Messung. Es wurde ein Elektronenmikroskop der Firma LEO Model 1530 verwendet. Bei geeigneter Probenpräparation können auch Querschnitte betrachtet werden. Das REM ist für eine schnelle Beurteilung der Ätzstrukturen geeignet, die ein normales Lichtmikroskop nicht mehr auflösen kann. Für eine quantitative Analyse der Ätzmorphologie bietet sich dagegen ein Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope, AFM) an. Im sogenannten Tapping Mode tippt die AFM-Spitze in regelmäßigen Abständen auf die Probenoberfläche. Die Auslenkung der Spitze wird mit Hilfe eines Lasers gemessen. Bei sehr rauen Strukturen

ist es wichtig, die Scangeschwindigkeit langsam genug zu wählen, um die Strukturen richtig abbilden zu können. Leider lässt sich ein Einfluss der Spitze nie ganz vermeiden. Die AFM-Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Nanoscope AFM mit einer Scanrate von 0.3 Zeilen/s und einem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ bzw. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großen Scanfenster mit 512 Punkten in beiden Dimensionen durchgeführt. Der Abstand zwischen zwei Messpunkten beträgt hierbei 19.6 nm bzw. 39.1 nm. Aus den ermittelten Höhenprofilen lassen sich verschiedene statistische Angaben ermitteln. Dazu zählen die quadratische und arithmetische Rauheit, die Autokorrelationsfunktion und die daraus berechnete laterale Strukturgröße.

2.3.1.1. Rauheit

Die rms-Rauheit kann nach Formel 2.5 aus AFM-Daten berechnet werden:

$$(2.5) \quad rms = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_m^M \sum_n^N (z_{m,n} - \bar{z})^2}.$$

Die arithmetische Rauheit R_a wird durch Formel 2.6 beschrieben:

$$(2.6) \quad R_a = \frac{1}{MN} \sum_m^M \sum_n^N |(z_{m,n} - \bar{z})|.$$

$z_{m,n}$ gibt hierbei die Höhe im Punkt (m,n) an, während \bar{z} die mittlere Höhe ist. M und N geben die Anzahl der Messpunkte in beiden räumlichen Dimensionen an. Für Proben, deren Höhenprofil nicht weit vom Mittelwert abweicht, sind die Werte von rms und R_a ähnlich. Erst wenn die Abweichungen größer werden, dominieren ebendiese den Wert von rms, der dann größer als R_a wird [Ben99]. Für optische Oberflächen, die sehr glatt sind, wird die rms-Rauheit verwendet. Für rauere Oberflächen, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, ist die arithmetische Rauheit sinnvoller, da sie ein direktes Maß für die Tiefenverhältnisse der Ätzstruktur liefert.

2.3.2. Autokorrelationsfunktion

Eine weitere Auswertemöglichkeit der AFM-Daten bietet die Bestimmung der Autokorrelationsfunktion. Die Höhen-Höhen-Autokorrelationsfunktion berechnet sich nach Formel 2.7 und kann mit Formel 2.8 angepasst werden. Hierbei ist ζ eine Kenngröße für die laterale Struktur und h der Hurst-Exponent, der zwischen null und eins liegt und angibt, ob die Strukturen eher scharf ($h \rightarrow 0$) oder weich geformt sind ($h \rightarrow 1$) [Fil99, Tok08]. Die laterale Strukturgröße ξ kann aus dem Punkt der maximalen Krümmung dieser Funktion bestimmt werden, was numerisch erfolgt. ξ ist größer als ζ und gibt in etwa den mittleren Durchmesser der Strukturen an. $G(R)$ wird auch als mittlere quadratische Höhenabweichung bezeichnet.

$$(2.7) \quad G(R) = \langle [z(r) - z(r+R)]^2 \rangle$$

$$(2.8) \quad G(R) = 2rms^2 \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{R}{\zeta} \right)^{2h} \right) \right]$$

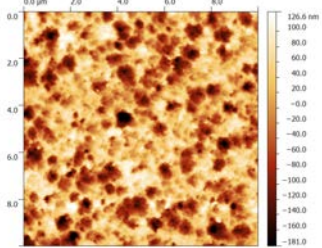
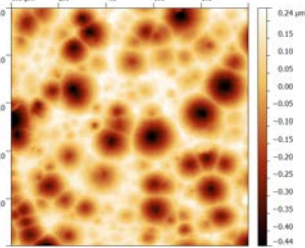
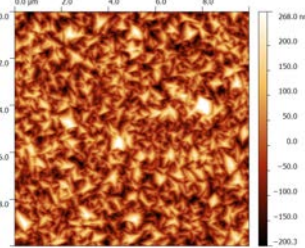
	Serie 1 12 mPa reaktiv MF geätzt	Referenz, Jülich keramisch RF geätzt	mM24, Malibu LPCVD ZnO:B
			
rms	78.9 nm	136.4 nm	60.6 nm
R_a	62.5 nm	110.9 nm	49.8 nm
ζ	269 nm	652 nm	192 nm
h	0.83	0.91	0.81
ξ	478 nm	1118 nm	344 nm

Tabelle 2.4.: Für drei repräsentative Proben wurde die Auswertung der $10 \times \mu\text{m}^2$ AFM-Scans durchgeführt. In der Liste sind die rms-, R_a -Rauheit, ζ , h und die laterale Strukturgröße ξ angegeben.

Als Beispiel für diese Auswertungen wurden drei Ätzmorphologien bezüglich aller in diesem Abschnitt genannten Parameter analysiert. Sie sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Die RF-gesputterte Probe mit Ätzstruktur II weist die größte Rauheit und die größte laterale Strukturgröße auf. Der Hurstexponent ist etwas höher als bei der reaktiv gesputterten und der LPCVD Probe, was auf weichere Übergänge an den Kanten hinweist. In Abbildung 2.13 ist die Autokorrelationsfunktion aus Formel 2.7 aufgetragen. Die berechnete laterale Strukturgröße ξ ist markiert.

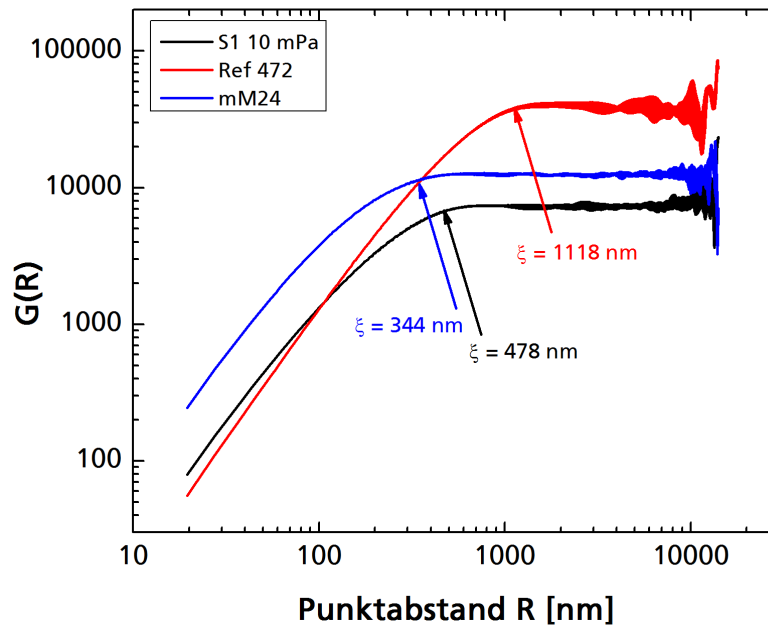


Abbildung 2.13.: Autokorrelationsfunktion nach Formel 2.7 als Funktion des Punktabstandes R mit eingezeichneter lateraler Korrelationslänge.

2.4. Dotierung und Defekte von ZnO

Intrinsisches Zinkoxid ist ein n-Leiter. Lange Zeit wurde dies auf intrinsische Defekte wie Sauerstofffehlstellen (V_O) und Zinkzwischengitteratome (Zn_i) zurückgeführt, wobei sich herausstellte, dass V_O ein tiefer Donator ist und Zink auf Zwischengitterplätzen bereits bei Raumtemperatur mobil ist, so dass der Defekt leicht ausheilen kann [Oba08, McC09]. Tatsächlich scheint jedoch der Wasserstoff-Donator [Jan07a, Shi05] sowie die ungewollte Verunreinigungen mit Elementen der dritten Hauptgruppe wie Aluminium-, Gallium-, Indium-Donatoren auf Zn-Plätzen der Grund für die intrinsische Leitfähigkeit des Zinkoxids zu sein. Die intrinsische Dotierung von Zinkoxid ist für den Einsatz als TCO nicht ausreichend, deshalb werden Elemente der dritten Hauptgruppe hinzudotiert, um die Ladungsträgerdichte und somit die Leitfähigkeit zu steigern. In LPCVD Zinkoxid wird Bor als Dotant eingesetzt, bei gesputtertem Zinkoxid häufig Aluminium. Die höchste Ladungsträgerdichte mit Aluminium betrug $1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [Ell00, Ell06].

Bei niedriger Dotierung werden Zinkatome durch Aluminiumatome substituiert. Die Bindungslänge von Al-O im ZnO:Al beträgt 1.8 \AA , was nahe der Bindungslänge in Al_2O_3 ist [Baz11]. Bei starker Verdünnung wird das Kristallgitter durch das Aluminium kaum verändert. Die c-Achse wird mit zunehmender Al-Dotierung etwas gestaucht [Bre06]. Oberhalb des Löslichkeitslimits von etwa 2 wt.% Al [Bai06] nimmt die Leitfähigkeit stark ab [Mon02]. Ein Grund könnten Al-Zwischengitteratome (Al_i) [Baz11], die Defektniveaus in die Bandlücke einbringen. Bei hohen Al-Dotierungen werden ebenfalls Zinkatome ins Zwischengitter gezogen.

Laut [Hor10] können bei der Substitution von Zink durch Aluminium zwei verschiedene

Defekte generiert werden. Zum einen kann das Aluminiumatom ein Zinkatom substituieren und setzt dadurch ein Elektron frei ($\text{Al}_{\text{Zn}} + e^-$), zum anderen kann sich eine doppelt negativ geladene Zinkfehlstelle bilden ($\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$), bei der drei Zn Atomen durch zwei Al-Ionen ersetzt werden, was zu einer festen Zinkfehlstelle führt, die nicht zu den freien Ladungsträgern beiträgt ($\text{Al}_{\text{Zn}} + 1/2 \text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$).

Liegt das Aluminium in einer Konzentration unterhalb des Löslichkeitslimits von 2 wt.% vor, überwiegt der erste Mechanismus. Je höher die Dotierung, desto wahrscheinlicher wird der zweite Mechanismus, der keine freien Ladungsträger liefert, sondern nur elektrisch inaktives Aluminium einbaut. Aber auch bei gering dotiertem Zinkoxid kann eine Kompensation der Dotierung beobachtet werden [Loo11]. Je mehr Donatoren in das Zinkoxid eingebracht werden, desto geringer wird die Bildungsenergie von intrinsischen Defekten, die als Akzeptor wirken. Zinkfehlstellen (V_{Zn}) wurden als Hauptdefekt zur Kompensation von Donatoren in Zinkoxid identifiziert [Loo11]. Eine Skizze der beiden Dotiermechanismen ist in Abbildung 2.14 gezeigt.

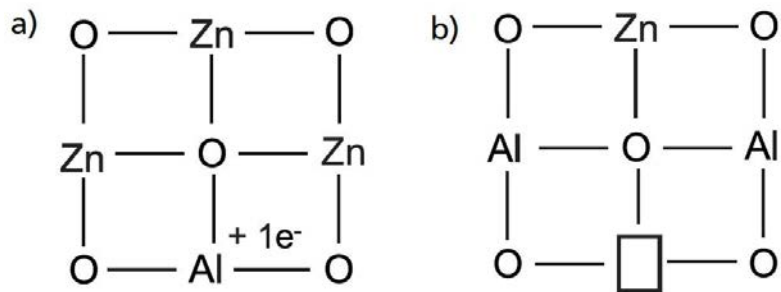


Abbildung 2.14.: Skizze zweier möglicher Dotiermechanismen von Aluminium in ZnO nach [Ser09]. a) Bildung eines freien Elektrons, b) Bildung einer Zinkfehlstelle.

Yoshioka et al. berechneten, dass es energetisch günstiger ist, eine homologe metastabile $(\text{ZnO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ Phase anzunehmen als die Ausbildung von Zinkfehlstellen [Yos08]. Die Annahme einer solchen homologen Mischphase für ZnO:Al oberhalb der Löslichkeitsgrenze wurde von Horwat et al. übernommen [Hor10]. Vinnichenko et al. wiesen diese Phase schließlich in reaktiv gesputtertem ZnO:Al mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen nach [Vin10].

Bei hohen Depositionstemperaturen und Sauerstoffüberschuss bei der Beschichtung ist auch die Oxidation von Aluminium zu Al_2O_3 denkbar. In allen drei Fällen (Bildung von V_{Zn} , Bildung einer Mischphase und Oxidation des Aluminiums) ist der Donator elektrisch inaktiv und die Dotiereffizienz η_{dot} sinkt. η_{dot} gibt an, wie hoch die Elektronendichte im Vergleich zur Aluminiumdichte ist. Sie liegt für ZnO:Al zwischen 40 % und 70 % und ist bei höherer Targetdotierung reduziert [Aga04].

2.4.1. Leitungsmechanismen in polykristallinem dotiertem ZnO

Bei tiefen Temperaturen lassen sich im Zinkoxid drei Valenzbänder unterscheiden, wobei das untere mit $E - E_V = -8.5$ eV zu den 3d Zuständen des Zinks gehört und die beiden darüber liegenden (-5 bis 0 eV) aus den 2p Orbitalen des Sauerstoffs gebildet werden [Ell10].

Das untere Leitungsband besteht aus den stark lokalisierten 3s Orbitalen der Zinkatome. Die Position der Leitungsbandkante des Halbleiters ist für Heteroübergänge in Halbleitern wichtig, um Barrieren zu vermeiden. Das Leitungsband liegt auf derselben Höhe wie bei kristallinem Silizium. Mit einer Zulegierung von MgO und CdO kann die Bandkante des Zinkoxids vergrößert bzw. verkleinert werden [Oht98].

Die Beweglichkeit der Elektronen wird von den verschiedenen Streumechanismen begrenzt, die je nach Ladungsträgerdichte unterschiedlich ausgeprägt sind. In stark dotiertem Zinkoxid mit einer Ladungsträgerdichte oberhalb von $1 - 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dominiert die Streuung an ionisierten Störstellen (iis = ionized impurity scattering). Die von ihr begrenzte Beweglichkeit kann empirisch mit der von Masetti vorgeschlagenen Formel 2.9 beschrieben werden [Mas83, Ell08a]:

$$(2.9) \quad \mu_{\text{Masetti}} = \mu_{\text{iis}} + \frac{\mu_{\text{phon}} - \mu_{\text{iis}}}{1 + (N_e/n_{\text{ref1}})} - \frac{\mu_1}{1 + (n_{\text{ref2}}/n)^2}.$$

Der Parameter μ_{phon} beschreibt die Beweglichkeit, die bei niedrigen Dotierungen durch Streuung am Gitter begrenzt ist. Sie beträgt etwa $210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. μ_{iis} ist die durch ionisierte Störstellen limitierte Beweglichkeit mit etwa $55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{iis}} - \mu_1$ ist mit $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ die Beweglichkeit in Clustern von Donatoren. Die übrigen Variablen sind mit $n_{\text{ref1}} = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $n_{\text{ref2}} = 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ gegeben [Ell08a].

In polykristallinem ZnO:Al spielen die Korngrenzen ebenfalls eine wichtige Rolle. Sie laden sich mit Ladungsträgern aus dem Korninneren auf, d.h. es bildet sich in ZnO:Al um die Korngrenze herum eine Verarmungszone, wodurch eine Barriere der Höhe Φ_b für Elektronen entsteht. Seto beschrieb das Transportverhalten über Korngrenzen recht genau [Set75]. Die Elektronen können die Barriere thermisch angeregt überwinden oder sie durchtunneln. Letzteres ist insbesondere bei hohen Ladungsträgerdichten möglich, da die Barrieren dann sehr schmal werden. Die effektive durch Korngrenzenstreuung limitierte Elektronenbeweglichkeit ist durch Formel 2.10 gegeben:

$$(2.10) \quad \mu_{\text{eff}} = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{k_B T_p}\right) \quad \text{mit} \quad \mu_0 = \frac{eL}{\sqrt{2\pi m^* k_B T_p}}.$$

μ_0 beschreibt hierbei die Mobilität innerhalb eines Kornes des Durchmessers L . N_t gibt die Defektdichte in den Korngrenzen an, die die Anzahl der Elektronenfallen bestimmt. T_p ist die Proben temperatur (ca. 300 K) und k_B die Boltzmannkonstante.

Je nach Ladungsträgerdichte N_e innerhalb der Körner ist die Barrierenhöhe mit den Formeln 2.11 oder 2.12 zu bestimmen. Für $LN_e < N_t$ sind die Defekte nur zum Teil aufgefüllt und die Körner komplett leer, für $LN_e > N_t$ sind die Korngrenzen abgesättigt und die Körner nur teilweise verarmt. Bei einer Dotierkonzentration mit einer Ladungsträgerdichte von $N_e(\Phi_{b,\text{max}}) = N_t/L$ ist die Mobilität minimal.

$$(2.11) \quad \Phi_b = \frac{e^2 N_t^2}{8\epsilon\epsilon_0 N_e} \quad \text{für } LN_e > N_t$$

$$(2.12) \quad \Phi_b = \frac{e^2 N_t^2 N_e}{8\epsilon\epsilon_0} \quad \text{für } LN_e < N_t$$

Für hohe Dotierungen mit $N_e > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ kann zusätzlich ein Durchtunneln der Barriere auftreten. Die Trapdichte für ZnO:Al beträgt etwa $1.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und ist höher als für undotiertes ZnO.

Die Streuung an Versetzungen wird hier nicht weiter betrachtet. Die Streuung an neutralen Störstellen kann mit zunehmender Dotierung bzw. Oxidation der Dotieratome von Bedeutung sein.

2.5. Optische Eigenschaften

Photometrische Transmissions-, Reflexions- und Ellipsometriemessungen wurden dazu genutzt, die optischen Konstanten und die Schichtdicke der hergestellten ZnO:Al-Schichten zu bestimmen. Hierzu wurde als Werkzeug die von Dr. Andreas Pflug entwickelte Software RigVM verwendet [Pff06].

Mit einer direkten Bandlücke E_G von 3.37 eV [Mey10] ist Zinkoxid im sichtbaren Spektralbereich transparent. Die relative Dielektrizitätskonstante ϵ des Zinkoxids setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen: $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_{BG}(\omega) + \epsilon_{IR}(\omega)$. Die Fundamentalabsorption $\epsilon_{BG}(\omega)$, die bei dem Elektronenübergang vom Valenz- ins Leitungsband auftritt, kann durch einen Lorentzoszillator oder besser Leng-Oszillator angenähert werden, der zusätzlich eine Phasenverschiebung β einführt (siehe Gleichung 2.13 mit Amplitude C_0 , Ordnung der Polstelle μ , Resonanzfrequenz $\omega_g = E_g/\hbar$ und Oszillatorbreite Γ) [Len98]. Höherenergetische Anregungen liegen außerhalb des betrachteten Spektralbereichs von 250 - 2500 nm und werden in der Konstanten ϵ_∞ zusammengefasst. Im nahen Infraroten spielen insbesondere die freien Elektronen eine Rolle. In einem idealen Leiter ließe sich das freie Elektronengas mit einem Drudeterm beschreiben, wobei die Lage der Plasmafrequenz ω_p von der Ladungsträgerdichte N_e und die Dämpfung ω_τ von der Elektronenmobilität abhängt. Im ZnO:Al werden die Elektronen jedoch an ionisierten Störstellen gestreut. Die Dämpfung muss also so angepasst werden, dass dieser frequenzabhängige Anteil berücksichtigt wird. Unterhalb einer Übergangsenergie E_{tr} ist die Dämpfung mit ω_τ konstant, oberhalb ist sie proportional zu $\omega_\tau (E/E_{tr})^{-3/2}$ [Ger86]. In [Ser87] wird die ionisierte Störstellenstreuung in einem rigiden, quantenelektrodynamischen Ansatz behandelt. Um die numerischen Berechnungen zu beschleunigen, wird in RigVM stattdessen für den Sernelius-Oszillator eine Übergangsfunktion $f(E)$ definiert, die den Übergang von einer konstanten Dämpfung im Drudeterm zu einer frequenzabhängigen Dämpfung festlegt. Sie ist ähnlich zu einer Fermiverteilung aufgebaut mit der Schwellenenergie E_{tr} und der Übergangsbreite σ und wurde von Pflug et al. eingeführt [Pff04].

Im Leng-Sernelius-Modell wird also die Bandkante mit einem Leng-Oszillator und die Streuung an ionisierten Störstellen mit einem frequenzabhängigen Drudeterm beschrieben.

Das Vorgehen wird ausführlich in der Dissertation von Florian Ruske [Rus08] und einem Artikel von Pflug et al. erläutert [Pff04]. Die einzelnen Oszillatoren sind in den Formeln 2.13 und 2.14 aufgeführt.

$$(2.13) \quad \begin{aligned} \epsilon_{BG} &= \epsilon_{Leng}(\omega) \\ &= \frac{C_0}{\omega^2} \left\{ e^{i\hat{\beta}} (\omega_g - \omega - i\Gamma)^{\hat{\mu}} + e^{i\hat{\beta}} (\omega_g + \omega + i\Gamma)^{\hat{\mu}} \right. \\ &\quad \left. - 2\text{Re} \left[e^{-i\hat{\beta}} (\omega_g + i\Gamma)^{\hat{\mu}} \right] - 2i\hat{\mu}\omega \text{Im} \left[e^{-i\hat{\beta}} (\omega_g + i\Gamma)^{\hat{\mu}-1} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$(2.14) \quad \begin{aligned} \epsilon_{IR}(\omega) &= -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau(\omega)} \\ \omega_\tau(E) &= f(E)\omega_\tau + (1 - f(E)) \cdot \omega_\tau \left(\frac{E}{E_{tr}} \right)^{-3/2} \\ f(E) &= \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{tr}}{\sigma}\right)} \end{aligned}$$

Mit dem Modell der Dielektrizitätskonstante kann über Formel 2.15 dann der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient k berechnet werden:

$$(2.15) \quad \tilde{n} = n + ik = \sqrt{\epsilon}.$$

Zur Messung der Spektren wurden ein Varian Cary 5 und ein PerkinElmer Lambda 950 verwendet. Transmission und Reflexion wurden jeweils von der Schichtseite im Wellenlängenbereich 250 - 2500 nm vermessen. Ergänzend wurde an einigen Proben Ellipsometrie an fünf Winkeln (55, 60, 65, 70, 75°) gemessen. Dabei wurde ein Ellipsometer von der Firma Sentech eingesetzt. Ein Beispiel für eine optische Anpassung von Transmission und Reflexion ist in Abbildung 2.15 dargestellt, die dazugehörigen Parameter sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Der Schichtstapel besteht dabei aus Luft/ZnO:Al/Glas/Luft und kann je nach Bedarf um eine raue Oberfläche (Einsatz eines effektiven Brechungsindex nach Bruggeman [Bru35]) oder eine Barrierschicht aus Siliziumoxinitrid zwischen Glas und Zinkoxid erweitert werden.

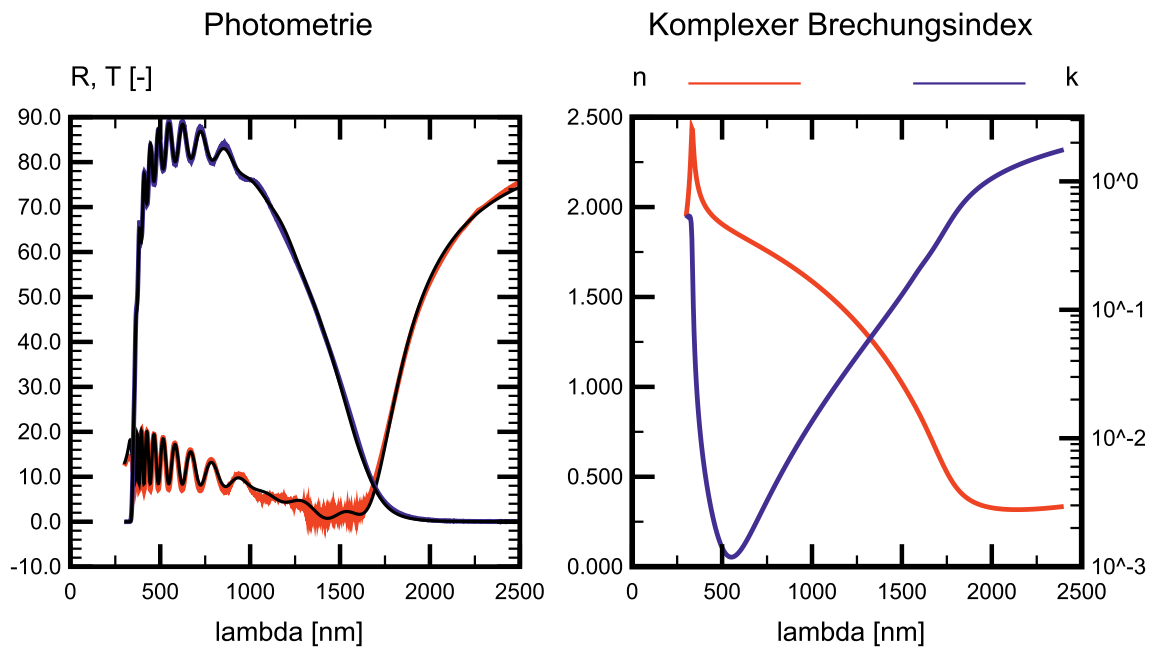


Abbildung 2.15.: Optische Anpassung von Reflexion und Transmission mit dem Leng-Serneliusmodell und den in Tabelle 2.5 angegebenen Parametern.

Schicht	Parameter	Dimension	Wert	Abweichung	Bem.
	d_{Glas}	mm	1.1	fest	Glasdicke
	$d_{\text{ZnO:Al}}$	nm	1040.8	1	Schichtdicke
ZnO:Al (Leng)	E_g	eV	3.771	0.002	Bandlücke
	C_0	$\text{eV}^{(2-\mu)}$	100	fest	Amplitude
	Γ	eV	0.0602	$4 \cdot 10^{-18}$	Breite
	$\dot{\mu}$	1	-0.1059	$7 \cdot 10^{-18}$	Ordn. Polstelle
	$\dot{\beta}$	1	-0.0499	0.0003	Phasenverschiebung
ZnO:Al (Sernelius)	ω_p	$10^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$	10.79	0.02	Plasmaresonanz
	ω_τ	$10^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.733	0.002	Dämpfung
	ϵ_∞	1	2.861	0.004	hochfrequentes ϵ
	E_{tr}	eV	0.775	0.002	Schwellenenergie
	σ	eV	0.01	fest	Übergangsbreite

Tabelle 2.5.: Parameter und Konstanten, die bei den optischen Anpassungen mit dem Leng-Sernelius-Model verwendet wurden.

3. Magnetronspütern

3.1. Sputterverfahren

Die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurden mit Hilfe des Magnetronspüterns in einer A700V Leybold In-line-Anlage beschichtet. Beim Sputtern werden positiv geladene Argonionen auf das zu zerstäubende Material, die Target-Kathode, beschleunigt. Dort schlagen sie oberflächennahe Atome heraus, die sich mit etwa der halben Bindungsenergie in Richtung Substrat bewegen. Es handelt sich um eine sich selbst erhaltende Plasmaentladung, da neben den gesputterten Atomen auch Sekundärelektronen aus dem Target emittiert werden. Diese werden durch einen Magneten auf elliptischen Bahnen über dem Target gehalten und tragen zur Bildung neuer Argonionen bei. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Plasmaentladung anzuregen. Beim **Direktstrom-Sputtern (DC)** wird das Target auf eine konstante negative Spannung gelegt, so dass sich der in Abbildung 3.1 gezeigte Potentialverlauf ergibt. Hier ist die Kammerwand die Anode und das Substrat befindet sich elektrisch isoliert auf dem sogenannten Floating-Potential (V_{fl}). Das Plasmapotential (V_p) liegt knapp oberhalb von null. Während der Beschichtung werden die Argonionen über den gesamten Kathodenfall V_K beschleunigt. Am Target geben sie einen Großteil ihrer Energie durch Stoßkaskaden an das Target weiter und zerstäuben das Material in der gegebenen Targetzusammensetzung. Nur ein kleiner Teil der gesputterten Atome ist ionisiert, der Großteil durchläuft den Target-Substrat-Abstand d_{TS} neutral geladen und stößt gelegentlich mit Atomen des Sputtergases, hier Argon. Je häufiger die gesputterten Partikel mit dem Gas stoßen, desto mehr Energie verlieren sie. Man spricht von einer Thermalisierung, die eintritt, wenn d_{TS} größer als die freie Weglänge der Atome ist. Einige Argonionen werden am Target neutralisiert und mit fast ihrer gesamten Energie zurückreflektiert. Sie treffen als hochenergetische Teilchen auf das Substrat und können je nach Energie das Schichtwachstum unterstützen oder stören. Beim DC-Sputtern muss das Target leitfähig sein, um den Gleichstrom abführen zu können. Wenn sich nicht leitende Bereiche elektrisch aufladen, können Bogenentladungen entstehen (engl. Arcing). Dieser Fall entspricht einem Kurzschluss, bei dem unkontrolliert auch größere Partikel auf das Substrat aufgebracht werden. Das Target wird punktuell sehr heiß. Um die Entladung zu unterbrechen, schaltet sich der Generator kurzzeitig aus (Arc-Handling).

Um auch nicht leitfähige Materialien sputtern zu können, wurde das **Radiofrequenz-Sputtern (RF)** entwickelt [And62, Dav66], bei dem die Spannung am Target mit einer Frequenz von 13.56 MHz oder einem Vielfachen davon moduliert wird. Da die Elektronen im Plasma aufgrund ihrer geringeren Masse schneller sind als die positiven Ionen, lädt sich das Substrat negativ auf, wenn es nicht geerdet ist (Floating-Potential V_{fl}). Dadurch werden zusätzlich positive Argonionen aus dem Plasma mit der Energiedifferenz $V_p - V_{fl} \approx 20 - 50$ V auf das Substrat beschleunigt. Auch an dem Target bildet sich eine negative DC-

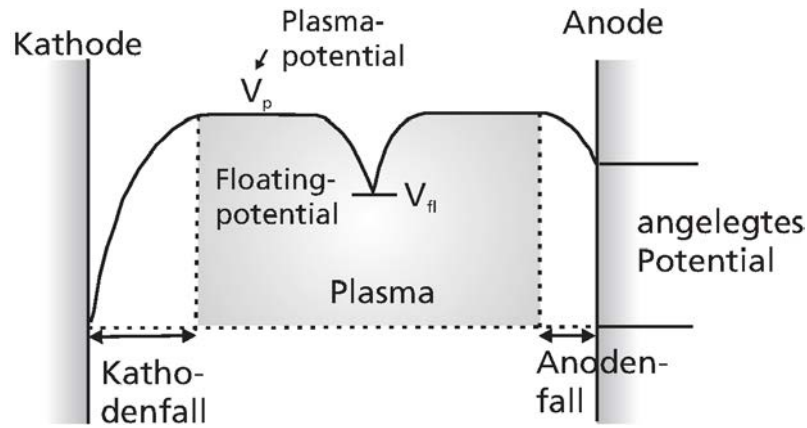


Abbildung 3.1.: Potentialverlauf beim DC-Sputtern mit großer Anode und isoliertem Substrat. Nach [Bun82], S.32. und [Eil00].

Grundspannung aus, die den Mittelwert der zeitlich variablen RF-Anregung kennzeichnet. Die positiven Argonionen sind zu träge, um auf die hohe Frequenz von 13.56 MHz zu reagieren. Sie werden von der DC-Grundspannung auf das Target beschleunigt. Diese Targetspannung in einem RF-Plasma ist viel geringer als in einem DC-Prozess, da die Ionisation des Sputtergases vorwiegend durch Elektronen im Plasmavolumen stattfindet und weniger von der Anzahl der Sekundärelektronen abhängig ist, die aus dem Target emittiert werden [Eil00].

Eine weitere Variante der Plasmaanregung ist das **Mittelfrequenz-Sputtern (MF)**, bei der die Spannung zwischen zwei Targets mit einer Frequenz von ca. 40 kHz wechselt. Auf diese Weise können Aufladungen an den Targets größtenteils verhindert werden.

Neben der Plasmaanregung unterscheidet man beim Sputtern nach der Art des Targetmaterials. Zur Herstellung von Zinkoxid kann man ein **keramisches Target** verwenden, das bereits die gewünschte Stöchiometrie enthält. Beim **reaktiven MF-Sputtern** wird dagegen ein metallisches Target eingesetzt. Die Schichtzusammensetzung auf dem Substrat wird maßgeblich von dem Partialdruck des hinzugegebenen reaktiven Gases bestimmt. Im Fall von ZnO:Al besteht das Target aus einer Legierung von Zink und Aluminium. Sauerstoff wird als Reaktivgas dem Sputtergas Argon hinzugemischt. Je nach Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und Sputterleistung P variiert der Arbeitspunkt des Prozesses. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken fängt das Target an zu oxidieren, es wird vergiftet. Dies ist der Übergangsbereich zwischen metallischem und oxidischem Modus. Je nach Vorgeschichte des Targets (metallischer oder oxidischer Modus) liegen die Arbeitspunkte im Übergangsbereich bei höheren oder niedrigeren Leistungen. Eine Hysterese wird sichtbar. Einige $p_{O_2}(P)$ -Kurven, wegen ihrer Form auch S-Kurven genannt, sind in Abbildung 3.2 zusammen mit den später verwendeten Arbeitspunkten dargestellt (440 mPa Kammerdruck, 330°C, 120 sccm Sauerstoff- und 240 sccm Argonfluss). Die S-Kurve hängt nicht nur vom Druck, Gasfluss und vorherigem Betriebsmodus des Targets ab sondern auch vom Targetalter.

Im oxidischen Modus ist die Sputterrate reduziert, die Schichten sind sehr transparent. Im metallischen Modus ist die Sputterrate um ein Vielfaches höher, dafür werden z.T.

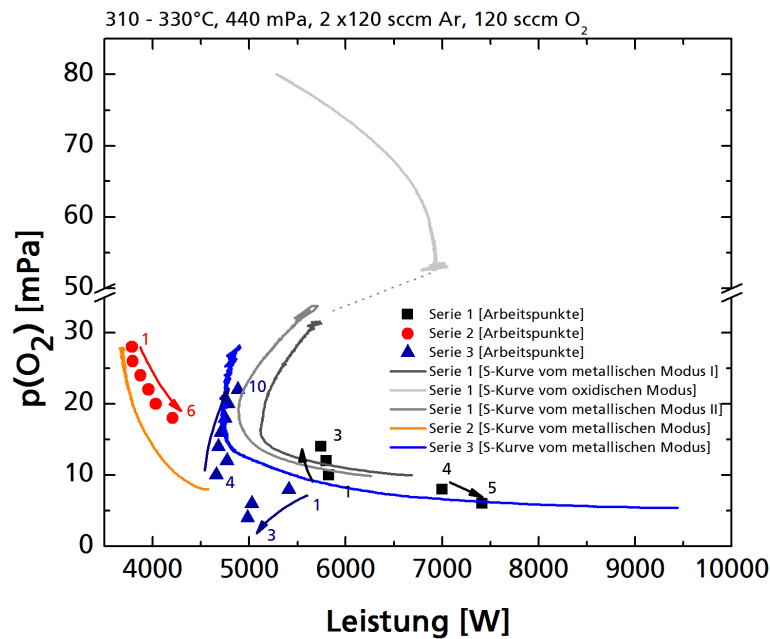


Abbildung 3.2.: Aufgenommene S-Kurven bei unterschiedlichem Targetalter im metallischen und oxidischen Modus. Der Übergangsbereich ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Die bei den Beschichtungsserien 1 - 3 (vergl. Kapitel 7) auftretenden Arbeitspunkte sind mit der Reihenfolge der Deposition eingezeichnet.

unterstöchiometrische Schichten abgeschieden, so dass die Transparenz schlechter ist als im oxidischen Modus. Ideal ist eine Abscheidung im Übergangsbereich, die die Vorteile der Transparenz mit einer höheren Depositionsrate verbindet. Eine Stabilisierung des Arbeitspunktes ist z.B. durch eine Nachregelung der Targetleistung bei festem Gasfluss möglich. Der Sauerstoffpartialdruck wird mit Hilfe von Lambdasonden überwacht. Das Prinzip der in dieser Arbeit verwendeten Regelung ist in [Rus06, Sit10] beschrieben. Die Ätzmorphologie von reaktiv gesputtertem ZnO:Al ist stark vom Arbeitspunkt abhängig, ebenso die Ladungsträgerdichte der Schichten. Im metallischen Modus sind die Ätzstrukturen recht flach, bei zunehmendem Sauerstoffpartialdruck in Richtung des Übergangsbereiches werden die Ätzstrukturen immer kleiner und spitzer. Diese Variation der Struktur wird in Abschnitt 7 zur Evaluierung geeigneter Morphologien für die Lichtstreuung in Solarzellen eingesetzt. Anders als beim Sputtern von keramischen Targets müssen am Substrat erst die Sauerstoffmoleküle dissoziiert werden, bevor das Zink oxidieren kann. Dafür ist zusätzliche Energie notwendig. Bei höheren Substrattemperaturen desorbiert das Zink beim reaktiven Sputtern somit schneller als es beim keramischen Sputtern der Fall ist, bei dem auch gesputterte Sauerstoffatome am Substrat ankommen. Eine Anreicherung der Dotieratome durch ebendiese Zinkdesorption ist bei steigenden Temperaturen zu beobachten, da Aluminium wesentlich weniger flüchtig ist als Zink. Die Abläufe beim reaktiven Sputtern sind in [Szy99, Hon04] und [Rus08] detailliert beschrieben.

Weitere Informationen zum Magnetronsputtern können dem Buch [Bun82] und der Vorlesung „Anwendungen dünner Schichten“ von Prof. Bräuer (TU Braunschweig) entnommen werden. Die Umrechnung verschiedener Targetdotierungen in die entsprechenden Dotierkonzentra-

		Aluminiumkonzentration	
		im Target	in der Schicht
		[wt.%]	[at.%]
keramisch	ZnO:Al ₂ O ₃	0.5	0.40
		1	0.79
		2	1.57
metallisch	Zn:Al	0.3	0.36
		0.6	0.72
		1.3	1.55

Tabelle 3.1.: Umrechnung von Targetdotierungen in die Aluminiumkonzentration in der Schicht bei stöchiometrischen Schichten ohne Abdampfen von Zink.

tionen in der Schicht sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

3.2. Dynamische Beschichtung

Um eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung zu erhalten und den Einfluss von Staubpartikeln auf dem Substrat zu minimieren, werden Beschichtungen oft dynamisch und mehrfach gependelt durchgeführt [Sit06b]. In einigen Anlagen wird dies durch eine Rotation des Substrates umgesetzt, in anderen Anlagen pendelt das Substrat vor einem Target hin und her oder passiert hintereinander mehrere Targets. Letzteres ist in industriellen In-Line-Anlagen der Fall. Diese Bewegung wird im Labor durch ein mehrfaches Pendeln vor einem Target nachgestellt.

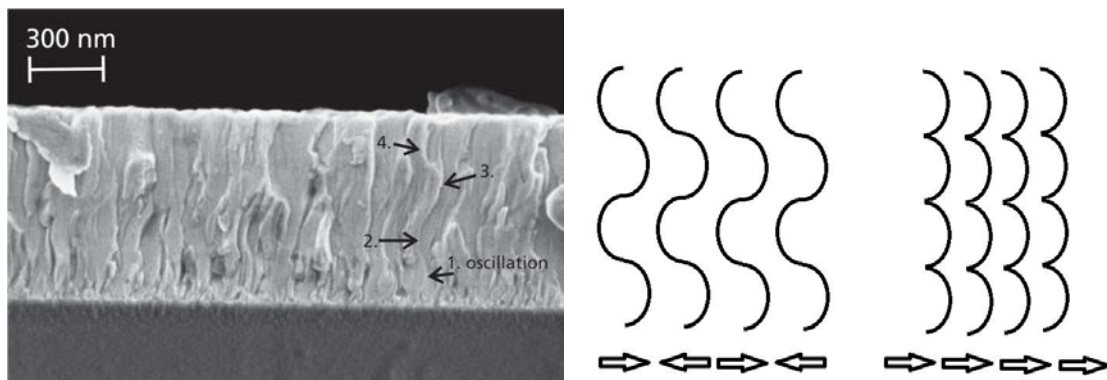


Abbildung 3.3.: Links: REM-Aufnahme einer Bruchkante von viermal gependelttem ZnO:Al. Die schlangenförmigen Säulen sind gut zu erkennen. Rechts: Skizziertes Säulenwachstum beim Pendeln vor einem Target oder durchlaufen mehrerer Targets in einer In-line-Anlage.

Abbildung 3.3 zeigt die Bruchkante einer viermal gependelten ZnO:Al-Schicht entlang der Bewegungsrichtung. Zu sehen sind schlangenförmig gebogene Kristallsäulen, deren Bogenbrei-

te von der Blendenöffnung vor dem Target und der Substratgeschwindigkeit abhängt. Es sind vier Bögen zu erkennen. Ist die Blendenöffnung asymmetrisch, ist eine Nettoverkipfung der Kristallsäulen in Bewegungsrichtung des Substrates zu erwarten. Diese kann zusammen mit einer Verbreiterung der Rockingkurve bei Verkipfung in Bewegungsrichtung nachgewiesen werden.

In einer späteren XRD-Analyse der Textur führt die dynamische Abscheidung zur einer Verbreiterung der Rockingkurve bei Verkipfung in Bewegungsrichtung, da die Kristalle leicht gegenüber der Substratnormalen geneigt sind. In In-Line-Anlagen, in denen das Substrat an mehreren Targets vorbeiläuft, ist kein schlangenförmiges Säulenwachstum sondern vielmehr eine Aneinanderreihung von bogenförmigen Säulen zu erwarten. Dies ist in Abbildung 3.3 rechts skizziert.

Statt einer statischen Beschichtungsrate mit der Einheit nm/s, kommt es bei der dynamischen Beschichtung zusätzlich auf die Geschwindigkeit des Substrates an. Die dynamische Beschichtungsrate wird aus der Schichtdicke d und der Carriergeschwindigkeit v_c mit $r_{\text{dyn}} = v_c \cdot d / \text{Pendellanzahl}$ berechnet und besitzt die Einheit nm/m/min. Mit der Annahme einer konstanten Beschichtungsrate über die Blendenöffnung $b = 250$ mm lässt sich eine statische Beschichtungsrate abschätzen: $r_{\text{stat}} = r_{\text{dyn}}/b$. Vergleicht man die so ermittelten statischen Beschichtungsraten von RF- und DC-gesputtertem ZnO:Al und reaktiv MF-gesputtertem ZnO:Al, so erhält man 0.7 nm/s (RF) und 1.3 nm/s (DC) bei einer Leistung von jeweils 2500 W und 3.8 nm/s für reaktiv MF-gesputtertes ZnO:Al mit 22 mPa Sauerstoffpartialdruck und einer Leistung von knapp 5000 W.

3.3. Energie- und Impulsbilanzen beim Magnetronspütern

Das Wachstum einer Schicht wird maßgeblich vom Energie- und Impulseintrag verschiedener am Sputterprozess beteiligten Spezies beeinflusst. Die relevanten Teilchen sind:

- neutrale gesputterte Atome (Zn, O, Al)
- schnelle neutrale Ar-Atome (Ar), die als Argonionen mit V_K auf das Target beschleunigt werden, und nach einem inelastischen Stoß am Target und dem Einfang eines Elektrons als neutrale schnelle Teilchen auf das Substrat zufliegen.
- Argonionen (Ar^+) aus dem Plasma, die durch V_{fl} auf das Substrat beschleunigt werden
- schnelle negativ geladene Sauerstoffionen (O^-), die am Target entstehen und über den gesamten Kathodenfall V_K beschleunigt werden
- Elektronen (e^-) aus dem Plasma

Die Hauptunterschiede beim RF- und DC-Sputtern liegen im Kathodenpotential und Floatingpotential des Substrates. Bei einer RF-Plasmaanregung beträgt $V_K = -163$ V (dies ist der Wert der mittleren DC-Spannung) bei einer Leistung von 2500 W. Bei der gleichen Leistung liegt das Kathodenpotential für eine DC-Plasmaanregung bei etwa -385 V. Diese Werte lassen Abschätzungen der Energie der O^- -Ionen und der schnellen

Ar-Atome zu. Um V_{fl} und die Energie sowie Flussdichte der Ar^+ -Ionen zu bestimmen wurden Ionenstrommessungen durchgeführt.

Für verschiedene RF/DC Mischverhältnisse wurden RFA-Cup-Messungen (Retarding Field Analyzer) bei einer Gesamtleistung von 2 kW, 400 mPa Kammerdruck und Raumtemperatur durchgeführt. Daraus konnten die Ionenstromdichte j_{ion} und die Energie der Ionen E_{ion} an verschiedenen Substratpositionen bestimmt werden. Das maximale Mischverhältnis betrug 90 % RF. Details zu den RFA-Messungen lassen sich in [Sit06a, Rus07] finden. Die hier gezeigten Messungen wurden von Volker Sittinger durchgeführt [Dew13]. In Abbildung 3.4 ist zu sehen, dass die mittlere Ionenenergie unabhängig von der Substratposition, der Ionenstrom dagegen in der Mitte des Targets am größten ist.

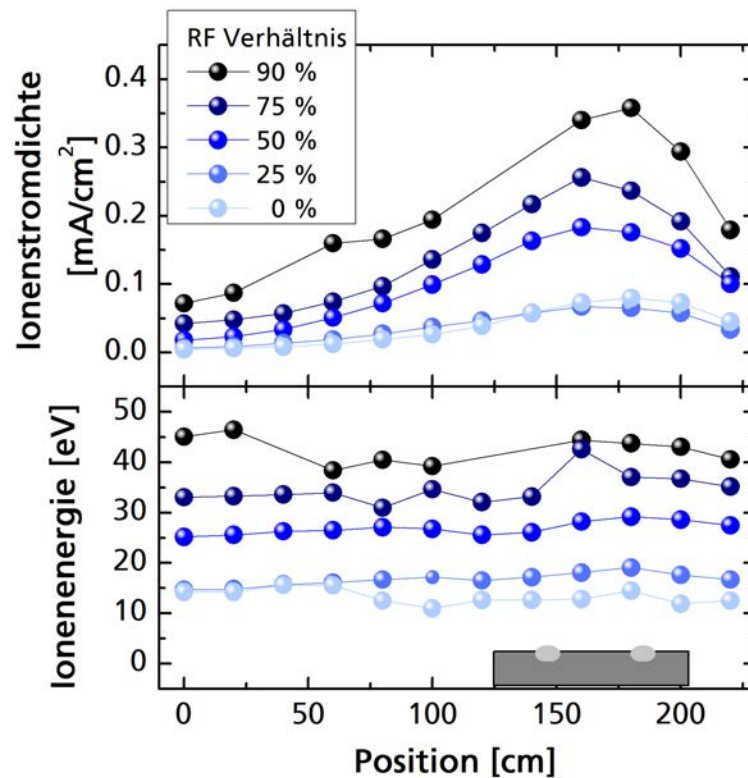


Abbildung 3.4.: Ionenstromdichte und Ionenenergie wurden für RF/DC Anregung des Plasmas bei 2 kW und 400mPa Kammerdruck mit Hilfe eines RFA-Cups an verschiedenen Targetpositionen gemessen [Dew13].

Mit zunehmendem RF-Anteil steigt dort die Ionenstromdichte j_{ion} von 0.065 mA/cm^2 (DC) auf 0.358 mA/cm^2 (90 % RF) an. Gleichzeitig erhöht sich die mittlere kinetische Energie E_{ion} der auf das Substrat treffenden Argonionen von 14.5 eV (DC) auf 43.8 eV (90 % RF). Somit wird das Substrat im Fall der 90 % RF Anregung mit 5.5 mal mehr Ionen beschossen, die eine etwa dreimal so große Energie besitzen. Diese Ergebnisse konnten qualitativ in [Pfl11] bestätigt werden. Wendt et al. wiesen für wesentlich kleinere Leistungen eine doppelte Ionenenergie und einen dreifachen Ionenstrom bei RF-Anregung im Vergleich zu DC nach [Wen97].

Neben der Ionenenergie und der Anzahl der Argonionen, die auf das Substrat treffen, spielt die Depositionsrage eine große Rolle. Je höher die Rate, desto weniger Energie bleibt für jedes einzelne gesputterte Teilchen, das auf das Substrat trifft, um einen optimalen Gitterplatz zu erreichen. Aus diesem Grund weisen RF-Schichten, die bei ausreichend kleiner Leistung abgeschieden wurden, bessere elektrische Eigenschaften auf als bei vergleichbarer Depositionsrage abgeschiedene DC-Schichten.

Aus der Energie lässt sich über die $p_x = \sqrt{2M_x\mu_{sp}E_x}$ der Impuls eines Teilchens x (x : Ion oder schnelles Argonatom) berechnen, der auf das Substrat übertragen wird [Kes92, Auc84]. Hierbei gibt M_x die Atommasse der Teilchen, E_x ihre Energie und $\mu_{sp} = 4M_xM_y/(M_x + M_y)^2$ den maximalen Energietransfergrad bei einem inelastischen Stoß zwischen Teilchen x und y an.

Sowohl bei den Energie- wie bei den Impulsbetrachtungen ist das Verhältnis zwischen positiven Ionen und gesputterten Atomen wichtig, die auf das Substrat treffen. Aus der Sputterrage lässt sich über Formel 3.2 die Flussdichte der gesputterten und zum Schichtwachstum beitragenden Atome bestimmen. Das Verhältnis von Ionenflussdichte J_{ion} zu Atomflussdichte J_{atom} gibt an, wieviele Ionen auf ein gesputtertes Atom kommen (Formeln 3.1 und 3.2). Es ist ein Maß für den Impuls- bzw. Energieeintrag durch Ionenbeschuss pro ankommendem Atom.

$$(3.1) \quad J_{\text{ion}} = j_{\text{ion}}/e$$

$$(3.2) \quad J_{\text{atom}} = r_{\text{stat}} \frac{\rho_{\text{ZnO}} \cdot N_A}{M_{\text{ZnO}}}$$

Weitere Arbeiten zum Thema der Energie- und Teilchenströme beim Magnetronspütern finden sich bei Kester et al., Kersten et al. sowie Wendt und Ellmer et al. [Kes92, Ker01, Wen97, Ell00].

4. Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Die folgenden zu Solarzellen zusammengestellten Informationen sind größtenteils den Büchern [Wür95] und [Luq03] entnommen. Weitere Quellen sind in dem jeweiligen Kontext angegeben. Der Schwerpunkt liegt auf a-Si:H/ μ c-Si:H-Solarzellen.

4.1. Eigenschaften von amorphem und mikrokristallinem Silizium

Nach dem Stand der Technik wird amorphes und mikrokristallines Silizium mit Hilfe von plasmaunterstützter CVD (PECVD) abgeschieden. Dazu wird Silan als Prekursorgas in die Kammer gelassen und durch das Plasma zersetzt. Je nach Mischungsverhältnis des Silans mit Wasserstoff lassen sich verschiedene Wachstumsregime des Siliziums anfahren, so dass amorphes Silizium (a-Si:H) oder mikrokristallines Silizium (μ c-Si:H) abgeschieden werden kann. Der Übergang zwischen beiden Phasen ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

Die Optimierung der Absorberschichten und dotierten Kontaktschichten ist ein sehr weites Forschungsgebiet, das nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Für weitere Informationen wird auf [Kil08] und [Mat04] verwiesen.

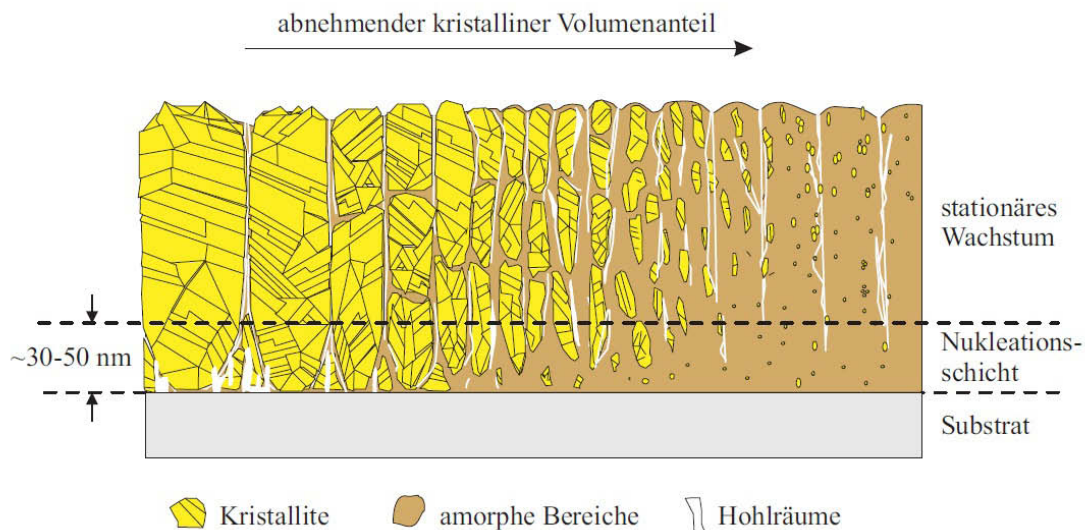


Abbildung 4.1.: Übergang von amorphem Silizium zu mikrokristallinem Silizium durch Erhöhung der Wasserstoffverdünnung [Hou98].

Um möglichst gute offene Klemmspannungen U_{oc} und Füllfaktoren FF zu erhalten, werden a-Si:H und μ c-Si:H nahe am Phasenübergang abgeschieden (vergl. Abbildung 4.1). Bei

$\mu\text{c-Si:H}$ handelt es sich demnach um ein nanokristallines Material in einer amorphen Silizium-Matrix. a-Si:H enthält sehr viele gebrochene Bindungen, die im Idealfall durch Wasserstoff abgesättigt sind. Unter Lichtbestrahlung wird ein Teil dieser Si-H Bindungen aufgespalten und es entstehen wieder ungesättigte Bindungen, die Zustände innerhalb der Bandlücke verursachen und die Rekombination von Elektron-Lochpaaren erleichtern. Dieser Effekt ist nach Staebler und Wronski benannt [Sta77] und senkt U_{oc} , den Füllfaktor und damit auch den Wirkungsgrad. Man spricht von stabilisierten Solarzellen, wenn sich die Effizienz der Solarzelle nach Lichteinwirkung, dem sogenannten Light-Soaking, nicht mehr verändert. Die stabilisierten Effizienzen liegen relativ etwa 10 % - 20 % niedriger als der initiale Wert [Wan08]. Je dünner die a-Si -Zelle ist, desto geringer ist die Degradation, da die Ladungsträger auf ihrem Weg zu den p- und n-Kontakten weniger ungesättigte Verbindungen passieren und somit die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination geringer ist. $\mu\text{c-Si:H}$ zeigt nur eine sehr geringe Degradation unter Lichteinfluss [Wan08], besitzt aber eine indirekte Bandlücke, so dass der Extinktionskoeffizient entsprechend niedriger ist als bei a-Si:H . In Abbildung 4.2 ist die Eindringtiefe von Licht verschiedener Wellenlängen für a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$ gegenübergestellt [Hüp06, Hüp08]. Die Bandlücke von a-Si:H liegt je nach Herstellungsparametern zwischen 1.6 eV und 1.8 eV [Ham83, Sch11], die Bandlücke von $\mu\text{c-Si}$ beträgt etwa 1.1 eV [Sha04].

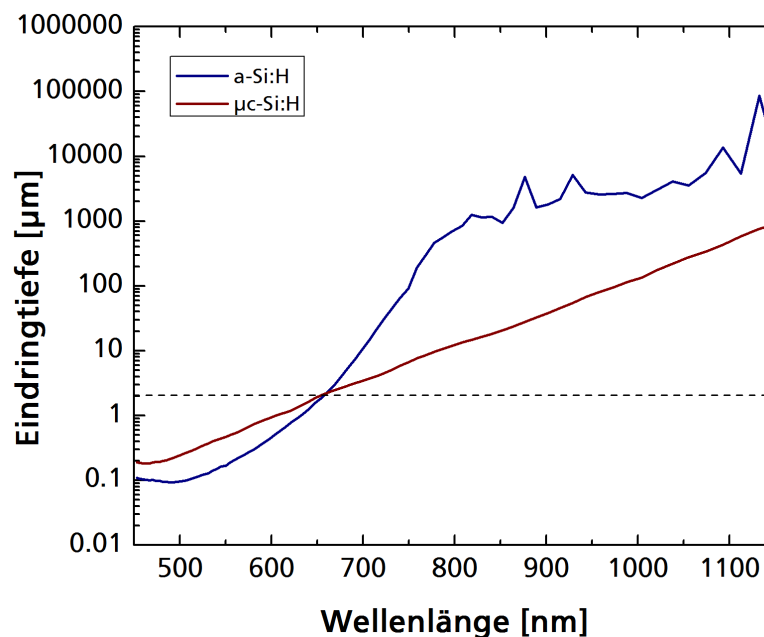


Abbildung 4.2.: Eindringtiefe von Licht verschiedener Wellenlänge in Siliziumabsorbern, berechnet als Kehrwert des Absorptionskoeffizienten.

4.2. Funktionsprinzip von Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Eine pin-Siliziumdünnschichtsolarzelle besteht aus einem intrinsischen Si-Absorber, der auf der einen Seite an p-dotiertes Silizium und auf der anderen Seite an n-dotiertes Silizium

	a-Si:H	$\mu\text{c-Si:H}$	a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$	
	Laborzelle	Laborzelle	Laborzelle	Submodul
J_{sc} [mA/cm ²]	16.75	24.4	12.93	2.99
U_{oc} [V]	0.886	0.539	1.365	5.462
FF [%]	67	76.6	69.4	71.3
η	10.1 ± 0.3	10.1 ± 0.2	12.3 ± 0.3	11.7 ± 0.4
Fläche [cm ²]	1.036 (ap)	1.199 (ap)	0.962 (ap)	14.23 (ap)
Gruppe	Oerlikon Solar Lab	Kaneka	Kaneka	Kaneka

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der Dünnschicht-Rekordzellen auf Siliziumbasis [Gre13]. Die Fläche ist auf die Apertur der Zellen bezogen (ap).

grenzt. Auf der lichtzugewandten Seite wird die Solarzelle durch ein transparentes leitfähiges Oxid wie ZnO:Al kontaktiert, auf der anderen Seite von einem Metall. Wie bei einem pn-Übergang diffundieren die Majoritätsladungsträger (Elektronen im n-Bereich und Löcher im p-Bereich) getrieben durch einen Konzentrationsgradienten teilweise in den jeweils anderen Bereich, bis sich ein Gleichgewicht des elektrochemischen Potentials einstellt. Das so von Raumladungen gebildete elektrische Feld kompensiert die Differenz des chemischen Potentials. Das elektrochemische Potential wird in Halbleitern durch die Fermienergie E_F wiedergegeben. Es entsteht eine Verbiegung des Leitungs- und Valenzbandes, während E_F in der Solarzelle konstant ist. Ohne Beleuchtung liegt an der Solarzelle keine Spannung an. Bei Beleuchtung regen Photonen im intrinsischen Absorber den Übergang von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband an. Die so entstandenen Löcher und Elektronen driften im Absorber, bis sie rekombinieren oder an einen p- oder n-Kontakt gelangen. Elektronen driften in Richtung des n-dotierten Bereiches und Löcher in Richtung des p-dotierten Bereiches. Die Absorberdicke wird durch die Diffusionslängen der Ladungsträger und Volumenrekombination beschränkt.

Zum Überblick sind typische Kennzahlen für a-Si:H-, $\mu\text{c-Si:H}$ - und a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemzellen der Rekordzellen aus 2013 [Gre13] in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Solarzellen wurden unter Standardbedingungen (engl. Standard Test Conditions, STC) bei 25 °C unter 100 mW/cm² vermessen.

4.3. a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemzellen

Tandemsolarzellen besitzen gegenüber den Solarzellen mit nur einem Absorbermaterial drei Vorteile [Luq03]: Zum einen nutzen sie das Sonnenspektrum besser aus, zum anderen können die Teilzellen dünner hergestellt werden, was ihren Füllfaktor und ihre Stabilität verbessert. Der dritte Vorteil ist die höhere Spannung, bei der die Solarzelle arbeitet, weil ihre Teilzellen in Reihe geschaltet sind. Dadurch geht weniger Leistung an Leitungs- und Kontaktwiderständen verloren.

Amorphes Silizium und mikrokristallines Silizium, die jeweils mit Wasserstoff abgesättigt wurden, bilden ausgehend von ihren Bandlücken mit 1.7 eV und 1.1 eV ein ideales Paar für eine Tandemsolarzelle [Sha04]. Das Material mit der größeren Bandkante (a-Si:H) bildet die obere Teilzelle, die Topzelle, und absorbiert so den energetisch höher liegenden Teil des Sonnenspektrums. Das Material mit der kleineren Bandkante (μ c-Si:H) absorbiert in der unteren Teilzelle, der Bottomzelle, das Licht, das die Topzelle hindurchgelassen hat und das oberhalb seiner Bandkante liegt. Der Aufbau einer a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzelle ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Beide Teilzellen sind in Reihe geschaltet, wodurch sich ihre Spannungen aufaddieren. Die Teilzelle mit dem kleinsten Strom limitiert den Gesamtstrom. Deshalb ist es notwendig, die Absorberdicken beider Teilzellen so anzupassen, dass in beiden etwa der gleiche Strom generiert wird. Die Tandemsolarzelle ist bottom-limitiert, wenn die μ c-Si:H-Teilzelle den kleineren Strom liefert, und top-limitiert, wenn der Kurzschlussstrom der a-Si:H-Topzelle kleiner ist.

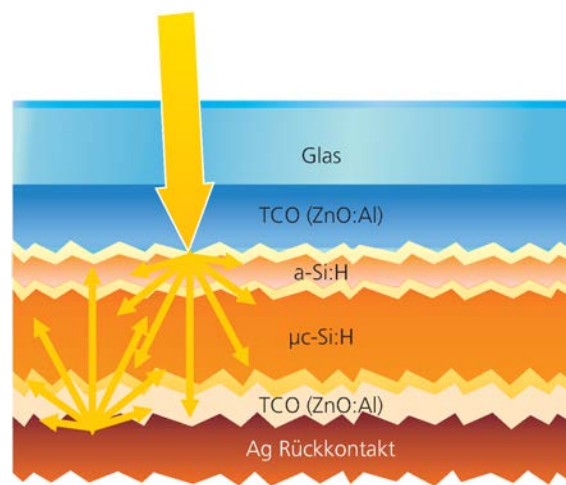


Abbildung 4.3.: Aufbau einer a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzelle in Superstratkonfiguration. Die Lichtstreuung am Front- und Rückkontakt ist angedeutet.

Im Detail besteht die Tandemsolarzelle neben den beiden Absorberschichten aus sehr vielen dünnen Einzelschichten. Dazu zählen Haftvermittlerschichten, die hochdotierten p- und n-Schichten sowie der metallische Rückkontakt. Um eine Plasmonenabsorption am Rückkontakt zu unterdrücken, wird eine zusätzliche Zwischenschicht von ZnO:Al aufgebracht, die die Plasmonenabsorption zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Insgesamt besteht eine a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzelle aus etwa zwölf Einzelschichten, die jeweils optimiert werden können. Für die Zelleigenschaften ist wichtig, dass zwischen Top- und Bottomzelle ein rekombinierender Tunnelkontakt besteht. Am Front- und Rückkontakt müssen die elektrischen Barrieren so niedrig wie möglich gehalten werden. Innerhalb dieser Arbeit wurden bei vier verschiedenen Projektpartnern Tandemsolarzellen mit unterschiedlichem Design hergestellt. Dafür wurden jeweils strukturierte ZnO:Al Substrate zur Verfügung gestellt.

4.4. Kenngrößen von Solarzellen

Als Kenngrößen werden für Solarzellen die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , die offene Klemmspannung U_{oc} , der Füllfaktor FF und die Effizienz η der Solarzelle verwendet. Der Kurzschlussstrom $I_{sc} = J_{sc} \cdot \text{Zellfläche}$ sowie U_{oc} lassen sich aus der Strom-Spannungs-Kennlinie (IU) extrahieren. Auch Parallel- und Serienwiderstände lassen sich ermitteln. Zusätzlich kann durch Messung der externen Quanteneffizienz die spektrale Empfindlichkeit der Solarzelle bestimmt werden. Bei Tandemsolarzellen kann so der in beiden Teilzellen generierte Kurzschlussstrom berechnet werden.

4.4.1. Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie

Der Arbeitsbereich einer Solarzelle verläuft in Vorwärtsrichtung zwischen den beiden Extremen der offenen Klemmspannung U_{oc} und dem Kurzschlussstrom I_{sc} . Dazwischen ergibt sich eine Stromspannungskennlinie, die von der Performance der Solarzelle, dem Serienwiderstand R_s der Kontakte und einem Parallelwiderstand R_p bestimmt wird. Eine typische IU-Kennlinie für eine a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzelle ist in Abbildung 4.4 dargestellt. U_{oc} , I_{sc} sowie der Punkt der maximalen Leistung P_{mpp} sind gekennzeichnet. Der Füllfaktor und die Effizienz können über die Formeln 4.1 und 4.2 berechnet werden, wobei U_{mpp} und I_{mpp} Spannung und Strom am Punkt der maximalen Leistung sind und P_{in} die eingestrahelte Leistung.

$$(4.1) \quad FF = \frac{P_{mpp}}{U_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{U_{mpp} \cdot I_{mpp}}{U_{oc} \cdot I_{sc}}$$

$$(4.2) \quad \eta = \frac{P_{mpp}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot U_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}}$$

Die IU-Kennlinie wird unter einer Beleuchtung von 100 mW/cm^2 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dazu wird die Zelle auf einen Kühlblock montiert, der die Temperatur auf $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant hält. Das AM1.5G Spektrum wird durch den Einsatz einer Xenon- und einer Halogenlampe angenähert, die Leistung wird bei der Kalibrierung des Sonnensimulators (WACOM Super Solar Simulator WXS-90S-L2) auf 100 mW/cm^2 eingestellt. Jede Solarzelle wird über Metallfinger am Front- und am Rückkontakt kontaktiert. Ein Keithley 2601A fährt eine Spannung von -0.2 bis 1.5 V in 0.01 V Schritten ab. Der Strom wird als Funktion der Spannung aufgenommen.

Durch reale Widerstände weicht die Kennlinie von ihrer idealen Form ab. Bei einem sehr hohen Serienwiderstand sinkt I_{sc} , gleichzeitig bricht der Füllfaktor ein, da bei Belastung der Zelle die Spannung $I \cdot R_s$ über dem Widerstand abfällt. Die Steigung im Punkt U_{oc} entspricht $1/R_s$. Ähnlich verhält es sich bei einem niedrigen Parallelwiderstand. Hier fällt bei Belastung der Solarzelle der generierte Strom ab, da leichter Strom über den Parallelwiderstand abfließen kann. $I(U)$ sinkt um den Wert U/R_p , wodurch der Füllfaktor einbricht. Bei sehr niedrigen R_p sinkt U_{oc} . Die Steigung der Kennlinie am Punkt I_{sc} entspricht $1/R_p$.

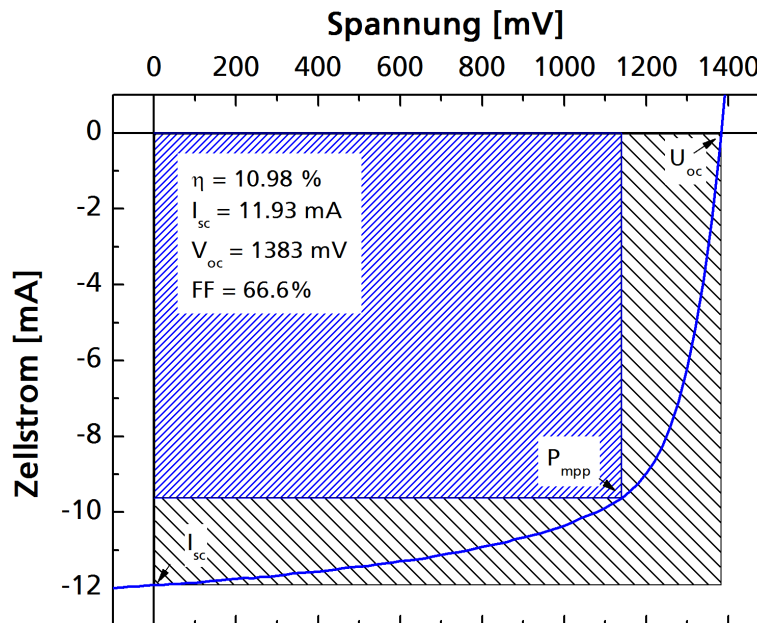


Abbildung 4.4.: IU-Kennlinie einer typischen Tandemsolarzelle mit 300 nm a-Si:H and 1.3 μm dickem $\mu\text{c-Si:H}$ -Absorber. Die Widerstände betragen $R_s = 8.5 \Omega$, $R_p = 1389 \Omega$. Das ZnO:Al, die Solarzelle und die Kennlinienmessungen wurden vom IEK-5 des Forschungszentrums Jülich angefertigt.

4.4.2. Messung der externen Quanteneffizienz

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von Solarzellen ist ihre Quantenausbeute. Sie bezeichnet, wieviel Prozent der auf die Zelle fallenden Photonen in Elektron-Loch-Paare umgewandelt werden. Bei der externen Quantenausbeute (EQE) geht ebenfalls die Reflexion der Zellvorderseite mit ein, die bei der internen Quantenausbeute herausgerechnet wird. Im Folgenden wird die EQE verwendet, weil es sich hierbei um die Größe handelt, mit der man die Kurzschlussstromdichte J_{sc} berechnen kann. Dies ist insbesondere notwendig, wenn eine Tandemsolarzelle betrachtet wird, deren Einzelzellen nicht aufeinander angepasst sind. Da die Top- und die Bottomzelle in Reihe geschaltet sind, ist in diesem Fall eine Teilzelle die limitierende für den Gesamtstrom, der durch die Zelle fließen kann. Somit ist die Aussagekraft einer Strom-Spannungskennlinie bezüglich der Kurzschlussstromdichte auf diese limitierende Teilzelle begrenzt. Welcher Strom eigentlich in den Teilzellen produziert werden könnte, kann mit Hilfe der EQE über Formel 4.3 berechnet werden.

$$(4.3) \quad I_{sc} = \sum_{\lambda} EQE(\lambda) P_{\lambda}^{AM1.5} \Delta\lambda \frac{e\lambda}{hc}$$

Eine typische EQE von einer a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzelle ist in 4.5 dargestellt.

Bei der Messung trifft monochromatisches Licht mit einer bekannten Intensität auf die zu vermessende Solarzelle. Der generierte Strom wird wellenlängenabhängig gemessen. Um die Intensität des einfallenden Lichtes zu bestimmen wird zunächst eine Referenzzelle der

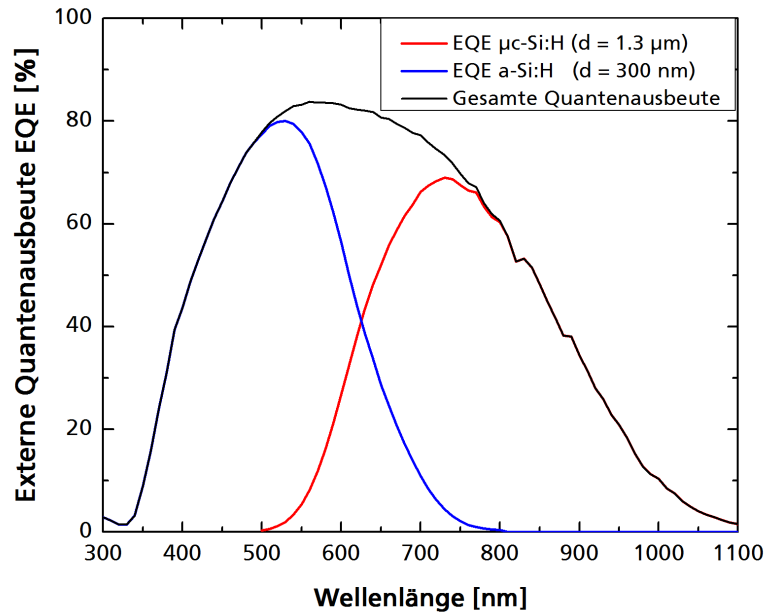


Abbildung 4.5.: EQE einer typischen Tandemsolarzelle mit 300 nm a-Si:H and 1.3 μm dickem $\mu\text{c-Si:H}$ -Absorber.

Firma Hamamatsu (Modell S1337-1010BQ) vermessen, deren Quantenausbeute bekannt ist. Das Licht wird von einer Xenon-Lampe über einen Doppelmonochromator geschickt und im Wellenlängenbereich von 300 - 1200 nm in 10 nm Schritten durchfahren. Zur Messung der Quantenausbeute in Tandemsolarzellen, muss die jeweils andere Teilzelle mit Licht abgesättigt werden, damit sie den Messstrom hindurchlässt. Um die a-Si:H-Topzelle messen zu können, wird die Zelle mit rotem Licht ($\lambda > 800$ nm) geflutet, zur Messung der $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzelle mit blauem Licht ($\lambda < 500$ nm). Um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern wird die Lock-In-Technik verwendet. Der Chopper rotiert mit einer Frequenz von 63 Hz.

4.4.3. Kurzschlussstromdichte

J_{sc} hängt in erster Linie von der Absorberdicke und dem Lichteinfall in der Zelle ab. Er kann vergrößert werden, indem die Reflexion minimiert und der Lichtweg im Absorber maximiert wird. Ebenso ist es wichtig, die Absorption im Frontkontakt, den dotierten Siliziumschichten sowie am Rückkontakt zu reduzieren.

4.4.4. Offene Klemmspannung

U_{oc} hängt von der Kristallinität der Absorber [Sha03], ihrer Bandlücke und der Rekombinationsrate an Oberflächen und im Volumen ab. Die Differenz der p- und n-Dotierzustände gibt die maximale Potentialdifferenz in der Solarzelle an, die durch Defektzustände reduziert werden kann. Die offene Klemmspannung ist ein Maß für die stattfindende Rekombination in der Solarzelle. Je nachdem, ob die Oberflächen- oder die Volumenrekombination überwiegt,

ist es günstiger die Absorber dicker oder dünner zu machen, um U_{oc} zu steigern. Für a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen sind dünnere Absorber tendenziell besser geeignet [Sch11]. Auch die Anpassung der beiden Teilzellen in Tandemsolarzellen hat einen Einfluss auf U_{oc} . Bei einer Limitierung steigt sie etwas an [Sch11].

4.4.5. Füllfaktor

Der Füllfaktor FF wird im Wesentlichen durch drei Faktoren limitiert [Sha03]: unzureichende Ladungssammlung in den Absorbern, ein hoher Serienwiderstand und ein niedriger Parallelwiderstand. R_p führt zu Parasitärströmen und reduziert den Zellstrom, während zur Überwindung eines hohen R_s die Spannung für den Verbraucher niedriger ausfällt. Wird die Absorberdicke reduziert, ist die Ladungssammlung begünstigt und der Füllfaktor steigt [Sch11]. In limitierten Tandemsolarzellen liegt FF etwas höher als in stromangepassten, da die Spannung in der limitierten Teilzelle etwas höher ist [Sch11].

4.4.6. Serien- und Parallelwiderstände

Hochohmige Frontkontakte lassen den FF einbrechen [Ber07b], genauso wie zu niedrige Parallelwiderstände parasitäre Ströme begünstigen. Das Front-TCO sollte einen Schichtwiderstand kleiner 10Ω aufweisen. Insbesondere das Schwachlichtverhalten der Solarzellen wird durch den Parallelwiderstand beeinflusst [Bar12].

Teil II.

Lichtmanagement

5. Lichtmanagement in Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Dünnschichtsolarzellen zeichnen sich durch Absorber mit nur wenigen Mikrometern Dicke aus. Um so wichtiger ist es, die Absorption der Solarzelle durch eine Verlängerung des Lichtweges im Absorber zu erhöhen. Insbesondere Halbleiter mit indirekter Bandlücke und sehr geringem Absorptionskoeffizienten wie $\mu\text{c-Si:H}$ sind betroffen. Um den Lichteinfang zu maximieren, werden texturierte Frontkontakte aus ZnO:Al verwendet, die das Licht streuen. Mit Hilfe eines metallischen Rückkontaktes wird das Licht zurückreflektiert, so dass der effektive Lichtweg mindestens der doppelten Absorberdicke entspricht. Je mehr Licht absorbiert werden kann, desto höher ist die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle. Das Lichtmanagement von Dünnschichtsolarzellen zielt genau darauf ab, indem die Lichteinkopplung in die Zelle verbessert wird. Ein rauher Frontkontakt reduziert die Reflexion und streut das Licht im Idealfall so in die Solarzelle, dass es mehrfach intern reflektiert wird und zu einem Großteil absorbiert wird. In $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen kommt ein weiterer Aspekt zum Lichtmanagement hinzu. Beide Teilzellen sind in Reihe geschaltet und sollten deshalb mit ihrer individuellen Kurzschlussstromdichte aneinander angepasst sein. Der kleinste Teilstrom limitiert den Gesamtstrom. Anstatt die beiden Ströme genau anzugleichen, kann bei Zelldesign der Staebler-Wronski-Effekt in der a-Si:H -Topzelle mitberücksichtigt werden, durch den die Performance einer a-Si:H -Solarzelle unter Lichteinfluss abnimmt. So ist es vorteilhaft die Tandemzelle in ihrem Anfangszustand leicht bottom-limitiert herzustellen, damit die Teilströme schließlich in der stabilisierten Solarzelle zusammenpassen.

Um den Staebler-Wronski-Effekt in der a-Si:H -Topzelle zu minimieren, sollte deren Absorberdicke reduziert werden. Auch bei der $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzelle ist eine Reduktion der Schichtdicke günstig, da $\mu\text{c-Si:H}$ eine geringe Abscheiderate mittels PECVD besitzt. Der Gewinn in der Kurzschlussstromdichte durch den Lichteinfang kann also einerseits zur Steigerung des Wirkungsgrades, andererseits zur Verringerung der Absorberdicke genutzt werden.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung verschiedener texturierter ZnO:Al-Frontkontakte bezüglich ihrer Lichtstreuungseigenschaften und ihre Bewertung für den Einsatz in $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Charakterisierung der Lichtstreuung am Frontkontakt, der Herstellung von Zinkoxidproben mit verschiedenen Oberflächentexturen sowie der Korrelation der Lichtstreuung mit Solarzeleigenschaften. Die besten Oberflächenmorphologien werden identifiziert.

6. Lichtstreuung

Im Allgemeinen kann die Lichtstreuung durch das Lösen der Maxwellgleichungen exakt berechnet werden. Die Mie-Theorie [Mie08] beschreibt eine analytische Lösung der Maxwellgleichungen für sphärische Partikel und ist deshalb wegen des überschaubaren Rechenaufwandes attraktiv. Je nach Verhältnis von Strukturgröße und Wellenlänge treten verschiedene Grenzfälle der Lichtstreuung auf. Zur Unterscheidung der Bereiche wird der Größenparameter $x = 2\pi r/\lambda$ eingeführt, wobei r der Partikelradius und λ die Wellenlänge des Lichtes ist. Für sehr kleine Partikelgrößen ($x \ll 1$) herrscht die **Rayleigh-Streuung** vor, die mit einem Hertzchen Dipol genähert werden kann und genausoviel Licht vorwärts wie rückwärts streut [Krä98]. Die Streuintensität I ist proportional zu $(2r/\lambda)^4$ [Ern01]. Die Streuung wird maximal wenn $2r \approx \lambda$ wird. Dies ist der Bereich der **Mie-Streuung**. Einige kostenfreie Programme ermöglichen es, die entsprechende Streufunktion zu berechnen. In dieser Arbeit wird das Programm ScatLab (Version 1.2)¹ verwendet. Ein weiterer Online-Kalkulator für schnelle Berechnungen steht unter http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html bereit. Die **geometrische Optik** ist der zweite Grenzfall der Mie-Theorie, der für große Strukturen ($x \gg 1$) eintritt. Hier finden die bekannten Prinzipien des Snelliusschen Brechungsgesetzes, die Fresnelformeln und die Totalreflexion Anwendung (siehe z.B. [Mil95]). In Abbildung 6.1 ist der Wirkungsquerschnitt für Lichtstreuung bei einer Wellenlänge von 700 nm in Abhängigkeit des Partikelradius angegeben. Für kleine Partikel gilt die Rayleigh-Streuung, für mittlere die Mie-Streuung und für sehr große Partikel schließlich die geometrische Optik.

¹<http://www.scatlab.org/>, Stand: 10.06.2012

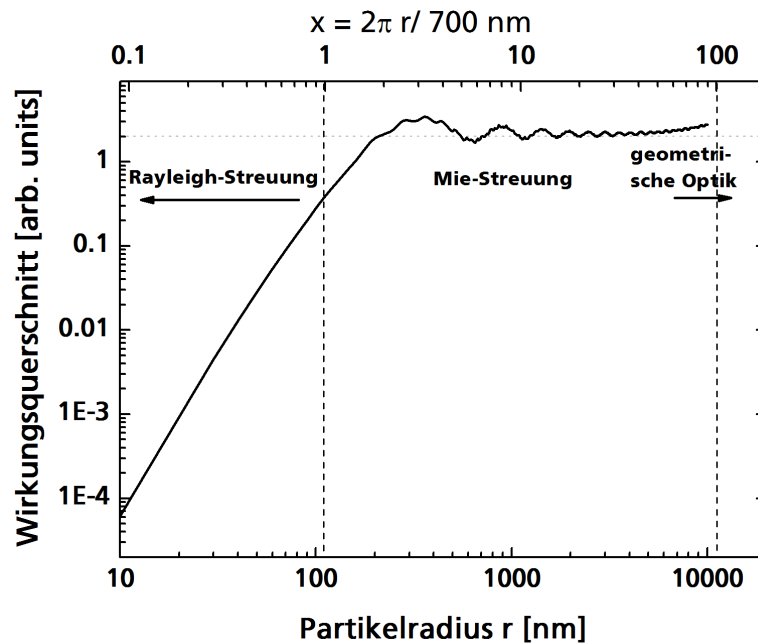


Abbildung 6.1.: Wirkungsquerschnitt der Mie-Streuung in Abhängigkeit des Partikelradius für eine Wellenlänge von 700 nm. Es wird eine Kombination von ZnO-Partikeln in Luft und Lufthohlräumen in ZnO betrachtet, wobei der Partikelradius in beiden Fällen gleich angenommen wurde.

6.1. Geometrische Optik

Die geometrische Optik ist anwendbar, wenn die Strukturgrößen wesentlich größer als die Wellenlänge sind ($x \gg 1$).

Das Snelliussche Brechungsgesetz (Formel 6.1) beschreibt die Brechung eines Lichtstrahls beim Übergang von Medium A ins Medium B mit den Brechungsindizes n_A und n_B und den Einfalls- bzw. Ausfallswinkeln α und β .

$$(6.1) \quad \sin(\alpha) \cdot n_A = \sin(\beta) \cdot n_B$$

Wenn das Licht von einem optisch dichteren (n_A) in ein optisch dünneres Medium (n_B) übergeht, tritt Totalreflexion oberhalb eines kritischen Winkels α_c auf (Formel 6.2).

$$(6.2) \quad \alpha_c = \arcsin\left(\frac{n_B}{n_A}\right)$$

Mit diesem Winkel wird auch der Kegel eingegrenzt, in dem das Licht wieder aus der Solarzelle auskoppeln kann (Escape Cone). Für die Brechungsindizes von Silizium und ZnO:Al mit $n_{\text{Si}} = 4$ und $n_{\text{ZnO:Al}} = 1.67$ beträgt der kritische Winkel 24.7° . Wäre der Rückkontakt der Solarzelle glatt und würde das Licht nur an dem Frontkontakt gestreut, würde eine Streuung in Winkel oberhalb von 12.4° ausreichen, um einen Teil des Lichtes einmal mehr zurückzereflektieren. Dies entspricht einem Neigungswinkel von 21.1° der

Ätzstruktur. Da das Licht nach Reflexion am Rückkontakt am Frontkontakt nicht auf eine glatte sondern eine bereits angeraute Oberfläche mit denselben Neigungswinkeln wie beim Einkoppeln trifft, besteht das Risiko, dass der Strahl auf die entgegengesetzt geneigte Kraterfläche fällt und so mühelos auskoppeln kann. Ein 100%iger Lichteinfang ist leider unmöglich. Da aber auch der Rückkontakt texturiert ist, wird das Licht dort einmal mehr gestreut. Ab 45° Neigungswinkel treten Mehrfachreflexionen am Rückkontakt auf und der Winkel, mit dem das Licht wieder auf den Frontkontakt trifft, kann nur mit Ray-Tracing-Programmen abgeschätzt werden.

Je nach Einfallswinkel und Wellenlänge tritt die total reflektierte Welle mit einer Tiefe von d_{tr} in das reflektierende Medium ein und kann dort durch Absorption abgeschwächt werden (Formel 6.3), wodurch die Reflexion weniger als 100 % beträgt [Mil95]. Je größer der Winkel und je kleiner die Wellenlänge, desto geringer ist diese Eindringtiefe und die Verluste werden minimiert.

$$(6.3) \quad d_{tr} = \frac{\lambda}{2\pi} (n_A^2 \sin^2 \alpha - n_B^2)^{-1/2}$$

Lichtstreuung in große Winkel im Siliziumabsorber β_{Si} hat also drei Vorteile:

- höhere Wahrscheinlichkeit der Totalreflexion,
- geringere Eindringtiefe in das ZnO:Al bei der Reflexion und dadurch verminderte parasitäre Absorption,
- verlängerter Lichtweg um mindestens $d/\cos(\beta_{Si})$.

Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten an einer Grenzfläche von zwei optisch unterschiedlichen Materialien lassen sich mit Hilfe der Fresnelformeln beschreiben. Für den Fall der parallelen (p) und senkrechten (s) Polarisation sind sie in Formeln 6.4 - 6.7 angegeben, wobei α der Einfallswinkel, β der Ausfallswinkel und N der jeweilige komplexe Brechungsindex mit $N = n + ik$ ist [Dem02].

$$(6.4) \quad r_p = \frac{N_B \cos(\alpha) - N_A \cos(\beta)}{N_B \cos(\alpha) + N_A \cos(\beta)}$$

$$(6.5) \quad t_p = \frac{2N_A \cos(\alpha)}{N_B \cos(\alpha) + N_A \cos(\beta)}$$

$$(6.6) \quad r_s = \frac{N_A \cos(\alpha) - N_B \cos(\beta)}{N_A \cos(\alpha) + N_B \cos(\beta)}$$

$$(6.7) \quad t_s = \frac{2N_A \cos(\alpha)}{N_A \cos(\alpha) + N_B \cos(\beta)}$$

Bei senkrechtem Lichteinfall berechnet sich die Reflexion an einer solchen Grenzfläche mit Formel 6.8 und die Transmission mit Formel 6.9. Ist die Absorption der jeweiligen Schicht zu vernachlässigen, kann statt des komplexen Brechungsindex der reale Brechungsindex n verwendet werden.

Wellenlänge	$a_{\text{a-Si:H}}$	$a_{\mu\text{c-Si:H}}$	A in a-Si:H 350 nm	A in $\mu\text{c-Si:H}$ 1 μm
500 nm	102880 cm^{-1}	40266 cm^{-1}	97.3 %	2.7 %
700 nm	945 cm^{-1}	2863 cm^{-1}	5 %	42.2 %
1000 nm	9 cm^{-1}	77.4 cm^{-1}	0.03 %	1.54 %

Tabelle 6.1.: Absorptionskoeffizienten und Absorption A nach zweifachem Durchlaufen der beiden Teilzellen in einer a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle.

$$(6.8) \quad R_{(\alpha=0)} = |r|^2 = \left(\frac{N_A - N_B}{N_A + N_B} \right)^2$$

$$(6.9) \quad T_{(\alpha=0)} = \left| \frac{N_B \cos(\beta)}{N_A \cos(\alpha)} \right| |t|^2 = \frac{4N_A N_B}{(N_A + N_B)^2}$$

Zur Berechnung der Absorption in einer Siliziumtandemsolarzelle, kann bei Vernachlässigung von Interferenzeffekten und der Reflexion an der Oberfläche, das Lambert-Beer'sche Gesetz angewendet werden (Formel 6.10), wobei a_{Si} der Absorptionskoeffizient von Silizium ist und d die entsprechende Schichtdicke. f gibt die Verlängerung des Lichtweges durch Lichtstreuung und Reflexion am Rückkontakt an [Ber08].

$$(6.10) \quad I = I_0 \cdot \exp(-f a_{\text{Si}} d)$$

$$(6.11) \quad f = \frac{-\ln(1 - A)}{a_{\text{Si}} d}$$

In Tabelle 6.1 ist die berechnete Absorption in den jeweiligen Teilzellen einer a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle mit Absorberdicken von 350 nm a-Si:H und 1 μm $\mu\text{c-Si:H}$ nach doppeltem Durchgang des Lichtes aufgeführt. Dies beschreibt den Fall ohne Texturierung des Frontkontaktes ($f = 2$). Aus der Quantenausbeute von Solarzellen lassen sich mit dieser Rechnung untere Abschätzungen für die Verlängerung des Lichtweges bestimmen, wenn die Reflexion und die Absorption in dotierten Schichten und dem TCO vernachlässigt wird (Formel 6.11). Interferenzeffekte aufgrund der geringen Absorberdicke werden hierbei ebenfalls nicht betrachtet.

6.2. Rayleigh- und Mie-Streuung

Bei dünnen Schichten und kleineren Strukturen werden zunehmend Beugungsphänomene und Interferenzen wichtig. Für Partikel in der Größenordnung der Wellenlänge ist es schließlich angebracht, die Mie-Theorie zu verwenden. Die Simulationsparameter sind hierbei der Brechungsindex und Extinktionskoeffizient des umgebenden Mediums und des Partikels, der Radius r sowie die betrachtete Wellenlänge. Es können die Streuerverteilung der Lichtintensität sowie der Streuquerschnitt bestimmt werden. Bei sehr kleinen Radien ≤ 50 nm überwiegt die Rayleigh-Streuung, wobei genausoviel Licht zurück wie vorwärts

Wellenlänge	$n_{\text{ZnO:Al}}$	$k_{\text{ZnO:Al}}$
400 nm	1.88	0.0087
500 nm	1.80	0.003
600 nm	1.74	0.0029
700 nm	1.67	0.0045
1000 nm	1.42	0.024

Tabelle 6.2.: Wellenlängenabhängiger Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von reaktiv gesputtertem ZnO:Al aus Serie 1 und 3.

gestreut wird. Je größer der Partikelradius, desto mehr wird die Vorwärtsstreuung betont [Krä98]. Umgekehrt steigt die Reflexion für kleinere Partikel.

Für eine Zinkoxidkugel in Luft ist die Streufunktion bei 700 nm in Abbildung 6.2 dargestellt. Bei einem Radius von 100 nm herrscht Rayleigh-Streuung vor (links). Es wird fast genausoviel Licht zurück- wie vorwärtsgestreut. Bei einem Radius von 300 nm dagegen befindet man sich im Regime der Miestreuung (rechts). Um die Miestreuung besser zu

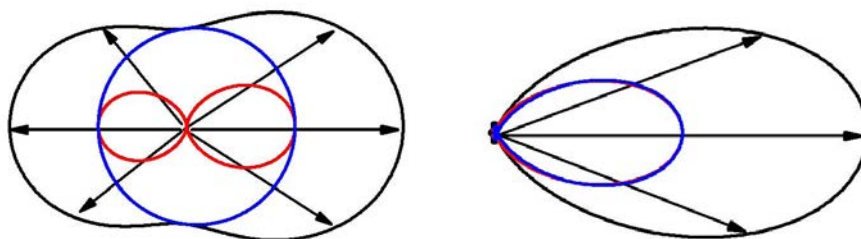


Abbildung 6.2.: Rayleighstreuung für kleine Partikel im Vergleich zur Wellenlänge (links) und Mie-Streuung für Partikel in Größenordnung der Wellenlänge (rechts). Die Streufunktion von p-polarisiertem Licht (rot), s-polarisiertem (blau) und unpolarisiertem Licht (schwarz) sind angegeben.

verstehen, wurde die Lichtstreuung mit Hilfe des Programmes ScatLab für verschiedene Partikelradien und Wellenlängen berechnet. Parameter sind hierbei der Brechungsindex und Extinktionskoeffizient des umgebenden Mediums und des Partikels. Zu beachten ist, dass sich bei geätztem Zinkoxid zwei Streumechanismen überlagern, nämlich die Streuung von ZnO-Partikeln in Luftumgebung (Kraterspitzen) und die Streuung von Luft-Hohlräumen in ZnO-Matrix (Kratertäler). Der gemittelte Wirkungsquerschnitt beider Streumechanismen ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei kleinen Partikelradien die Miestreuung schon bei kleineren Wellenlängen (z.B. 400 nm) einsetzt, während größere Wellenlängen bevorzugt an größeren Partikeln streuen. Lufthohlräume in ZnO streuen für $r \leq 400$ nm etwa doppelt so stark wie ZnO-Partikel in Luft. Für die wellenlängenabhängigen Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten wurden Mittelwerte der optischen Konstanten aus Serie 1 und 3 eingesetzt (siehe Tabelle 6.2). Die winkelabhängige Streufunktion wurde für eine Wellenlänge von 700 nm für verschiedene Partikelradien berechnet und im Maximum auf Eins normiert (Abbildung 6.4 links). Bei kleinen Partikelradien ($r < 150$ nm)

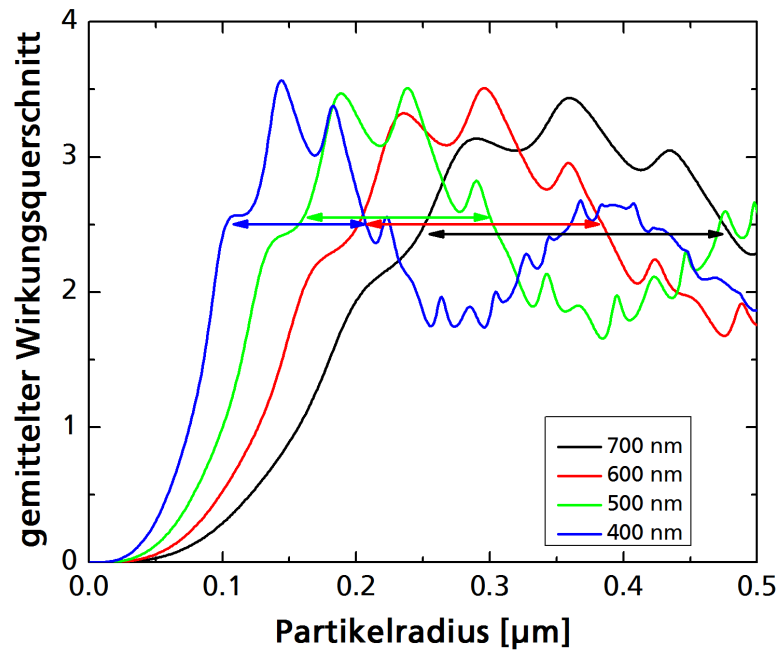


Abbildung 6.3.: Wirkungsquerschnitt der Mie-Streuung in Abhängigkeit des Partikelradius. Es wird eine Kombination von ZnO-Partikeln in Luft und Lufthohlräumen in ZnO betrachtet, wobei der Partikelradius in beiden Fällen gleich angenommen wurde.

bleibt das Streumaximum in der Position nahezu unverändert und verschiebt sich erst bei größeren Partikelradien zu kleineren Winkeln ($150 \text{ nm} < r < 600 \text{ nm}$), um schließlich relativ unverändert an einer Position zu bleiben ($r > 600 \text{ nm}$). Trägt man nun die simulierte Position des Streumaximums gegen den jeweiligen Partikelradius auf, erkennt man, dass die beiden Parameter miteinander verknüpft sind (Abbildung 6.5). Die laterale Strukturgröße der Ätzkrater, die dem doppelten Partikelradius entspricht, scheint aus der Streufunktion abgeleitet werden zu können, da bei gleichen optischen Konstanten kleinere Partikel zu größeren Streuwinkeln führen. Die Empfindlichkeit einer Messung ist laut Simulation wellenlängenabhängig, so eignet sich eine Wellenlänge von 400 nm nur zur Charakterisierung von Partikelradien bis 250 nm, bei größeren Partikeln verschiebt sich das Maximum kaum noch, die Streuung befindet sich hier am Übergang zwischen Miestreuung und geometrischer Optik. Die Pfeile in Abbildung 6.5 zeigen den Radienbereich an, in dem bei einer bestimmten Wellenlänge ein eindeutiger Zusammenhang zum Streumaximum hergestellt werden kann.

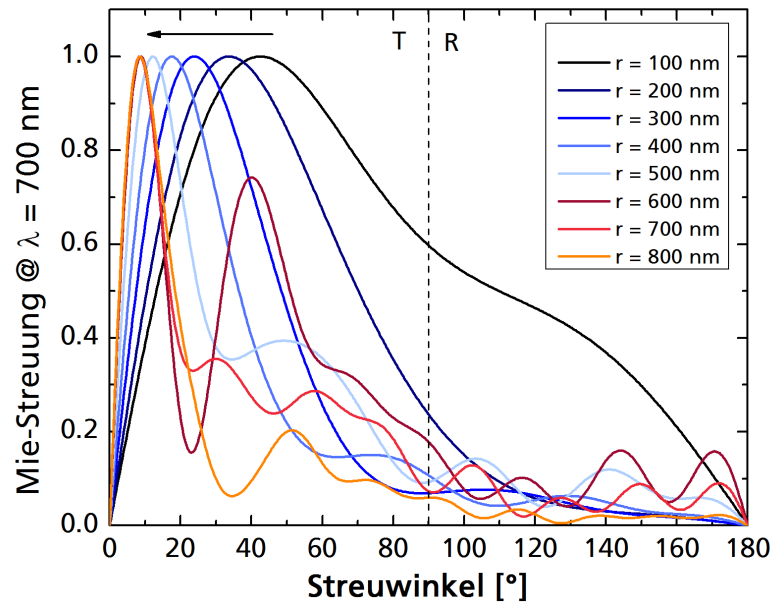


Abbildung 6.4.: Auf Eins normierte Mie-Streuung (Kombination von ZnO:Al-Partikeln in Luft und Luft-hohlräumen in ZnO:Al) bei einer Wellenlänge von 700 nm in Abhängigkeit des Partikelradius.

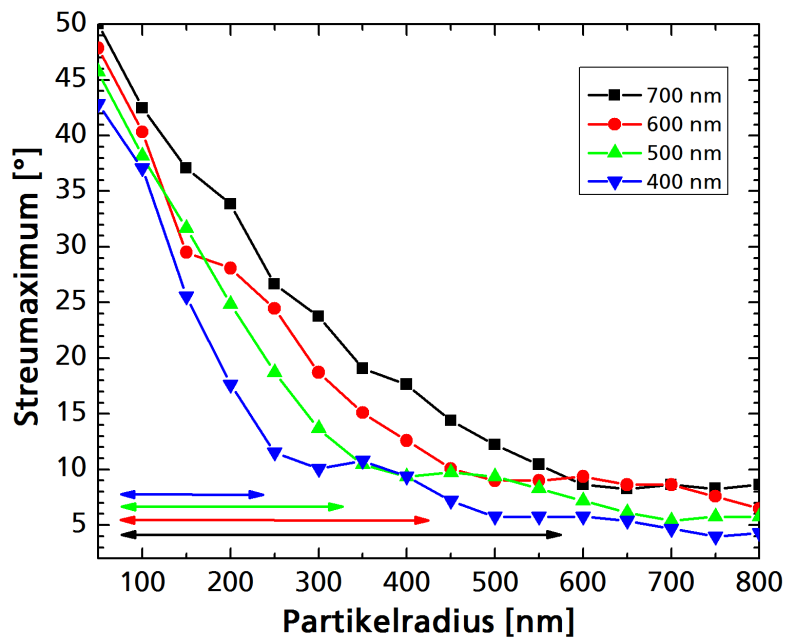


Abbildung 6.5.: Berechnete Verschiebung des Streumaximums als Funktion von Partikelradius r und Wellenlänge.

6.3. Haze-Messung

Der Haze gibt das Verhältnis von diffus gestreutem (T_{diff}) zum gesamten transmittierten Licht (T_{hem}) an (Formel 6.12). Zur Messung wird eine Ulbrichtkugel verwendet, die im Inneren mit einem weißen Material, Spektralton, ausgekleidet ist. Das Licht durchläuft die Probe, wird gestreut und innerhalb der Kugel so oft reflektiert, bis es auf den Detektor trifft. Dabei geht Lichtintensität verloren. Je kleiner die Ulbrichtkugel ist, desto geringer ist der Intensitätsverlust, der mit dem Quadrat des Radius skaliert [Goe67]. Vor der Messung wird eine Referenzmessung (Baseline) aufgenommen, bei der der Ausgangsport mit Spektralton verschlossen ist. Sämtliches Licht wird in der Kugel gefangen und schließlich gemessen. Zum Messen des diffusen Lichtes wird der Ausgangsport geöffnet, so dass das spekulare Licht aus der Kugel entweichen kann. Die Ausgangsöffnung der Ulbrichtkugel hat einen Durchmesser von 2.5 cm, die Kugel besitzt einen Durchmesser von 15 cm, so dass das diffuse Licht ab einem Winkel von 4.8° erfasst wird.

$$(6.12) \quad H_T = \frac{T_{\text{diff}}}{T_{\text{hem}}}$$

Der Haze ist proportional zur rms-Rauheit, was bereits von Rakels, Bennett und Lechner et al. gezeigt wurde [Rak96, Ben99, Lec04]. Das diffuse und hemisphärische Licht ist darüber hinaus von der Beleuchtungsseite der Probe abhängig (vergl. Abbildung 6.6). Wird die Probe von der rauen TCO-Seite beleuchtet, ist das Messsignal größer als bei Beleuchtung von der Glasseite. Dieser Lichteinfang im TCO und im Glas lässt sich auf geometrische Optik und erhöhte Reflexion beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium erklären. Eine genauere Erläuterung dazu wird in Abschnitt 6.4 gegeben. Das Verhältnis der beiden Größen zueinander, der Haze-Wert, bleibt dagegen konstant.

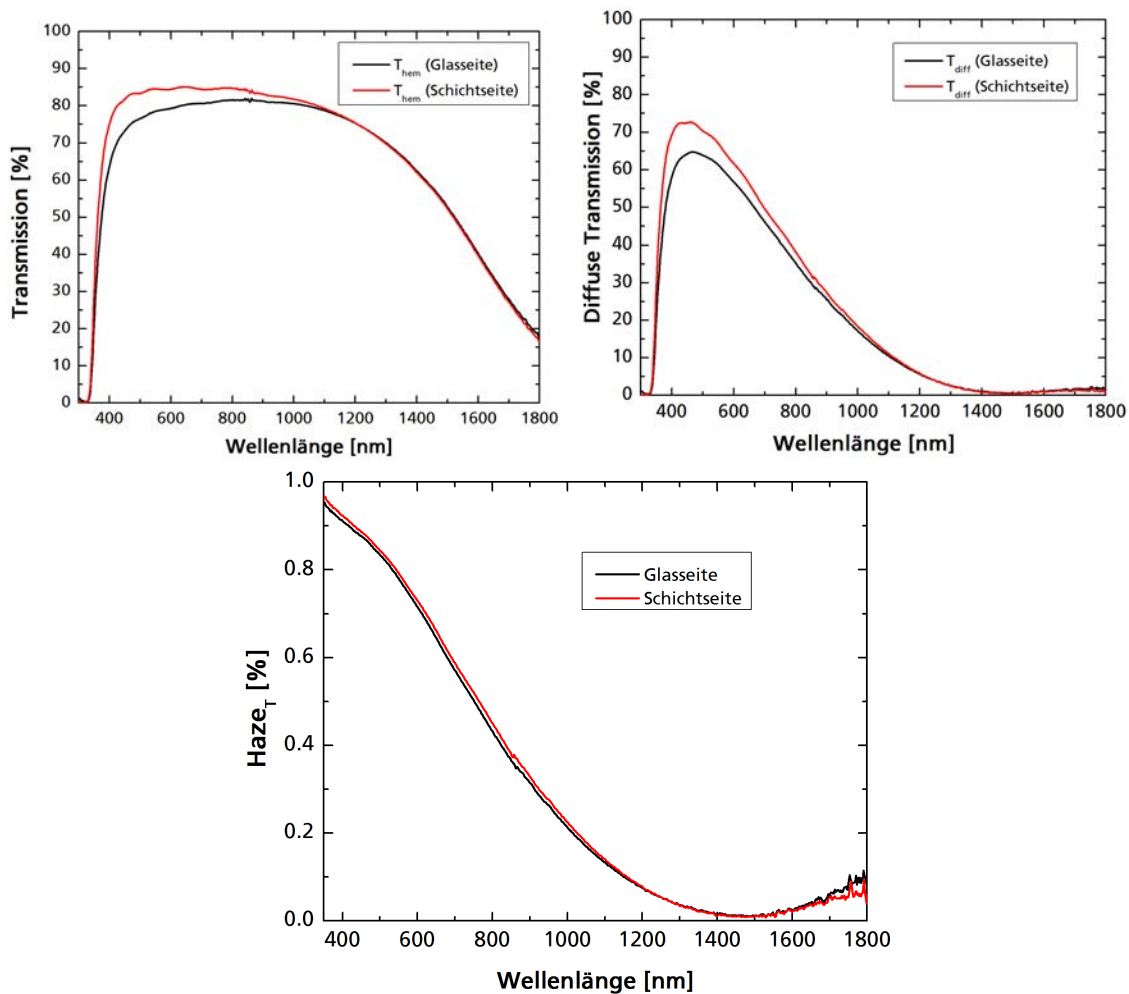


Abbildung 6.6.: Hemisphärische und diffuse Transmission von Glas- und Schichtseite gemessen sowie der dazugehörige Haze.

6.4. Beleuchtungsseite

Wie schon die Messungen der diffusen Transmission bei den Hazemessungen zeigten, ist es bei rauen Proben wichtig, von welcher Seite sie in Streulichtmessungen beleuchtet werden. Bei Beleuchtung von der rauen Schichtseite kann mehr Licht die Probe passieren. Bei Beleuchtung von der glatten Seite wird ein größerer Anteil des Lichtes innerhalb des Glases und TCOs eingefangen. Da die Messung an einem mit ZnO:Al beschichteten Glas an Luft in keinem Fall der Situation innerhalb einer Solarzelle entspricht, sollte die Beleuchtung von der rauen Seite erfolgen, um Intensitätsverluste und eine weitere Verfälschung des Messsignals zu vermeiden. Der Einfachheit halber wird das Prinzip des Lichteinfangs im Folgenden anhand eines auf einer Seite angerauten Glases mit der geometrischen Optik beschrieben.

Beleuchtung von der rauen Glasseite

Das Licht trifft entlang der Probenormalen auf die raue Glasstruktur mit Neigungswinkel α_1 und wird dort nach dem Snelliusschen-Brechungsgesetz um den Winkel β_1 zum Lot hingebrochen, da der Übergang von einem optisch dünneren Medium ($n_{\text{Luft}} = 1$) in ein optisch dichteres Medium ($n_{\text{Glas}} = 1.5$) erfolgt. Der Brechungswinkel β_1 berechnet sich zu $\arcsin(n_{\text{Luft}}/n_{\text{Glas}} \cdot \sin(\alpha_1))$ und bezieht sich auf das Lot der geneigten Struktur, deshalb muss er bezüglich der Probenormalen mit $(\alpha_1 - \beta_1)$ umgerechnet werden. Dies ist der Einfallswinkel α_2 auf die glatte Glasrückseite an der zweiten Grenzfläche Glas/Luft. Hier erfolgt eine zweite Brechung und das Licht kann das Glas mit dem Winkel $\beta_2 = \arcsin(n_{\text{Glas}}/n_{\text{Luft}} \cdot \sin(\alpha_2)) = \arcsin(n_{\text{Glas}}/n_{\text{Luft}} \cdot \sin(\alpha_1 - \beta_1))$ verlassen. Da an Grenzfläche 2 ein Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium erfolgt, kann Totalreflexion ab einem kritischen Winkel von $\alpha_c = \arcsin\left(\frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Glas}}}\right) = 41.8^\circ$ erfolgen. Dieser Winkel α_2 wird erst für Neigungswinkel größer 83.2° erreicht.

Beleuchtung von der glatten Glasseite

In der umgekehrten Geometrie trifft das Licht zunächst senkrecht auf die glatte Glasseite und kann diese ungebrochen passieren. Die einzige Brechung geschieht an Grenzfläche 2 beim Übergang von Glas zu Luft. Hier ist der Einfallswinkel α_2 gleich dem Neigungswinkel der Glasstruktur. Das gebrochene Licht verlässt das Glas mit einem Winkel $\beta_2 = \arcsin(n_{\text{Glas}}/n_{\text{Luft}} \sin(\alpha_2)) = \arcsin(n_{\text{Glas}}/n_{\text{Luft}} \sin(\alpha_1))$ bezüglich des Neigungslothes und mit dem Winkel $(\alpha_1 - \beta_2)$ bezüglich der Probenormalen. An Grenzfläche 2 ist hier die Wahrscheinlichkeit zur internen Reflexion größer als bei der Beleuchtung von der rauen Seite, weil die Einfallswinkel größer sind. Neigungswinkel größer 41.8° führen zu einer Reflexion an der rauen Oberfläche. Dadurch wird das Messsignal abgeschwächt. Je größer der Winkel α_2 , desto mehr Licht wird reflektiert und im Glas gefangen. Diese Abschätzungen beziehen ausschließlich die geometrische Optik mit ein und dienen zur Orientierung.

Für Beleuchtung von der rauen Glasseite kann das Licht bis zu einem Neigungswinkel von 83.2° aus dem Glas auskoppeln, bei Beleuchtung von der glatten Glasseite nur bis zu einem Neigungswinkel von 41.8° , was dem kritischen Winkel entspricht. Dies führt zu einem Intensitätsverlust, der sich aber sowohl auf die totale Transmission sowie die diffuse Transmission auswirkt, wodurch der Haze konstant bleibt.

Einfluss der Beleuchtungsseite von rauem ZnO:Al auf Glas

Betrachtet man raues ZnO:Al auf Glas, wird dieser Effekt durch den höheren Brechungsindex ($n_{\text{ZnO:Al}} = 1.67$ bei 700nm) noch weiter verstärkt. In Tabelle 6.3 ist das Streuverhalten von rauem ZnO:Al auf Glas für beide Beleuchtungsseiten und ausgewählte Winkel dargestellt. Der Reflexionskoeffizient r_s nach Formel 6.7 ist ebenfalls angegeben. Während bei der Beleuchtung der rauen ZnO:Al Seite Neigungswinkel bis 71.3° bei der Streuung mitberücksichtigt werden, ist dies bei der Beleuchtung von der Glasseite nur bis zu Neigungswinkeln von 36.7° der Fall. Die gemessenen Streuwinkel verschieben sich bei gleichem Neigungswinkel zu etwas höheren Werten als bei unbeschichtetem rauem Glas. Zudem wird der Anteil der

Neigungswinkel	Beleuchtung von rauher ZnO:Al-Seite				Beleuchtung von glatter Glasseite			
	α_3	β_3	r_s	Streuwinkel	α_3	β_3	r_s	Streuwinkel
10	4.5	6.7	4.1	6.7	10.0	16.9	7.0	6.9
20	9.1	13.7	4.3	13.7	20.0	34.8	9.8	14.8
30	14.0	21.3	4.8	21.3	30.0	56.6	20.1	26.6
36.7	17.6	26.9	5.4	26.9	36.7	86.4	82.9	49.7
40	19.4	29.9	5.8	29.9	40.0	-	-	-
50	25.4	40.1	7.7	40.1	50.0	-	-	-
60	32.4	53.5	13.0	53.5	60.0	-	-	-
70	40.6	77.4	46.0	77.4	70.0	-	-	-
71.3	41.8	87.6	85.9	87.6	71.3	-	-	-

Tabelle 6.3.: Beugungswinkel und Reflexionskoeffizienten r_s für verschiedene Beleuchtungsseiten von mit rauem ZnO:Al beschichtetem Glas.

Streuung in große Winkel durch Mehrfachstreuung innerhalb des Glases und Zinkoxids verstärkt. Vergleicht man die totale Transmission in beiden Beleuchtungsfällen, erhält man eine Abschätzung, des Einflusses von Ätzkratern mit Neigungswinkeln zwischen 36.7° und 71.3° .

Die berechneten Winkel reagieren empfindlich auf Änderungen des Brechungsindex. Um den Fehler abzuschätzen, wurde die Berechnung für einen Brechungsindex von 1.6 und 2 für das Zinkoxid wiederholt. Es ergeben sich damit maximal zu messende Neigungswinkel von $76.0^\circ/38.6^\circ$ und $53.7^\circ/30^\circ$ (Beleuchtungsseite: rau/glatt). Somit unterscheidet sich die Streuung auch in verschiedenen Wellenlängenbereichen, da der Brechungsindex wellenlängenabhängig ist. Die obige Betrachtung wurde für eine Wellenlänge von 700 nm durchgeführt. Zur Bestimmung der Lichtstrefunktion sollten texturierte ZnO:Al-Proben von der rauhen Schichtseite beleuchtet werden, um Intensitätsverluste zu vermeiden.

6.5. Winkelaufgelöste Lichtstreuung

Stiebig et al. zeigten 2006, dass verschiedene TCOs mit gleichem Haze sehr unterschiedliche Kurzschlussströme in Solarzellen liefern können und führten dies auf eine abweichende Lichtstrefunktion zurück, die mit ARS gemessen werden kann [Sti06]. Die Messung der winkelaufgelösten Lichtstreuung (engl. Angular Resolved Scattering, ARS) gibt Aufschluss über die Winkelverteilung des Streulichtes und ist eine wichtige Ergänzung zur alleinigen Messung des Haze-Wertes. Das Messprinzip ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Das Streulicht wird nur in der Einstrahlebene gemessen, nicht über den ganzen Halbraum, deshalb entspricht der Messwert nur einem kleinen Teil des in einen Winkel gestreuten Lichtes. Insbesondere deckt der Detektor mit zunehmendem Streuwinkel einen immer kleineren Bereich des Streuegels ab. Um dies zu kompensieren, kann das Messsignal bei isotrop streuenden Proben mit dem Sinus des Streuwinkel hochgerechnet werden. Der Wichtungsfaktor lässt sich aus folgender Überlegung herleiten: Der Detektor besitzt eine endliche Fläche A_{Detektor} mit der Breite B und Höhe H . Somit kann die Streufunktion nur mit einer begrenzten Auflösung bestimmt werden. Zwei Messpunkte sollten mindestens den Winkelabstand von



Abbildung 6.7.: Links: Das Prinzip von ARS-Messungen. Das Licht wird an der Probe gestreut und in der Messebene winkelaufgelöst mit einem Detektor vermessen. Rechts: Messaufbau am Fraunhofer IST. Eingesetzt wird eine ARTA der Firma OMT Solutions, die für das PerkinElmer Lambda950 konzipiert wurde.

$2\Delta\vartheta = 2 \cdot \arctan(B/2R_{\text{ARS}})$ besitzen, um sich nicht zu überlappen. Hierbei ist R_{ARS} der Abstand zwischen Ulbrichtkugel und Probe. Der Winkel $\pm\Delta\vartheta$ gibt an, welche Winkel um den Streuwinkel ϑ mitgemessen werden. Um das Messsignal bei dem Winkel ϑ auf den gesamten Streuring mit der Breite $2\Delta\vartheta$ hochzurechnen, kann man Formel 6.13 verwenden [Sch09]. Der Streuring kann als Differenz zweier Kugelkalotten berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 A_{\text{Streuring}} &= \int_0^{2\pi} \int_{\vartheta-\Delta\vartheta}^{\vartheta+\Delta\vartheta} R_{\text{ARS}}^2 \sin(\vartheta') d\phi d\vartheta' \\
 &= 2\pi R_{\text{ARS}}^2 [\cos(\vartheta - \Delta\vartheta) - \cos(\vartheta + \Delta\vartheta)] \\
 &= 4\pi R_{\text{ARS}}^2 \sin(\vartheta) \sin(\Delta\vartheta) \\
 &\propto \sin \vartheta \\
 (6.13) \quad F &= \frac{A_{\text{Streuring}}}{A_{\text{Detektor}}} = 4\pi R_{\text{ARS}}^2 / A_{\text{Detektor}} \sin(\vartheta) \sin(\Delta\vartheta)
 \end{aligned}$$

Diese Wichtung mit Faktor F führt bei Lambertschen Streuern ($I \propto \cos(\vartheta)$) zu einem Streumaximum bei 45° . Sie darf nur bei isotrop streuenden Proben angewendet werden. Ein Beispiel für anisotrope Ätzkrater ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Ätzkrater der ZnO:Al-Probe sind asymmetrisch mit einer flachen und einer steilen Flanke, so dass die Beugungswinkel unterschiedlich ausfallen, wenn der Detektor die Probe in dieser Richtung abfährt. Die REM-Aufnahme der mit ARS-vermessenen Probe zeigt asymmetrisch geätzte Krater in der ZnO:Al-Schicht. Die flachen Flanken machen einen größeren Flächenanteil aus, deshalb ist die Streuintensität in kleine Winkel größer als die Intensität in große Winkel, die durch die steilen Flanken der Ätzkrater hervorgerufen wird. Bei den Messungen wurde die Probe von der ZnO:Al-Seite beleuchtet. Der in dieser Arbeit für ARS-Messungen verwendete ARTA-Messaufbau (Automated Reflectance and Transmittance Analyser) wurde von der Firma OMT Solutions aus Eindhoven, einer Ausgründung von TNO, so konzipiert, dass er als Aufsatz in einem PerkinElmer Spektrometer angewendet werden kann [Nij03]. Der Detektor sitzt in einer kleinen Ulbrichtkugel (6 cm Durchmesser) mit einem in

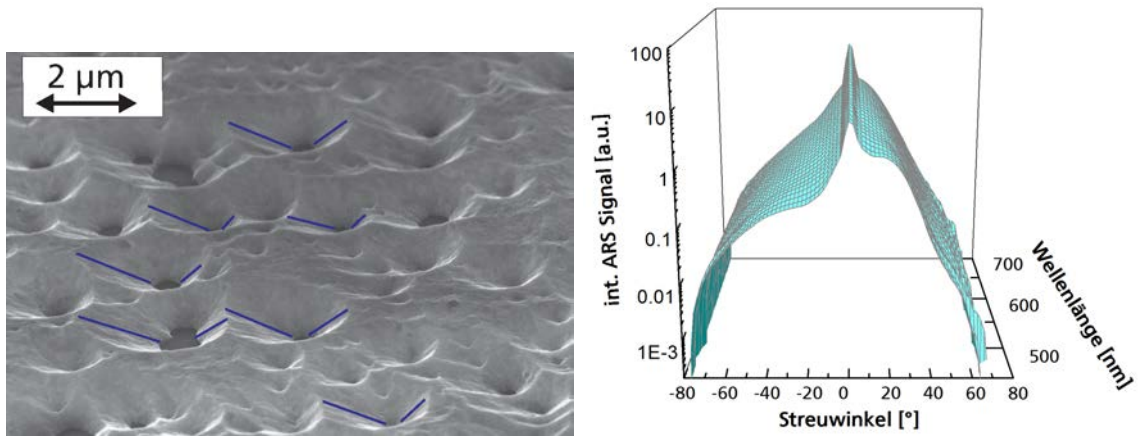


Abbildung 6.8.: Links: REM-Aufnahme der mit ARS-vermessenen Probe mit asymmetrischen Ätzkratern. Rechts: Anisotropes Streuverhalten bei ARS-Messungen, das sich auf unterschiedliche Neigungswinkel zurückführen lässt.

der Breite verstellbarem Eingangsport. Die Höhe H des Eingangsportes beträgt 17 mm, die Breite B wird sowohl bei der Baselinemessung als auch bei der Messung auf 3 mm eingestellt. Etwa ein Drittel des einfallenden Lichtes wird auf diese Weise bei der Aufnahme der Baseline detektiert, das Messsignal wird entsprechend verstärkt. Um absolute Werte angeben zu können, müssten die Streufunktionen durch den Abschwächungsfaktor von etwa 3 dividiert werden. Diese Umrechnung wurde bei den Messungen in Kapitel 8 und 9 nicht durchgeführt. Der Abstand R_{ARS} zwischen Ulbrichtkugel und Probe beträgt 92.1 mm, somit liegen diskrete Messpunkte $2\Delta\vartheta = 2 \cdot \arctan(B/2R_{\text{ARS}}) = 1.9^\circ$ auseinander. Im Folgenden wurde der feste Wert von 2° als Schrittweite gewählt. Messungen mit einem Spektrometer haben den Vorteil, dass man mehrere Wellenlängen messen kann und im Vergleich zur gemessenen Baseline einen absoluten Wert erhält. Besonders interessant sind die Streufunktionen bei den Wellenlängen 500 nm und 700 nm, da sich dort die Absorptionsmaxima der a-Si:H- und $\mu\text{c-Si:H}$ -Teil-Solarzellen befinden. Die Betrachtungen zur Miestreue zeigen weiterhin, dass große Wellenlängen günstiger sind, um große Strukturen optisch erfassen zu können (siehe Abbildung 6.3).

Eine der wesentlichen Fragestellungen bei ARS-Messungen ist, welcher Winkelbereich der Lichtstreuung für mikrokristalline Solarzellen besonders interessant ist. In diesem Zusammenhang sind die Vorarbeiten von Krc, Lechner, Schade und Stiebig et al. zu nennen, die sich auf die Großwinkelstreuung oberhalb von 45° stützten [Krc04b, Lec04, Sch05, Sti06].

Krc et al. simulierten für verschiedene elliptisch angenommene ARS-Streufunktionen (Abbildung 6.9) die Quantenausbeute einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle mit 500 nm dickem Absorber. Dabei betrug der für alle Streufunktionen beibehaltene Haze bei einer Wellenlänge von 550 nm 40 %, bei 700 nm 35 % [Krc04b]. Die verwendeten elliptischen Streufunktionen sind für die Halbachsenverhältnisse $b:a$ von 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:4 in Abbildung 6.10 dargestellt. Um die Streuung in den gesamten Streu kegel bei einem bestimmten Winkel

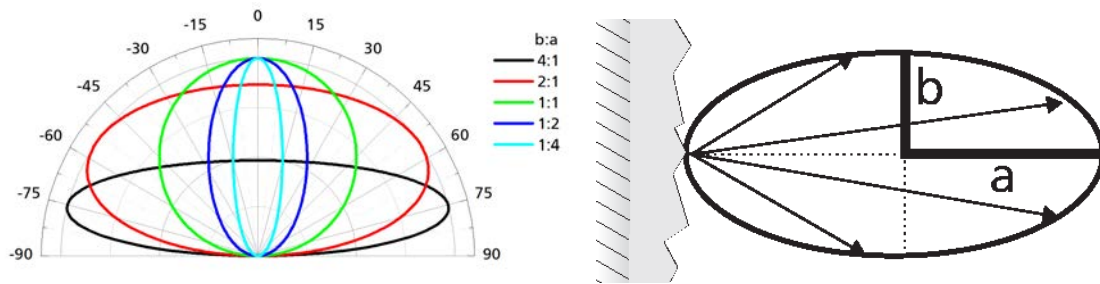


Abbildung 6.9.: Links: Angenommene elliptische Streufunktion in der Solarzelle. Rechts: Die Bezeichnung der Halbachsen der Streuellipse.

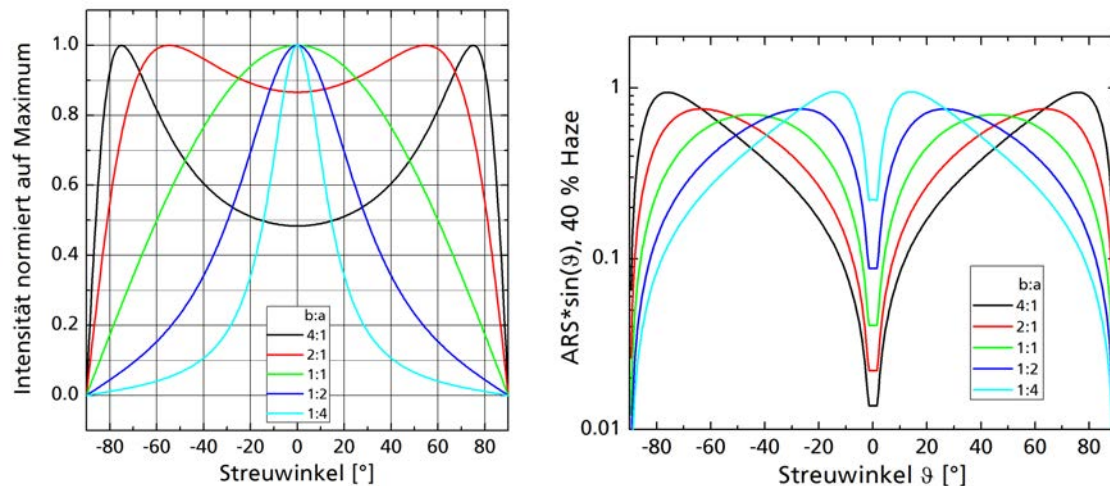


Abbildung 6.10.: Links: Angenommene elliptische Streufunktion in der Solarzelle. Rechts: Streufunktionen nach Anwendung der Wichtung zur Berücksichtigung des gesamten Streukegels.

zu erfassen, wurde die elliptische Streufunktion mit dem Sinus des Streuwinkels gewichtet wie in Formel 6.13 beschrieben (Abbildung 6.10 rechts). Die EQE der simulierten Zelle aus [Krc04b] ist in Abbildung 6.11 zu sehen. Um den Zusammenhang zwischen den Streuwinkeln und der Kurzschlussstromdichte in mikrokristallinen Solarzellen herauszufinden, wurden nun verschiedene Winkelbereiche der Lichtstrefunktion aufintegriert und über dem berechneten Kurzschlussstrom der simulierten Zellen aufgetragen. Der Winkelbereich zwischen 40° und 80° scheint besonders aussagekräftig zu sein. Schulte, Jäger und Krasnov et al. verwendeten in ihren Arbeiten AFM-Scans zur Simulation der Lichtstreuung [Sch09, Jäg09, Krc10]. Die Intention dieser Arbeit ist es dagegen, aus optischen ARS-Messungen berührungslos Rückschlüsse auf die Oberflächentopographie der Proben ziehen zu können.

Addonizio et al. untersuchten die ARS-Funktion von unterschiedlich geätztem LPCVD ZnO:B und konnten verschiedene Oberflächenstrukturen analysieren, die sich durch das Ätzen änderten [Add09]. Die Methodik der winkelaufgelösten Lichtstreuung ist somit ein vielversprechendes Werkzeug, um verschiedene Ätzstrukturen analysieren zu können.

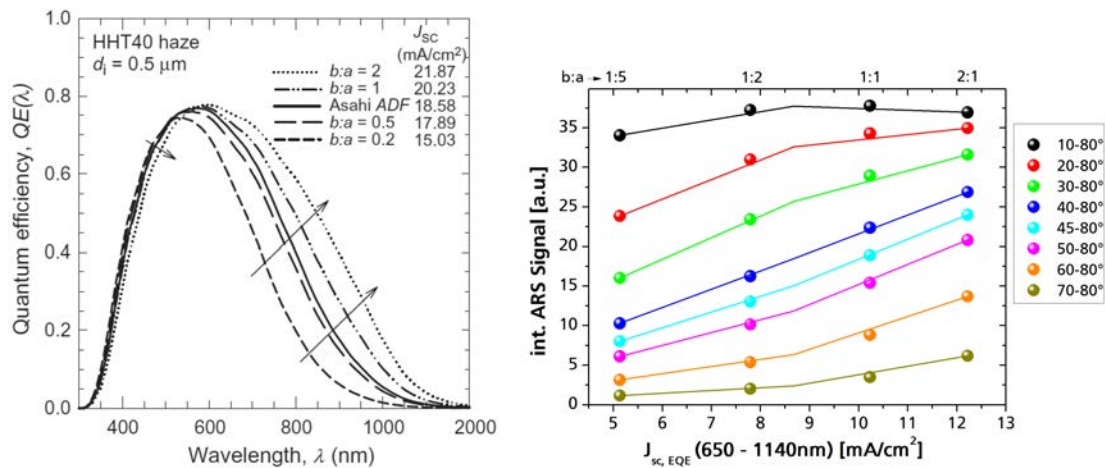


Abbildung 6.11.: Links: Simulierte Quantenausbeute für einen 500 nm dicken μc -Si:H-Absorber für elliptische Streufunktionen. Entnommen aus [Krc04a]. Rechts: Zusammenhang zwischen der Winkelfunktion des Streulichtes und dem Kurzschlussstrom. Die beste Korrelation ergibt sich für einen Winkelbereich von 40 - 80°.

6.6. Umrechnung der Streuexperimente für Tandemsolarzellen

Um die Lichtstremessungen an Luft auf die Situation in der Solarzelle umrechnen zu können, wird im Folgenden die geometrische Optik verwendet. Das Licht durchläuft zunächst das Glas und trifft dann auf die raue ZnO:Al/a-Si:H Grenzfläche. In Abbildung 6.12 wird auf der linken Seite der ARS-Streuwinkel für verschiedene Neigungswinkel der Ätzkrater und Brechungsindizes im ZnO:Al angegeben. Man sieht, dass die Streuwinkel gerade bei größerem Neigungswinkeln stark vom Brechungsindex des untersuchten Zinkoxids abhängen. Für einen Brechungsindex des ZnO:Al von 1.67 (Mittelwert aus Serie 1 und Serie 3) und 4.0 für a-Si:H wurde der Streuwinkel in den Siliziumabsorber am Übergang ZnO:Al/a-Si:H berechnet. Im Silizium sind die Brechungswinkel aufgrund des hohen Brechungsindex kleiner als in Luft. Der später relevante Winkelbereich der Großwinkelstreuung zwischen 46 - 80° ist eingezeichnet. Nach der geometrischen Optik sind demnach Neigungswinkel oberhalb von 40° bis 50° vorteilhaft.

Auch die Mie-Streuung sieht beim Übergang ZnO:Al/a-Si:H anders aus als bei der Streuung in Luft. Im Vergleich zu Abbildung 6.4 ist in Abbildung 6.13 die simulierte kombinierte Miestreuung an einer rauhen ZnO:Al/a-Si:H Grenzfläche für eine Wellenlängen von 700 nm dargestellt. Man sieht, dass kleine Ätzkrater von bis zu 200 nm Radius in sehr große Winkel streuen, die Reflexion an der Grenzfläche aber deutlich erhöht ist. Nimmt man einen glatten Rückkontakt an, sind Streuwinkel oberhalb des halben kritischen Winkels von $\alpha_c/2 = 12,3^\circ$ anzustreben, um eine spätere Totalreflexion am Frontkontakt zu erreichen. Kraterradien zwischen 300 nm und 400 nm führen zu einem Streumaximum bei 11° bzw. 9°, was knapp unterhalb dieses Wertes liegt. Ein Teil des gestreuten Lichtes kann in dem Absorber gefangen werden. Bei noch größeren Ätzkratern überwiegt schließlich die geometrische Optik und das Maximum der Miestreuung verschiebt sich kaum noch. Der Neigungswinkel der Ätzkrater

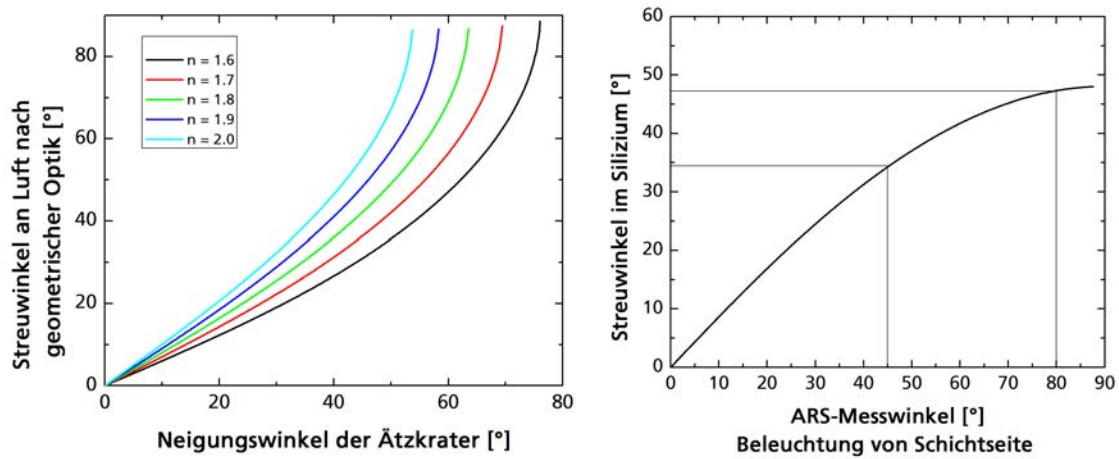


Abbildung 6.12.: Zusammenhang zwischen Kraterneigungswinkeln und der ARS-Streufunktion bei Beleuchtung von der rauen Schichtseite in Luft (links), sowie die Umrechnung in Streuwinkel innerhalb der Solarzelle.

gibt in diesem Regime der Lichtstreuung die Position des Streumaximums vor.

Die reale Situation in einer a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzelle auf rauem ZnO:Al ist ungleich komplizierter, da zwei weitere raue Oberflächen zu berücksichtigen sind.

Ausgehend von diesen Simulationen ist zu erwarten, dass eine Breite der Ätzkrater oberhalb von 400 nm günstig ist, um die Reflexion an der ZnO:Al/a-Si:H-Grenzfläche zu reduzieren.

Um die Miestreuung in größere Winkel ausnutzen zu können, sollten die Strukturen laut Simulation eine Breite von 800 nm nicht überschreiten. Bei diesen Überlegungen gilt jeweils $\xi = 2 \cdot r$.

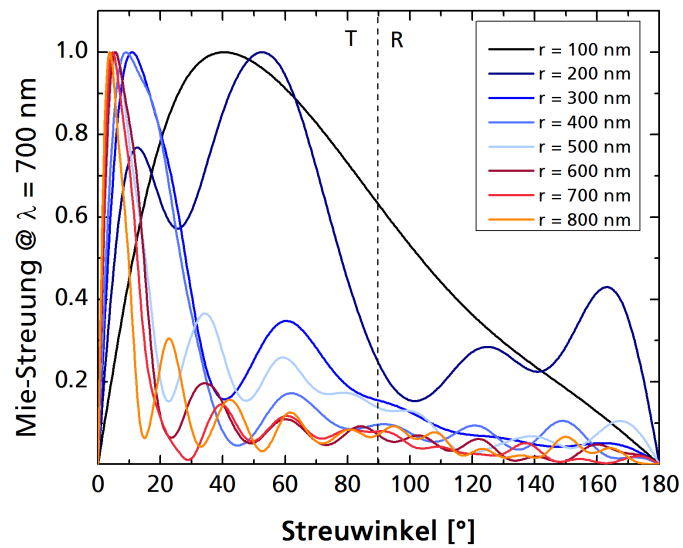


Abbildung 6.13.: Kombinierte Miestreuung für verschiedene Partikelgrößen des Materialsystems ZnO:Al/a-Si:H in Abhängigkeit des Streuwinkels für eine Wellenlänge von 700 nm. Betrachtet wird eine Superposition von ZnO:Al-Partikeln in a-Si:H sowie von a-Si:H-Partikeln in ZnO:Al derselben Größe.

7. Herstellung von ZnO:Al mit verschiedenen Ätzstrukturen

Um den Zusammenhang zwischen der Ätzstruktur des Zinkoxids mit der Lichtstreuung und den Solarzeleigenschaften untersuchen zu können, wurden drei ZnO:Al-Beschichtungsserien im reaktiven Sputtermodus gefahren. Durch eine Variation des Arbeitspunktes, der durch den Sauerstoffpartialdruck gekennzeichnet ist, lassen sich flache Ätzkrater im metallischen Modus und mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck immer spitzer und rauer werdende Strukturen realisieren. Reaktiv mit MF gesputtertes ZnO:Al, das anschließend mit verdünnter Salzsäure angeätzt wurde, wurde mit Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen am Fraunhofer ISC in Würzburg untersucht. In Abbildung 7.1 sind Proben gegenübergestellt, die an verschiedenen Arbeitspunkten gesputtert und anschließend geätzt wurden. Man erkennt, dass die Ätzkrater bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken über mehrere Körner hinweg verlaufen, während bei hohen Sauerstoffpartialdrücken jede Korngrenze von der Säure angegriffen wird. Die allgemeinen Beschichtungsparameter sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Die optischen

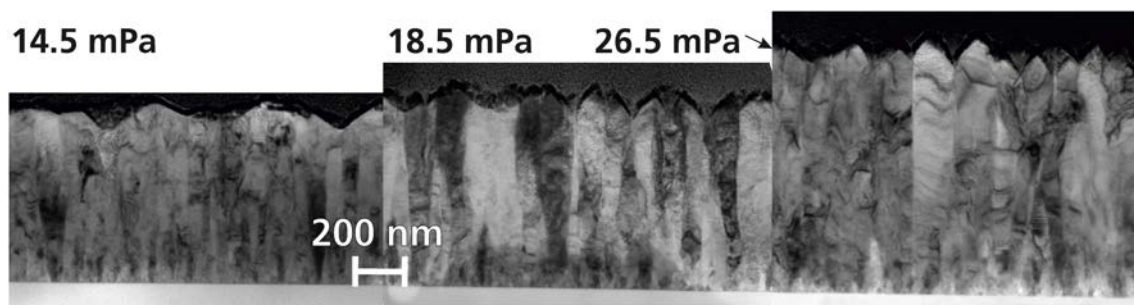


Abbildung 7.1.: TEM-Aufnahmen von an unterschiedlichen Arbeitspunkten reaktiv gesputtertem ZnO:Al, das anschließend nasschemisch geätzt wurde.

und elektrischen Eigenschaften sind in Tabelle 7.2 angegeben. Zur Orientierung wurde für Serie 1 und 3 die in der Literatur verwendete Figure of Merit FoM_1 (Formel 7.1) berechnet [Gin10]. Um auf die speziellen Bedingungen für den Einsatz in Solarzellen einzugehen, wurde statt der visuellen Absorption die mit dem Sonnenspektrum AM1.5G gefaltete Absorption α_e sowie der spezifische Widerstand ρ verwendet.

$$(7.1) \quad FoM_1 = \frac{1}{\alpha_e \cdot \rho}$$

Anschließend wurden die Proben in 0.5 %iger HCl um 150 nm abgeätzt und mittels Haze und ARS charakterisiert. Serie 2 wurde zur Anpassung der optischen Eigenschaften nach dem Ätzen im Vakuum bei 600 °C ausgeheizt (IEK-5, Jülich), wodurch die freien

Leistungsanregung	MF (40 Hz, 50 % Dutycycle)
Targets	2 x 750 x 88 mm ² , planar
Material	Zn:Al 0.3 wt.%
Target-Substrat-Abstand	90 mm
Argonfluss	2 x 120 sccm
Sauerstofffluss	120 sccm
Kammerdruck	450 mPa
Temperatur	320 - 330 °C
dynamische Beschichtung	5 x gependelt
Geschwindigkeit	3 - 5.6 mm/s

Tabelle 7.1.: Verwendete Beschichtungsparameter beim reaktiven Sputtern von ZnO:Al.

Ladungsträger reduziert wurden und die Transmission im NIR angeglichen werden konnte. Dieser Ansatz wird in der Arbeit von Berginski beschrieben [Ber07b]. Um trotzdem die Optik der bereits geätzten Proben bestimmen zu können, wurde bei der Messung der Transmission die Indexmatching-Flüssigkeit Diiodmethan verwendet. Ein anderer Ansatz wurde für die bereits rauen LPCVD Proben gewählt, nämlich die Messung von Transmission und Reflexion mit einer Ulbrichtkugel. Für sehr raue streuende Oberflächen sind die Interferenzen der Spektren stark unterdrückt, dennoch konnte eine ungefähre Schichtdicke abgeschätzt werden, die in den spezifischen Widerstand und die Ladungsträgerdichte mit einfließt. Da die Transmission insbesondere bei kleinen Wellenlängen aufgrund der Streuung unterschätzt wird, orientierte sich das optische Modell zur Anpassung der Spektren vorwiegend an der Reflexion. Die modellierten Spektren wurden dann zur Abschätzung von τ_e und α_e verwendet. Zusätzlich wurden auch weitere TCOs und Strukturen als Referenz in den Versuchsplan mitaufgenommen. Dazu zählen ungeätztes ZnO:Al, RF gesputtertes und geätztes ZnO:Al mit großen Ätzkratern, Saatschichtproben ebenfalls mit großen Ätzkratern (vergl. Abschnitt 12) sowie LPCVD ZnO:B der Firma Malibu. Die FoM₁ der Proben liegen für gesputtertes Zinkoxid zwischen 0.8 und 2.0. Die LPCVD ZnO:B Proben liegen dagegen nur bei 0.2 - 0.3, was an ihrem hohen spezifischen Widerstand liegt. Es sind deshalb dickere Schichten notwendig, um den Schichtwiderstand auf die gewünschten 10 Ω zu bringen. Die R_a -Rauheit und die lateralen Strukturgrößen der betrachteten Proben umspannen ein Gebiet von 25 nm < R_a < 120 nm sowie 200 nm < ξ < 1250 nm (siehe Abbildung 7.2). Es konnte kein Zusammenhang zwischen FoM₁ und den Solarzellergebnissen gefunden werden. Da in der bisherigen Betrachtung die Oberflächenmorphologie des Zinkoxids und die Lichtstreuung noch nicht berücksichtigt ist, wird in Abschnitt 10.1 eine modifizierte FoM₂ eingeführt.

Als Beispiel für die verschiedenen Ätzstrukturen sind in Abbildung 7.3 einige AFM-Aufnahmen von repräsentativen Proben dargestellt. Während RF-gesputterte und Saatschichtproben große Ätzkrater aufweisen, sind diese bei den reaktiv gesputterten Proben viel kleiner. Das LPCVD ZnO:B weist schließlich eine Pyramidenstruktur auf. Im folgenden Abschnitt soll der Zusammenhang der Lichtstreuung mit der Topographie des Frontkontaktes untersucht werden.

Name	p(O ₂) mPa	r_{dyn} nm · m/min	d nm	ρ $\mu\Omega$ cm	N_e 10^{20} cm ⁻³	μ cm ² /Vs	τ_e %	α_e %	FoM ₁
Serie 1	ZnO:Al, ungeätzt, ungetempert								
070813_4	6	36.6	1016.5	279	6.5	34.2	60.7	27.8	1.3
070813_1	8	37.7	898.6	298	6.1	34.6	64.6	23.8	1.4
070809_2	10	39.9	832.0	340	5.4	33.9	67.2	21.3	1.4
070809_5	12	43.9	915.3	366	5.0	34.3	67.6	21.6	1.3
070810_2	14	48.1	1003.0	461	4.0	34.1	67.8	22.5	1.0
Serie 2	ZnO:Al, geätzt und getempert								
080819_2	18	37.0	621.5	1134	1.6	34.0	83.7	6.6	1.3
080818_4	20	40.7	697.8	1202	1.6	33.0	82.3	8.3	1.0
080818_2	22	40.8	699.7	1162	1.6	33.1	82.7	7.8	1.1
080818_1	24	41.2	707.7	1151	1.7	31.8	82.4	8.2	1.1
080814_4	26	44.3	771.9	1252	1.7	29.4	81.9	8.1	1.0
080814_2	28	49.0	870.1	1179	1.4	37.3	80.8	9.9	0.9
Serie 3	ZnO:Al, geätzt, ungetempert								
100330_4	4	38.1	793.9	267.9	7.6	30.5	66.3	21.5	1.7
100330_1	6	31.2	650.7	361.7	7.1	24.4	66.8	21	1.3
100329_2	8	37.1	773.5	279.9	9.0	24.8	65.5	22.2	1.6
100330_6	10	44.7	865.9	294.5	5.6	38.2	68.3	20.9	1.6
100331_1	12	45.2	818.2	305.3	5.5	36.9	69.3	19.7	1.7
100331_3	14	47.3	803.9	315.5	5.6	35.3	69.8	19.2	1.7
100331_5	16	48.9	815.7	348.3	4.9	36.8	70.2	19.3	1.5
100401_3	18	51.0	801.5	380.8	4.9	33.7	71.2	18.7	1.4
100401_4	20	53.3	793.5	474.1	4.1	31.8	72	18.3	1.2
100401_6	22	57.1	849.8	650.6	4.0	23.9	72.3	18.2	0.8
LPCVD	ZnO:B, ungeätzt, rau, Fa. Malibu								
mM22			2060	1459.7	1.2	34.5	70.2	21.4	0.3
mM23			2185	1931.2	9.5	33.9	68.2	24.1	0.2
mM24			2401	2188.0	7.7	36.6	68.8	23.2	0.2
mM25			2063	2692.2	7.3	31.6	72.5	18.9	0.2
mM26			1624	2281.7	9.4	29.0	72.3	23.2	0.2
Referenzen									
Ref J472	RF, IEK5		851.6	352	5.4	33.1	72.8	14.2	2.0
Ref SL290	SL, II		750.1	611	3.5	28.9	73.1	14.9	1.1
Ref SL300	SL, III		754.2	469	3.9	34.5	72.2	15.5	1.4
Ref SL_heiß	SL, III		1119	547	3.4	33.3	68.9	19.9	0.9
Ref SL_RF	SL, II		1147.5	569	3.3	33.3	68.5	20.3	0.9
Ref SL_DC	DC SL		1183	592	3.3	31.6	68.4	20.9	0.8

Tabelle 7.2.: Optische und elektrische Eigenschaften der verwendeten ungeätzten Proben. Die Proben von Serie 2 wurden geätzt und getempert vermessen.

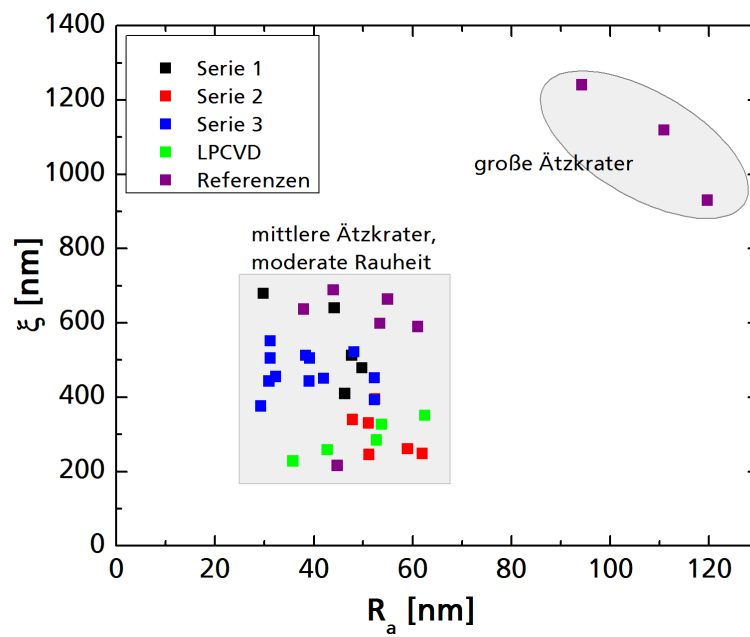


Abbildung 7.2.: Übersicht zu der Topographie der in dieser Arbeit innerhalb von Solarzellen eingesetzten rauen ZnO:Al Proben. Dargestellt ist die Verteilung von der lateralen Strukturgröße ξ und R_a -Rauheit.

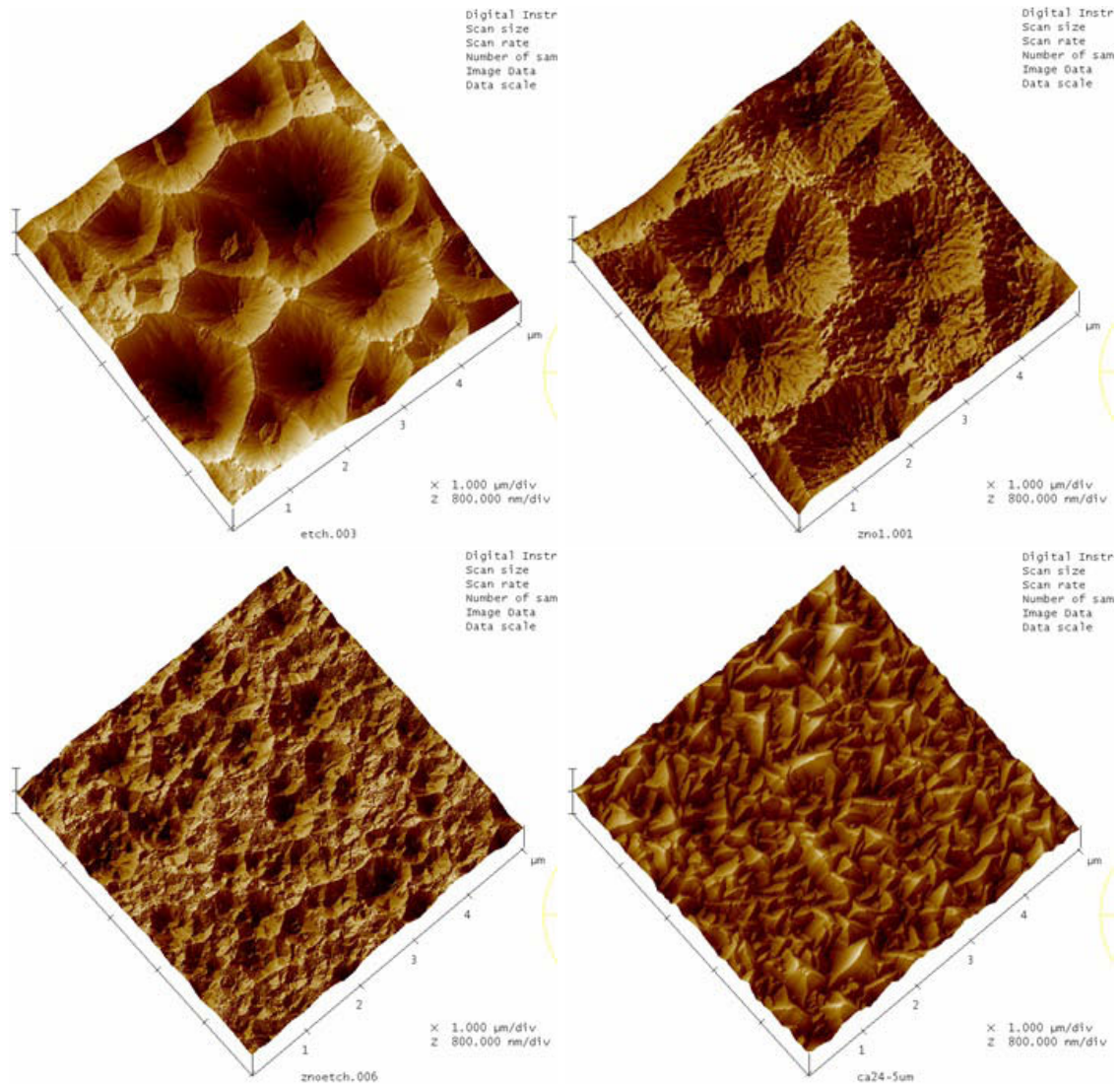


Abbildung 7.3.: AFM-Scans einiger repräsentativer texturierter Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Oben links: RF gesputtertes und geätztes ZnO:Al vom IEK5 (J472), oben rechts: Probe E mit RF-Saatschicht und DC-Volumenschicht (vergl. Abschnitt 12) geätzt, unten links: geätztes reaktiv gesputtertes ZnO:Al (S1 12 mPa), unten rechts: LPCVD ZnO:B der Firma Malibu (mM24).

8. Zusammenhang von Lichtstreuung und Topographie

Die mit Hilfe von AFM-Scans gewonnenen topografischen Daten sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Um einen Zusammenhang zwischen der Lichtstreuung und der Topographie zu finden, wurden verschiedene optische Größen betrachtet. Dazu zählt neben dem Haze, der ein Maß für die R_a -Rauheit ist, auch die winkelaufgelöste Lichtstreuung (ARS), in die zusätzlich die laterale Strukturgröße eingeht [Lec04].

Kurzname	rms nm	R_a nm	ξ nm	Haze _T 700 nm	Haze _T 500 nm	ARS 46 - 80° 700 nm	ARS 4 - 46° 700 nm
S1 6 mPa	43	30	679	4.4	13.8	3.3	11.4
S1 8 mPa	58	44	640	10.3	26.3	7.0	25.3
S1 10 mPa	61	50	478	8.9	26.7	7.8	22.4
S1 12 mPa	59	48	512	9.0	27.2	11.4	23.5
S1 14 mPa	58	46	410	8.5	26.0	13.1	22.6
S2 18 mPa	66	52	395	14.0	37.8	21.8	32.9
S2 20 mPa	60	48	339	12.2	32.9	20.7	29.5
S2 22 mPa	65	51	330	13.3	37.1	23.0	30.7
S2 24 mPa	74	59	260	15.1	40.9	25.4	34.0
S2 26 mPa	76	62	248	17.4	46.1	27.3	33.5
S2 28 mPa	63	51	245	16.6	45.4	26.2	33.8
S3 4 mPa	40	32	455	4.6	14.3	6.2	10.1
S3 6 mPa	37	29	376	2.9	10.9	3.8	7.5
S3 8 mPa	38	31	443	4.3	14.2	3.9	9.4
S3 10 mPa	49	39	505	6.9	22.1	6.3	15.7
S3 12 mPa	39	31	551	5.4	15.8	5.1	13.2
S3 14 mPa	58	48	521	10.6	31.1	9.6	25.3
S3 16 mPa	47	38	512	7.8	23.0	6.3	19.5
S3 18 mPa	47	39	443	6.7	20.6	6.9	16.5
S3 20 mPa	51	42	451	7.1	23.0	7.5	18.1
S3 22 mPa	64	52	452	7.6	25.4	11.8	19.4
mM22	53	43	258	6.2	21.9	8.9	14.3
mM23	66	53	284	11.4	34.4	17.6	25.9
mM24	79	63	351	18.8	49.2	26.3	41.3
mM25	68	54	327	13.9	39.2	18.7	28.5
mM26	45	36	228	4.4	14.5	7.3	10.1
Ref J472	136	111	1118	58.8	84.4	15.7	163.6
Ref SL290	74	61	590	12.0	33.3	20.8	52.7
Ref SL300	118	94	1241	46.4	71.2	12.3	124.4
Ref SL_heiß	59	44	688	20.4	43.5	11.5	53.3
Ref SL_RF	66	53	599	14.7	37.9	13.1	34.9
Ref SL_DC	70	55	663	17.2	42.2	15.9	42.6
EG_Ref	144	120	930	66.2	94.8	22.2	177.5

Tabelle 8.1.: Topographie und Lichtstreuungseigenschaften der geätzten rauen Schichten. Die in den Winkelbereichen integrierten ARS-Werte geben etwa das Dreifache der Absolutwerte wieder, da die Baseline mit Lichtabschwächung gemessen wurde.

8.1. Arithmetische Rauheit aus Haze- und ARS-Messungen

Die arithmetische Rauheit R_a lässt sich mit Hilfe von Hazemessungen bestimmen, der Zusammenhang ist in Abbildung 8.1 für die Proben aus dieser Arbeit dargestellt. R_a entspricht der mittleren Abweichung vom Höhendurchschnitt, $2 \cdot R_a$ ist ungefähr die mittlere Kratertiefe.

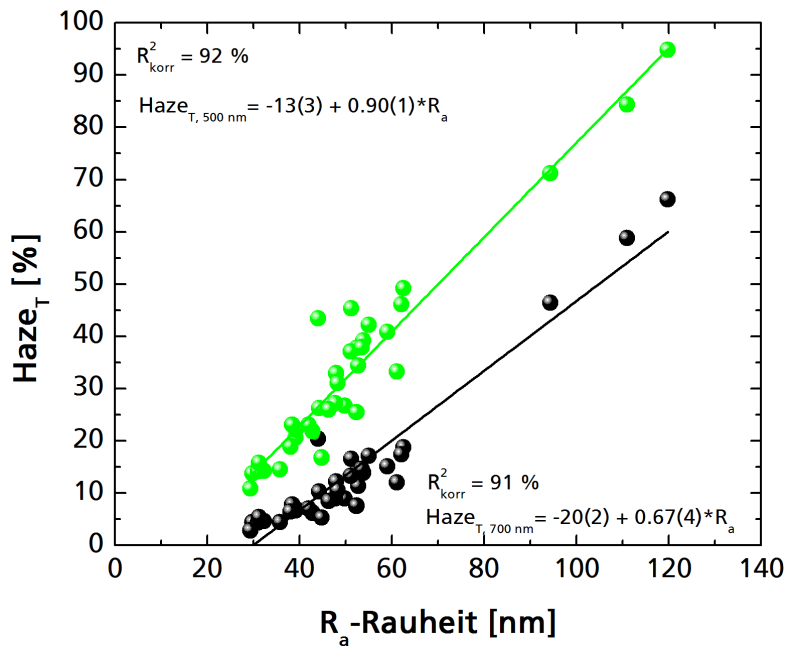


Abbildung 8.1.: Linearer Zusammenhang zwischen R_a -Rauheit und Haze bei Wellenlängen von 500 nm (grün) und 700 nm (schwarz).

Abbildung 8.1 ist zu entnehmen, dass mit dem in Abschnitt 6.3 vorgestellten Messaufbau erst ab einer Rauheit von etwa 30 nm ein Haze messbar ist.

Aus den ARS-Messungen lässt sich ebenfalls der Haze bestimmen, indem man das Messsignal zwischen den Winkeln $4 - 90^\circ$ als diffuses Licht aufintegriert und durch das gesamte transmittierte Licht teilt. Wichtig ist hierbei, dass man die ARS-Messung zuvor mit einem Sinus wichtet, um die Streuung in den gesamten Streukegel mitzuberechnen. Da bei den Messungen aber die Detektorbreite mit 3 mm schmaler als der Lichtfleck war, konnte die spekulare Transmission nur mit einer Messgenauigkeit von relativ 20 - 30 % bestimmt werden. Die Hazemessung mittels ARS ist aufgrund der Messgeometrie fehlerbehaftet, deshalb sollte zur Bestimmung der Rauheit der Haze mit einer Ulbrichtkugel oder vergrößerter Detektorbreite bestimmt werden. Durch die zusätzliche Winkelinformation bei ARS-Messungen ist die Unterscheidung von Kleinwinkelstreuung ($4 - 46^\circ$) und Großwinkelstreuung ($46 - 80^\circ$) möglich.

8.2. Laterale Strukturgröße aus ARS-Messungen

Aus den winkelaufgelösten ARS-Messungen konnte die laterale Strukturgröße ξ mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt werden, die in dieser Arbeit entwickelt wurden. Zum einen ist die Großwinkelstreuung (GW-ARS) zwischen 46° - 80° ein Maß für den Quotienten R_a/ξ , zum anderen verschiebt sich das Streumaximum mit der lateralen Strukturgröße und Wellenlänge. Die beiden Methoden werden im Folgenden genauer vorgestellt.

In Abbildung 8.2 ist der Zusammenhang zwischen ξ und dem Quotienten aus Haze und GW-ARS für verschiedene Wellenlängen gezeigt. Man sieht, dass die Messung bei 500 nm besonders aussagekräftig ist. So kann aus den beiden optischen Messungen die laterale Strukturgröße bestimmt werden. Die maximale Abweichung zwischen AFM-Messungen und der linearen Regressionsgraden entspricht hierbei etwa 50 - 200 nm.

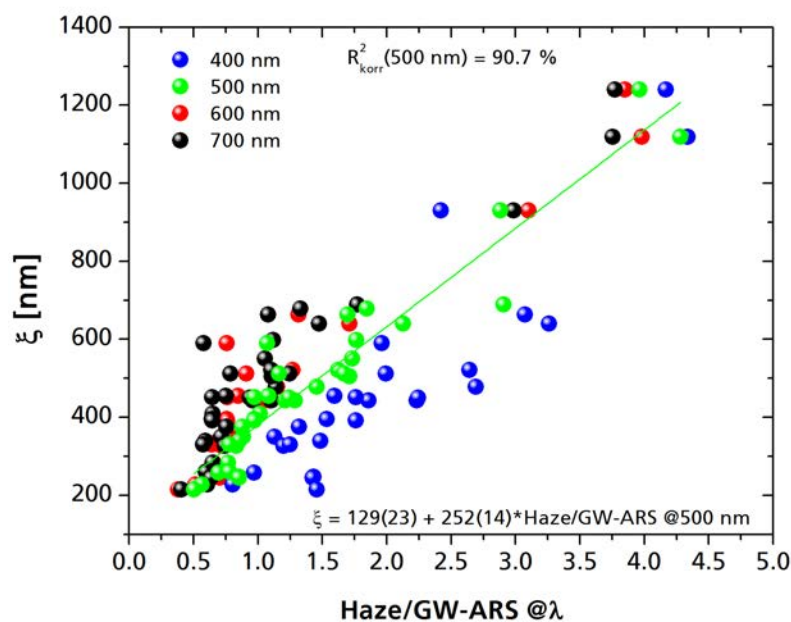


Abbildung 8.2.: Linearer Zusammenhang zwischen ξ aus AFM-Messungen und dem Quotienten aus Haze und Großwinkel-ARS (46° - 80°) für verschiedene Wellenlängen.

Die zweite Methode bezieht die Verschiebung des Streumaximums für verschiedene Strukturgrößen und Wellenlängen mit ein. Sie beruht auf der Miestreuung und funktioniert für laterale Strukturgrößen unterhalb von 700 nm. Bei größeren Strukturen fängt die geometrische Optik an, die Lichtstreuung zu dominieren. Das Streumaximum verschiebt sich dann fast gar nicht mehr.

In Abbildung 8.3 ist eine ARS-Messung für verschiedene Wellenlängen an einer reaktiv gesputterten und geätzten Probe (S1 12mPa) mit einer lateralen Strukturgröße von 512 nm dargestellt. Man sieht, dass sich das Streumaximum mit zunehmender Wellenlänge zu größeren Streuwinkeln verschiebt. Dies lässt sich nur durch die Miestreuung erklären, da sich die Neigungswinkel der Probe nicht ändern und der Brechungsindex mit zunehmender

Wellenlänge leicht abnimmt, was in der geometrischen Optik eine Verschiebung zu kleineren Winkeln zur Folge hätte. Die Verschiebung des Streumaximums gibt demnach Auskunft über den Streumechanismus.

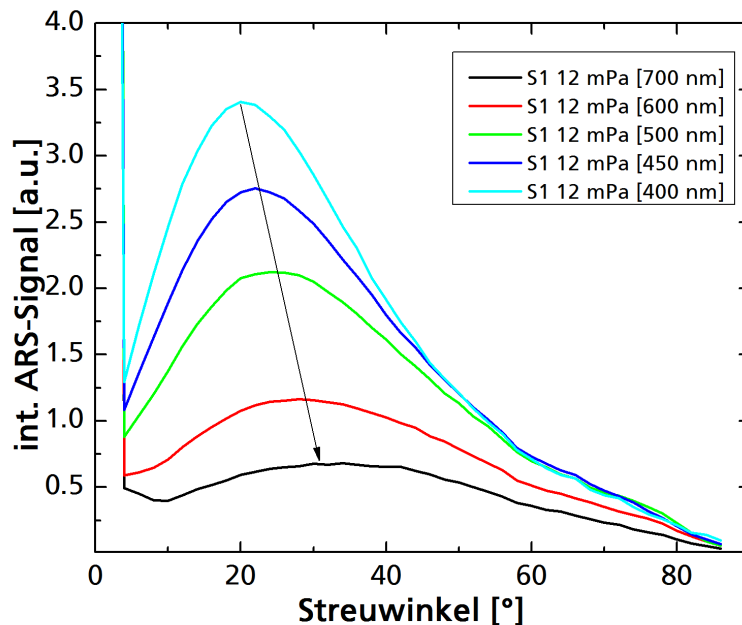


Abbildung 8.3.: Wellenlängenabhängigkeit einer ARS-Messung an reaktiv gesputtertem ZnO:Al. Als repräsentative Probe wurde S1 12 mPa ausgewählt.

In Abbildung 8.4 ist das aus ARS-Messungen bestimmte Streumaximum über der aus AFM-Messungen ermittelten lateralen Strukturgröße aufgetragen.

Man sieht deutlich, dass für größere ξ das Streumaximum zu kleineren Winkeln wandert und sich der Streuwinkel mit steigender Wellenlänge zu größeren Winkeln verschiebt, wie es in den Simulationen vorhergesagt wurde. Proben mit lateralen Strukturgrößen oberhalb von 700 nm fallen aus dieser Betrachtung heraus, da sich hier die Verschiebung des Maximums in Abhängigkeit von der Wellenlänge teilweise umkehrt. Dies deutet auf eine Lichtstreuung nach der geometrischen Optik hin.

Die Simulation der Miestreueung in Abbildung 6.5 für verschiedene Partikelradien r kann anhand der Messergebnisse in Abbildung 8.4 überprüft werden. Die Strukturgröße ξ entspricht dem doppelten Partikelradius. Im Radienbereich von 100 nm bis 350 nm ist auch in der Simulation ein fast linearer Verlauf der Funktion zu beobachten. Qualitativ passen Simulation und Messung zusammen, nur die Steigung der simulierten Funktionen weicht von den aus Messungen bestimmten linearen Regressionsgraden ab. Dies kann an den vereinfachenden Annahmen für die Simulationen liegen, die von einer homogenen Partikelverteilung, symmetrischen Kratern und stärker gewichteten Streuung von Lufthohlräumen in ZnO als von ZnO-Partikeln in Luft ausgehen.

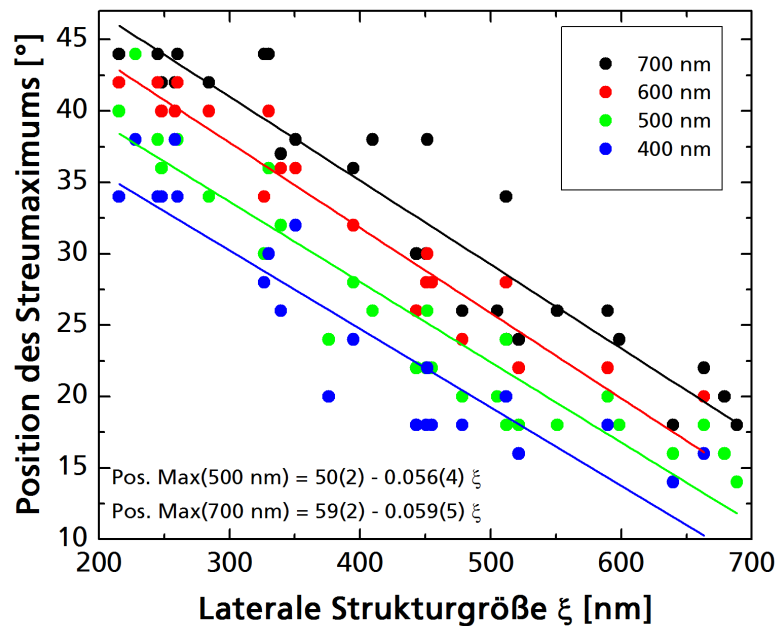


Abbildung 8.4.: Zusammenhang zwischen lateraler Strukturgröße ξ und Position des ARS-Streumaximums bei verschiedenen Wellenlängen.

Der Zusammenhang zwischen der Position des Streumaximums und der lateralen Strukturgröße könnte auf zwei Mechanismen zurückzuführen sein:

- Mit zunehmender Strukturgröße nimmt der Anteil der Mie-streuenden Bereiche ab, so dass immer mehr die geometrische Optik überwiegt [Jor08, Sch09].
- Die bei der Mie-Streuung angenommene Partikelgröße hängt von der lateralen Strukturgröße ab.

Der allgemeine Zusammenhang zwischen Streumaximum und lateraler Strukturgröße lässt sich mit beiden Streumechnismen erklären. Große ξ bedeuten meistens flache große Ätzkrater mit einem entsprechend niedrigem Neigungswinkel, die eine Lichtstreuung in kleine Winkel bewirken. Spitze Strukturen mit kleinem ξ dagegen zeigen hohe Neigungswinkel und führen zu Streuung in größere Winkel. Also kann in diesem Fall die Position des Streumaximums mit Hilfe der geometrischen Optik erklärt werden. Auch die Miestreuung führt zu demselben Ergebnis, da größere Partikel ($\xi \approx 2r$) in kleinere Winkel streuen als kleine Partikel.

Bei wellenlängenabhängigen ARS-Messungen zeigte sich, dass sich der Winkel des Streumaximums mit zunehmender Wellenlänge zu größeren Winkeln verschiebt, wie in den Abbildungen 8.3 und 8.4 zu beobachten ist. Dabei hängt die Position des Streumaximums auch von der lateralen Strukturgröße der Ätzmorphologie ab. Die Mie-Streuung ist also für den Strukturgrößenbereich $200 \text{ nm} < \xi < 700 \text{ nm}$ ausschlaggebend. Anstatt wie Schulte und Jorke anzunehmen, dass die Kanten und Krater der Ätzstrukturen mit einem festen Partikelradius ($r \approx 100 \text{ nm}$) zur Miestreuung beitragen [Jor08, Sch09], ist es zielführend, die kompletten Krater als streuende Partikel anzusehen. Annahme b) trifft demnach zu,

während Annahme a) erst für sehr große ξ Bedeutung haben mag, wenn die geometrische Optik die Streuung dominiert.

Besonders interessant ist das Ergebnis aus Abbildung 8.4, das es ermöglicht, die laterale Strukturgröße einer Ätzstruktur aus der Position des Streumaximums zu extrahieren, wenn die Lichtstreuung auf Mie-Streuung beruht. Um zwischen Miestreuung und geometrischer Optik unterscheiden zu können, sind wellenlängenabhängige ARS-Messungen hilfreich. Verschiebt sich das Streumaximum mit abnehmender Wellenlänge zu kleineren Winkeln handelt es sich um Miestreuung, verschiebt es sich stattdessen aufgrund des zunehmenden Brechungsindex zu größeren Winkeln, herrscht die geometrische Optik vor.

8.3. Einordnung der Ätzmorphologie aufgrund von ARS-Messungen

Wie in den Abschnitten 8.1 und 8.2 beschrieben, lassen sich aus Haze- und ARS-Messungen die Kenngrößen der arithmetischen Rauheit und der lateralen Strukturgröße für geätzte ZnO:Al-Proben ermitteln. Die Lichtstreuung zeigt, ob die Ätzkrater symmetrisch sind und die Lichtstreuung isotrop ist. Liegen sehr unterschiedliche Strukturgrößen vor, können diese insbesondere bei kleinen Wellenlängen wie z.B. 400 nm identifiziert werden. Dies ist am Beispiel einer Ätzmorphologie des Typ III nach Berginski [Ber07a] zu sehen, die zwei Streumaxima in ARS-Messungen zeigt. In Abbildung 8.5 ist die wellenlängenabhängige Lichtstreuung zusammen mit einem REM-Bild der Ätzmorphologie dargestellt.

Neben großen Ätzkratern, die für die Streuung in kleine Winkel verantwortlich sind, ist die Lichtstreuung bei kleinen Wellenlängen sensitiv für kleine Ätzkrater, die sich auf dazwischenliegenden Plateaus ausbilden können. Es lassen sich kleine Krater mit einer Strukturgröße von 450 nm und große Krater mit $\xi \approx 800$ nm ermitteln. Die Lichtstreuung ist etwas asymmetrisch, was auf asymmetrische Ätzkrater hindeutet. Auf diese Weise lassen sich Ätzstrukturen des Typs I, II und III gut unterscheiden.

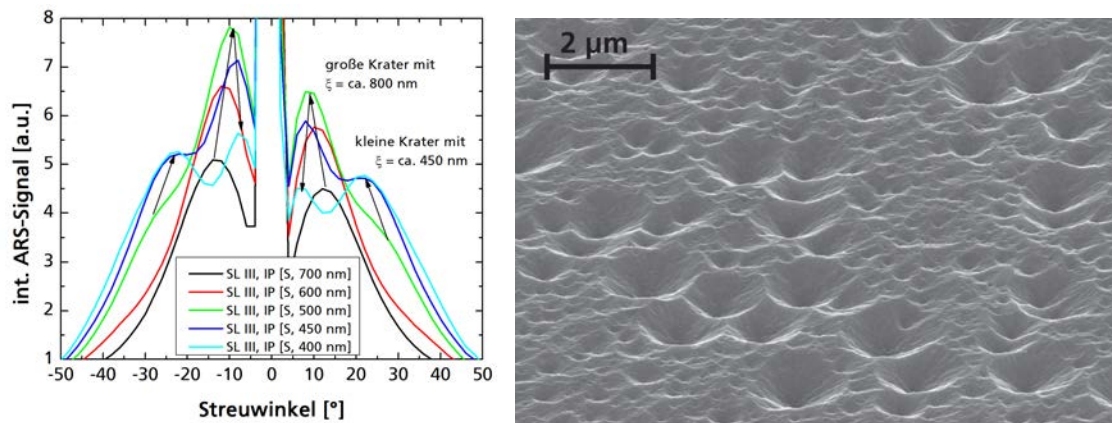


Abbildung 8.5.: Winkelaufgelöste Lichtstreuung einer Probe mit Ätzmorphologie III und eine REM-Aufnahme in 60°-Ansicht.

Die Beleuchtung von Schicht- und Glasseite der Proben zeigt, ob bei den jeweiligen Proben

Ätzkrater mit Neigungswinkeln zwischen 36.7° und 71.3° zur Lichtstreuung aufgrund der geometrischen Optik beitragen. Für Mie-Streuung gelten die Annahmen aus Abschnitt 6.4 nicht. Bei den meisten Proben in dieser Arbeit ist die laterale Strukturgröße so klein, dass die Mie-Streuung vorherrscht und die Streuung von Glas- oder Schichtseite ähnliche Resultate liefert. Abbildung 8.6 zeigt dies am Beispiel von drei sehr unterschiedlichen Proben. Saatschichtprobe E (vergl. Abbildung 7.3 und Kapitel 12.1) besitzt sehr große Krater mit $\xi = 1.3 \mu\text{m}$ und streut bei Beleuchtung von der Glasseite in größere Winkel. Die LPCVD Probe mM24 mit Pyramidenstrukturen von einer Strukturgröße $\xi = 351 \text{ nm}$ zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Beleuchtungsseite. Die hier nicht gezeigte Probe S2 28mPa aus Beschichtungsserie 2 ($\xi = 245 \text{ nm}$) streut schließlich hauptsächlich durch Miestreuung, es lässt sich kein Unterschied der Streufunktion in Abhängigkeit der Beleuchtungsseite feststellen.

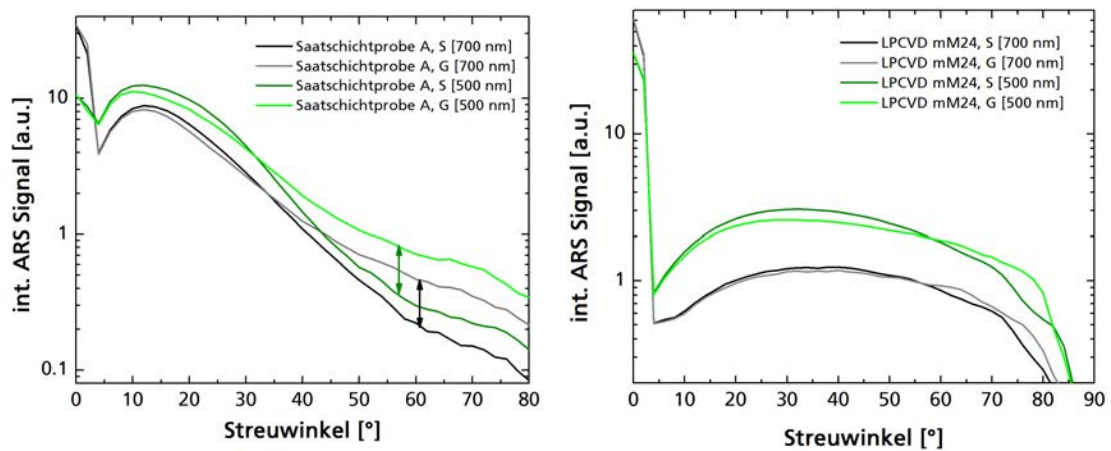


Abbildung 8.6.: ARS-Messungen für $\lambda = 500 \text{ nm}$ und 700 nm für Beleuchtung von der Schicht- und der Glasseite. Links ARS-Streufunktion der Saatschichtprobe E mit großen Ätzkratern und rechts der LPCVD Probe mM24.

9. Zusammenhang von Lichtstreuung und Solarzellergebnissen

Auf den zuvor vermessenen Proben wurden von Projektpartnern a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzellen aufgebracht und bezüglich EQE, Kurzschlussstrom J_{sc} , offener Klemmspannung V_{oc} , Füllfaktor FF und Effizienz η charakterisiert (Tabelle 9.1). Da sich die angefertigten Solarzellen aber in Absorberdicken und Herstellungsmethode unterscheiden, sind Rückschlüsse nur innerhalb derselben Serien zu ziehen. Andererseits gibt die Vielfalt der verschiedenen Zellen einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der Charakterisierungsmethoden.

Der grundsätzliche Effekt der Lichtstreuung ist anhand von Abbildung 9.1 zu sehen. Verglichen ist hier die externe Quantenausbeute (EQE) von einer glatten und einer geätzten RF-gesputterten Referenzprobe Ref J472 aus Serie 2. Man sieht, dass der Kurzschlussstrom der a-Si:H-Topzelle etwas erhöht, der der μ c-Si-Bottomzelle dagegen um 51 % von 7.6 mA/cm² auf 11.5 mA/cm² gesteigert werden konnte. Mit Formel 6.11 wurde die Verlängerung des Lichtweges im Absorber auf 3.4 bei einer Wellenlänge von 700 nm und auf 9.0 bei 1000 nm abgeschätzt. Diese Werte sind die Untergrenze, da die Absorption der dotierten Schichten und die Reflexion der Zelle vernachlässigt wurden.

Für den Bereich zwischen 500 nm und 1100 nm ist der Verstärkungsfaktor f für die Referenzprobe J472 und das ungeätzte ZnO:Al in Abbildung 9.2 aufgetragen. Zur Berechnung wurde die EQE aus Abbildung 9.1 verwendet. Erst ab einer Wellenlänge von etwa 750 nm ist der Einfluss der a-Si:H-Topzelle zu vernachlässigen. Das glatte ZnO:Al besitzt Verstärkungsfaktoren zwischen 2 und 7, wobei die höheren Werte durch Interferenzeffekte zustande kommen. Die Referenzprobe J472 besitzt ihren höchsten Verstärkungsfaktor bei 12.6 bei einer Wellenlänge von 920 nm.

Der Zusammenhang von ARS- und Kurzschlussstrom der Bottomzelle ist in den Abbildungen 9.3 bis, 9.7 für die Serien 1, 2, 3 und LPCVD gezeigt. Es zeigt sich eine lineare Korrelation zwischen dem Kurzschlussstrom und der Großwinkelstreuung zwischen 46° und 80°, außer wenn die maximale Kurzschlussstromdichte von etwa 11.5 mA/cm² bereits erreicht wurde. Hier scheint ein anderer Mechanismus die Stromgeneration zu behindern oder die Rekombination zu fördern. Eine erhöhte Lichtstreuung in große Winkel kann den Strom nicht weiter steigern. Mögliche Gründe für die Limitierung sind eine erhöhte Defektdichte im Absorber durch ein gestörtes Wachstum auf rauen Substraten und dadurch kürzere Lebensdauern der Ladungsträger, die an Defekten im Absorbervolumen rekombinieren; geringe Parallelwiderstände durch spitze Strukturen, die vom Absorber nicht komplett abgedeckt werden und so zu Parasitärströmen führen; die Ausbildung von Oberflächenplasmonen am rauen Rückkontakt oder erhöhte Oberflächenrekombination an rauen Oberflächen innerhalb der Solarzelle.

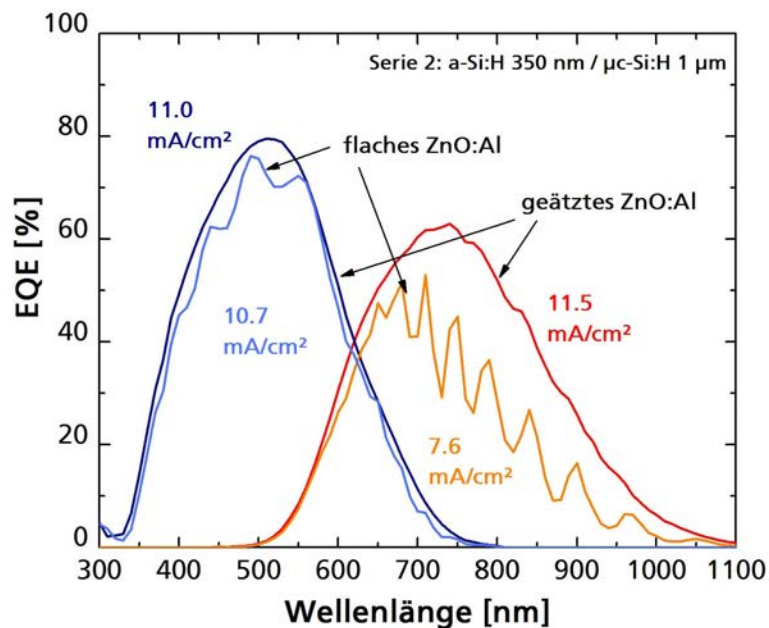


Abbildung 9.1.: Externe Quantenausbeute von a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzellen auf einem glatten ZnO:Al und geätztem ZnO:Al mit großen Ätzkratern (Ref J472) im Vergleich.

Serie 2 wurde als einzige auf dünnem Corning 1737 abgeschieden und weist durch das zusätzliche Ausheizen eine erhöhte Transmission auf. Das Limit des Kurzschlussstroms wurde für alle geätzten Proben der Serie 2 erreicht. In Serie 3 konnte der Einfluss der μ c-Si-Absorberdicke bei Einsatz der gleichen ZnO:Al-Proben untersucht werden. Ein dickerer Absorber führt zu einer insgesamt höheren Kurzschlussstromdichte ($J_{sc}(S3_2) \nearrow J_{sc}(S3_1)$), die Steigung der Funktion $J_{sc}(GW-ARS)$ bleibt jedoch gleich. Insgesamt reagieren dünnere Absorber empfindlicher auf strukturierte TCOs. Die sehr dicken Absorber der Serie 3_3 vermindern den Einfluss unterschiedlicher Ätzstrukturen auf den Lichteinfang. Hier sind insbesondere größere Krater mit $600 \text{ nm} \leq \xi \leq 950 \text{ nm}$ günstig.

Die GW-ARS-Messung ist einer herkömmlichen Hazemessung immer dann überlegen, wenn die Form der ARS-Streufunktion innerhalb einer Solarzellserie variiert. Die LPCVD-Serie kann beispielsweise auch mit Hilfe des Hazewertes charakterisiert werden, da die ARS-Form bei allen Proben für Wellenlängen oberhalb von 700 nm gleich ist und die Streuung somit mit dem Haze skaliert. Die reaktiv gesputterten Serien 1 und 3 lassen sich dagegen besser mit ARS beschreiben.

Die Solarzellergebnisse sind in Tabelle 9.2 dargestellt, wobei η_i den initialen, unstabilierten Anfangswirkungsgrad darstellt.

Basierend auf Ergebnissen, die im Rahmen des Verbundprojektes LIMA erzielt wurden und auf internen Projekttreffen sowie auf der ICCG8 in Braunschweig 2010 vorgestellt wurden [Dew10], konnten Jost et al. den gezeigten linearen Zusammenhang zwischen Großwinkelstreuung und Kurzschlussstromdichte bestätigen. Bei ARS-Messungen unter Einsatz eines Lasers, d.h. mit hohen Lichtintensitäten, erwies sich der Winkel von 60°

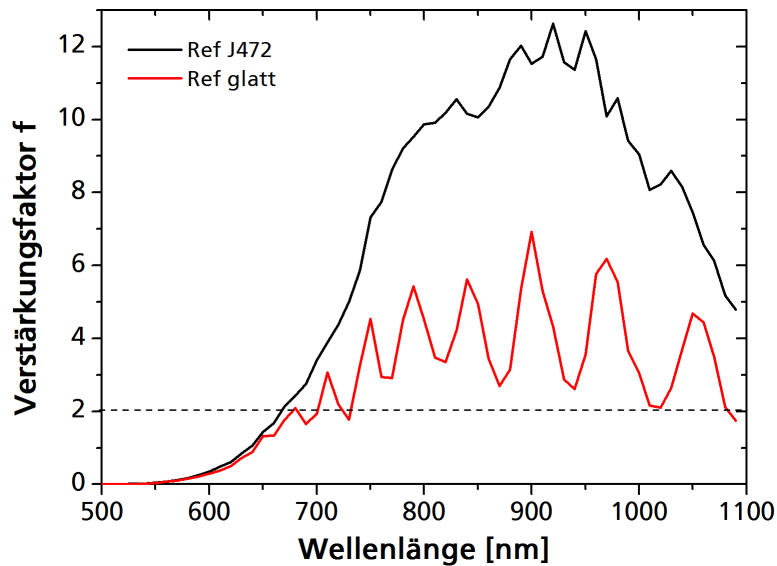


Abbildung 9.2.: Verstärkungsfaktor f , berechnet aus der EQE in Abbildung 9.1 im Vergleich für ein glattes und ein raues ZnO:Al als Frontkontakt und eine Absorberdicke von $1 \mu\text{m}$ $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzelle.

als besonders geeignet, um die Kurzschlussstromdichte der Bottomzelle vorhersagen zu können [Jos10]. Für die Messungen mit einem Spektrometer ist allerdings der Winkelbereich zwischen $46 - 80^\circ$ besser geeignet, da die Streuintensität bei nur einem Winkel sehr klein und somit fehleranfällig ist. Aus diesem Grund wurde die Großwinkelstreuung zwischen $46 - 80^\circ$ (GW-ARS) zur Vorhersage der Kurzschlussstromdichte in dieser Arbeit beibehalten.

Zum Überblick sind in Abbildung 9.8 der Kurzschlussstrom und die Großwinkel-Streuung zusammen aufgetragen. Je nach Absorberdicken der a-Si:H-Topzelle und $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzelle ist die Steigung der linearen Korrelation unterschiedlich.

Serie	Substrat	$p(O_2)$ mPa	a-Si:H Dicke nm	$\mu\text{c-Si:H}$ Dicke μm	Zellen hergestellt von
1	SGG Diamant/ SiO_xN_y	6 - 14	300	1.3	IEK5, FZ Jülich
2	Corning 1737	18 - 28	350	1	IEK5, FZ Jülich
3_1	Optiwhite/ SiO_xN_y	4 - 22	300	1.6	Industriepartner A
3_2			300	1	Industriepartner A
3_3			400	3	Next Energy
LPCVD	Weißglas		265	1.6	Malibu

Tabelle 9.1.: Aufbau der verschiedenen von Projektpartnern hergestellten a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen.

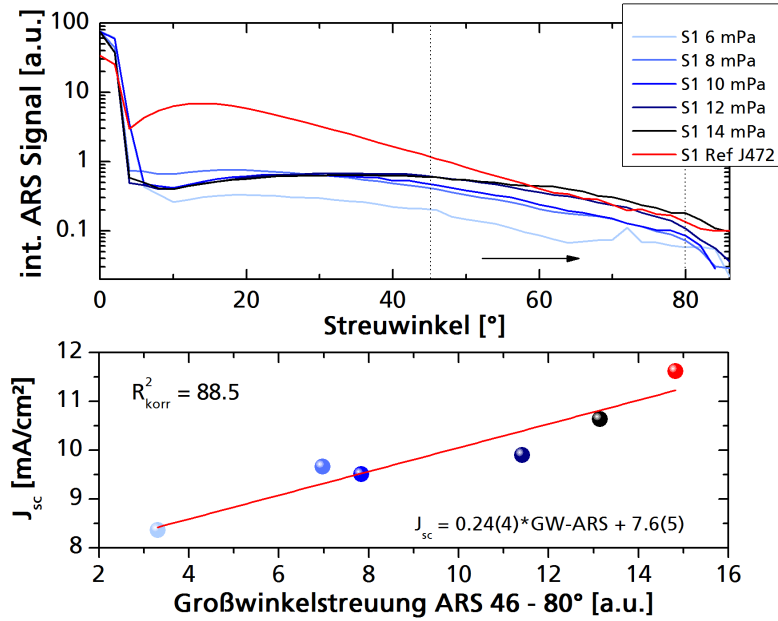


Abbildung 9.3.: ARS-Messungen und Korrelation von Bottomzell-Kurzschlussstromdichte mit der Großwinkelstreuung im Bereich von 46 - 80° für Tandemsolarzellen auf ZnO:Al Serie 1. Die Absorberdicken betragen 300 nm a-Si:H und 1.3 μm $\mu\text{c-Si:H}$.

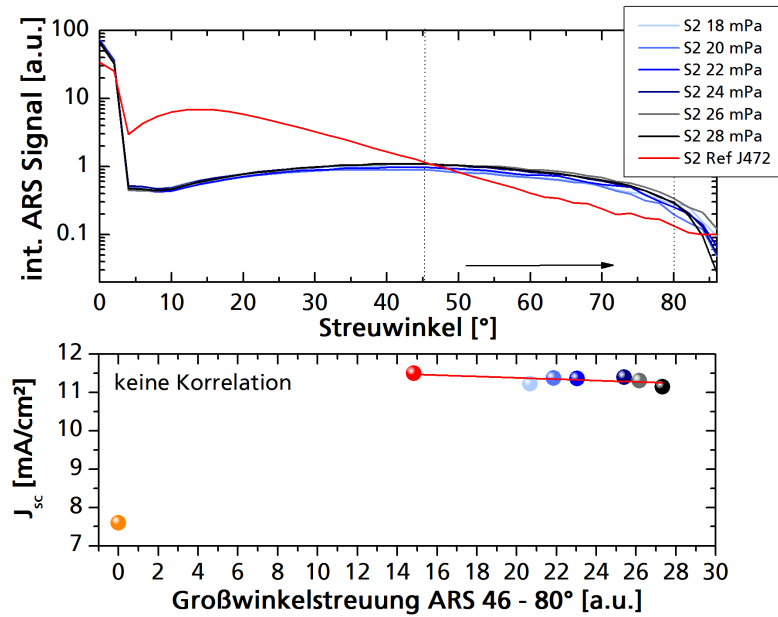


Abbildung 9.4.: ARS-Messungen und Korrelation von Bottomzell-Kurzschlussstromdichte mit der Großwinkelstreuung im Bereich von 46 - 80° für Tandemsolarzellen auf ZnO:Al Serie 2, das im Vakuum ausgeheizt wurde und auch wegen des absorptionsarmen Glases transparenter ist. Die Absorberdicken betragen 350 nm a-Si:H und 1 μm $\mu\text{c-Si:H}$.

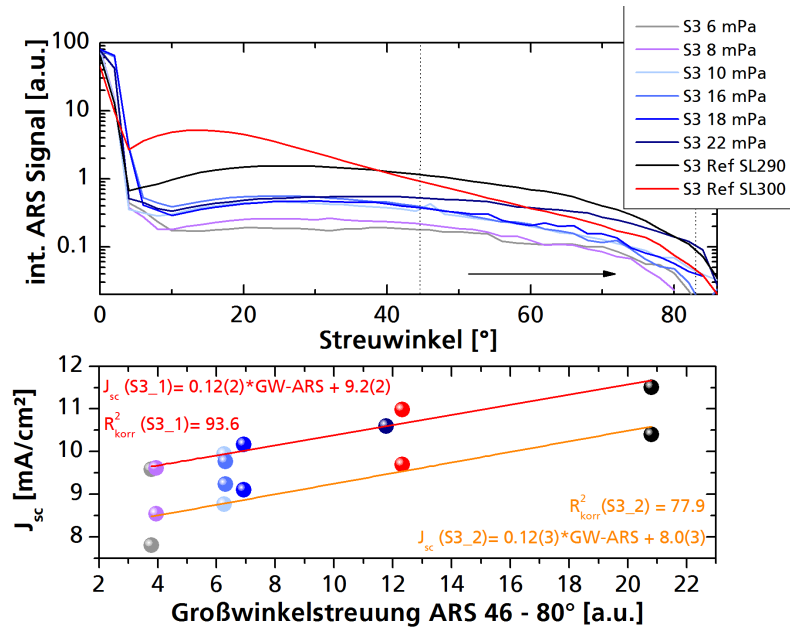


Abbildung 9.5.: ARS-Messungen und Korrelation von Bottomzell-Kurzschlussstromdichte mit der Großwinkelstreuung im Bereich von 46 - 80° für Tandemsolarzellen auf ZnO:Al Serie 3. Die Absorberdicken betragen für a-Si:H 300 nm, die μc -Si:H-Absorberdicke wurde auf 1.6 μm (S3_1) und 1 μm (S3_2) festgesetzt.

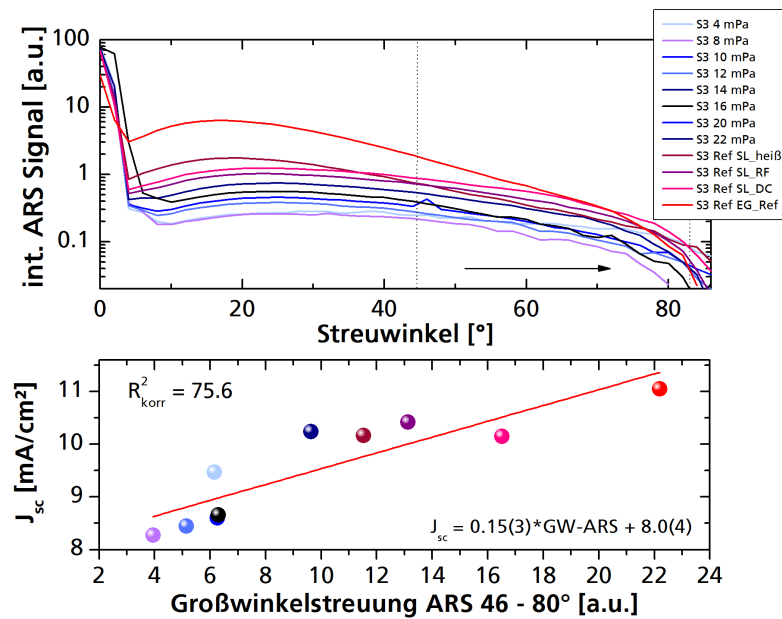


Abbildung 9.6.: ARS-Messungen und Korrelation von Bottomzell-Kurzschlussstromdichte mit der Großwinkelstreuung im Bereich von 46 - 80° für Tandemsolarzellen auf ZnO:Al Serie 3. Die Absorberdicken betragen für a-Si:H 400 nm und für das μc -Si:H 3 μm , was für eine Tandemzelle sehr dick ist.

Name	Absorberdicken [nm]		$J_{sc,top}$ mA/cm ²	$J_{sc,bottom}$ mA/cm ²	U_{oc} %	FF %	η_i %
	a-Si:H	μ c-Si					
Serie 1	SGG Diamant/SiO _x N _y /ZnO:Al, geätzt; IEK5, FZ Jülich						
6 mPa	300	1300	9.5	8.4	1392	76.1	9.0
8 mPa	300	1300	10.4	9.7	1367	73.9	10.2
10 mPa	300	1300	10.3	9.5	1358	72.4	9.8
12 mPa	300	1300	10.4	9.9	1368	73	10.4
14 mPa	300	1300	10.8	10.6	1345	71	10.8
Serie 2	Corning 1737/ZnO:Al, geätzt und getempert; IEK5, FZ Jülich						
18 mPa	350	1000	11.6	11.4	1369	69.8	11.3
20 mPa	350	1000	11.7	11.2	1333	69.8	11.0
22 mPa	350	1000	11.7	11.4	1343	68.9	11.0
24 mPa	350	1000	12.0	11.4	1308	66.9	10.3
26 mPa	350	1000	11.9	11.1	1291	68.2	10.2
28 mPa	350	1000	11.5	11.3	1336	68.4	10.4
Jül_Ref	350	1000	11	11.5	1402	67.2	11.1
glatt	350	1000	10.7	7.6	1386	77	8.9
Serie 3_1	Optiwhite/SiO _x N _y /ZnO:Al, geätzt, Industriepartner A						
6 mPa	300	1600	–	9.6	1376	75.3	9.8
8 mPa	300	1600	–	9.6	1371	74.9	9.9
10 mPa	300	1600	–	9.9	1355	71.6	9.8
16 mPa	300	1600	–	9.8	1365	73.0	10.1
18 mPa	300	1600	–	10.2	1350	71.8	10.0
22 mPa	300	1600	–	10.6	1359	72.0	10.5
SL290°C	300	1600	–	11.5	1366	71.4	11.0
SL300°C	300	1600	–	11.0	1379	71.7	10.8
Serie 3_2	Optiwhite/SiO _x N _y /ZnO:Al, geätzt, Industriepartner A						
6 mPa	300	1000	–	7.8	1381	78.2	8.6
8 mPa	300	1000	–	8.5	1367	77.1	9.1
10 mPa	300	1000	–	8.8	1344	73.4	8.7
16 mPa	300	1000	–	9.2	1351	73.9	9.1
18 mPa	300	1000	–	9.1	1310	73.2	9.2
SL290°C	300	1000	–	10.4	1372	72.0	10.2
SL300°C	300	1000	–	9.7	1392	76.0	10.1
Serie 3_3	Optiwhite/SiO _x N _y /ZnO:Al, geätzt, NEXT Energy						
4 mPa	400	3000	8.6	9.5	1335	43.5	5.8
8 mPa	400	3000	8.4	8.3	1304	24.8	2.9
10 mPa	400	3000	8.6	8.6	1315	53.3	6.8
12 mPa	400	3000	8.8	8.5	1337	58.2	7.3
14 mPa	400	3000	9.3	10.2	1055	46.9	5.1
16 mPa	400	3000	9.0	8.7	1330	63.7	8.2
SL_heiß	400	3000	9.3	10.2	1344	67.7	9.2
SL_RF	400	3000	8.9	10.4	1320	66.9	9.0
SL_DC	400	3000	8.9	10.2	1341	68.5	9.3
Ref_EG NE	400	3000	9.3	11.1	1329	67.5	9.5
LPCVD	ZnO:B, Fa. Malibu						
mM22	265	1600	11.9	10.6	1341	–	–
mM23	265	1600	11.6	10.6	1339	–	–
mM24	265	1600	11.9	11.2	1326	–	–
mM25	265	1600	11.8	11.0	1325	–	–
mM26	265	1600	11.7	10.3	1317	–	–

Tabelle 9.2.: Solarzellparameter der von Projektpartnern hergestellten Tandemsolarzellen auf den in dieser Arbeit deponierten ZnO:Al-Proben.

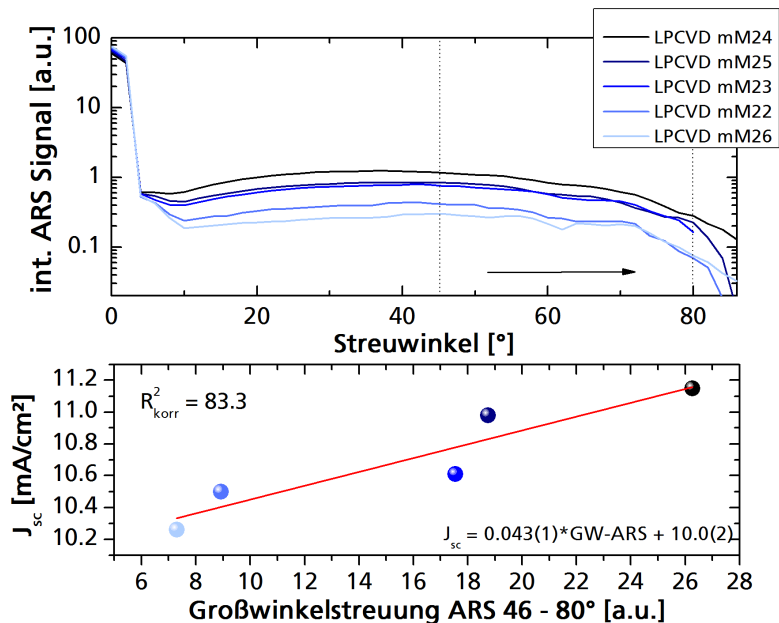


Abbildung 9.7.: ARS-Messungen und Korrelation von Bottomzell-Kurzschlussstromdichte mit der Großwinkelstreuung im Bereich von 46 - 80° für Tandemsolarzellen auf LPCVD ZnO:B mit verschiedenen Pyramidengrößen. Die Absorberdicken betragen 265 nm a-Si:H und 1.6 μm $\mu\text{c-Si:H}$.

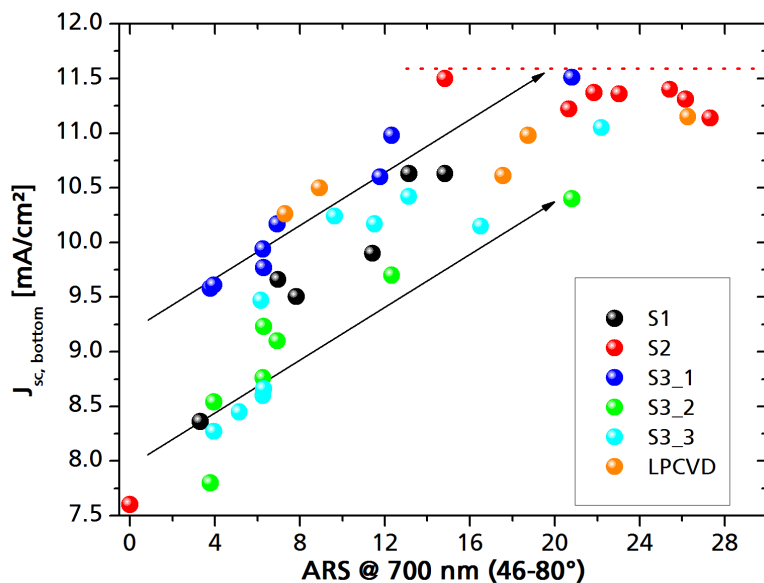


Abbildung 9.8.: Zusammenhang zwischen Kurzschlussstromdichte in den $\mu\text{c-Si}$ -Bottomzellen und der Großwinkel-ARS-Lichtstreuung zwischen 46° und 80°. Der maximal erreichte Kurzschlussstrom ist angedeutet.

10. Die optimale Topographie

Die Hauptaufgabe der Lichtstreuung am ZnO:Al-Frontkontakt ist der Lichteinfang in der Solarzelle und die daraus resultierende Steigerung der Kurzschlussstromdichte. Wie Abbildung 9.8 zeigt, ist der in der Bottomzelle generierte Strom allerdings nicht nur durch die Lichtstreuung begrenzt. Es muss weitere Verlustmechanismen geben, die den Kurzschlussstrom nach oben limitieren, da eine höhere Großwinkelstreuung und ein höherer Haze den Strom nicht beliebig steigern können. Es stellt sich ein Sättigungsstrom von ca. 11.5 mA/cm^2 ein.

Ein möglicher Verlustmechanismus ist ein gestörtes Wachstum des $\mu\text{c-Si:H}$ -Absorbers auf sehr spitzen Oberflächenstrukturen, was zu einer Erhöhung der Defektdichte im Absorber und somit verstärkter Volumenrekombination sowie einem Einbruch von V_{oc} führt [Pyt09]. Auch die Lichtabsorption am Rückkontakt steigt bei raueren Strukturen mit kleiner Strukturgröße, da verstärkt Oberflächenplasmonen im Silberrückkontakt angeregt werden [Fra07]. Durch diese Prozesse wird die Kurzschlussstromdichte nach oben limitiert.

Aus Abbildung 9.8 kann man die am besten geeigneten Proben bezüglich der Lichtstreuung ablesen. Das Optimum ist erreicht, wenn die Probe ausreichend Licht in große Winkel streut um den durch einen anderen Prozess limitierten maximalen Kurzschlussstrom zu erreichen. Für jede Beschichtungsserie wurde die Probe mit der höchsten Kurzschlussstromdichte in der $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzelle ausgewählt und in Tabelle 10.1 zusammengestellt. Die Werte für die Wirkungsgrade sind von der Anpassung der Dicken von Top- und Bottomzelle abhängig, deshalb ist der Kurzschlussstrom der Bottomzelle ein zuverlässigerer Indikator. Es fällt auf, dass nicht die Solarzellen mit den größten Absorberdicken die besten Kurzschlussströme erzielen, sondern es vor allem auf die Morphologie der Ätzstruktur ankommt. Die reaktiv gesputterten ZnO:Al Proben weisen nach dem Ätzen eine kleinere Struktur auf als die RF-gesputterte Referenzprobe aus Jülich (Ref J472) oder die Saatschichtproben (SL290°, SL300°C, Ref_EG NE), die wesentlich breitere Ätzkrater besitzen. Durch einen dickeren Absorber kann die unterschiedliche Streufunktion teilweise kompensiert werden. Die Probe aus Serie 2 fällt durch die erhöhte Transparenz, die mit einem Ausheizschritt erzielt wurde, aus dem Strukturvergleich heraus. Die Ätzstruktur von SL290° scheint mit Struktur II besser für die Lichtstreuung geeignet zu sein als SL300°C mit Struktur III. Laterale Strukturgrößen zwischen 600 nm und 1100 nm sind zu bevorzugen.

Die Ätzmorphologie des Typ II von RF-gesputtertem ZnO:Al hat sich als äußerst vorteilhaft bewährt. Sie weist neben einem hohen Haze und der Streuung in große Winkel recht flache Ätzkrater auf, die das Wachstum des Siliziums nur marginal stören.

Zur Bewertung der Lichtstreueigenschaften wird in Abschnitt 10.1 eine modifizierte Figure of Merit FoM_2 eingeführt, die allerdings das unterschiedliche Wachstum der Absorber auf rauhen Strukturen sowie die Plasmonenabsorption am Rückkontakt nicht mitberücksichtigt.

Name	Absorberdicken [nm]		$J_{sc, \text{bottom}}$ mA/cm ²	η_i %	R_a nm	ξ nm
	a-Si:H	$\mu\text{c-Si}$				
S3_2 SL300°C	300	1000	9.7	10.1	94	1241
S3_2 SL290°C	300	1000	10.4	10.2	61	590
S3_1 22 mPa	300	1600	10.6	10.5	52	452
S1 14 mPa	300	1300	10.6	10.8	46	410
S3_1 SL300°C	300	1600	11.0	10.8	94	1241
Ref_EG NE	400	3000	11.1	9.5	120	930
S2 18 mPa	350	1000	11.4	11.3	52	395
S3_1 SL290°C	300	1600	11.5	11.0	61	590
S2 Jül_Ref	350	1000	11.5	11.1	111	1118

Tabelle 10.1.: Zusammenstellung der besten ZnO:Al-Proben zur Herstellung von Tandemsolarzellen, sortiert nach der Kurzschlussstromdichte der $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzelle.

10.1. Neue Figure of Merit FoM₂

Da die Einordnung von geätzttem Zinkoxid nach der Figure of Merit $\text{FoM}_1 = 1/(\rho\alpha_e)$ die Lichtstreuungigenschaften nicht mit berücksichtigt, wird in Formel 10.1 eine modifizierte Figure of Merit FoM₂ eingeführt.

$$(10.1) \quad \text{FoM}_2 = \frac{\text{GW-ARS}}{\rho \cdot \alpha_e}$$

Die Großwinkelstreuung ist proportional zu R_a/ξ und somit auch zum Neigungswinkel der Ätzmorphologie. Die Kurzschlussstromdichte wurde in Abbildung 10.1 gegen FoM₂ aufgetragen. Eine FoM₂ von 0.7 ist ausreichend, um die maximale Kurzschlussstromdichte zu erreichen.

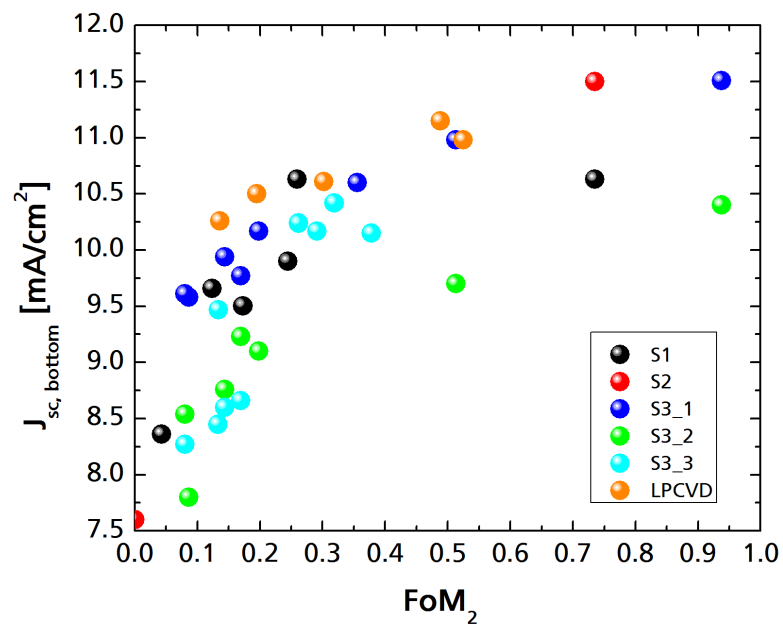


Abbildung 10.1.: Zusammenhang zwischen J_{sc} der $\mu\text{C-Si:H}$ -Bottomzelle und der FoM_2 .

11. Zusammenfassung zum Lichtmanagement

Texturiertes ZnO:Al im Frontkontakt von a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzellen ist ein wesentlicher Bestandteil des Lichtmanagements in der Solarzelle. Die Kurzschlussstromdichte der μ c-Si:H-Bottomzelle konnte durch eine Ätzmorphologie mit einer Rauheit R_a von 111 nm und einer lateralen Strukturgröße ξ von 1100 nm (Probe Ref J472, Serie 2) um 51 % von 7.6 mA/cm² auf 11.5 mA/cm² gesteigert werden. Der optische Weg wurde in dieser 1 μ m dicken Bottomzelle bei einer Wellenlänge von 900 nm um den Faktor zwölf verlängert.

Die Lichtstreuung von Ätzmorphologien der Größenordnung $200 \text{ nm} < \xi < 700 \text{ nm}$ kann mit Hilfe der Mie-Streuung beschrieben werden. Dabei beträgt der Partikelradius $r = \xi/2$. Bei der Lichtstreuung an rauen ZnO:Al-Oberflächen in Luft muss eine Kombination von ZnO-Partikeln in Luft sowie Lufthohlräumen in ZnO mit dem jeweiligen Streuquerschnitt betrachtet werden. Verschiedene Wellenlängen sind für unterschiedliche Strukturgrößen besonders empfindlich. So streuen Partikel der Größe $r = 100 - 200 \text{ nm}$ eine Wellenlänge von 400 nm besonders gut, während die Lichtstreuung bei einer Wellenlänge von 700 nm besonders sensitiv auf Partikel der Größe $r = 250 - 450 \text{ nm}$ reagiert.

Anhand der Form der winkelaufgelösten Streufunktion können Rückschlüsse auf asymmetrische Ätzkrater und verschiedene Strukturgrößen gemacht werden. Die Proben wurden von der Schichtseite beleuchtet, um den Lichteinfall im ZnO:Al bei den Messungen an Luft zu minimieren. Die ARS-Messungen haben sich als wertvolle Ergänzung der Hazemessungen zur Charakterisierung von rauen lichtstreuenden ZnO:Al-Schichten erwiesen. Das Maximum der Streufunktion verschiebt sich in Abhängigkeit von ξ und λ . Größere laterale Strukturen führen zu einer Streuung in kleine Winkel. Eine größere Wellenlänge verschiebt das Maximum zu größeren Winkeln. Aus der Position des Streumaximums bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ kann die laterale Strukturgröße über die Formel 11.1 bestimmt werden.

$$(11.1) \quad \text{Pos. Max. (500 nm)} = 51(2) - 0.056(4) \cdot \xi$$

Führt man zusätzlich eine Hazemessung in Transmission bei derselben Wellenlänge durch, kann aus dem Quotienten von Haze und Großwinkelstreuung (GW-ARS: 46 - 80°) ebenfalls ξ nach Formel 11.2 bestimmt werden:

$$(11.2) \quad \xi = 129(23) + 252(14) \cdot \frac{\text{Haze}_T}{\text{GW-ARS}} \quad \text{für optische Messungen bei 500 nm.}$$

Da der Haze proportional zu der R_a -Rauheit ist, erhält man über die beiden optischen

und kontaktlosen Messungen des Haze und der Großwinkelstreuung die charakteristischen Größen der Rauheit und der lateralen Strukturgröße der Ätzstruktur.

Die Großwinkelstreuung der Frontkontakte bei einer Wellenlänge von 700 nm in Winkel zwischen 46° und 80° konnte mit der Kurzschlussstromdichte in den $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzellen korreliert werden. Für diese Untersuchung wurden sechs Beschichtungsserien auf verschieden strukturierten Frontkontakten (reaktiv gesputtertes ZnO:Al, LPCVD ZnO:B, RF gesputtertes ZnO:Al und Saatschichtproben (vergl. Teil III)) durchgeführt. Bis zum Erreichen einer Sättigungsstromdichte von etwa 11.5 mA/cm^2 steigt der Kurzschlussstrom linear mit der Großwinkelstreuung an. Die obere Limitierung des Stromes kann auf Verlustmechanismen wie z.B. Ladungsträgerrekombination im Volumen und Plasmonenabsorption am Rückkontakt zurückgeführt werden und ist Gegenstand weiterer Forschung. Das Wachstum des Siliziums auf rauen Substraten fällt je nach Rauheit und lateraler Strukturgröße unterschiedlich aus und beeinflusst die Kristallinität sowie die Defektdichte des Absorbers, die für die Volumenrekombination verantwortlich ist. Die Solarzellenherstellung muss deshalb auf die verschiedenen Strukturen individuell angepasst werden, um eine weitere Verbesserung der Solarzelleffizienz zu erreichen.

Zur Beurteilung von transparenten leitfähigen Oxiden wurde eine Figure of Merit FoM_2 eingeführt, die neben der Absorption und dem spezifischen Widerstand die Großwinkelstreuung bei einer Wellenlänge von 700 nm im Winkelbereich von $46 - 80^\circ$ miteinbezieht. Die Kurzschlussstromdichte der $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzelle steigt mit dieser modifizierten FoM_2 bis zu der Sättigungsstromdichte an.

Ätzstrukturen des Typ II nach Berginski [Ber07a] mit Strukturgrößen zwischen 600 - 1100 nm haben sich als besonders vorteilhaft in a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen erwiesen. Dies stimmt mit den Simulationsergebnissen von Miestreuung an ZnO/Si-Übergängen überein, die eine günstige Streuung innerhalb der Solarzelle für laterale Strukturgrößen zwischen 600 nm und 800 nm vermuten ließen.

Teil III.

Das Saatschichtkonzept

12. Das Saatschichtkonzept

Das zweite Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Depositionsmethode von hochqualitativen ZnO:Al-Schichten mit einer für den Lichteinfang geeigneten Ätzmorphologie zu entwickeln. Aus Teil II Abschnitt 10 ist bekannt, dass große Ätzkrater mit einer Breite von 700 - 1100 nm und einer Tiefe zwischen 150 - 300 nm besonders günstig für die Lichtstreuung und das Wachstum der Absorber in a-Si:H/ μ c-Si:H-Solarzellen sind. Dies entspricht der Ätzstruktur II nach Berginski et al. [Ber07a]. Sie kann mit Hilfe von RF-Sputtern von einem keramischen ZnO:Al₂O₃ Target und einem anschließenden nasschemischen Ätzschritt hergestellt werden. Das Temperaturfenster für Ätzstruktur II liegt für Beschichtungen auf Corning 1737 Glas mit einer Targetdotierung von 1 wt.% Al₂O₃ etwa zwischen 300 °C und 350 °C. Unterhalb dieser Temperatur entsteht Ätzstruktur I und oberhalb Ätzstruktur III. In der Abteilung IEK-5 des Forschungszentrums Jülich werden RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten mit Struktur II als Standardsubstrat für Solarzellepositionen verwendet [Klu97, Aga03, Aga04, Ber07a, Hüp08, Hüp12].

Das Radiofrequenzsputtern ist im Labormaßstab gut einsetzbar, weist allerdings Schwächen bei der Aufskalierung für industrielle Anwendungen auf. Die Anregung des Plasmas erfolgt mit einer Frequenz von 13.56 MHz oder einem Vielfachen davon. Für sehr große Targetabmessungen und höhere Frequenzen kann die Schichtdickenhomogenität nicht gewährleistet werden, da sich das Target in der Größenordnung der Wellenlänge befindet. Ein weiteres Hindernis ist die niedrige Depositionsrate, die für hochqualitative ZnO:Al-Schichten notwendig ist. Die hohe Substrattemperatur von etwa 330 °C ist ebenfalls ein Kostenfaktor. In der Industrie werden DC-Sputterprozesse deshalb wegen der guten Schichtdickenhomogenität und der hohen Depositionsrate bevorzugt. Die Idee ist nun, eine dünne RF-Saatschicht zu verwenden, um das Wachstum einer darauf folgenden DC-gesputterten ZnO:Al-Schicht vorzugeben.

Dominik Köhl entwickelte in seiner Dissertation ein Saatschichtkonzept für ZnO:Al, das bei Raumtemperatur reaktiv mit DC gesputtert wurde [Köh11]. Dabei setzte er den Beschuss mit schweren Ionen für einen wachstumsfördernden Impulseintrag in der aufwachsenden Schicht ein. Der relevante Prozess wird in der Literatur als atomares Peening (engl. für Hämmern) bezeichnet und ist ein Vorwärtssputtern, das die wachsende Schicht verdichtet [Win92, Kes92]. In seiner Arbeit unterscheidet Köhl strikt zwischen einem Temperatureinfluss auf das Wachstum der Schicht und dem Impulseintrag von energetischen Ionen, da der Effekt des atomaren Peening mit dem Impulseintrag aber nicht mit einer erhöhten Substrattemperatur skaliert. D.h. zusätzliche Energie in Form von Wärme führt zwar zu einer verbesserten Oberflächendiffusion und dadurch zu reduzierten Stapelfehlern, dem Ausgleich von Abschattungseffekten und einer besseren Kristallinität, sie kann aber die

Orientierung bei der Nukleation nicht ändern. Der Impulseintrag ist also für die Saatschicht ausschlaggebend. Als besonders vorteilhaft hat sich der Beschuss mit schweren Xenonionen in der Nukleationsphase erwiesen. Aus Kostengründen ist der industrielle Einsatz von Xenon jedoch nicht sinnvoll, aber auch der Beschuss mit Argonionen führte bereits zu einer verbesserten Saatschicht bei den gesputterten Raumtemperatur-ZnO:Al-Proben [Köh11]. Bereits eine sehr dünne Saatschicht von 3 nm Dicke reichte aus, um das darauf folgende Schichtwachstum festzulegen. Hochenergetische Sauerstoffionen störten das Wachstum massiv, da präferenziell Sauerstoff aus der Schicht gesputtert und ein a-texturiertes Wachstum unterstützt wurde.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist das Ziel dieser Arbeit, das Saatschichtkonzept ohne zusätzliche Ionenquelle durch Variation der Sputterparameter anzupassen. Eine dünne RF-gesputterte ZnO:Al Schicht dient hierbei als Nukleationsschicht für das darauf mittels DC gesputterte Volumenmaterial. Neben der kristallinen Struktur werden die elektrischen Eigenschaften und das Ätzverhalten betrachtet. Im Folgenden wird die Funktionsweise einer solchen RF-Saatschicht näher untersucht. Es soll dabei auf folgende Punkte eingegangen werden:

- Setzt sich die kristalline Orientierung der RF-Saatschicht bei dem weiteren Wachstum der DC-Schicht fort?
- Welche Schichtdicke ist für die Saatschicht notwendig?
- Verbessern sich die elektrischen Eigenschaften des Schichtstapels durch die Saatschicht?
- Kann eine Ätzmorphologie der Struktur II erzielt werden?
- Bei welchen Sputterbedingungen funktioniert das Saatschichtkonzept?
- Wie groß ist das Prozessfenster?

In Abschnitt 12.1 wird in Beschichtungsserie A die Dicke der Saatschicht variiert und die Kristallstruktur, das Ätzverhalten sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften von Saatschichtproben im Vergleich zu reinen RF- und DC-Proben untersucht. In Serie B wird die Substrattemperatur variiert und so das Prozessfenster bestimmt, in dem Ätzmorphologie II erreicht wird.

12.1. Untersuchung von Proben verschiedener RF-Saatschichtdicke (Serie A)

Zunächst wurde eine reine RF-ZnO:Al-Schicht auf Corning Eagle XG gesputtert und untersucht. Bei einer Substrattemperatur von 330 °C und einer Sputterleistung von 2500 W erhält man die gewünschte Ätzstruktur II. Unter den Depositionsbedingungen, die in Tabelle 12.1 genannt sind, wurde die RF-Schichtdicke schrittweise reduziert, und darauf eine DC-Schicht gesputtert, um das Saatschichtkonzept zu testen. Die Gesamtschichtdicke betrug etwa 1000 nm. Schließlich wurde eine reine DC-Schicht abgeschieden, damit die

Dynamische Abscheidung mittelst RF- und DC-Magnetronspultern in der In-Line-Anlage Leybold A700V					
Allg. Info.	Basisdruck	p_0	$< 5 \cdot 10^{-6}$ mbar bei RT, $< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar bei $T_S = 310$ °C		
	Kathode		Leybold PK 750, 88 x 750 mm ²		
	Generatoren	RF	Advanced Energy RF Generator Cesar 1350		
		DC	Solvix Magic DC Generator		
	TS-Abstand	d_{TS}	90 mm		
	Target		ZnO:Al ₂ O ₃ (1 wt.%)		
	Substrat		Corning Eagle XG 1.1 x 100 x 100 mm ³		
Prozess	Ar Fluss	$q(\text{Ar})$	2 x 98 sccm, Reinheit 4.8		
	O ₂ Fluss	$q(\text{O}_2)$	2 x 2 sccm, Mischgas (1:10, O ₂ :Ar)		
	Gesamtdruck	p_{ges}	400 mPa		
	Temperatur	T_S	330 °C		
	Leistung	P	2500 W		
			RF	DC	
	Carriergeschw.	c_v	6.6 mm/s	9 mm/s	
	dyn. Deporate	r_{dyn}	10.2 nm m/min	18.9 nm m/min	
	Saatschichtdicke	d_{SL}	26, 77, 155, 387 nm		
	ges. Schichtdicke	d_{ges}	ca. 800 - 1000 nm		

Tabelle 12.1.: Depositionsparameter der Saatschichtproben aus Versuchsreihe A auf Corning Eagle XG.

Saatschichtproben gegenüber den Eigenschaften der einzelnen RF- und DC-Schicht beurteilt werden können. Die Anzahl der Pendelschritte vor dem Target wurde an die jeweils gewünschte Schichtdicke angepasst. Die in Beschichtungsserie A hergestellten Proben sind in Tabelle 12.2 aufgeführt und wurden auf ihre optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften untersucht. Ebenso wurde die Ätzstruktur analysiert.

12.1.1. Optische Eigenschaften

Die Transmission und Reflexion der Proben wurden wie in Abschnitt 2.5 beschrieben optisch modelliert. Die so ermittelten Schichtdicken sind in Tabelle 12.2 genannt. Alle Proben besitzen eine mit dem AM1.5G-Spektrum gefaltete Transmission zwischen 80 % und 82 %, die entsprechend gefaltete Absorption liegt zwischen 6 % und 7.2 %. Der Brechungsindex liegt bei einer Wellenlänge von 550 nm zwischen 1.83 und 1.89.

Probe	Pendelschritte		d_{SL} [nm]	d_{ges} [nm]
	RF	DC		
A	30	0	875	875
B	15	15	387	992
C	6	24	155	1037
D	3	27	77	1001
E	1	29	26	1041
F	0	24	0	771

Tabelle 12.2.: Versuchsreihe A: Saatschichtproben mit RF-Saatschicht unterschiedlicher Dicke und DC Volumenschicht.

12.1.2. Elektrische Eigenschaften

Mit Hilfe von Hallmessungen wurden die Ladungsträgerdichte und die Elektronenbeweglichkeit der Proben bei Raumtemperatur in Luft bestimmt. Der Verlauf ist in Abbildung 12.1 für verschiedene Saatschichtdicken dargestellt, die Zahlenwerte sind in Tabelle 12.3 gegeben.

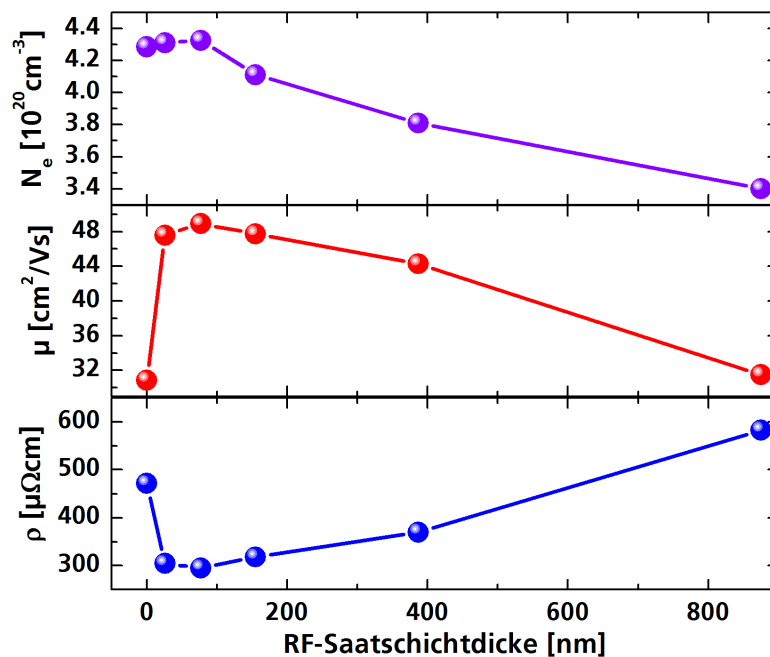


Abbildung 12.1.: Elektrische Eigenschaften wie Ladungsträgerdichte, Elektronen-Mobilität und spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Saatschichtdicke.

Die elektrischen Eigenschaften der RF- (A) und der DC-Probe (F) sind mit einer Elektronenmobilität von etwa $31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Ladungsträgerdichten von $N_e \approx 3.4 \text{ cm}^{-3}$ bzw. 4.3 cm^{-3} vergleichbar, wobei Probe F die höhere Ladungsträgerdichte und somit einen etwas niedrigeren spezifischen Widerstand von $472 \mu\Omega\text{cm}$ im Vergleich zu Probe A mit $580 \mu\Omega\text{cm}$ aufweist. Die relativ schlechten elektrischen Eigenschaften der RF-Probe lassen sich auf zwei

Faktoren zurückführen: Die hohe Depositionsrate, die mit 10.2 nm m/min etwa doppelt so hoch ist wie die übliche in der Literatur angegebene Depositionsrate für hochqualitative ZnO:Al Schichten (abgeschätzt aus der in [Hüp12] angegebenen Leistungsdichte), und ein neues keramisches Target mit nur 0.8 mm tiefem Racetrack, was zu einem stärkeren Ionenbeschuss mit O^- und somit einer Schädigung der wachsenden Schicht führt.

Erstaunlicherweise bewirkt die Kombination der RF- und DC-Schicht einen Schichtstapel mit wesentlich verbesserten elektrischen Eigenschaften. Schon eine RF-Saatschicht von nur 26 nm konnte die Mobilität der reinen DC-Schicht von $30.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $44.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ anheben. Die maximale Beweglichkeit wurde bei einer Saatschichtdicke von 77 nm mit $48.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht. Die Ladungsträgerdichte stieg bis zu dieser Saatschichtdicke etwas an, was auf eine leicht erhöhte Dotiereffizienz hindeutet, um dann auf den niedrigeren Wert der RF-Schicht abzusinken, die mit zunehmender RF-Schichtdicke relevanter wird. Der Hauptgrund für den um 35 % abgesenkten spezifischen Widerstand ist die Erhöhung der Elektronenmobilität. Die Dotiereffizienz, d.h. wieviele Aluminium-Dotanten elektrisch aktiv sind, lässt sich über die Ladungsträgerdichte und die Aluminiumkonzentration in den Schichten bestimmen. Mit einer Targetdotierung von 1 wt.% beträgt die Aluminiumkonzentration in der Schicht etwa 0.79 at.%, wodurch sich bei einer 100%igen Dotiereffizienz eine Ladungsträgerdichte von $6.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ergeben würde. Die Saatschichtproben der Serie A weisen somit eine Dotiereffizienz von 58 - 67 % auf, die RF-Probe nur 52 % und die DC-Probe 65 %.

12.1.3. Kristallographische Struktur

Bei XRD-Scans der Proben in Bragg-Brentano-Geometrie (Θ - 2Θ) trat eine starke Orientierungsabhängigkeit des XRD-Signals auf. Ein Φ -Scan zeigte, dass in der Richtung, in der die Probe während der Beschichtung bewegt wurde ($\Phi = 0^\circ$), das Signal minimal ist und senkrecht dazu maximal ($\Phi = 90^\circ$). Dies deutet auf eine Fehlverkipfung der für Zinkoxid typischen (002)-Fasertextur hin. Aus diesem Grund wurde für $\Phi = 0^\circ$ eine Rockingkurve aufgenommen, die den Grad der Verkipfung (γ) und die Halbwertsbreite der Kristallverteilung (FWHM) liefert. Die Rockingkurven der RF, DC und der Probe mit der dünnsten Saatschicht (A, F, E) sind in Abbildung 12.2 gezeigt.

Die Halbwertsbreite der Saatschichtrockingkurve (E) ist schmaler als von Probe A und F, wobei sie nur geringfügig schmaler als die der RF-Schicht ist. Die Verkipfung γ der Kristallsäulen der Saatschichtprobe ist wesentlich kleiner als bei der DC- oder RF-Probe. In Abschnitt 3.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich bei einer dynamischen Beschichtung je nach Bewegungsrichtung Bögen bzw. schlangenförmige Säulen ausbilden können, die insgesamt zur Probennormalen verkippt sind. Die RF- und DC-Beschichtungen finden von benachbarten Targets aus statt und die Probe pendelt mehrfach vor dem jeweiligen Target hin und her. Die Ablendung schräg gesputterter Teilchen erfolgt asymmetrisch durch den Blendenkasten. Der maximal zu erwartende Verkipfungswinkel beträgt an der Einlaufseite 26° (Targetseite) und auf der Auslaufseite 66° . Es ist also eine maximale Nettoverkipfung von 40° zu erwarten. Wenn die Energie der auf dem Substrat adsorbierten Teilchen nicht ausreicht, um Abschattungseffekte zu kompensieren, bildet sich eine Verkipfung der Kristallsäulen innerhalb der Schicht aus.

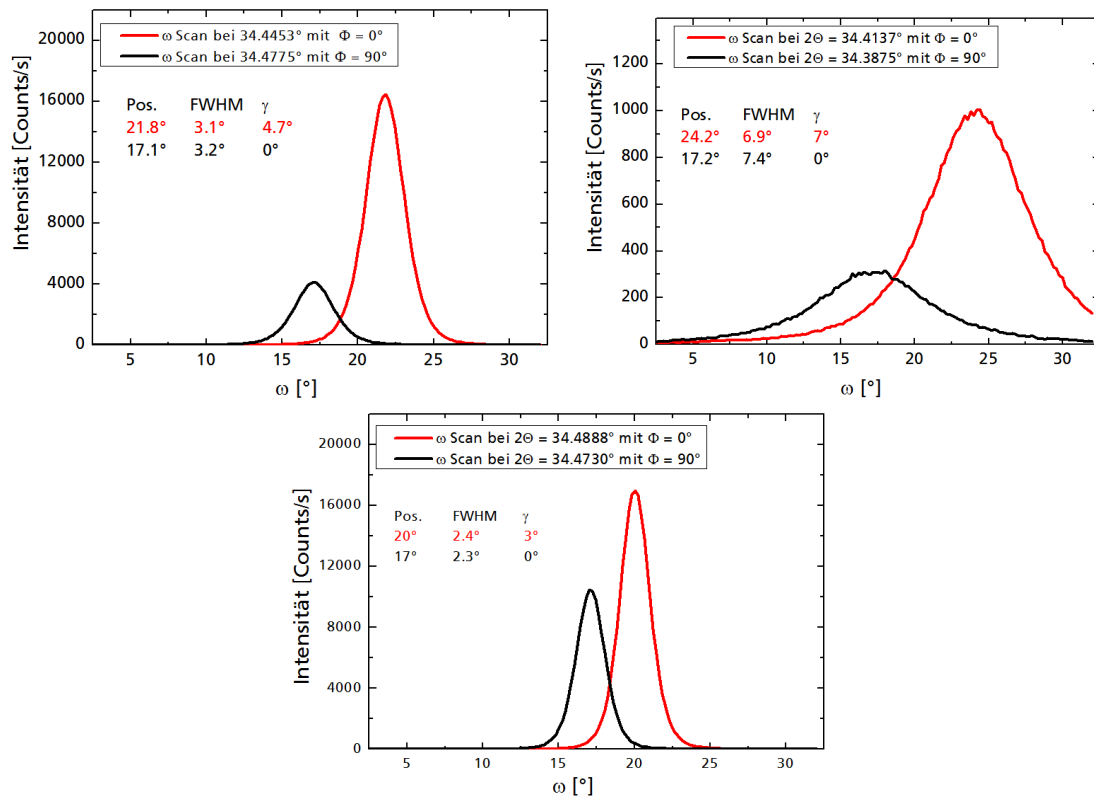


Abbildung 12.2.: Rockingkurven der RF-Probe A (oben links), der DC-Probe F (oben rechts) und der Saatschichtprobe E (unten). Die Werte der Verkippung γ und der Halbwertsbreite der Verteilung (FWHM) sind angegeben.

Zur Überprüfung, ob es sich wirklich um eine Fehlverkippung handelt, wurden an der Universität Gießen Polfiguren aufgenommen. Sie zeigen qualitativ eine größere Verkippung γ mit breiterer Halbwertsbreite bei der DC-Probe im Vergleich zu der RF- bzw. Saatschichtprobe. Die Genauigkeit des Winkels Ψ beträgt $\pm 1^\circ$. Die Polfiguren sind in Abbildung 12.3 dargestellt.

Anhand der Peakposition des (002)-Reflexes in den Θ - 2Θ -Scans der Proben kann die interne Schichtspannung abgeschätzt werden. Die Messung ist in Abbildung 12.4 gezeigt. In Abbildung 12.5 ist die Position der (002)-Peaks genauer betrachtet.

Literaturseitig sind die Peakpositionen von 34.42° für die (002)-Ebenen und 36.25° für die (101)-Ebenen für intrinsisches Zinkoxid bekannt. Aluminium setzt sich z.T. auf die Gitterplätze des Zinks. Da es einen kleineren Ionenradius als Zink besitzt, wird die vertikale Gitterkonstante etwas reduziert. Die XRD-Reflexe sollten sich im entspannten Zustand des Kristalls also zu größeren Winkeln verschieben. Die (002)-Peakpositionen der RF-Probe und der Saatschichtproben liegen bei 34.47° , während der (002)-Peak der DC-Probe bei 34.41° liegt. Dies deutet auf eine vergrößerte vertikale Gitterkonstante und somit kompressive Spannungen innerhalb der DC-Schicht im Vergleich zu der RF- und der Saatschicht-Probe hin. Die DC-Probe zeigt als einzige Probe einen (101)-Reflex bei 36.15° . Er verschwindet bei Einsatz einer RF-Saatschicht.

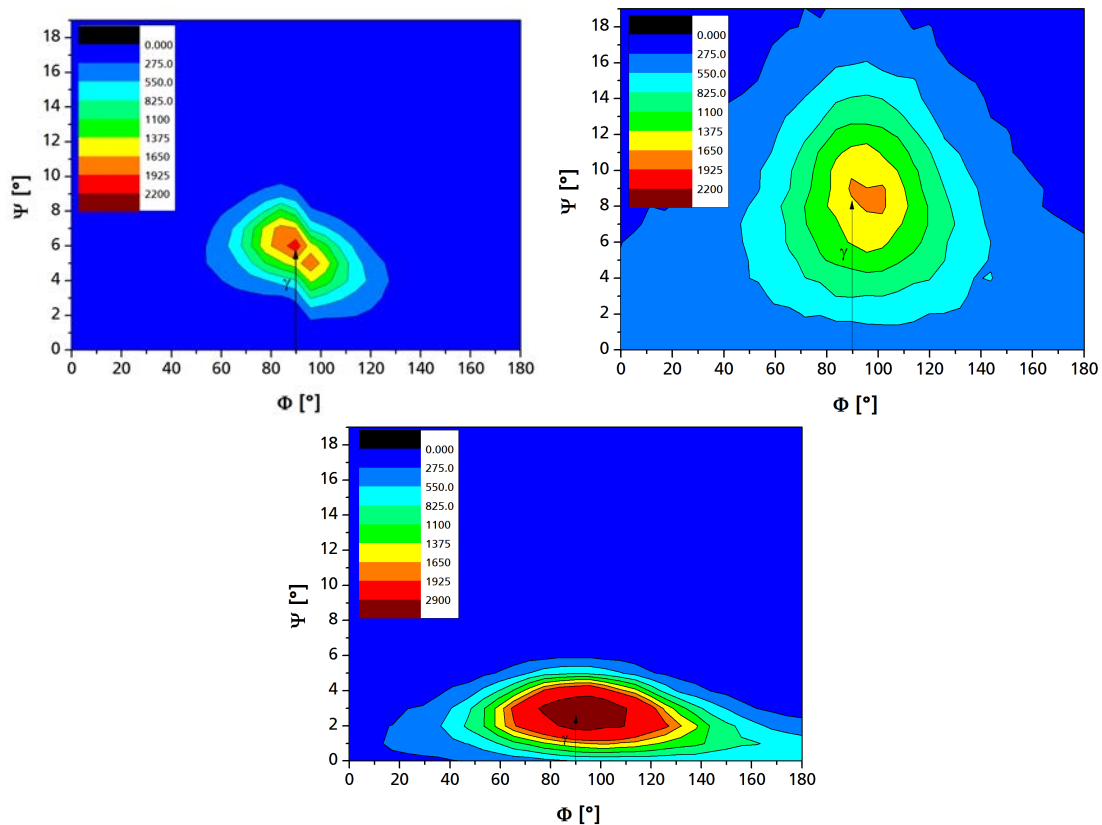


Abbildung 12.3.: Polfiguren der Proben A (oben links), F (oben rechts) und E (unten), bei denen die Probe seitlich in Ψ -Richtung verkippt und in Abhängigkeit von Φ vermessen wurde. Die Fehlverkipfung γ ist eingezeichnet. Die Breite des Peaks in Ψ auf Höhe der halben Intensität entspricht der Halbwertsbreite der Rockingkurve.

Die Peakbreite des (002)-Reflexes in den Θ - 2Θ -Messungen ist bei der DC-Probe am größten und bei den Saatschichtproben am kleinsten. Aus der Scherrerformel kann eine vertikale Korngröße von 40 nm (F), 50nm (A) bzw. 60 nm (E) abgeschätzt werden.

Der Einfluss der Kristallstruktur auf die elektrischen Eigenschaften und das Ätzverhalten wird in Kapitel 13 diskutiert.

12.1.4. Ätzverhalten und -morphologie

Von den Proben wurden jeweils 150 nm mit 0.5 % Salzsäure abgeätzt. Die Ätzrate hierbei war ungefähr 3 nm/s. Die Ätzmorphologie der Proben ist in Abbildung 12.6 dargestellt. Sie ändert sich kaum mit zunehmender Saatschichtdicke, was darauf hindeutet, dass eine 26 nm dicke Saatschicht ausreichend ist. Aus AFM-Messungen wurden die Kenngrößen der R_a -Rauheit und der lateralen Strukturgröße ξ bestimmt, die in Tabelle 12.3 zusammen mit den elektrischen Eigenschaften angegeben sind. Betrachtet man beim Mittelwert der Höhenverteilung die Krateranzahl und deren mittlere Größe, so erhält man bei Probe A und E eine kleine Anzahl mit einem großen Durchmesser (125 - 150 Krater mit Durchmesser 600 - 790 nm), dagegen bei Probe F ca. 1070 Krater mit mittlerem Durchmesser von 160 nm.

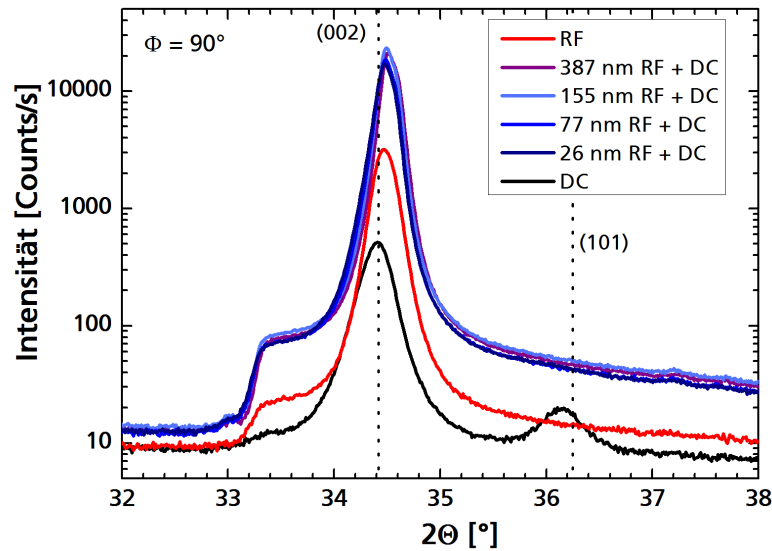


Abbildung 12.4.: XRD-Scan in Bragg-Bretano-Geometrie. Eingezeichnet sind die Literaturwerte von 2θ für die Netzebenen (002) und (101) von undotiertem Zinkoxid.

Probe	R_a , geätzt [nm]	ξ , geätzt [μm]	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	N_e [10^{20} cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]	Bemerkung
A	132	1.1	580	3.4	31.5	RF
B	99	1.3	370	3.8	44.3	387 nm SL
C	134	1.6	318	4.1	47.7	155 nm SL
D	116	1.4	297	4.4	48.9	77 nm SL
E	124	1.3	304	4.3	47.6	26 nm SL
F	46	0.4	472	4.3	30.9	DC

Tabelle 12.3.: AFM-Daten der Ätzmorphologie und elektrische Eigenschaften der Saatschichtproben im Vergleich zu RF und DC-Schichten, die unter den gleichen Bedingungen abgeschieden wurden.

Der Ätzangriff findet bei der DC-Probe F also an wesentlich mehr Punkten statt als bei Probe A und E.

Grundsätzlich ist es anzustreben, die Proben direkt nach der Beschichtung zu ätzen, da durch Ablagerungen die Ätzmorphologie nach einer Lagerung stark beeinträchtigt sein kann. Ist eine Lagerung unvermeidbar, sollten die Proben vor dem Ätzschritt in hochreinem Isopropanol gereinigt werden. Geätzte ZnO:Al Proben wurden über zwei Jahre an Atmosphäre gelagert. Ihr Schichtwiderstand stieg von $5\ \Omega$ auf $5.3\ \Omega$ nur um $0.3\ \Omega$ an, was einer relativen Steigerung von etwa 6 % entspricht. Um auf diesen Proben gut haftende Solarzellen abzuschneiden, ist eine gute Reinigung und evtl. Nachätzen mit stark verdünnter Salzsäure von Vorteil.

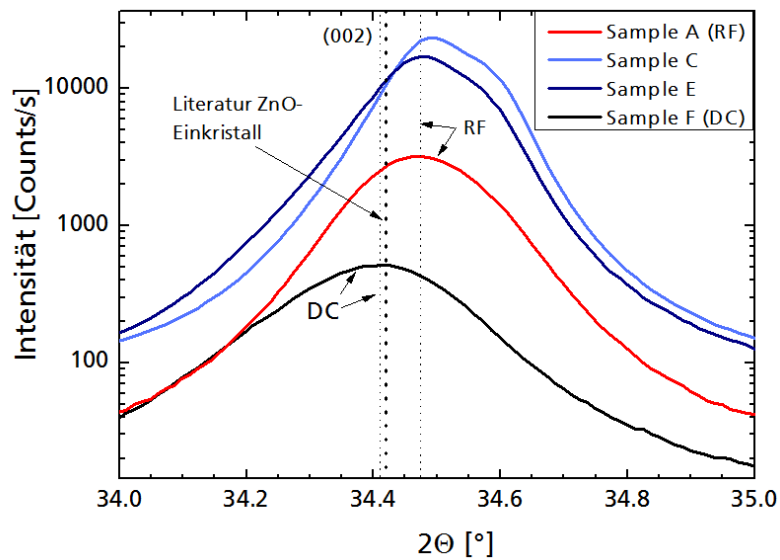


Abbildung 12.5.: Genaue Betrachtung der (002)-Peakpositionen im Vergleich zum Literaturwert für ZnO-Einkristalle.

12.1.5. Lichtstremessungen

Das Lichtstreuverhalten aller Saatschichtproben aus Serie A ist ähnlich und in Abbildung 12.7 zusammen mit der Streufunktion der RF- und der DC-Probe dargestellt. Während die DC-Probe nur eine schwache Lichtstreuung aufweist, streut die RF-Probe besonders stark. Die Saatschichtproben liegen dazwischen, und zeigen vor allem ein stark verbessertes Streuverhalten im Winkelbereich $4 - 46^\circ$ im Vergleich zur DC-Probe. Das Streulichtverhalten der Saatschichtproben lässt sich insbesondere im Großwinkelbereich noch deutlich verbessern. Die Ätzkrater sind mit $1.3 - 1.6 \mu\text{m}$ Breite schon so breit, dass die geometrische Optik wesentlich stärker als die Mie-Streuung ist. Eine laterale Strukturgröße von $1.1 \mu\text{m}$ scheint für die Lichtstreuung besser zu sein.

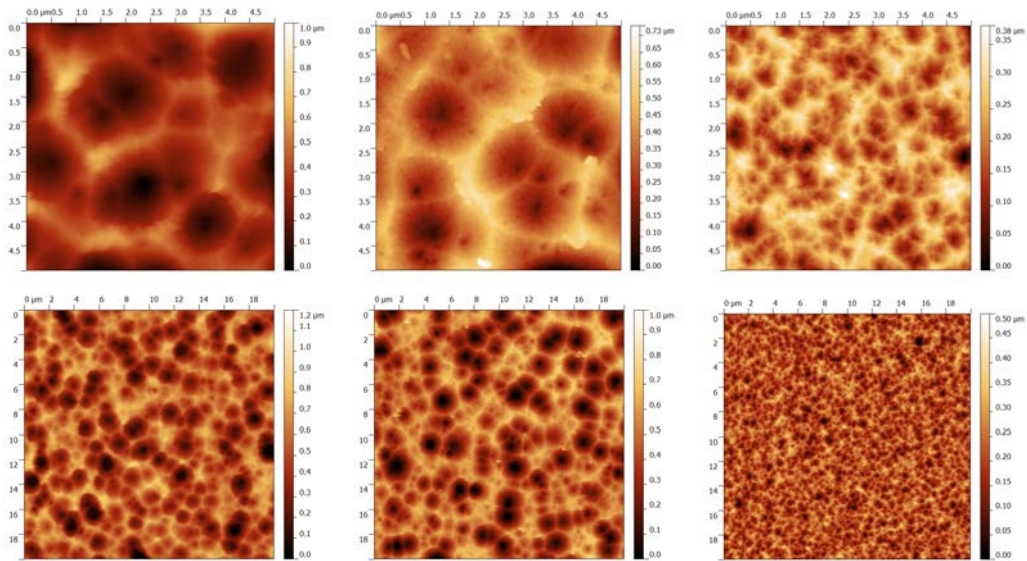


Abbildung 12.6.: AFM-Aufnahmen der Ätzmorphologie von links nach rechts Probe A, E und F. Die Scanlängen betragen 5 μm (oben) und 20 μm unten.

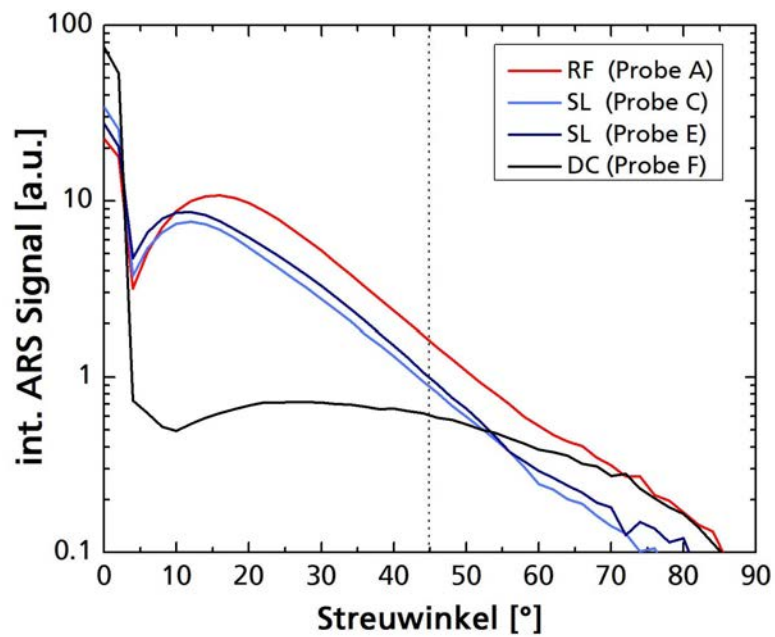


Abbildung 12.7.: Lichtstreufunction der RF-, DC- und der Saatschichtproben der Serie A bei 700 nm und Beleuchtung von der rauen Schichtseite.

12.2. Untersuchung des Temperaturfensters (Serie B)

Als maßgeblicher Parameter für die Ätzmorphologie wurde in Beschichtungsserie B die Substrattemperatur bei der Herstellung von Saatschichtproben auf Corning Eagle XG variiert. Die Prozessparameter sind in Tabelle 12.4 zusammengefasst. Ein Überblick über die hergestellten Proben findet sich in Tabelle 12.5. Durch die Targetdotierung von 1 wt.% Al_2O_3 bei einem mittleren Druck ist für Ätzstruktur II nach Berginski et al. für RF-gesputterte Proben ein Temperaturfenster von 300 - 350 °C zu erwarten. Es wurde ein anderer Generator (Pinnacle⁺) für die DC-Beschichtung verwendet, der statt einer Kathodenspannung von 383 V eine Spannung von 448 V für eine Nennleistung von 2500 W liefert.

Bei einer weiteren Beschichtung (Probe 7) wurde die Leistung der DC-Beschichtung auf 5000 W verdoppelt, um den Einfluss der DC-Sputterrate zu untersuchen. Hierbei stieg die Kathodenspannung auf 483 V an. Die Depositionsrate betrug 36.3 nm m/min und die Schicht wurde mit derselben Geschwindigkeit zehn statt zwanzig mal gependelt, um die Gesamtschichtdicke vergleichbar zu halten.

Die Proben der Serie B wurden auf ihre elektrischen Eigenschaften, Ätzstruktur sowie Lichtstreuung untersucht.

12.2.1. Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften der Temperaturserie sind in Tabelle 12.5 aufgeführt. Die Beweglichkeit variiert zwischen 33.9 und 42.7 cm^2/Vs . Die Ladungsträgerdichte ist nahezu konstant bei $4.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. In Abbildung 12.8 sieht man, dass die Elektronenmobilität der Schichten mit steigender Temperatur zunimmt. Die sehr guten Ergebnisse aus Serie A konnten mit dem Pinnacle⁺-Generator nicht reproduziert werden, dennoch liegt die Beweglichkeit der Saatschichtproben deutlich über den 31 cm^2/Vs der RF- und DC-Einzelschichten aus Serie A. Trotz der hohen Temperatur von 334 °C ist die Beweglichkeit von Probe 7 um 5 cm^2/Vs gegenüber Probe 6 abgesenkt, was auf die doppelt so hohe Depositionsrate der DC-Schicht zurückzuführen ist. Ebenso sinkt die abgeschätzte Dotiereffizienz von 65 % (Probe 6) auf 59 % (Probe 7) ab.

12.2.2. Ätzverhalten und -morphologie

In Abbildung 12.9 sind drei verschiedene Ätzmorphologien gezeigt, die bei der Temperaturserie B auftraten. Sie lassen sich den Ätzstrukturen I, II und III nach Berginski zuordnen. Das Temperaturfenster für Struktur II liegt zwischen 327 °C und 329.5°C und ist sehr schmal. Die Temperaturbereiche sind ebenfalls in Abbildung 12.8 eingezeichnet.

12.2.3. Lichtstremessungen

Über den untersuchten Temperaturbereich wurden Ätzmorphologien der Struktur I, II und III gefunden. Sie unterscheiden sich sehr stark in ihrer Lichtstreuung, was in Abbildung 12.10 für die Wellenlänge 700 nm zu sehen ist.

Dynamische Abscheidung mittels RF- und DC-Magnetronspütern in der In-Line-Anlage Leybold A700V.				
Allg. Info.	Basisdruck	p_0	$< 5 \cdot 10^{-6}$ mbar bei RT, $< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar bei $T_S = 310$ °C	
	Kathode		Leybold PK 750, 88 x 750 mm ²	
	Generatoren	RF	Advanced Energy RF Generator Cesar 1350	
		DC	Advanced Energy Pinnacle ⁺	
	TS-Abstand	d_{TS}	90 mm	
	Target		ZnO:Al ₂ O ₃ (1 wt.%)	
	Substrat		Corning Eagle XG 1.1 x 100 x 100 mm ³	
Prozess	Ar Fluss	$q(\text{Ar})$	2 x 98 sccm, Reinheit 4.8	
	O ₂ Fluss	$q(\text{O}_2)$	2 x 2 sccm, Mischgas (1:10, O ₂ :Ar)	
	Gesamtdruck	p_{ges}	350 mPa	
	Temperatur	T_S	323 - 333 °C	
			RF	DC
	Leistung	P	1250 W	2500 W
	Carriergeschw.	c_v	3.3 mm/s	9 mm/s
	dyn. Deporate	r_{dyn}	ca. 5 nm m/min	ca. 18 nm m/min
	Saatschichtdicke	d_{SL}	26 nm	
ges. Schichtdicke	d_{ges}	ca. 700 nm		

Tabelle 12.4.: Depositionsparameter der Saatschichtproben aus Versuchsreihe B auf Corning Eagle XG.

Probe	T_S beim 1. Pendeln [°C]	d_{ges} [nm]	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	N_e [10^{20} cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]	Ätzstruktur
1	323	693	417	4.4	33.9	I
2	326.5	712	389	4.4	36.1	I
3	328.8	709	367	4.3	39.7	II
4	328.2	709	365	4.3	39.9	II
5	330.2	729	345	4.4	40.9	III
6	333.3	727	337	4.3	42.7	III
7	334.3	673	426	3.9	37.5	III

Tabelle 12.5.: Elektrische Eigenschaften und Ätzstruktur der Proben aus Serie B.

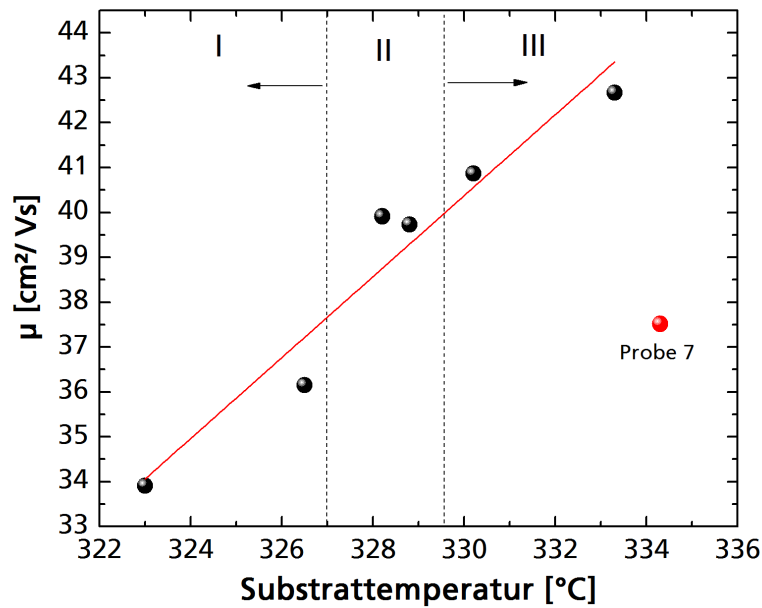


Abbildung 12.8.: Elektronenbeweglichkeit der Saatschichtproben aus Serie B. Die korrespondierenden Temperaturbereiche für Ätzstrukturen I, II und III sind eingezeichnet. Probe 7, die mit doppelter DC-Leistung gesputtert wurde ist ebenfalls markiert.

Proben mit Ätzstruktur I streuen bei einer Wellenlänge von 700 nm in große Winkel. Das Streumaximum liegt etwa bei 45° , wie bei einem Lambertschen Streuer. Allerdings ist der gesamte Haze sehr niedrig und somit auch die Streuintensität. Bei Ätzstruktur II bilden sich größere Ätzkrater aus, das Streumaximum wandert zu kleineren Winkeln. Dennoch ist auch die Streuung in große Winkel viel größer als bei Struktur I. Der Haze ist dementsprechend groß. Ätzstruktur III weist noch größere Ätzkrater als Struktur II auf, wodurch sich das Streumaximum weiter zu kleinen Winkeln verschiebt. Die Großwinkelstreuung ist reduziert, da als Streumechanismus die geometrische Optik überwiegt. Die flachen Plateaus zwischen den Kratern reduzieren den Hazewert. Zum Vergleich ist der wellenlängenabhängige Haze in Transmission in Abbildung 12.11 dargestellt.

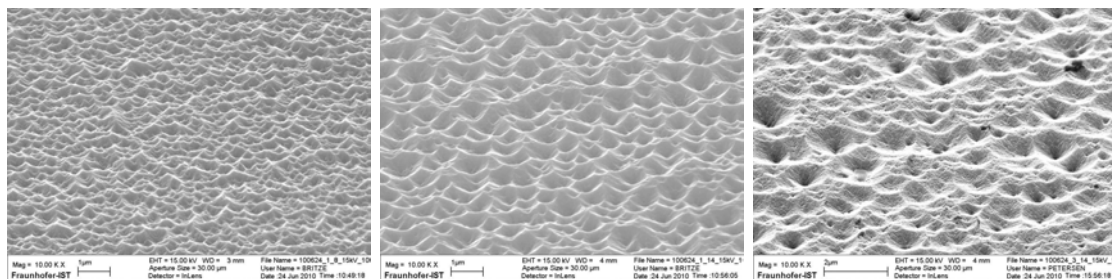


Abbildung 12.9.: REM-Aufnahmen unter 60° Neigungswinkel von den Proben 1, 3 und 6. Die Ätzstruktur I, II und III konnte festgestellt werden.

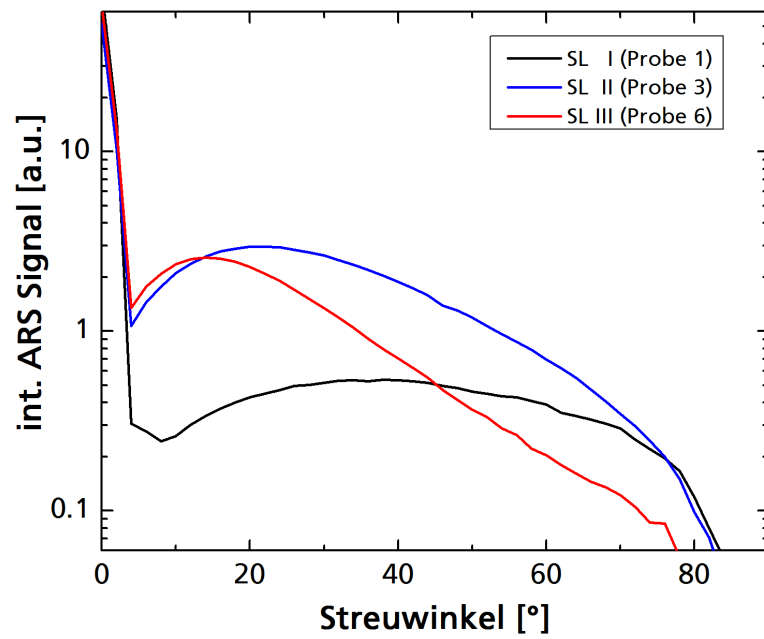


Abbildung 12.10.: Lichtstreuungsfunktion von Proben der Serie B mit Ätzstrukturen I, II und III bei einer Wellenlänge von 700 nm und Beleuchtung von der rauhen Schichtseite.

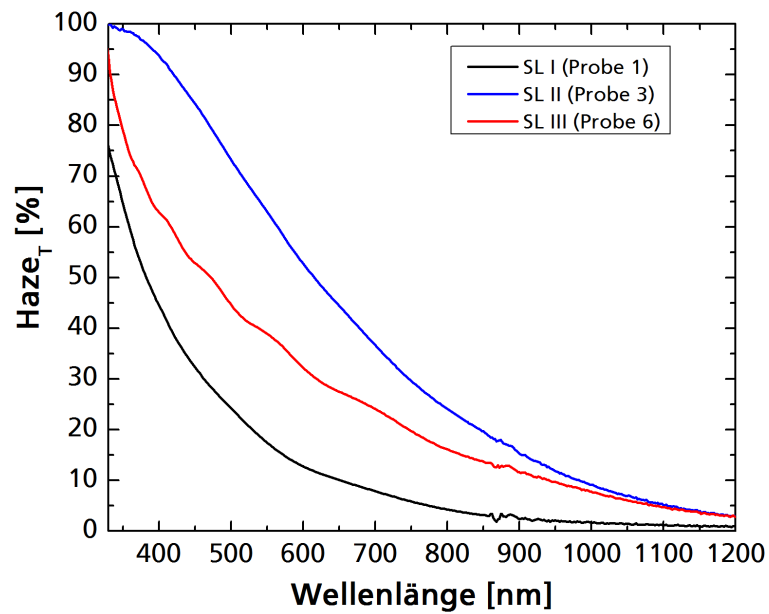


Abbildung 12.11.: Wellenlängenabhängige Haze-Messung an den Proben 1, 3 und 6 aus Serie B.

13. Diskussion der Ergebnisse der Saatschichtexperimente

Die Hauptursache für die beobachteten Phänomene, ist die unterschiedliche kinetische Energie der am Schichtwachstum beteiligten Teilchen in RF- und DC-Sputterprozessen. Die beiden Parameter, die die Kinetik der Teilchen im Wesentlichen bestimmen, sind die Kathodenspannung V_K und das Floating-Potential V_{fl} . Die in Beschichtungsserie A aufgetretenen V_K sowie die aus den Ionenenergiemessungen (vergl. Abschnitt 13.1) bestimmten Floating-Potentiale sind in Tabelle 13.1 aufgeführt. Als Kathodenspannung wird hier die zeitlich gemittelte RF-Spannung verwendet, die einer DC-Grundspannung entspricht. Die Ionenstrommessungen wurden bei einer Gesamtleistung von 2000 W durchgeführt. Deshalb stellen die ermittelten Werte der mittleren Ionenenergie auf dem Substrat und der Ionenstromdichte j_{ion} eine Untergrenze für die Beschichtungsserie A mit einer Leistung von 2500 W dar. In Beschichtungsserie B entspricht die mittlere Ionenenergie etwa 25 eV für eine Leistung von 1250 W. Die mittlere Ionenenergie auf dem Substrat ist ein Maß für V_{fl} . Aus der statischen Beschichtungsrate kann der Teilchenstrom neutraler gesputterter Atome auf das Substrat berechnet werden. Daraus ergibt sich ein Ar^+ /Atom-Verhältnis, dass für RF-Prozesse zwei Größenordnungen höher ist als für DC-Prozesse.

Die Nukleation und das Wachstum der Zinkoxidschicht werden durch die Energien und Impulse der auf das Substrat treffenden Teilchen sowie der Substrattemperatur bestimmt. In Tabelle 13.2 ist eine Übersicht der Energien für einen RF- und DC-Prozess mit 2500 W an der A700V gegeben. Die Energie der gesputterten Teilchen beträgt etwa die Hälfte der Bindungsenergie von ZnO [Bun82]. Die Energie der neutralen reflektierten Argonatome und der schnellen O^- -Ionen wird durch die Kathodenspannung bestimmt. Durch das Floating-Potential werden schließlich die positiven Argonionen im Plasma auf das Substrat beschleunigt. Die schnellen neutralen Argonatome, die von am Target neutralisierten und reflektierten Argonionen stammen, machen nur wenige Prozent des Stroms ankommender Atome auf das Substrat aus [Mat05].

Die Unterscheidung zwischen einem Energieeintrag, der dem Wachstum nützt bzw. abträglich ist, hängt von der Sputterrate und der kinetischen Energie ab, die für die Implantation von Teilchen in die wachsende Schicht notwendig ist. Bei Zinkoxid liegt diese energetische Schwelle etwa bei 33 eV [Zha07]. Alle Teilchen, die mit einer kleineren Energie auf das Substrat treffen, geben über inelastische Stöße ihre Energie an adsorbierte Teilchen und die Schicht ab und tragen somit zu einer höheren Mobilität der Adatome bei, die sich dann auf einem energetisch günstigen Platz einbauen. Oberhalb dieser Energieschwelle werden die Partikel in die Schicht implantiert und verursachen Defekte.

Die Adatome sollten mindestens so viel Energie haben, um die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion überwinden zu können. Diese liegt etwa zwischen 0.6 eV und 1 eV

Parameter	RF	DC
Leistung [W]	2500	2500
Leistungsdichte [W/cm ²]	3.8	3.8
V_K [V]	163	385
I [A]	15.3	6.5
V_{fl} [V]	> 43.8	> 14.5
J_{ion}^+ [Ar ⁺ /cm ² s]	> $2.23 \cdot 10^{15}$	> $4.06 \cdot 10^{14}$
r_{dyn} [nm m/min]	10.2	18.9
r_{stat} [nm/s]	0.68	1.26
J_{atom} [Atome/cm ² s]	$5.4 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$
Ar ⁺ /Atome	> 0.41	> 0.045

Tabelle 13.1.: Charakteristische Beschichtungsmerkmale in Beschichtungsserie A.

Teilchen	kin. Energie	RF	DC
Zn, O, Al	$E_B/2$	≈ 1.8 eV	≈ 1.8 eV
schnelle Ar	$< e \cdot V_K$	< 163 eV	< 385 eV
Ar ⁺	$e \cdot V_{fl}$	> 43.8 eV	> 14.5 eV
O ⁻	$\leq e \cdot V_K$	≈ 163 eV	≈ 385 eV

Tabelle 13.2.: Energien der wichtigsten Teilchen beim Sputtern von ZnO:Al in Serie A.

[Hua09]. Die Obergrenze der Energiezufuhr ist erreicht, wenn die Adatome zu schnell von der Oberfläche desorbieren ohne auf einem energetisch günstigen Platz eingebaut werden zu können. Die Depositionsrate legt fest, wieviel Zeit den einzelnen Adatomen bleibt, um einen Gitterplatz zu belegen. Sei eine Monolage ZnO etwa 0.3 nm dick, dann hat ein DC-gesputtertes Atom aus Serie A bei einer Depositionsrate von 1.26 nm/s etwa 238 ms Zeit, bevor es überwachsen wird. Ein RF-gesputtertes Atom besitzt dagegen bei einer Depositionsrate von 0.68 nm/s immerhin 441 ms.

Durch die höhere Kathodenspannung ist die Energie der schnellen Argonionen und der negativen Sauerstoffionen beim DC-Prozess besonders hoch, das Floating-Potential beträgt bei gleicher Leistung nur ein Drittel des RF-Floating-Potentials. Somit überwiegt beim DC-Prozess mit einer Leistungsdichte von 3.8 W/cm^2 und den in Tabelle 12.1 gegebenen Sputterbedingungen der Beschuss mit schnellen Teilchen, die das Wachstum massiv stören. Aufgrund der höheren Depositionsrate bleibt den Teilchen weniger Zeit, um zu diffundieren und einen energetisch günstigen Gitterplatz zu besetzen. Beide Aspekte erklären die Ausbildung einiger Kristalle in (101)-Textur. Geht man von einer fast kompletten Thermalisierung der gesputterten Atome aus, so erhalten sie am Substrat ihre kinetische Energie von Ar^+ -Ionen, die mit V_{fl} auf das Substrat beschleunigt werden und dort inelastisch stoßen. Da auf jedes Atom nur etwa 0.045 Ionen kommen, ist der Energieeintrag mit ca. 0.65 eV klein. Der Hauptteil der Energie wird über die Substrattemperatur an die Adatome übertragen. Bei RF-Prozessen ist die Schädigung durch schnelle Teilchen aufgrund der niedrigen Targetspannung reduziert. Hinzu kommt, dass der Ar^+ -Ionenstrom auf das Substrat etwa fünf- bis sechsmal höher als beim DC-Prozess ist und die Ionen eine dreimal so hohe Energie besitzen. Aufgrund der geringeren Sputterrate haben die Adatome mehr Zeit, einen geeigneten Gitterplatz zu finden. Pro Adatom beträgt der Energieeintrag bei RF durch den Beschuss mit Argonionen etwa 18 eV, was zu einem verbesserten Schichtwachstum beiträgt.

13.1. Einfluss der Saatschicht auf das Schichtwachstum

Beim Saatschichtkonzept wird die vorteilhafte Nukleation von RF-Schichten ausgenutzt. Aufgrund der höheren Mobilität der Adatome auf dem Substrat, der niedrigen Depositionsrate sowie geringerem Beschuss mit schnellen Teilchen (O^- , Ar) können sich größere Körner ausbilden. Der Energie- und Impulsbeitrag der positiven Argonionen führt zu einer gleichmäßigen Ausbildung der (002)-Selbsttextur. Eine Nukleation in (101)-Textur wird unterdrückt.

Der Winkel der Fehlverkipfung hängt neben dem Einfallswinkel auch vom Druck, dem Target-Substrat-Abstand, der Substrattemperatur und der kinetischen Energie der auf das Substrat treffenden Teilchen ab [GM10]. Von der Anlagengeometrie der A700V ausgehend wäre ein Netto-Verkipfungswinkel von etwa $66^\circ - 26^\circ = 40^\circ$ zu erwarten, da die Ablendung asymmetrisch ist. Die sehr viel kleineren Verkipfungswinkel von nur $3^\circ - 7^\circ$ zeigen deutlich, dass die Substrattemperatur und die kinetischen Energie der einfallenden Teilchen dazu beitragen, Abschattungseffekte zu kompensieren. Die bei RF-Anregung höhere Mobilität der Adatome führt zu einer kleineren Verkipfung γ der Kristallsäulen. Auch die Verbreiterung der Rockingkurve, die durch mehrfache Oszillationen vor dem Target hervorgerufen wird, ist

bei einer RF-Anregung nur etwa halb so groß. Die Kristallsäulen wachsen besser ausgerichtet zur Substratnormalen.

Die XRD-Messungen an Serie A zeigen, dass die niedrige interne Schichtspannung einer RF-Schicht auch auf die Saatschichtproben übertragen werden kann. Es ist anzunehmen, dass die DC-Schicht quasiepitaktisch auf der RF-Saatschicht aufwächst und deshalb die Textur und Korngröße der Nukleationsschicht übernimmt. Ein konisches Säulenwachstum wird schon bei der Nukleation unterdrückt.

Da die Adatome bei einem DC-Prozess einen kleineren Bewegungsradius auf der Substratoberfläche haben, ist die Diffusion zum größten Teil auf die einzelnen Körner begrenzt (Intrakorndiffusion). Die gesputterten Atome finden so schneller einen energetisch günstigen Platz bevor ein weiteres gesputtertes Atom die Diffusion hemmt. Die Verkippung der Kristallsäulen und die Halbwertsbreite der Rockingkurve nimmt bei den Saatschichtproben im Vergleich zu der reinen RF-Probe sogar noch geringfügig ab.

Eine hohe Beschichtungsrate ist der Ausbildung einer guten Kristallinität hinderlich, da den Adatomen wenig Zeit bleibt, einen geeigneten Gitterplatz zu finden und Defekte eingebaut werden. Dies zeigte sich zum Beispiel an den elektrischen Eigenschaften der Probe 7 aus Serie B.

13.2. Verbesserung der elektrischen Eigenschaften

Die Kombination einer RF- und einer DC-Schicht führt in den Saatschichtproben zu einer starken Verbesserung der Elektronenmobilität. Dies lässt sich auf zwei unterschiedliche Limitierungen der Beweglichkeit in den Einzelschichten zurückführen. Die niedrige Beweglichkeit der RF-Probe ist durch Punktdefekte bedingt, die durch den Beschuss mit Ar^+ -Ionen und deren Subplantation erzeugt werden. Bei 2.5 kW ist die Energie der Ar-Ionen größer als 45 eV, was oberhalb der Subplantationsenergie von etwa 33 eV in Zinkoxid liegt [Zha07]. Die Elektronenmobilität der RF-Schicht ist also im Volumen limitiert, während die der DC-Probe vor allem durch Korngrenzen bestimmt wird. Durch die geringere Textur existieren in der DC-Schicht mehr Großwinkelkorngrenzen, an denen die Elektronen gestreut werden. Insgesamt ist die Anzahl der Korngrenzen in der DC-Probe im Vergleich zur RF-Probe wegen einer kleineren Korngröße erhöht. Die Ar^+ -Ionen besitzen beim DC-Prozess eine viel geringere Energie, so dass sie keine Schädigung hervorrufen. Die negativen Sauerstoffionen und schnellen Ar-Neutralen beschießen die wachsende Schicht besonders gegenüber der Erosionszonen des Targets. Sie führen lokal zu Schädigungen, ihre Flussdichte ist jedoch etwa eine Größenordnung kleiner als der Ar^+ -Beschuss der RF-Schicht.

Wächst die DC-Schicht auf einer RF-Schicht mit guter Textur auf, so wird die Textur der DC-Schicht ebenfalls stark verbessert. Somit werden beide positiven Eigenschaften kombiniert: Die Textur und Kristallinität der RF-Schicht überträgt sich auf die DC-Schicht, wodurch die Streuung an Korngrenzen reduziert wird. Zum anderen fallen die Punktdefekte in der RF-Schicht nicht mehr ins Gewicht, da die Schicht hauptsächlich mit DC gesputtert wurde und eine gute Volumenmobilität besitzt. Die Ladungsträgerdichte in den Saatschichtproben ist gegenüber der reinen DC-Schicht etwas erhöht, was auf eine verbesserte Dotiereffizienz hindeutet. Bei den vorliegenden Saatschichtproben wurde eine maximale Dotiereffizienz

Defekt	Diffusionsbarriere E_b [eV]	Ausheiltemperatur [$^{\circ}$ C]
Zn_i^{2+}	0.57	-54
O_i^0	0.87	62
O_i^{2-}	1.14	166
V_{Zn}^{2-}	1.40	266
V_O^0	2.36	363
V_O^{2+}	1.70	382

Tabelle 13.3.: Von Janotti et al. berechnete Diffusionsbarrieren und Ausheiltemperaturen für intrinsische Defekte in Zinkoxid [Jan07b].

von 67 % (Serie A) erreicht.

Mit steigender Substrattemperatur können immer mehr Defekte im Volumen der Schicht ausheilen oder bilden sich erst gar nicht (Tabelle 13.3). Die Daten wurden von Janotti et al. aus theoretischen Berechnungen abgeschätzt [Jan07b]. Es zeigt sich, dass Zink-Zwischengitteratome (Zn_i) schon bei Raumtemperatur mobil sind und sofort ausheilen. Sauerstoff-Zwischengitteratome (O_i) diffundieren bereits bei moderaten Temperaturen im Volumen. Sauerstofffehlstellen (V_O) beginnen erst ab einer Temperatur von etwa 382 $^{\circ}$ C zu diffundieren. Somit stellen sie die einzigen intrinsischen Punktdefekte des Zinkoxids dar, die bei den betrachteten Substrattemperaturen von ca. 330 $^{\circ}$ C nicht ausheilen. Auch Versetzungen bewegen sich erst ab Temperaturen von 650 - 850 $^{\circ}$ C [McC09].

Je weniger Defekte in der Schicht enthalten sind, desto höher wird die Elektronenmobilität. In Serie B steigt mit der Substrattemperatur entsprechend die Mobilität. Voraussetzung dafür ist, dass die Bildung von Mischphasen mit Zinkoxid und Aluminiumoxid nicht zu stark ist, da diese Phase isolierend ist und die Leitfähigkeit behindert. Sie bildet sich schon bei niedrigen Temperaturen aus und ist mitverantwortlich für eine niedrige Dotiereffizienz [Vin10].

Auch die Depositionsrate hat einen Einfluss auf die Elektronenmobilität. So nimmt mit steigender Leistung in Serie B die Elektronenmobilität ab, was auf eine höhere Defektdichte hindeutet. Wird ein Generator mit höherer Kathodenspannung verwendet, sinkt μ ebenfalls (Vergleich Serie A und B).

13.3. Entstehung der Ätzmorphologie

Die Ätzrate in 0.5%iger Salzsäure liegt für die Saatschichtproben zwischen 3 nm/s und 4 nm/s, was vergleichbar mit der Ätzrate von RF-gesputtertem ZnO:Al ist, das zinkterminiert auf Glas aufwächst [Owe12b]. Entscheidend für die Ätzmorphologie ist die Anzahl der Ansatzpunkte für das Ätzen. Der Ätzangriff wird durch Großwinkelkorngrenzen und die Korngrenzendichte begünstigt. Dies erklärt den Unterschied im Ätzbild zwischen der RF- und der DC-gesputterten Probe aus Serie A. Bei der DC-gesputterten Probe sind die Körner kleiner, deshalb gibt es insgesamt mehr Korngrenzen. Gleichzeitig handelt

es sich eher um Großwinkelkorngrenzen, da die Kristallsäulen stärker verkippt sind und neben der (002)-Textur auch (101)-Orientierungen zu finden sind. Es ist anzunehmen, dass die größere Schichtspannung den Ätzangriff ebenfalls erleichtert, so dass schließlich fast alle Korngrenzen angegriffen werden. Dies führt zu der Ausbildung von vielen kleinen Kratern (Ätzstruktur I). Auch bei der RF-gesputterten Schicht findet der Ätzangriff an den Korngrenzen statt. Nicht an jeder Korngrenze ist das Ätzpotential dagegen so groß, dass sich ein Krater bildet. Die Körner sind größer, so dass weniger Korngrenzen vorliegen. Gleichzeitig sind diese eher Kleinwinkelkorngrenzen, da sie sich zwischen besser zueinander ausgerichteten Körnern befinden. Die geringere interne Schichtspannung verringert ebenfalls die Wahrscheinlichkeit eines Ätzangriffs. Ein Ätzkrater kann aufgrund der geringen Dichte der Ätzangriffspunkte über mehrere Körner verlaufen, wodurch sich insgesamt größere Krater ausbilden (Ätzstruktur II).

Die Saatschichtproben verhalten sich beim Ätzen wie nur mit RF gesputterte Schichten. Die Ätzmorphologie hängt sehr stark von der Substrattemperatur bei der Beschichtung ab. Nur in einem sehr kleinen Temperaturfenster von etwa 3 °C (etwa 327 - 330 °C auf Corning Eagle XG) bildet sich Ätzstruktur II. Darunter werden die Krater sukzessive kleiner (Ätzstruktur I). Bei kälteren Substrattemperaturen werden zum einen die Körner immer kleiner, zum anderen die Schichten poröser. Ist die Substrattemperatur dagegen wärmer als 330 °C, nimmt das Ätzpotential der Korngrenzen soweit ab, dass es nur noch wenige Angriffspunkte für die Säure gibt. Die Schicht wird mit zunehmender Substrattemperatur immer kompakter, zwischen den einzelnen Ätzkratern bilden sich Plateaus, die nur langsam geätzt werden (Ätzstruktur III). Am Übergang zwischen Ätzstruktur II und III ist es möglich, durch ein etwas längeres Ätzen eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Ätzkratern zu erreichen. Diese sind dann aber nicht homogen in ihrer Breite, sondern weisen einige große Krater und mehrere kleinere auf.

13.4. Einfluss der Beschichtungsparameter

Einige Beschichtungsparameter wie der Target-Substrat-Abstand, der Druck, die Sauerstoffzugabe und das Substrat wurden während der Beschichtungen konstant gehalten. Variiert wurde die Temperatur, die Leistung und der verwendete DC-Generator. Im Folgenden wird eine Einschätzung des Potentials der verschiedenen Prozessparameter gegeben. Eine Verbesserung der Schichteigenschaften ist zu erwarten, wenn bei der DC-Beschichtung V_K reduziert werden kann, sowie die kinetische Energie der gesputterten Teilchen auf dem Substrat erhöht wird. Beim RF-Prozess ist darauf zu achten, dass V_{fl} kleiner als 33 eV ist, um eine Implantation der Ar^+ -Ionen in die wachsende Schicht zu vermeiden.

Mit der **Leistung** wird hauptsächlich die Sputterrate verändert und in geringerem Umfang die Kathodenspannung. Die Depositionsrate steigt linear mit der Leistung an. Ist sie zu hoch, steht einem Adatom auf dem Substrat zu wenig Zeit zur Verfügung einen energetisch günstigen Gitterplatz zu besetzen. Es werden Defekte eingebaut. Eine niedrige Leistungsdichte ist insbesondere bei der Saatschicht notwendig, um die Nukleation von möglichst großen Körnern zu ermöglichen. Eine Leistungsdichte für die RF-Saatschicht

sollte unterhalb von 3.8 W/cm^2 liegen, für eine reine RF-Schicht unterhalb von 2 W/cm^2 . Bei höherer Leistung steigt V_K , so dass die wachsende Schicht mit höherenergetischen O^- -Ionen bzw. Argonatomen beschossen wird. Ein Generator, der bei gleicher Leistung eine geringere Targetspannung liefert, ist vorzuziehen.

Der **Druck** ist einer der zentrale Parameter um Energie- und Impulseintrag auf das Substrat zu kontrollieren. Bei niedrigem Druck ist die freie Weglänge der Partikel groß und Ionen wie gesputterte Teilchen behalten den Hauptteil ihrer kinetischen Energie. Bei höherem Druck werden die gesputterten Teilchen und Neutrale durch zunehmende Stöße mit den Gasatomen abgebremst und thermalisiert. Der Impulseintrag auf dem Substrat wird reduziert. Gleichzeitig sinkt durch eine höhere Plasmadichte die Kathodenspannung etwas, so dass die Ionen weniger beschleunigt werden und die Geschwindigkeit der Neutralen reduziert ist. Die Deposition sinkt geringfügig. Ein hoher Druck führt zu der Ausbildung von porösen Schichten, die sich mit einer hohen Rate ätzen lassen und ist deshalb für die Herstellung von Saatschichtproben ungünstig. Die Druckabhängigkeit für RF-gesputterte Schichten ist kleiner als für DC-gesputterte Schichten, da die Ionen, die aufgrund von V_{fl} auf das Substrat treffen kaum abgebremst werden.

Anders als der Druck verändert der **Target-Substrat-Abstand** d_{TS} nichts an der Plasmaentladung. Stattdessen müssen alle Partikel bei größerem d_{TS} einen längeren Weg zurücklegen, wodurch es häufiger zu Stößen in der Gasphase kommt und die Energie und der Impuls aller vom Target stammenden Teilchen abgeschwächt wird. So kann der schädigende Einfluss von schnellen Sauerstoffionen reduziert werden, allerdings besitzen die gesputterten Teilchen kaum noch Energie, um auf der Substratoberfläche diffundieren zu können. Weiterführende Versuche haben gezeigt, dass ein großer Target-Substrat-Abstand zu kleineren Ätzkratern in Struktur II führt. d_{TS} könnte demnach zur Anpassung der gewünschten Strukturgröße verwendet werden.

Die **Substrattemperatur** T_S ist eine gute Einstellmöglichkeit der Oberflächenkinetik ohne Impulseintrag. Mit zunehmendem T_S nimmt die Beweglichkeit von Adatomen auf der Oberfläche zu, so dass Abschattungseffekte durch schräg einfallende Teilchen ausgeglichen werden können. Die Korngröße steigt und Defekte können teilweise schon während des Wachstums ausheilen. Insgesamt wird die Schicht mit steigender Temperatur immer kompakter. Bei zu hohen Temperaturen oxidiert allerdings ein Teil der Aluminium-Donatoren auf, so dass die Ladungsträgerdichte sinkt. Außerdem desorbieren einige Adatome bevor sie eine Bindung mit der Schicht eingehen können, so dass die Depositionsrate leicht abfällt. Dies betrifft insbesondere Zinkatome, die einen hohen Dampfdruck besitzen. Die Ausbildung der drei verschiedenen Ätzmorphologien lässt sich auf den Einfluss der Temperatur zurückführen, da die Oberflächendiffusion thermisch aktiviert ist. Bei porösen Schichten kann jede Korngrenze angeätzt werden (Struktur I), mit zunehmender Kompaktheit der Schicht gibt es weniger Angriffspunkte und somit größere Ätzkrater (Struktur II), bis sich schließlich bei höheren Temperaturen chemisch kaum aktive Plateaus ausbilden (Struktur III).

Beim Sputtern vom keramischen Target ist der Einfluss einer **Sauerstoffzugabe** von wenigen Promille des Gesamtflusses gering. Hohe Sauerstoffflüsse sollten bei hohen Temperaturen vermieden werden, da ein Sauerstoffüberfluss zur verstärkten Oxidation des Dotanten führt, was unerwünscht ist. Andererseits ist eine geringe Zugabe von Sauerstoff für die

Transmission förderlich.

Grundsätzlich ist es günstig, die Kathodenspannung am Target so niedrig wie möglich zu halten, was z.B. durch den Einsatz stärkerer Magnetsätze geschehen kann. Die Ausbildung von Bogenentladungen während der Beschichtung sollte ebenfalls vermieden werden.

14. Zusammenfassung zum Saatschichtkonzept

Das Funktionsprinzip des neu entwickelten Saatschichtansatzes basiert auf einer kontrollierten Nukleation des ZnO:Al in einer dünnen RF-gesputterten Saatschicht. Hier wird sowohl die Korngröße als auch die (002)-Textur der Schicht festgelegt. DC-gesputtertes ZnO:Al wächst auf einer solchen Saatschicht quasiepitaktisch auf, wenn die Beschichtungsrate niedrig genug gewählt wird (z.B. 18.9 nm m/min). Die eingangs gestellten Fragen lassen sich nun aufgrund der experimentellen Befunde beantworten. Eine Saatschichtdicke von 25 nm ist ausreichend, um das kristalline Wachstum der nachfolgenden Schicht entscheidend zu beeinflussen. So konnte durch eine RF-Saatschicht bei gleichbleibender Temperatur von 330 °C die Korngröße und die Kristallinität der Gesamtschicht verbessert, sowie die Verkippung der Kristallsäulen zur Oberflächennormalen reduziert werden. Das Wachstum einer DC-Schicht auf einer RF-Saatschicht erfolgt quasiepitaktisch, da die kristalline Struktur sowie die Korngrößen bereits durch die Nukleationsschicht vorgegeben sind. Die Kristallinität, die Säulenverkippung und die Korngröße sind bei den Saatschichtproben gegenüber einer reinen RF-Probe sogar etwas verbessert.

Auch die elektrische Mobilität konnte mit Hilfe der Saatschicht gesteigert werden. Während die RF- und DC-Einzelschichten jeweils nur eine Elektronenbeweglichkeit von ca. 31 cm²/Vs aufwiesen, konnte die elektrische Mobilität einer Saatschichtprobe auf Corning Eagle XG bei 330 °C auf knapp 49 cm²/Vs gesteigert werden. Die geringe Elektronenmobilität der RF- und DC-Einzelschichten hat zwei unterschiedliche Ursachen, die durch das Saatschichtkonzept kompensiert werden: Beim RF-Prozess mit einer Leistungsdichte von 3.8 W/cm² besitzen die Argonionen, die das Substrat bombardieren eine zu hohe Energie und erzeugen Punktdefekte im Volumenmaterial. In der DC-Schicht ist die Beweglichkeit dagegen durch die Korngrenzen limitiert. Bei Saatschichtproben werden die elektrischen Eigenschaften von der dicken DC-Volumenschicht dominiert. Durch deren verbesserte Textur wurde der Einfluss der Korngrenzen in der DC-Schicht reduziert und somit die Elektronenmobilität erhöht.

Das Ätzverhalten der Saatschichtproben ist auf großen Flächen homogen und zeigt eine für den Lichteinfall geeignete Ätzmorphologie. Innerhalb des sehr schmalen Temperaturfensters von 327 - 330 °C konnte die Ätzmorphologie II hergestellt werden.

Für die Abscheidung der RF-Saatschicht von einem keramischen 1 wt.% ZnO:Al₂O₃-Target hat sich ein mittlerer Druck von 400 mPa, eine geringe Leistung (≤ 2.5 kW), wenig Sauerstoffzugabe von 0.002 % Sauerstoff und eine Temperatur von 327 - 330 °C bewährt. Als Substrat wurde das Borosilikatglas Corning Eagle XG verwendet.

Das Saatschichtverfahren wurde patentiert (WO002011076921A1) und erfolgreich zu den Firmen Sontor/Sunfilm und Euroglas transferiert.

15. Fazit und Ausblick

Als ergänzende Charakterisierungsmethode für raue lichtstreuende ZnO:Al-Schichten wurde die winkelaufgelöste Lichtstreuung (ARS) eingeführt. Sie ermöglicht neben der Überprüfung einer isotropen Streuung die Bestimmung der lateralen Strukturgröße der Ätzmorphologie ξ . Die arithmetrische Rauheit R_a lässt sich über Hazemessungen ermitteln. In sechs verschiedenen Beschichtungsserien wurden a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzellen verschiedener Absorberdicken hergestellt. Dabei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Großwinkellichtstreuung bei einer Wellenlänge von 700 nm und der Kurzschlussstromdichte der μ c-Si:H-Bottomzelle gefunden. Der Kurzschlussstrom steigt mit zunehmender Lichtstreuung, bis er bei 11.5 mA/cm² in Sättigung geht. Die obere Limitierung des Kurzschlussstromes kann auf Verlustmechanismen wie z.B. Ladungsträgerrekombination im Absorbervolumen und Plasmonenabsorption am Rückkontakt zurückgeführt werden und ist Gegenstand weiterer Forschung. Das Wachstum des Siliziums auf rauen Substraten fällt je nach Rauheit und lateraler Strukturgröße unterschiedlich aus und beeinflusst die Kristallinität sowie die Defektdichte des Absorbers, die für die Volumenrekombination verantwortlich ist. Die Solarzellenherstellung muss an die verschiedenen Strukturen individuell angepasst werden, um eine weitere Verbesserung der Solarzelleffizienz zu erreichen. Hierzu wurden Untersuchungen begonnen [Dew12].

Die beiden optischen Messverfahren (Haze und ARS) lassen sich berührungslos zur Charakterisierung von transparenten lichtstreuenden Schichten einsetzen, deren Rauheit und laterale Strukturgröße in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge liegen. Als Weiterentwicklung des in dieser Arbeit beschriebenen Messansatzes liegt der Einsatz von Lasern der entsprechenden Wellenlängen (z.B. 400, 500 und 700 nm) nahe, um die Messzeit zu verkürzen. Somit werden schnelle In-Line-Messungen zur Qualitätsüberprüfung von geätzttem Zinkoxid möglich. An der Umsetzung dieser Messtechnik wird zur Zeit im Projekt LIST gearbeitet.

Der Kurzschlussstrom der Bottomzelle konnte durch den Einsatz eines mit Ätzstruktur II texturierten Frontkontaktes um 51 % gesteigert werden. Durch das Saatschichtkonzept wurde eine Möglichkeit zur industriellen Herstellung von hochqualitativem ZnO:Al mit Ätzstruktur II entwickelt. Durch quasiepitaktisches Wachstum wird die vorteilhafte Kristallstruktur einer RF-Saatschicht in der DC-Schicht fortgesetzt. Der auf diese Weise abgeschiedene Schichtstapel weist im richtigen Temperaturfenster eine Ätzstruktur des Typ II und eine verbesserte Homogenität auf. Die elektrische Mobilität der Saatschichtprobe konnte auf Corning Eagle XG Substraten stark erhöht werden. Gleichzeitig wurde die mittlere Depositionsrate durch das Sputtern mit DC von 10.2 auf 18.9 nm/m/min gesteigert. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet (Veröffentlichungsnummer:

WO002011076921A1 am 30.06.2011). In der industriellen Umsetzung bei Sontor und Euroglas war der Ansatz ebenfalls mit einer sanft abgeschiedenen DC-Schicht erfolgreich (Veröffentlichungsnummer: WO2011/051050A3 am 05.05.2011).

Weiterer Forschungsbedarf besteht in der Übertragung des Saatschichtkonzeptes auf Weißglas, bei dem eine zusätzliche Diffusionsbarriere für das Natrium erforderlich ist. Erste Ergebnisse zeigen, dass sich das Temperaturfenster je nach Wahl des Substrates und der Diffusionsbarriere zu niedrigeren Temperaturen verschieben lässt (vergleiche Abbildung 15.1). Allerdings konnte bei den niedrigen Temperaturen keine Steigerung der Elektronenmobilität erreicht werden. Des Weiteren ist für eine stabile Prozessführung eine Aufweitung des Temperaturfensters von großer Bedeutung.

Ein Ansatz, der in Zukunft weiterverfolgt werden wird, ist die Zugabe von Stickstoff bei der Herstellung der Saatschicht. Der Stickstoff reduziert beim Wachstum der Saatschicht die Nukleationsdichte, da der adsorbierte Stickstoff die Kristallisation hemmt [Ita12]. Die Korngröße der Saatschicht kann so erhöht werden. Wird allerdings zu viel Stickstoff zugegeben, erhält man amorphe ZnON-Schichten, da Stickstoff in die Schicht integriert wird.

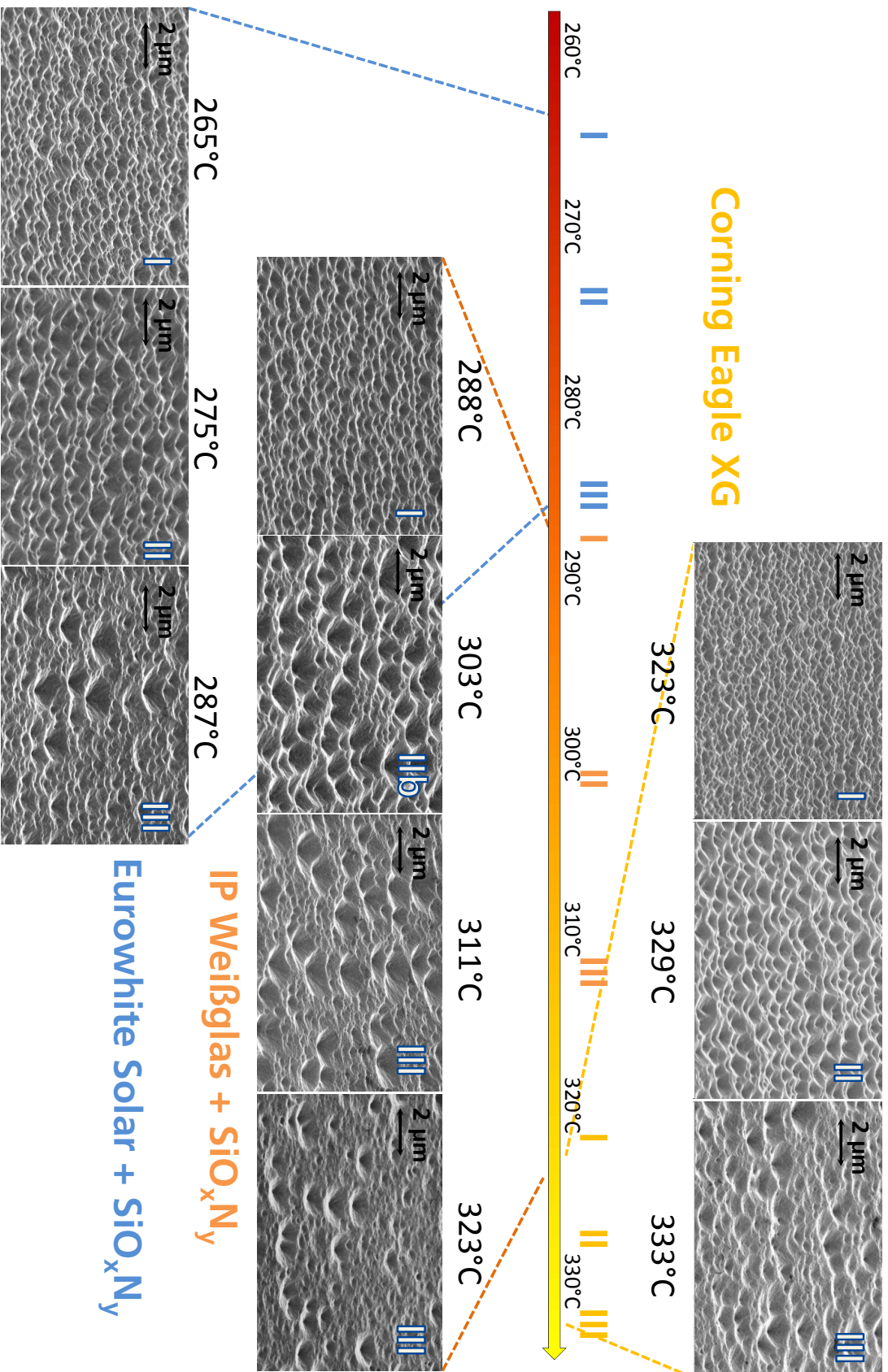


Abbildung 15.1.: Verschiedene Temperaturfenster von Saatschichtproben auf Corning Eagle XG (oben), Interpane Weißglas mit SiO_xN_y (Mitte) und Eurowhite Solar mit SiO_xN_y (unten). REM-Aufnahmen der Ätzmorphologien sind gezeigt.

16. Danksagung

Ich möchte mich bei allen ganz herzlich bedanken, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben! Zunächst möchte ich Prof. Dr. Bruno Meyer und Prof. Dr. Günter Bräuer für die Übernahme der Betreuung meiner Arbeit aus fern und nah danken.

Im experimentellen Teil haben mich folgende Personen unterstützt:

Dr. Volker Sittinger: Danke für die Unterstützung in fachlichen und organisatorischen Fragen sowie die kritische Durchsicht der Arbeit. Ich habe mich bei dir gut aufgehoben gefühlt.

Dr. Stephan Ulrich: Vielen Dank für die anregenden Diskussionen! Sie haben mich oft weiter gebracht.

Weyna Boentoro: Es ist sehr schön, mit dir ein Büro zu teilen. Danke für die vielen Gespräche und die leckeren Kekse zwischendurch.

Chris Britze und Claudia Jacobs: Danke für die optischen Messungen, REM-Aufnahmen, HF-Ätzungen, Laborbetreuung und vieles mehr.

Wolfgang Werner, Sebastian Jung und André Kaiser: Vielen Dank für die Beschichtungs-Sessions und die super technische Unterstützung während der Experimente.

Prof. Dr. Bernd Szyszka: Danke für die Ermutigung an vielen Konferenzen teilzunehmen und die gute Arbeitsatmosphäre.

Dr. Andreas Pflug, Michael Siemers, Christoph Schwanke, Thomas Melzig: Danke für die Unterstützung bei Simulationsfragen und RigVM.

Dr. Artur Laukart, Dr. Markus Höfer, Dr. Lothar Schäfer: Danke für die gute Zusammenarbeit bei der IST-Solarzelle.

Dr. Florian Ruske: Danke für die Übergabe des Staffelstabes und viele gute Tipps.

Christina Schulz: Für die gemeinsame Betreuung des Hall- und Seebeckmessplatzes sowie gute Konferenzen.

Dr. Kirsten Schiffmann, Dr. Jan Petersen, Nadine Nöcker, Antje Hipp, Cornelia Steinberg: Danke für die Messungen und Diskussionen zur Interpretation der Ergebnisse bei EPMA, AFM, XRD, u.a.

Dr. Peter A. van Nijnatten, Serge Timmermans, Ivo Schoofs: Thank you for assistance concerning the ARTA equipment.

Falko Oldenburg: Danke für das Erstellen und Bearbeiten der Abbildungen 4.3 und 6.7 rechts und die Unterstützung in Grafikfragen.

Houcem Dharker, Ivonne Bruchmann, Silvana Severin, Madeleine Justantiato und Denise Niewerth: Vielen Dank für etliche Hall- und optische Messungen.

Meinen Kollegen am Fraunhofer IST möchte ich für die super Arbeitsatmosphäre und Unterstützung danken.

Den Projektpartnern in LIMA und LIST danke ich für die gute Zusammenarbeit, die Projekttreffen und tollen Diskussionen: Dr. Dominik Wagner, Dr. Marc Wimmer, Steffi Schönau, Cay-Christian Kalmbach, Christine Jandl, Dr. Georg Dittmar, Peter Lechner, Dr. Joachim Müller, Dr. Eerke Bunte, Dr. Jürgen Hüpkes, Dr. Sascha Pust, Dr. Daniel Severin, Dr. Michael Berginski, Dr. Frank Säuberlich, Prof. Dr. Frank Hamelmann, Dr. Jorj Owen, Dr. Wendi Zhang, Dr. Andreas Nositschka, Andreas Haslauer, Dana Pakosch, Dr. Philipp Magnus, Pavel Prunici, Patrick Ries, Dr. Peer Löbmann, Dr. Martin Bähr, Prof. Dr. Matthias Wuttig, Dr. Markus Arend, Dr. Arne Janssen, Carolin Mack, Dr. Stefan Götzendörfer, Prof. Dr. Helmut Stiebig, Dr. Sven Ring, Dr. Bernd Stannowski, Prof. Dr. Christoph Pflaum und den vielen, die ich hier nicht genannt habe.

Natürlich bleiben die vielen externen Beschichtungen und Messungen zu erwähnen, die zu meiner Forschung beigetragen haben: Zwei Solarzellbeschichtungen wurden in der Abteilung IEK-5 am Forschungszentrum Jülich von dem Team um Dr. Aad Gordijn und Dr. Jürgen Hüpkes durchgeführt. Im Rahmen des LIMA Projektes fanden weitere a-Si:H/ μ c-Si:H-Solarzellbeschichtungen in Zusammenarbeit mit dem Team um Philipp Obermeyer bei Applied Materials und mit dem Team um Prof. Dr. Frank Hamelmann bei Malibu statt. Eine weitere Beschichtungsserie wurde bei Next Energy in Oldenburg durchgeführt. Vielen Dank für die gemeinsame Arbeit Kambulakwao Chakanga, Dr. Oleg Sergeev, Clemens Feser, Dr. Thilo Kilper, Dr. Karsten von Maydell.

Dank gebührt Frau Dr. Wang, die 2009 am Fraunhofer ISC TEM-Aufnahmen von verschiedenen gesputterten ZnO:Al-Proben machte; Christine Jandle, Dr. Melanie Schulte, Sylvia Jorke für ihre Simulationsarbeit; Dr. Dominik Wagner, Patrick Ries, Achim Kronenberger und Philipp Hering für einige XRD-Messungen.

Vielen Dank für das Korrekturlesen der Arbeit: Bruno, Volker, Thomas, Denise, Lisa und Hannes.

Des weiteren möchte ich mich bei meiner Familie (insbesondere meiner Schwester und meiner Mutter) und meinen Freunden für die tolle Unterstützung in allen Lebenslagen und die vielen schönen gemeinsam verbrachten Stunden bedanken, sei es beim Schwimmen, Sonnen, Magic-Spielen, DSA-Rollenspiel, Tanzen, Doppelkopf, Skat, Spieleabenden, Musik hören, Festivalbesuchen, Konzerten, Filme gucken, leckeren Essen, Grillen und noch vielem mehr.

Versicherung zur guten wissenschaftlichen Praxis

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe.

Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht.

Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, 21.05.2013

Wilma Dewald

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole

α	Einfallswinkel
α_v	Absorption im sichtbaren Spektralbereich gewichtet mit der Augenfunktion
\vec{a}	Basisvektor im hexagonalen Kristallgitter
A	Absorption
a_{Si}	Absorptionskoeffizient von Silizium
A_{Detektor}	Detektorfläche bei ARS-Messungen
a	Gitterkonstante im hexagonalen ZnO-Kristall
Al_i	Aluminiumzwischengitteratom
β	Phasenverschiebung
β	Ausfalls- oder Beugungswinkel
γ	Verkippung der Kristallsäulen zur Bewegungsrichtung
B	Breite der Detektoröffnung in ARS-Messungen
b	Blendenöffnung
$b:a$	Halbachsen einer elliptischen Lichtstreuungsfunktion
\vec{c}	vertikaler Basisvektor im hexagonalen Kristallgitter
\tilde{c}	vertikale Gitterkonstante im hexagonalen ZnO-Kristall
\tilde{d}	projizierter Netzebenenabstand
D	vertikale Kristallgröße nach Debye
d	Schichtdicke
d_{ges}	gesamte Schichtdicke
d_{Glas}	Glasdicke
d_{hkl}	Netzebenenabstand der $\{\text{hkl}\}$ -Ebenen
d_{SL}	Dicke der Saatschicht
d_{tr}	Eindringtiefe einer total reflektierten Lichtwelle in das optisch dünnere Medium
d_{TS}	Target-Substrat-Abstand
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
ϵ_∞	hochfrequenter Anteil der Dielektrizitätskonstanten
ϵ_{BG}	Fundamentalabsorption an der Bandkante
η	Wirkungsgrad einer Solarzelle
η_{dot}	Dotiereffizienz
e	Elementarladung eines Elektrons
E_{G}	Bandlücke
E_{V}	Energieniveau der oberen Valenzbandkante
E_{ion}	Ionenenergie
E_{tr}	Schwellenenergie

η_i	initialer Wirkungsgrad von Solarzellen
F	Wichtungsfaktor für ARS-Messungen, $\propto \sin(\theta)$
f	Verlängerungsfaktor des Lichtweges innerhalb des Absorbers.
FF	Füllfaktor in Solarzellen
FWHM	Halbwertsbreite eines XRD-Reflexes bei Θ - 2Θ Scans
Γ	Breite des Leng-Oszillators
Γ	Breite des Leng-Oszillators
H	Höhe der Detektoröffnung in ARS-Messungen
h	Hurst-Exponent
I	Streuintensität des Lichtes
I_{mpp}	Stromstärke am Arbeitspunkt der maximalen Leistung P_{mpp}
I_{sc}	Kurzschlussstrom
J_{atom}	Atomflussdichte
J_{ion}	Ionenflussdichte
j_{ion}	Ionenstromdichte
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte einer Solarzelle
P_{mpp}	maximale Leistung, die eine Solarzelle liefern kann
k	Extinktionskoeffizient
k_B	Boltzmannkonstante
K	Proportionalitätskonstante in der Debye-Scherrer-Formel, $\approx . 0.9$
K_α	Spektrallinie beim Übergang eines Elektrons von der zweitinnersten zur innersten Schale
λ	Wellenlänge des Lichtes
L	lateraler Durchmesser eines Kornes
$\acute{\mu}$	Ordnung der Polstelle
μ	Elektronenbeweglichkeit
μ_0	Beweglichkeit innerhalb eines Kornes
μ_{iis}	Beweglichkeit, die durch die Streuung an ionisierten Störstellen limitiert ist
μ_{phon}	Beweglichkeit, die durch Streuung am Gitter begrenzt ist
m	ganze Zahl, Beugungsordnung
m^*	effektive Masse eines Elektrons im Leitungsband
N_e	Ladungsträgerdichte
C_0	Amplitude des Leng-Oszillators
N	komplexer Brechungsindex
n	Brechungsindex
n_A	Brechungsindex von Medium A
n_B	Brechungsindex von Medium B
N_e	Ladungsträgerdichte
N_t	Defektdichte in Korngrenzen
ω	Verkippung der Probe in der Strahlebene, gleichzeitig Einfallswinkel des Röntgenstrahls auf der Probe
ω_g	Resonatorfrequenz
ω_p	Plasmafrequenz
ω_τ	Dämpfung
Φ	Drehung der Probe um ihre Normale
Φ_b	Barrièrehöhe an Korngrenzen
Ψ	seitliche Verkippung der Probe

P	Leistung
p_{ges}	Gesamtdruck in der Beschichtungskammer
P_{in}	eingestrahlte Leistung
ρ	spezifischer Widerstand
R	Reflexion
r	Partikelradius bei der Mie-Streuung
R_a	arithmetische Rauheit
R_p	Parallelwiderstand
r_p	Reflexionskoeffizient für parallel polarisiertes Licht
R_s	Serienwiderstand
r_s	Reflexionskoeffizient für senkrecht polarisiertes Licht
r_{dyn}	dynamische Beschichtungsrate
r_{stat}	statische Beschichtungsrate
R_{sh}	Schichtwiderstand
\acute{o}	Übergangsbreite
σ	Leitfähigkeit
τ	mittlere Zeit zwischen zwei Stößen
Θ	Detektorwinkel
T	Transmission
T_p	Probetemperatur
t_p	Transmissionskoeffizient für parallel polarisiertes Licht
T_S	Substrattemperatur
t_s	Transmissionskoeffizient für senkrecht polarisiertes Licht
T_{diff}	diffuse Transmission
T_{hem}	hemisphärische Transmission, d.h. Summe der diffusen und spekularen Transmission
U_{mpp}	Spannung am Arbeitspunkt der maximalen Leistung P_{mpp}
U_{oc}	offene Klemmspannung in Solarzellen
v_c	Carriergeschwindigkeit
V_K	Kathodenfall, bei RF die sich ausbildende DC-Spannung am Target
V_p	Plamapotentiale
V_{fl}	Floating-Potential eines elektrisch isoliert angebrachten Substrates
V_O	Sauerstofffehlstelle
V_{Zn}	Zinkfehlstelle
ξ	laterale Strukturgröße
x	Größenparameter in Lichtstreuungsprozessen. $x \ll 1$: Rayleigh-Streuung, $x \approx 1$: Mie-Streuung, $x \gg 1$: geometrische Optik
\bar{z}	mittlere Höhe
ζ	Kenngroße für die laterale Strukturgröße ξ
$z_{m,n}$	Höhe im Punkt (m,n)
Zn_i	Zinkzwischengitteratom

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop, engl. Atomic Force Microscope
Al	Aluminium
Ar ⁺	positives Argonion
ARS	winkelaufgelöste Lichtstreuung, engl. angular resolved scattering

AZO	mit Aluminium dotiertes Zinkoxid
a Si:H	amorphes Silizium
DC	Direktstrom, engl. Direct Current
DC	Gleichstrom, engl. direct current
e ⁻	freies Elektron
EQE	externe Quantenausbeute
FoM	Figure of Merit, Gütefaktor
FTO	fluordotiertes Zinnoxid
GW-ARS	ARS Signal in großen Winkeln zwischen 46° und 80°
(hkl)	Millersche Indizes
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HCl	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure
iis	engl. ionized impurity scattering, Streuung an ionisierten Störstellen
ITO	mit Indium dotiertes Zinnoxid
LPCVD	chemische Niederdruck-Gasphasenabscheidung, engl. Low Pressure Chemical Vapor Deposition
μc Si:H	mikrokristallines Silizium
MF	Mittelfrequenz, ca. 40 kHz
NaOH	Natronlauge
NIR	nahes Infrarot
O	Sauerstoff
O ⁻	negatives Sauerstoffion
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, engl. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
rms	rms-Rauheit, engl. root mean square
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radiofrequenz, meist 13.54 MHz
SiO _x N _y	Siliziumoxinitrid
STC	Standardtestbedingungen, engl. Standard Test Conditions: 25 °C, 100 mW/cm ² Beleuchtung
TAC	Targetdotierung mit Aluminiumoxid
TCO	transparente leitfähige Oxide, engl. Transparent Conductive Oxides
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UV	Ultraviolett
XRD	Röntgenbeugung, engl. X-ray diffraction
Zn	Zink
ZnO:Al	mit Aluminium dotiertes Zinkoxid
ZnO:B	mit Bor dotiertes Zinkoxid

Literaturverzeichnis

- [Add09] M.L. Addonizio und A. Antonaia, *Surface morphology and light scattering properties of plasma etched ZnO:B films grown by LP-MOCVD for silicon thin film solar cells*, *Thin Solid Films* **518**, 1026 (2009).
- [Aga03] C. Agashe, O. Kluth, G. Schöpe, H. Siekmann und B. Hüpkes, J. and Rech, *Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications*, *Thin Solid Films* **442**, 167 (2003).
- [Aga04] C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkes, U. Zastrow und B. Rech, *Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films*, *Journal of Applied Physics* **95**, 1911 (2004).
- [Alc84] C. B. Alcock, V. P. Itkin und M. K. Horrigan, *Vapor Pressure of the Metallic Elements*, *Canadian Metallurgical Quarterly* **23**, 309 (1984).
- [And62] G. S. Anderson und G. K. Wehner, *Sputtering of dielectrics by high-frequency fields*, *Journal of Applied Physics* **33**, 2991 (1962).
- [Auc84] O. Auciello und R. Kelly (Herausgeber), *Ion Bombardment Modification of Surfaces*, Elsevier, Amsterdam (1984).
- [Bai06] S. N. Bai und T. Y. Tseng, *Effect of alumina doping on structural, electrical, and optical properties of sputtered ZnO thin films*, *Thin Solid Films* **515**, 872 (2006).
- [Bar12] M. Barbato, M. Meneghini, V. Giliberto, D. Giaffreda, P. Magnone, R. De Rose, C. Fiegna und G. Meneghesso, *Effect of shunt resistance on the performance of mc-Silicon solar cells: a combined electro-optical and thermal investigation*, In: *Proceedings of the Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 38th IEEE*, Vol. 38, Seiten 001241–001245 (2012).
- [Baz11] M. Bazzani, A. Neroni, A. Calzolari und A. Catellani, *Optoelectronic properties of Al:ZnO: Critical dosage for an optimal transparent conductive oxide*, *Applied Physics Letters* **98**, 121907 (2011).
- [Ben99] Jean M. Bennett und Lars Mattsson, *Introduction to Surface Roughness and Scattering*, Optical Society of America, 2 Aufl. (1999).
- [Ber07a] M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe und H. Stiebig, *The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells*, *Journal of Applied Physics* **101**, 074903 (2007).
- [Ber07b] Michael Berginski, *Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Dissertation, RWTH Aachen University (2007).

- [Ber08] M. Berginski, J. Hüpkes, A. Gordijn, W. Reetz, T. Wätjen, B. Rech und M. Wuttig, *Experimental studies and limitations of the light trapping and optical losses in microcrystalline silicon solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 1037 (2008).
- [Bir06] Mario Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim (2006).
- [Bra13] W.H. Bragg und W.L. Bragg, *The Reflection of X-rays by Crystals*, *Proceedings of the Royal Society of London A* **88**, 428 (1913).
- [Bre06] J.U. Brehm, M. Winterer und H. Hahn, *Synthesis and local structure of doped nanocrystalline zinc oxides*, *Journal of Applied Physics* **100**, 064311 (2006).
- [Bru35] D.A.G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*, *Annalen der Physik* **5/24**, 636 (1935).
- [Bun82] R.F. Bunshah, J.M. Blocher, T.D. Bonifield, J.G. Fish, P.B. Ghate, B.E. Jacobson, D.M. Mattox, G.E. McGuire, M. Schwartz, J.A. Thornton und R.C. Tucker, *Deposition Technologies for Films and Coatings: Developments and Applications*, Noyes Publications, Park Ride, New Jersey, U.S.A. (1982).
- [Bun11] E. Bunte, H. Zhu, J. Hüpkes und J. Owen, *Novel texturing method for sputtered zinc oxide films prepared at high deposition rate from ceramic tube targets*, *EPJ Photovoltaics* **2**, 20602 (2011).
- [Bur54] E. Burstein, *Anomalous optical absorption limit in InSb*, *Physical Review* **93**, 632 (1954).
- [Cou00] T. J. Coutts, D. L. Young und X. Li, *Characterization of transparent conducting oxides*, *MRS Bulletin* **25/8**, 58 (2000).
- [Cou10] T.J. Coutts, D.L. Young und T.A. Gessert, *Modeling, Characterization, and Properties of Transparent Conducting Oxides*, In: David S. Ginley, Hideo Hosono und David C. Paine (Herausgeber), *Handbook of Transparent Conductors*, Kapitel 3, Seite 64, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Dordrecht, London (2010).
- [Das05] R. Das, T. Jana und S. Ray, *Degradation studies of transparent conducting oxide: a substrate for microcrystalline silicon thin film solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **86 (2)**, 207 (2005).
- [Dav66] P. D. Davidse und L. I. Maissel, *Dielectric Thin Films through rf Sputtering*, *Journal of Applied Physics* **37**, 574 (1966).
- [Dec00] F. Decremps, J. Zhang und R.C. Liebermann, *New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO*, *Europhysics Letters* **51(3)**, 268 (2000).
- [Dem02] Prof. Dr. Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2 Aufl. (2002).
- [Dew10] W. Dewald, V. Sittinger, B. Szyszka, A. Gordjin, J. Hüpkes, F. Hamelmann, H. Stiebig und F. Säuberlich, *Angular resolved light scattering of structured TCOs for the application in a-Si:H/ μ c-Si:H solar cells*, *Proceedings of the 8th Int. Conf. on Coatings on Glass and plastics ICCG, Braunschweig* **8**, 415 (Juni 2010).

- [Dew12] W. Dewald, C. Feser, R. Nowak, K. Chakanga, O. Sergeev, V. Sittinger und K. von Maydell, *Light trapping in a-Si:H/ μ c-Si:H tandem solar cells on differently textured TCOs*, In: *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt*, Vol. 27, Seiten 2684–2688 (2012).
- [Dew13] W. Dewald, V. Sittinger, B. Szyszka, F. Säuberlich, B. Stannowski, D. Köhl, P. Ries und M. Wuttig, *Advanced properties of Al-doped ZnO films with a seed layer approach for industrial thin film photovoltaic application*, *Thin Solid Films* (2013).
- [Dri67] A. van der Drift, *Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers*, *Philips Research Reports* **22**, 267 (1967).
- [Ell00] K. Ellmer, *Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide - relation between the sputtering parameters and the electronic properties*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, R17 (2000).
- [Ell06] K. Ellmer und G. Vollweiler, *Electrical transport parameters of heavily-doped zinc oxide and zinc magnesium oxide single and multilayer films heteroepitaxially grown on oxide single crystals*, *Thin Solid Films* **496**, 104 (2006).
- [Ell08a] K. Ellmer und R. Mientus, *Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide*, *Thin Solid Films* **516**, 4620 (2008).
- [Ell08b] Klaus Ellmer, Andreas Klein und Bernd Rech (Herausgeber), *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008).
- [Ell10] K. Ellmer, *Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives*, In: David S. Ginley, Hideo Hosono und David C. Paine (Herausgeber), *Handbook of Transparent Conductors*, Kapitel 7, Seiten 193–263, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Dordrecht, London (2010).
- [Ern01] Katja Ernst, *Die eta-Solarzelle: Ein neues Solarzellenkonzept mit extrem dünnem Absorber auf der Basis einer strukturierten TiO₂/CdTe-Grenzfläche*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (2001).
- [Fay05] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain und A. Shah, *Low pressure chemical vapor deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **86**, 385 (2005).
- [Fil99] O. Filies, O. Böling, K. Grewer, J. Lekki, M. Lekka, Z. Stachura und B. Cleff, *Surface roughness of thin layers - a comparison of XRR and SFM measurements*, *Applied Surface Science* **141**, 357 (1999).
- [Fra07] R.H. Franken, R.L. Stolk, H. Li, C.H. van der Werf und J.K. Rath, *Understanding light trapping by light scattering textured back electrodes in thin film nip-type silicon solar cells*, *Journal of Applied Physics* **102**, 014503 (2007).
- [Fri10] Felice Friedrich, *Struktur und Gitterdynamik von Gruppe-V-Elementen in ZnO*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Silizium-Photovoltaik E-II (2010).

- [Fuj93] N. Fujimura, S. Goto, J. Xu, T. Ito und T. Nishihara, *Control of preferred orientation for ZnOx films - control of self-texture*, *Journal of Crystal Growth* **130**, 269 (1993).
- [Ger86] E. Gerlach, *Carrier scattering and transport in semiconductors treated by the energy-loss method*, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **19**, 4585 (1986).
- [Gin10] David S. Ginley, Hideo Hosono und David C. Paine (Herausgeber), *Handbook of Transparent Conductors*, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Dordrecht, London (2010).
- [GM10] J.M. García-Martín, R. Alvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada und A. Palmero, *Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures*, *Applied Physics Letters* **97**, 173103 (2010).
- [Goe67] D.G. Goebel, *Generalized Integrating-Sphere Theory*, *Applied Optics* **6**(1), 125 (1967).
- [Got91] S. Goto, N. Fujimura, T. Nishihara und T. Ito, *Heteroepitaxy of zinc oxide thin films, considering non-epitaxial preferential orientation*, *Journal of Crystal Growth* **115**, 816 (1991).
- [Gre13] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E.D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (version 41)*, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21**, 1 (2013).
- [Haa76] G. Haacke, *New figure of merit for transparent conductors*, *Journal of Applied Physics* **47**(9), 4086 (1976).
- [Ham83] T. Hama, H. Okamoto, Y. Hamakawa und T. Matsubara, *Hydrogen content dependence of the optical energy gap in a-Si:H*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **59-60**, 333 (1983).
- [Han99] H. Haneda, I. Sakaguchi, I. Watanabe, T. Ishigaki und J. Tanaka, *Oxygen Diffusion in Single- and Poly-Crystalline Zinc Oxides*, *Journal of Electroceramics* **4:S1**, 41 (1999).
- [Hic92] F. S. Hickernell und T. Hickernell, *The etched surface of sputtered ZnO and it's relationship to fractal growth and surface wave properties*, *IEEE Ultrasonics Symposium* Seiten 373–6 (1992).
- [Hin00] J. Hinze und K. Ellmer, *In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering*, *Journal of Applied Physics* **88**(5), 2443 (2000).
- [Hon04] Ruijiang Hong, *Transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering*, Dissertation, Universität Siegen (2004).
- [Hor10] D. Horwat, M. Jullien, F. Capon, J.-F. Pierson, J. Andersson und J.L. Endrino, *On the deactivation of the dopant and electronic structure in reactively sputtered transparent Al-doped ZnO thin films*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 132003 (2010).

- [Hou98] Lothar Houben, *Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale der Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1998).
- [Hüp06] Jürgen Hüpkes, *Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Dissertation, RWTH Aachen University (2006).
- [Hüp08] J. Hüpkes, J. Müller und B. Rech, *Texture Etched ZnO:Al for Silicon Thin Film Solar Cells*, In: Klaus Ellmer, Andreas Klein und Bernd Rech (Herausgeber), *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Seiten 359–412, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008).
- [Hüp12] J. Hüpkes, J. I. Owen, S. E. Pust und E. Bunte, *Chemical etching of zinc oxide for thin-film silicon solar cells*, *ChemPhysChem* **13**, 66 (2012).
- [Hua09] G.-Y. Huang, C.-Y. Wang und J.-T. Wang, *First-principles study of diffusion behaviour of point defects in the O-terminated (0001) surface in wurtzite ZnO*, *Chin. Phys. B* **19**(1), 013101 (2009).
- [Inc06] Corning Incorporated, *Corning® EAGLE XG™ AMLCD Glass Substrates*, *Material Information, Applied Physics Letters* **MIE 301**, 1 (2006).
- [Ita12] N. Itagaki, K. Oshikawa, K. Matsushima, I. Suhariadi, D. Yamashita, H. Seo, K. Kamataki, G. Uchida, K. Koga und M. Shiratani, *Crystallinity control of sputtered ZnO films by utilizing buffer layers fabricated via nitrogen mediated crystallization*, *Proceedings of the International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen* **13** (2012).
- [Jag06] C. Jagadish und S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Elsevier Science & Technology, Weinheim (2006).
- [Jan07a] A. Janotti und C.G. Van de Walle, *Hydrogenmulticentre bonds*, *Nature Materials* **6**, 44 (2007).
- [Jan07b] A. Janotti und C.G. Van de Walle, *Native point defects in ZnO*, *Physical Review B* **76**, 165202 (2007).
- [Jan09] A. Janotti und C.G. Van de Walle, *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*, *Reports on Progress in Physics* **72**, 126501 (2009).
- [Jäg09] K. Jäger und M. Zeman, *A scattering model for surface-textured thin films*, *Applied Physics Letters* **95**, 171108 (2009).
- [Jia02] X. Jiang, C.L. Jia und B. Szyszka, *Manufacture of specific structure of aluminum-doped zinc oxide films by patterning the substrate surface*, *Applied Physics Letters* **80**(17), 3090 (2002).
- [Jo05] W. Jo, S.-J. Kim und D.-Y. Kim, *Analysis of the etching behavior of ZnO ceramics*, *Acta Materialia* **53**, 4185 (2005).

- [Jor08] Silvia Jorke, *Analyse des Streuverhaltens von nanotexturierten Substraten unter Berücksichtigung von Mie-Streuung*, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen (2008).
- [Jos10] G. Jost, E. Bunte, J. Worbs, H. Siekmann und J. Hüpkes, *Surface Characterization of Sputtered ZnO:Al for Silicon Thin-Film Solar Cells*, *Proceedings der 25. European Photovoltaic Solar Energy Conference* Seiten 3078–3082 (September 2010).
- [Kaj06] Y. Kajikawa, *Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films*, *Journal of Crystal Growth* **289**, 387 (2006).
- [Kat04] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto und T. Yao, *High-quality ZnO epilayers grown on Zn-face ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, *Journal of Crystal Growth* **265**, 375 (2004).
- [Ker01] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G.M.W. Kroesen und R. Hippler, *The energy balance at substrate surfaces during plasma processing*, *Vacuum* **63**, 385 (2001).
- [Kes92] D.J. Kester und R. Messier, *Phase control of cubic boron nitride thin films*, *Journal of Applied Physics* **72**, 504 (1992).
- [Köh11] Dominik Köhl, *The influence of energetic bombardment on the structure formation of sputtered zinc oxide films - Development of an atomistic growth model and its application to tailor thin film properties*, Dissertation, RWTH Aachen University, I. Physikalisches Institut (2011).
- [Kil08] Thilo Kilper, *Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2008).
- [Klu97] O. Kluth, A. Löffl, S. Wieder, C. Beneking, W. Appenzeller, L. Houben, B. Rech, H. Wagner, S. Hoffmann, R. Waser, J. A. Anna Selvan und H. Keppner, *Texture etched Al-doped ZnO: A new material for enhanced light trapping in thin film solar cells*, In: *IEEE Proceedings*, Vol. 26, Seiten 715–8 (1997).
- [Klu01] Oliver Kluth, *Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarmodule*, Dissertation, Forschungszentrum Jülich, Institut für Photovoltaik Seiten 1–150 (2001).
- [Klu03] Oliver Kluth, *Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour*, *Thin Solid Films* **442**(7), 80 (2003).
- [Krä98] Benedikt Krämer, *Laboruntersuchungen zum Gefrierprozeß in polaren stratosphärischen Wolken*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1998).
- [Krc04a] J. Krc, F. Smole und M. Topič, *Study of enhanced light scattering in microcrystalline silicon solar cells*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **338-340**, 673 (2004).
- [Krc04b] J. Krc, M. Zeman, F. Smole und M. Topič, *Optical modelling of thin-film silicon solar cells deposited on textured substrates*, *Thin Solid Films* **451-452**, 298 (2004).

- [Krc10] J. Krc, F. Smole und M. Topič, *Light scattering by textured transparent electrodes for thin-film silicon solar cells*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 1648 (2010).
- [Lan78] J.I. Langford und A.J.C. Wilson, *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size*, *Journal of Applied Crystallography* **11**, 102 (1978).
- [Lec04] P. Lechner, R. Geyer, H. Schade, B. Rech, O. Kluth und H. Stiebig, *Optical TCO Properties and Quantum Efficiencies in Thin-Film Silicon Solar Cells*, In: *Proc. 19th European photovoltaic solar energy conference and exhibition*, Seiten 1591 – 1594 (2004).
- [Len98] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko und D. E. Aspnes, *Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling*, *Thin Solid Films* **313-314**, 132 (1998).
- [Löf97] A. Löffl, S. Wieder, B. Rech, O. Kluth, C. Beneking und H. Wagner, *Al-doped ZnO films for thin-film solar cells with very low sheet resistance and controlled texture*, In: *Proceedings 14th European PV Solar Energy Conference, Barcelona*, Vol. 2, Seite 2089 (1997).
- [Li99] W.-N. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong und Z.-W. Yin, *Growth mechanism and growth habit of oxide crystals*, *Journal of Crystal Growth* **203**, 186 (1999).
- [Loo11] D.C. Look, K.D. Leedy, L. Vines, B.G. Svensson, A. Zubiaga, F. Tuomisto, D.R. Doughty und L.J. Brillson, *Self-compensation in semiconductors: The Zn vacancy in Ga-doped ZnO*, *Physical Review B* **84**, 115202 (2011).
- [Luq03] A. Luque und S. Hegedus (Herausgeber), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*; Wiley-Verlag, West Sussex, England (2003).
- [Mar63] A.N. Mariano und R.E. Hanneman, *Crystallographic polarity of ZnO crystals*, *Journal of Applied Physics* **34**, 384 (1963).
- [Mas83] G. Masetti, M. Severi und S. Solmi, *Modeling of Carrier Mobility Against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-doped Silicon*, *IEEE Transaction on Electron Devices* **ED-30**(7), 764 (1983).
- [Mat04] T. Matsuda, *Microcrystalline silicon. Growth and device application*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **338-340**, 1 (2004).
- [Mat05] H. Matsui, H. Toyoda und H. Sugai, *High-energy ions and atoms sputtered and reflected from a magnetron source for deposition of magnetic thin films*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**(4), 671 (2005).
- [McC09] M.D. McCluskey und S.J. Jokel, *Defects in ZnO*, *Journal of Applied Physics* **106**, 071101 (2009).
- [Mey10] B.K. Meyer, *Band Structure*, In: R. Hull, C. Jagadish, R.M. Jr. Osgood, J. Parisi, Z. Wang und H. Warlimont (Herausgeber), *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Kapitel 4, Seite 85, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (2010).

- [Mie08] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen*, *Annalen der Physik* **25**(3), 379 (1908).
- [Mil95] A. Miller, *Fundamental Optical Properties of Solids*, In: M. Bass, E.W. Van Stryland, D.R. Williams und W.L. Wolfe (Herausgeber), *Handbook of Optics, Volume I: Fundamentals, Techniques, and Design*, Kapitel 9, Seiten 9.1–9.33, McGraw-Hill Inc.; New York, San Francisco, Washington D.C., Auckland, Bogota, Caracas, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, Montreal, New Delhi, San Juan, Singapore, Sydney, Tokyo, Toronto, 2. Aufl. (1995).
- [Mül04] J. Müller, B. Rech, J. Springer und M. Vanecek, *TCO and light trapping in silicon thin film solar cells*, *Solar Energy* **77**(6), 917 (2004).
- [Mon02] H. Mondragón-Suárez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado und R. Asomoza, *ZnO:Al thin films obtained by chemical spray: effect of the Al concentration*, *Applied Surface Science* **193**, 52 (2002).
- [Mor06] Oliver Morton, *A New Day Dawning?*, *Nature* **443**, 19 (2006).
- [Mor09] H. Morkoc und Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim (2009).
- [Mos54] T.S. Moss, *The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide*, *Proceedings of the Physical Society* **67**, 775 (1954).
- [Nic04] N.H. Nickel und E. (Eds.) Terukov, *Zinc Oxide - A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, In: *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Zinc Oxide as a Material for Micro- and Optoelectronic Applications, held in St. Petersburg, Russia*, Vol. 194, Seite 240 (2004).
- [Nij03] P.A. van Nijnatten, *An automated directional reflectance/transmittance analyser for coating analysis*, *Thin Solid Films* **442**, 74 (2003).
- [Oba08] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier und G. Kresse, *Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study*, *Physical Review B* **77**, 245202 (2008).
- [Oht98] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masabuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda und Y. Segawa, *MgxZn1-xO as a II-VI widegap semiconductor alloy*, *Applied Physics Letters* **72**, 2466 (1998).
- [Owe11] Jorj Ian Owen, *Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO:Al for Thin-Film Silicon Solar Cells*, *Dissertation, RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich* **D82** (2011).
- [Owe12a] J.I. Owen, S.E. Pust, E. Bunte und J. Hüpkes, *ZnO Etch-Feature Control via Concentration and Temperature of Various Acids*, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **1**, P11 (2012).
- [Owe12b] J.I. Owen, W. Zhang, D. Köhl und J. Hüpkes, *Study on the in-line sputtering growth and structural properties of polycrystalline ZnO:Al on ZnO and glass*, *Journal of Crystal Growth* **344**, 12 (2012).

- [Pfl04] A. Pflug, V. Sittinger, F. Ruske, B. Szyszka und G. Dittmar, *Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories*, *Thin Solid Films* **455-456**, 201 (2004).
- [Pfl06] Andreas Pflug, *Simulation des reaktiven Magnetron-Sputterns*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, I. Physikalisches Institut (2006).
- [Pfl11] A. Pflug, M. Siemers, C. Schwanke, B.F. Kurnia, V. Sittinger und B. Szyszka, *Simulation of plasma potential and ion energies in magnetron sputtering* *Materials, Technology* **26**, 10 (2011).
- [Pyt09] M. Python, O. Madani, D. Dominé, F. Meillaud, E. Vallat-Sauvain und C. Ballif, *Influence of the substrate geometrical parameters on microcrystalline silicon growth for thin-film solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1714 (2009).
- [Rak96] J.H. Rakels, *Influence of the surface height distribution on the total integrated scatter (TIS) formula*, *Nanotechnology* **7**, 43 (1996).
- [Rus06] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, W. Werner und B. Szyszka, *Process stabilisation for large area reactive MF-sputtering of Al-doped ZnO*, *Thin Solid Films* **502**, 44 (2006).
- [Rus07] F. Ruske, V. Sittinger, W. Werner, B. Szyszka und R. Wiese, *Flux of positive ions and film growth in reactive sputtering of Al-doped ZnO thin films*, *Processes and Polymers* **4**, 336 (2007).
- [Rus08] Florian Ruske, *Magnetronsputtern von hochleitfähigen ZnO:Al-Schichten für die Photovoltaik*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, I. Physikalisches Institut (2008).
- [Sab03] A.C.S. Sabioni, M.J.F. Ramos und W.B. Ferraz, *Oxygen Diffusion in Pure and Doped ZnO*, *Materials Research* **6**(2), 173 (2003).
- [Sab04] A.C.S. Sabioni, *About the oxygen diffusion mechanism in ZnO*, *Solid State Ionics* **170**, 145 (2004).
- [Sch18] P. Scherrer, *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **26**, 98 (1918).
- [Sch05] H. Schade, P. Lechner, R. Geyer, H. Stiebig, B. Rech und O. Kluth, *Texture properties of TCO uniquely determining light trapping in thin-film silicon solar cells*, In: *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE*, Seiten 1436 – 1439 (2005).
- [Sch09] Melanie Schulte, *Streuverhalten von texturierten TCO-Substraten in Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Dissertation, RWTH Aachen University, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften (2009).
- [Sch11] Sandra Schicho, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Applied in Very Thin Tandem Solar Cells*, Dissertation, RWTH Aachen University, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften (2011).

- [Ser87] B. E. Sernelius, *Dynamical conductivity in the infrared from impurity scattering in a polar semiconductor*, *Physical Review B* **36**, 1080 (1987).
- [Ser09] H. Serier, M. Gaudon und M. Menetrier, *Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties*, *Solid State Science* **11**, 1192 (2009).
- [Set75] J.Y.W. Seto, *The electrical properties of polycrystalline silicon films*, *Journal of Applied Physics* **46**, 5247 (1975).
- [Sha03] A. V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz und U. Graf, *Material and solar cell research in microcrystalline silicon*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **78**, 469 (2003).
- [Sha04] A. Shah, M. Vanecek, J. Meier, F. Meillaud, J. Guillet, D. Fischer, C. Droz, X. Niquille, S. Fay, E. Vallat-Sauvain, V. Terrazzoni-Daudrix und J. Bailat, *Basic efficiency limits, recent experimental results and novel light-trapping schemes in a-Si:H, μ c-Si:H and 'micromorph tandem' solar cells*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **338-340**, 639 (2004).
- [Shi05] G.A. Shi, M. Stavola, S.J. Pearton, M. Thieme, E.V. Lavrov und J. Weber, *Hydrogen local modes and shallow donors in ZnO*, *Physical Review B* **72**, 195211 (2005).
- [Sit05] V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, B. Szyszka, B. Rech, G. Schöpe und J. Hüpkes, *Tuning the Reactive magnetron sputtering process of Al-doped on large area substrates for amorphous and microcrystalline silicon solar cells*, In: *European PV Solar Energy Conference*, Vol. 20, Seiten 1667–70 (2005).
- [Sit06a] V. Sittinger, F. Ruske, B. Szyszka, R. Wiese und H. Kersten, *Plasma characterization tools and application to reactive sputtering of Al-doped ZnO thin films*, *Glass Coatings* **46**, 46 (2006).
- [Sit06b] V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, B. Szyszka, B. Rech, J. Hüpkes, G. Schöpe und H. Stiebig, *ZnO:Al films deposited by in-line reactive AC magnetron sputtering for a-Si:H thin film solar cells*, *Thin Solid Films* **496**, 16 (2006).
- [Sit10] V. Sittinger, F. Ruske, A. Pflug, W. Dewald, B. Szyszka und G. Dittmar, *Optical on-line monitoring for the long-term stabilization of a reactive mid-frequency sputtering process of Al-doped zinc oxide films*, *Thin Solid Films* **518**, 3115 (2010).
- [Sta77] D.L. Staebler und C.R. Wronski, *Reversible conductivity changes in discharged-produced amorphous Si*, *Applied Physics Letters* **31**, 292 (1977).
- [Sti06] H. Stiebig, M. Schulte, C. Zahren, C. Haase, B. Rech und P. Lechner, *Light trapping in thin-film solar cells by nano-textured interfaces*, In: *Photonics for Solar Energy Systems, Proceedings SPIE*, Vol. 6197, Seiten 619701–1 (2006).
- [Szy99] Bernd Szyszka, *Reaktives Magnetronsputtern von transparenten und leitfähigen Oxidschichten*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, I. Physikalisches Institut (1999).

- [Szy08] B. Szyszka, S. Ulrich, V. Sittinger, A. Pflug, F. Ruske und W. Dewald, *Transparent leitfähige Oxide - Anwendungen*, In: *Proceedings 2. OTTI-Fachtagung: Transparent leitfähige Schichten* (2008).
- [Szy09] B. Szyszka, V. Sittinger, A. Pflug, S. Ulrich, A. Kaiser, W. Werner und W. Dewald, *Reactive Magnetron Sputtering of ZnO:Al - A Status Report*, In: *SVC Annual Technical Conference Proceedings*, Vol. 52, Seiten 42–8 (2009).
- [Tho74] J.A. Thornton, *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, *Journal of Vacuum Science & Technology* **11**(4), 666 (1974).
- [Tho77] J.A. Thornton, *High Rate Thick Film Growth*, *Annual Review of Materials Science* **7**, 239 (1977).
- [Tok08] R. B. Tokas, N. K. Sahoo, S. Thakur und N. M. Kamble, *A comparative morphological study of electron beam co-deposited binary optical thin films of HfO₂:SiO₂ and ZrO₂:SiO₂*, *Current Applied Physics* **8**, 589 (2008).
- [Tu92] King-Ning Tu, James W. Mayer und Leonard C. Feldman, *Electronic Thin Film Science For Electrical Engineers and Materials Scientists*, Macmillan Publishing Company, New York (1992).
- [Vin10] M. Vinnichenko, R. Gago, S. Cornelius, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch, F. Munnik und W. Möller, *Establishing the mechanism of thermally induced degradation of ZnO:Al electrical properties using synchrotron radiation*, *Applied Physics Letters* **96**, 141907 (2010).
- [Waf07] E. Waffenschmidt, *100% Erneuerbare Energien - Mögliche Beiträge der Solarenergie, 100% erneuerbarer Energien; heruntergeladen am am 09.02.2013 von <http://www.waffenschmidt.homepage.t-online.de/100prozent/100prozent-solar-2007-04-06.pdf>* (2007).
- [Wan08] Y. Wang, X. Geng, H. Stiebig und F. Finger, *Stability of microcrystalline silicon solar cells with HWCVD buffer layer*, *Thin Solid Films* **516**, 733 (2008).
- [Wen97] R. Wendt, K. Ellmer und K. Wiesemann, *Thermal power at a substrate during ZnO/Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system*, *Journal of Applied Physics* **82**, 2115 (1997).
- [Win92] H. Windischmann, *Intrinsic stress in sputter-deposited thin films*, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **17**, 547 (1992).
- [Wir12] Dr. Harry Wirth, *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland, Fassung vom 21.11.2012, Bericht Fraunhofer ISE, <http://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland.pdf>* (2012).
- [Wol73] M.W. Wolf und J.J. Martin, *Low Temperature mermal Conductivity of Zinc Oxide, physica status solidi (a)* **17**, 215 (1973).

- [Wür95] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford (1995).
- [Yan05] T. Yanagitani, M. Matsukawa, Y. Watanabe und O. Otani, *Formation of uniaxially (11 $\bar{2}$ 0) textured ZnO films on glass substrates*, *Applied Physical Letters* **276**, 424 (2005).
- [Yos98] Y. Yoshino, K. Inoue, M. Takeuchi und K. Ohwada, *Effects of interface micro structure in crystallization of ZnO thin films prepared by radio frequency sputtering*, *Vacuum* **51**, 601 (1998).
- [Yos08] S. Yoshioka, F. Oba, R. Huang, I. Tanaka und T. Mizoguchi, *Atomic structures of supersaturated ZnO-Al₂O₃ solid solutions*, *Journal of Applied Physics* **103**, 014309 (2008).
- [Zha07] X.B. Zhang, Z.L. Pei, J. Gong und C. Sun, *Investigation on the electrical properties and inhomogeneous distribution of ZnO:Al thin films prepared by dc magnetron sputtering at low deposition temperature*, *Journal of Applied Physics* **101**, 014910 (2007).