

# **Transparente leitfähige Oxide (TCO) in Silizium-Heterostruktursolarzellen: Elektronische Eigenschaften des TCO/a-Si:H Kontakts**

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Robert Rößler  
geboren in Spremberg

Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr. Ing. -

vorgelegte Dissertation

Promotionsausschuss:

Gutachter: Prof. Dr. Bernd Rech  
Prof. Dr. Marcus Bär  
Prof. Dr. Bernd Szyszka

Berlin 2013

D83



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische und technologische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Amorph/kristalline Silizium-Heterostruktursolarzelle . . . . .	5
2.1.1	Rekombinationsprozesse . . . . .	7
2.1.2	Anwendung transparenter leitfähiger Oxide . . . . .	8
2.2	Transparente leitfähige Oxide . . . . .	9
2.2.1	Elektrischer Transport und Limitierungen . . . . .	9
2.2.2	Optische Eigenschaften . . . . .	12
2.3	Halbleitergrenzflächen . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Probenpräparation und experimentelle Methoden</b>	<b>17</b>
3.1	Probenpräparation . . . . .	17
3.1.1	Magnetron-Kathodenzerstäubung . . . . .	17
3.1.2	Atomlagenabscheidung . . . . .	21
3.1.3	Deposition von a-Si:H . . . . .	22
3.1.4	Prozessierung von Solarzellen . . . . .	22
3.2	Charakterisierung von transparenten leitfähigen Oxiden . . . . .	23
3.3	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	25
3.3.1	Grundlagen . . . . .	25
3.3.2	Auswertung gemessener Spektren und Fehlerdiskussion . . . . .	28
3.3.3	Bestimmung der Bandanpassung . . . . .	29
3.4	Charakterisierung von a-Si:H/c-Si Probenstrukturen . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Transparente leitfähige Oxide in a-Si:H/c-Si Solarzellen</b>	<b>35</b>
4.1	Schlüsselparameter für hohe Wirkungsgrade . . . . .	35
4.2	Verwendung von ZnO:Al und ITO in Solarzellen . . . . .	37
4.2.1	Elektronische Eigenschaften von ZnO:Al und ITO . . . . .	38
4.2.2	Solarzellenkenndaten mit ZnO:Al und ITO . . . . .	39
4.3	Zusammenfassung . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Einfluss gesputterter TCO-Schichten auf Solarzellenparameter</b>	<b>45</b>
5.1	Wirkung des Sputterprozesses . . . . .	45
5.1.1	Generation rekombinationsaktiver Defekte . . . . .	45

5.1.2	Zusammenfassung . . . . .	52
5.2	Wirkung des ZnO:Al/(p)a-Si:H Kontakts . . . . .	53
5.2.1	Kontaktmaterialien . . . . .	54
5.2.2	Differenz der Austrittsarbeiten . . . . .	56
5.3	Analyse der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer . . . . .	58
5.3.1	ZnO:Al/(p)a-Si:H-Emitterkontakt . . . . .	59
5.3.2	ZnO:Al/(n)a-Si:H-Emitterkontakt . . . . .	64
5.3.3	Simulation der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer . . . . .	65
5.3.4	Zusammenfassung . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Photoelektronenspektroskopie der TCO/a-Si:H Grenzfläche</b>	<b>69</b>
6.1	Analyse von ALD-Zinkoxid auf (i)a-Si:H . . . . .	69
6.1.1	Vorbetrachtungen . . . . .	69
6.1.2	ALD-Zinkoxid Schichtwachstum . . . . .	72
6.1.3	Elektronische Struktur des ALD-ZnO/(i)a-Si:H Kontakts . . . . .	76
6.2	Analyse von gesputterten TCOs auf (p)a-Si:H . . . . .	79
6.2.1	ZnO:Al mit bauteilrelevanter Schichtdicke . . . . .	80
6.2.2	Initiales Wachstum von ZnO:Al . . . . .	87
6.2.3	Schichtdickenabhängige Untersuchung von ZnO:Al . . . . .	92
6.2.4	Positionen ausgewählter Energieniveaus von ZnO:Al . . . . .	93
6.2.5	ITO mit bauteilrelevanter Schichtdicke . . . . .	96
6.2.6	Initiales Wachstums von ITO . . . . .	102
6.2.7	Schichtdickenabhängige Untersuchung von ITO . . . . .	104
6.2.8	Positionen ausgewählter Energieniveaus von ITO . . . . .	105
6.3	Zwischenfazit und Vergleich des Wachstums von TCO-Schichten . . . . .	107
6.4	Elektronische Struktur des TCO/(p)a-Si:H Kontakts . . . . .	109
6.5	Zusammenfassung . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>117</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>V</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XXII</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>XXII</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>XXIII</b>

# 1 Einleitung

Die Erzeugung elektrischer Energie basiert in der heutigen Gesellschaft hauptsächlich auf nicht erneuerbaren Energieträgern, wie der Verbrennung fossiler Rohstoffe oder der Nutzung der Kernenergie. Neben der Endlichkeit der Ressourcen sind es vor allem die Veränderung der Erdatmosphäre durch ihre Verbrennungsprodukte und die ungeklärte Frage der Endlagerung radioaktiver Abfälle, die einen Wandel hin zu regenerativen Energieformen unumgänglich machen. Die direkte Umwandlung von Sonnenstrahlung in elektrische Energie mit Hilfe der Photovoltaik kann dabei eine entscheidende Rolle einnehmen. Das Ziel der anwendungsorientierten Photovoltaikforschung ist die Kostenreduzierung von Photovoltaikmodulen. Dies kann über die Minimierung der Herstellungskosten, durch beispielsweise die Substitution vergleichsweise teurer Materialien, oder die Erhöhung des Wirkungsgrades erfolgen.

Ein Zellkonzept, welches sich durch einen hohen Modulwirkungsgrad und geringe Prozesskosten auszeichnet, ist die amorph/kristalline Silizium (a-Si:H/c-Si) Heterostruktursolarzelle [192]. Der Aufbau der a-Si:H/c-Si Solarzelle ist vergleichsweise einfach. Auf einen gereinigten c-Si Wafer werden vollflächig ladungstypselektive a-Si:H Kontaktschichten aufgebracht. Die Kontaktierung der a-Si:H Schichten erfolgt mit einem transparenten leitfähigen Oxid (*transparent conductive Oxide*, TCO) und einem darauf aufgebracht Metallgitter. Aufwendige Strukturierungen sind nicht notwendig. Alle Prozesse werden bei Temperaturen von etwa 200 °C durchgeführt, was den Wärmeeintrag verringert und damit die Verwendung dünnerer Wafer ermöglicht. Der Vorteil der a-Si:H/c-Si Heterostruktur liegt in der hohen offenen Klemmspannung von über 700 mV, die durch die Passivierung nicht abgesättigter Bindungen der c-Si Oberfläche mit einer nominell undotierten dünnen amorphen Siliziumschicht ((i)a-Si:H) erreicht wird. Übersichten über die wichtigsten Merkmale dieser Technologie werden z.B. in einem Übersichtsartikel von De Wolf *et al.* [30] und in der Monografie von Sark, Korte und Roca (*Eds.*) [157] gegeben.

Aufgrund der geringen Querleitfähigkeit der eingesetzten p-dotierten a-Si:H Emitterschicht ((p)a-Si:H) wird ein transparentes leitfähiges Oxid verwendet. Das TCO hat die Aufgabe eine ausreichend hohe Leitfähigkeit für den lateralen Transport gesammelter Ladungsträger sowie einen geringen spezifischen Kontaktwiderstand zu den Metallkontakten zu gewährleisten. Gleichzeitig muss eine hohe optische Transparenz sichergestellt sein. Mit der Anpassung der TCO-Schichtdicke wird darüber hinaus eine Antireflexwirkung erzielt, die die Lichteinkopplung in die Solarzelle maximiert. In a-Si:H/c-Si Solarzellen

## 1 Einleitung

wird üblicherweise zinndotiertes Indiumoxid (ITO) verwendet. Aufgrund der vergleichsweise hohen Materialkosten von Indium gibt es Bestrebungen, ITO durch das günstigere aluminiumdotierte Zinkoxid (ZnO:Al) zu ersetzen.

Die elektronischen und optischen Eigenschaften des TCOs haben direkten Einfluss auf die Eigenschaften der a-Si:H/c-Si Solarzelle. Neben den TCO-Materialeigenschaften, deren gezielte Einstellung über die Wahl der Depositionsbedingungen möglich ist, ist eine Optimierung im TCO/a-Si:H/c-Si Schichtstapel für eine Maximierung der offenen Klemmspannung, des Kurzschlussstroms und des Füllfaktors notwendig. Wie numerische Simulationen zeigen, haben die Kontakteigenschaften zwischen dem TCO und der dotierten a-Si:H Schicht ein Einfluss auf den Stromtransport der Solarzelle [83, 212]. Bei einer geringen (p)a-Si:H Dotierung oder einer geringen Austrittsarbeit des TCOs wird eine Verarmung an Ladungsträgern am TCO/(p)a-Si:H Kontakt beobachtet. Eine Weite der Verarmungszone in der Größenordnung der Emitterschichtdicke führt zu einer Reduzierung der Diffusionsspannung am angrenzenden a-Si:H/c-Si Heterokontakt. Dies mindert die offene Klemmspannung und den Füllfaktor [83]. Experimentelle Resultate haben gezeigt, dass durch die Variation des Kontaktmaterials (und damit der Austrittsarbeit) die offene Klemmspannung an Metall/(i)a-Si:H Probenstrukturen beeinflusst werden kann [18]. In welchem Maße der TCO/(p)a-Si:H Kontakt den Füllfaktor von a-Si:H/c-Si Solarzellen begrenzt, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden [30].

Vor diesem Hintergrund werden im Rahmen dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften des TCO/(p)a-Si:H Kontakts untersucht. Zentraler Inhalt ist die Beantwortung der Frage, inwieweit der TCO/(p)a-Si:H Kontakt den Wirkungsgrad und dabei insbesondere den Füllfaktor und die offene Klemmspannung von a-Si:H/c-Si Solarzellen beeinflusst. Aufbauend auf Ergebnissen der elektronischen Volumeneigenschaften von ZnO:Al und ITO-Schichten und die mit diesen TCOs in a-Si:H/c-Si Solarzellen erzielten Ergebnisse, wird der Einfluss von ZnO:Al auf den (p)a-Si:H/c-Si Schichtstapel untersucht. Hierbei kommen unter anderem numerische Simulationen zum Einsatz. Eine umfangreiche Analyse der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften sowie der ZnO:Al bzw. ITO/(p)a-Si:H Grenzfläche erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II.

Die zentralen wissenschaftlichen Fragestellungen sind im Einzelnen:

- Wie vergleichen sich die transparenten leitfähigen Oxide ZnO:Al und ITO bei der Verwendung in Solarzellen?
- Welchen Einfluss hat der Beschuss des a-Si:H/c-Si Heterokontakts mit hochenergetischen Teilchen während der Beschichtung der Solarzelle mit einem transparenten leitfähigen Oxid?
- Welchen Einfluss hat der Kontakt zwischen dem transparenten leitfähigen Oxid und der dotierten a-Si:H Emitterschicht auf den Füllfaktor von a-Si:H/c-Si Solarzellen?

- Ist der aus Simulationen berechnete Einfluss des transparenten leitfähigen Oxids auf den Bandverlauf am TCO/a-Si:H/c-Si Emitterkontakt in realen Systemen nachweisbar?

Die vorliegende Arbeit ist in acht Kapitel untergliedert. Kapitel **2** gibt eine Übersicht der wesentlichen Eigenschaften des untersuchten a-Si:H/c-Si Zellkonzepts. Darüber hinaus wird die Verwendung von transparenten leitfähigen Oxiden motiviert sowie die elektronischen und optischen Eigenschaften dargestellt. Kapitel **3** erläutert die Probenpräparation sowie die genutzten experimentellen Methoden. Kapitel **4** fasst den Einfluss transparenter leitfähiger Oxide auf den Wirkungsgrad von a-Si:H/c-Si Solarzellen zusammen. Am Beispiel von prozessierten a-Si:H/c-Si Solarzellen wird die Verwendung von ZnO:Al und ITO-Schichten diskutiert. Kapitel **5** beschreibt den Einfluss der für TCOs genutzten Depositionsmethoden auf die Passivierung des a-Si:H/c-Si Heterokontakts. Ferner wird der Einfluss von ZnO:Al auf den Füllfaktor von Solarzellen unter anderem anhand experimenteller Ergebnisse und numerischer Simulationen erklärt. Kapitel **6** stellt die Ergebnisse photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen an gesputterten dotierten ZnO:Al und ITO-Schichten unter Anwendung harter Röntgenstrahlen von der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II dar. Ferner werden die Untersuchungsergebnisse der mittels Atomlagenabscheidung hergestellten undotierten ZnO-Schichten diskutiert. Die elektronischen Eigenschaften der TCO/a-Si:H Grenzfläche wird dargelegt. Kapitel **7** diskutiert zusammenhängend die wichtigsten Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie und der numerischen Simulation. Kapitel **8** fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick.



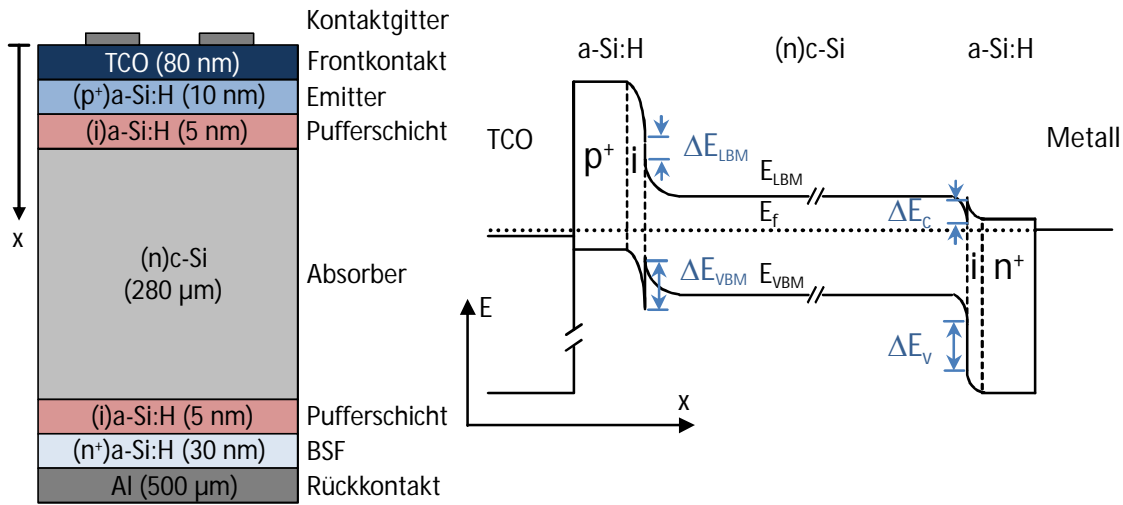


## 2 Physikalische und technologische Grundlagen

In diesem Kapitel wird eine Einführung in die physikalischen Grundlagen des in dieser Arbeit untersuchten a-Si:H/c-Si Zellkonzepts sowie die Anforderungen bezüglich der Verwendung transparenter leitfähiger Oxidschichten gegeben. Hierfür wird der elektrische Transport und dessen Limitierung, sowie die optischen Eigenschaften der untersuchten TCOs erläutert. Ferner wird die Theorie der Kontaktbildung zwischen Halbleitern dargestellt.

### 2.1 Amorph/kristalline Silizium-Heterostruktursolarzelle

Das in dieser Arbeit untersuchte Solarzellenkonzept ist die auf einem Siliziumwafer basierende a-Si:H/c-Si Heterostruktursolarzelle. Hierbei wird der p/n-Übergang nicht durch einen Homoübergang aus unterschiedlich dotierten kristallinen Siliziumschichten, sondern durch eine auf kristallinem Silizium abgeschiedene dotierte amorphe Siliziumschicht hergestellt. Der Vorteil einer solchen Zellstruktur liegt in der hohen offenen Klemmspannung  $V_{oc}$ . Aktuell wird mit diesem Zelltyp ein  $V_{oc}$  von 750 mV erreicht [137]. Der damit erzielte maximale Wirkungsgrad liegt bei 24,7 % (Kurzschlussstrom  $j_{sc} = 39,5 \text{ mA/cm}^2$  und Füllfaktor = 83,2 %). Die hohe offene Klemmspannung wird in erster Linie durch die Verringerung der Rekombination von Ladungsträgern an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche realisiert. Diese Rekombination ist eine Funktion der Dichte an Zuständen  $D_{it}$  in der Bandlücke. Die Zustände werden durch nicht abgesättigte Si-Bindungen (*dangling bonds*) auf der c-Si Oberfläche gebildet [29, 32]. Für die Verringerung von  $D_{it}$  ist neben einer möglichst kontaminationsfreien, defektarmen c-Si Oberfläche (z.B. durch eine atomar glatte Oberfläche [2]) eine geringe Defektdichte in den ersten Atomlagen der a-Si:H Schicht notwendig. Das Einfügen einer dünnen nominell undotierten amorphen Silizium-Zwischenschicht ((i)a-Si:H; Zustände in der Bandmitte:  $< 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ ), die der Deposition der dotierten a-Si:H Schichten vorangeht (Zustände in der Bandmitte:  $< 10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ ), hat sich hierfür als essentiell erwiesen. Die (i)a-Si:H Schicht ermöglicht eine effektive Reduktion der a-Si:H/c-Si Grenzflächendefektdichte [47, 192]. Ein weiterer Vorteil von a-Si:H/c-Si Solarzellen ist die Möglichkeit der Prozessierung bei vergleichsweise geringen Temperaturen ( $\approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ),



**Abbildung 2.1:** Links: Schematischer Aufbau einer a-Si:H/c-Si Solarzelle. Sofern im Text nicht anders diskutiert, wurden in dieser Arbeit die angegebenen nominellen Schichtdicken verwendet. Rechts: Das entsprechende Bändermodell der a-Si:H/c-Si Solarzelle. Darstellung nach [34].

die eine Degradation des kristallinen Siliziums verringert und die Verwendung dünnerer Siliziumwafer ermöglicht.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau einer a-Si:H/c-Si Solarzelle. Neben der (i)a-Si:H Schicht werden hochdotierte (p) bzw. (n)a-Si:H Schichten für die Bildung der ladungstypselektiven Kontakte (Emitterschicht und *back-surface-field*, BSF) abgeschieden. Die Beschichtung des Wafers mit a-Si:H Schichten erfolgt typischerweise über die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD). Als Precursorgas wird Silan ( $\text{SiH}_4$ ) verwendet. Die Dotierung erfolgt über die Verwendung entsprechender Prozessgase. Für die n-Dotierung wird Phosphin ( $\text{PH}_3$ ), für die p-Dotierung wird Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) bzw. Trimethylbor ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}$ ) genutzt.

Aufgrund der höheren Bandlücke von a-Si:H im Vergleich zu c-Si kommt es zu Banddiskontinuitäten sowohl im Leitungsband ( $\Delta E_{LBM}$ ) als auch im Valenzband ( $\Delta E_{VBM}$ ). Die Bandlücke der a-Si:H Schicht korreliert mit ihrem Wasserstoffgehalt und schwankt zwischen 1,75 und 1,95 eV. Diese Veränderung führt im Wesentlichen zu einer Variation von  $\Delta E_{VBM}$ , welche Werte zwischen 0,4 und 0,6 eV annimmt [166, 121]. Die Leitungsbanddiskontinuität ist demgegenüber vergleichsweise konstant bei 0,2 eV. Abbildung 2.1 zeigt das entsprechende Bändermodell einer auf (n)c-Si basierenden a-Si:H/c-Si Heterostruktur-solarzelle im unbeleuchteten Zustand.

Die im Vergleich zu Solarzellen mit einem eindiffundierten Emitter auftretenden Banddiskontinuitäten führen bei vergleichbarer Dotierung von Absorber und Emitter zu einer höheren Dunkelbandverbiegung am p/n-Kontakt, die aufgrund der Ladungsdichte

im (p)a-Si:H hauptsächlich im c-Si abfällt. Die hohe Bandverbiegung hat den Vorteil einer unterstützend wirkenden Ladungsträgertrennung im c-Si und trägt damit, neben der oben erwähnten effizienten c-Si Oberflächenpassivierung durch die (i)a-Si:H Pufferschicht, zu einem höheren  $V_{oc}$ -Potential bei.

### 2.1.1 Rekombinationsprozesse

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i$  in Halbleitern gegeben durch das Produkt der Elektronen- ( $n_0$ ) und Löcherdichte ( $p_0$ ), es gilt:  $n_i^2 = n_0 p_0$ . Durch die Beleuchtung des Halbleiters kommt es zur Generation von Elektron-Loch-Paaren mit einem sich dabei einstellenden stationären Gleichgewicht ( $n_i^2 < np$ ). Dabei gilt für die jeweilige Überschussladungsträgerdichte:  $\Delta n = n - n_0$  und  $\Delta p = p - p_0$ .

Wird die die Beleuchtung des Halbleiters abrupt ausgeschaltet, kann der zeitliche Abfall der Überschussladungsträgerdichte wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t} = -U(\Delta n(t), n_0, p_0) \quad (2.1)$$

wobei  $U = R - R_0$  die Nettrekombinationsgeschwindigkeit, also die um die Gleichgewichtsrekombinationsrate  $R_0$  reduzierte Rekombinationsrate  $R$  darstellt. Als mögliche Arten der Rekombination kann zwischen der strahlenden (Band-Band Rekombination), nicht-strahlenden (Rekombination über Defekte, auch Shockley-Read-Hall Rekombination (SRH)) und Auger-Rekombination unterschieden werden. Die Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  beschreibt die Zeitkonstante für einen Rekombinationspfad und ist gegeben durch:

$$\tau(\Delta n, n_0, p_0) = \frac{\Delta n}{U(\Delta n(t), n_0, p_0)} \quad (2.2)$$

Die Gesamt-Volumenlebensdauer  $\tau_v$  kann als die Summe der reziproken Ladungsträgerlebensdauern der einzelnen Rekombinationsprozesse geschrieben werden:

$$\frac{1}{\tau_v(\Delta n)} = \frac{1}{\tau_{BB}(\Delta n)} + \frac{1}{\tau_{SRH}(\Delta n)} + \frac{1}{\tau_{Auger}(\Delta n)} \quad (2.3)$$

mit der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer der Band-Band Rekombination ( $\tau_{BB}(\Delta n)$ ), Rekombination über Defekte ( $\tau_{SRH}(\Delta n)$ ) und der Auger Rekombination ( $\tau_{Auger}(\Delta n)$ ).

Eine detaillierte Beschreibung der hier genannten Rekombinationsmechanismen kann in [149, 189] gefunden werden.

An Oberflächen bzw. Grenzflächen von Halbleitern teten nicht abgesättigten Bindungen (*dangling bonds*) auf. Diese führen zu Zuständen in der Mitte der Bandlücke und stellen damit rekombinationsaktive Defekte dar. Entsprechend Gleichung 2.3 kann die effektive Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}(\Delta n)$  einer Probe unter Einbeziehung der Rekombination an der Oberfläche ( $\tau_{OF}(\Delta n)$ ) angegeben werden:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}(\Delta n)} = \frac{1}{\tau_{\text{v}}(\Delta n)} + \frac{1}{\tau_{\text{OF}}(\Delta n)} \quad (2.4)$$

Die injektionsabhängige effektive Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$  von symmetrischen Probenstrukturen wurde mit Hilfe von beleuchtungsintensitäts- und zeitabhängigen Messungen der Photoleitfähigkeit bestimmt (vergleiche Abschnitt 3.4). Eine Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer kann über die Reduzierung der Dichte rekombinationsaktiver Defekte an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche erfolgen und wird Defektpassivierung genannt. Einen weiteren Beitrag zur Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer liefert die sogenannte Feldeffektpassivierung. Der Mechanismus basiert auf der Verringerung der Konzentration einer Ladungsträgersorte an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche und wird durch eine Bandverbiegung hervorgerufen. Da mit zunehmender Ladungsträgerdichte die Bandverbiegung abnimmt, wird der Einfluss der Feldeffektpassivierung mit zunehmender Injektionsdichte kleiner. Die Ladungsträgerlebensdauer bei Hochinjektion wird dagegen von der Augerrekombination dominiert. Details zur Modellierung von  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven und den Passivierungsmechanismen sind in der Arbeit von Caspar Leendertz zu finden [105].

### 2.1.2 Anwendung transparenter leitfähiger Oxide

Aufgrund der geringen Querleitfähigkeit der amorphen Siliziumschicht wird in a-Si:H/c-Si Solarzellen ein transparenter leitfähiger Vorderseitenkontakt benötigt. Hierfür werden im Allgemeinen zinndotiertes Indiumoxid (ITO) oder (seltener) aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) verwendet. Durch eine gezielte Anpassung der Schichtdicke wirkt die TCO-Schicht als Antireflexionsschicht. Die elektrischen und optischen Anforderungen an die TCO-Schicht für die Verwendung in Solarzellen sind vielfältig [153]. Neben einer genügend hohen Leitfähigkeit muss eine hohe Transparenz gewährleistet sein, um elektrische Verluste durch Serienwiderstände und parasitäre Absorption von Licht so gering wie möglich zu halten. Aufgrund der wechselseitigen physikalischen Beeinflussung der optischen und elektrischen Eigenschaften ist eine unabhängige Optimierung beider Eigenschaften nicht möglich. So führt z.B. die Erhöhung der freien Ladungsträgerdichte zu einer Verringerung des spezifischen Widerstands, gleichzeitig jedoch auch zu einer erhöhten freien Ladungsträgerabsorption für Wellenlängen unter 1200 nm, sowie einer Verringerung der Antireflexionswirkung. Eine Verringerung des spezifischen Widerstands wird daher üblicherweise über die Maximierung der Ladungsträgermobilität erreicht [66]. Darüber hinaus darf die Abscheidung solcher Schichten keinerlei Schädigung der a-Si:H/c-Si Heterostruktur durch eine zu hohe Temperatur ( $< 200^\circ\text{C}$ ), sowie durch die Beschichtungsmethode selbst hervorrufen.

In der Literatur sind Arbeiten zur Optimierung von ITO für die Verwendung in a-Si:H/c-Si Solarzellen zu finden, z.B. [5, 66, 95, 132, 142]. Aufgrund des erhöhten Materialpreises von Indium gibt es Bestrebungen, ITO durch das wesentlich günstigere ZnO:Al

zu ersetzen. Entsprechende Arbeiten zur Optimierung von ZnO:Al sind vergleichsweise selten [154, 182].

Neben der Verwendung der TCO-Schicht als transparenten Vorderseitenkontakt werden TCO-Schichten auch auf der Solarzellen-Rückseite zum Einsatz [67]. Der auf der Rückseite eingesetzte a-Si:H/TCO/Metall-Schichtstapel bietet in einem größerem Maße Raum für die Anpassung der Schichteigenschaften, als der vorderseitig eingesetzte a-Si:H/TCO-Schichtstapel und fungiert als dielektrischer Spiegel. Hiermit kann die Quantenausbeute für eine Wellenlänge zwischen 1000 nm und 1200 nm erhöht werden. Da die Optimierung der Solarzellenrückseite nicht Teil dieser Arbeit ist, wird auf die entsprechenden Veröffentlichungen in der Literatur verwiesen [67, 68, 115].

## 2.2 Transparente leitfähige Oxide

Transparente leitfähige Oxide haben aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit und gleichzeitiger Transparenz im sichtbaren Spektralbereich, vielseitige Einsatzmöglichkeiten [41]. Zu der Materialklasse der TCOs lassen sich dotierten Oxide, wie Zinkoxid, Indiumoxid, Zinnoxid oder Cadmiumoxid, sowie ternäre Verbindungen aus diesen zuordnen [123, 125]. Mit einer Bandlücke  $E_g$  von über 3 eV und einem spezifischen Widerstand  $\rho$  von unter  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  verfügen sie über optimale Eigenschaften für die Verwendung als elektrischer Kontakt in Solarzellen. Je nach Anwendungsgebiet kommen Aluminium-dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al), Zinn-dotiertes Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ITO) oder Fluor-dotiertes Zinnoxid ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ , FTO) zum Einsatz. Für die Verwendung in a-Si:H/c-Si Solarzellen werden üblicherweise ZnO:Al bzw. ITO-Schichten eingesetzt. Neben diesen beiden wird, wenngleich seltener, auch Bor-dotiertes Zinkoxid (ZnO:B) verwendet [46].

### 2.2.1 Elektrischer Transport und Limitierungen

Die hohe elektrische Leitfähigkeit von TCOs resultiert aus der Dotierung der Materialien mit geeigneten Dotanten. Für Zinkoxid sind das üblicherweise Elemente der dritten Hauptgruppe, wie Aluminium, Gallium oder Bor. Für Indiumoxid wird Zinn verwendet. In diesem Abschnitt soll auf den Mechanismus der Dotierung von gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten eingegangen werden. Für eine detaillierte Übersicht über wesentliche elektrische Eigenschaften und Unterschiede im Ladungsträgertransport zwischen beiden Materialien sei auf die Arbeiten von Ellmer *et al.* verwiesen [40, 44, 43].

### Dotierung von Zinkoxid

Eine n-Typ Leitfähigkeit, d.h. die Elektronenleitung, im Zinkoxid kann durch zwei Effekte hervorgerufen werden: Die Bildung von intrinsischen Donatoren durch Gitterdefekte oder den Einbau von extrinsischen Donatoren in das Wirtsgitter. Gitterdefekte können aufgrund einer Abweichung von der idealen Stöchiometrie hervorgerufen werden und sind stark von

den Depositionsbedingungen abhängig. So führen wahrscheinlich Sauerstoffvakanzanzen ( $V_O$ ) und interstitielle Zinkatome ( $Zn_i$ ) zu einer n-Dotierung des Zinkoxids [94, 110]. Darüber hinaus kann Wasserstoff, der in den meisten Halbleitern amphoteren Charakter hat, in Zinkoxid als Donator auftreten [198].

Mit der gezielten Dotierung von ZnO-Schichten mit Aluminium kann die Leitfähigkeit in weiten Bereichen bis zur Entartung eingestellt werden. Die Konzentration wird im Wesentlichen von der Materialzusammensetzung des Sputtertargets vorgegeben. Aluminium führt zur Besetzung der  $Zn^{2+}$ -Ionen-Gitterplätze mit  $Al^{3+}$ -Ionen ( $Al_{Zn}$ ), was einen Ladungszustand des Donators von  $Z=+1$  zur Folge hat [174, 40]. Aluminium fungiert als flacher Donator, dessen energetische Lage knapp unter dem Leitungsband liegt. Wie photoelektronenspektroskopische Messungen zeigen, kann das Fermi-niveau von ZnO um mehr als 1 eV verschoben werden [91, 156].

### Dotierung von Indiumoxid

Wie im Zinkoxid kann im Indiumoxid zwischen intrinsischen und extrinsischen Defekten unterschieden werden. Für  $In_2O_3$  wird ein verringerter Sauerstoff-Anteil beobachtet ( $In_2O_{3-x}$ , mit  $x \approx 0,01$ ), was auf Sauerstoffleerstellen ( $V_O$ ) oder interstitielles Indium ( $In_i$ ) zurückzuführen ist. Sauerstoffleerstellen wirken als Donatoren und bestimmen die Ladungsträgerkonzentration [191]. Auch hier sind die auftretenden Defekte von den Depositionsbedingungen abhängig.

Die extrinsische Dotierung von  $In_2O_3$  erfolgt mit Zinn, welches einen flachen Donatorzustand bildet. Dabei substituiert Zinn bevorzugt das Indium ( $Sn_{In}$ ) [69]. Das  $Sn^{4+}$ -Ion weist eine einfach höhere Valenz als das Indium-Ion auf, was ein Ladungszustand von  $Z=+1$  zur Folge hat. Für hohe Zinn-Konzentrationen (ca. 10–12 % Zinn relativ zu Indium) wird die Ladungsträgerkonzentration nur durch die Zinn-Dotierung bestimmt und die intrinsische Dotierung durch Sauerstoffleerstellen kann vernachlässigt werden [69]. Für sehr hohe Zinn-Dotierungen und für hohe Sauerstoff-Partialdrücke kann ein die Zinn-Dotanden kompensierender Mechanismus beobachtet werden. Die hohe Dotierkonzentration führt zu einer Komplexbildung von Zinn mit interstitiellem Sauerstoff ( $2Sn_{In}O_i$ ) [69]. Wie photoelektronenspektroskopische Messungen zeigen, kann das Fermi-niveau von  $In_2O_3$  durch Dotieren um 1 eV verschoben werden [96, 91, 50].

### Beschreibung des elektrischen Transports

Mit entartet dotierten ZnO:Al und ITO-Schichten werden spezifische Widerstände  $\rho$  von bis zu  $1-2 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$  erreicht [41]. Die extrinsische Dotierung liefert die hierfür nötige hohe freie Ladungsträgerdichte  $N_e$  von bis zu  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ . Für die Beschreibung des elektrischen Transports für TCO-Schichten kann auf das von Drude entwickelte Modell für Metalle zurückgegriffen werden.

Im Drude-Modell werden die freien Elektronen durch ein äußeres elektrisches Feld  $\vec{E}$  beschleunigt, erfahren jedoch durch Streuung am Gitter eine Bremswirkung. Für den stationären Zustand zeigen die Elektronen eine durchschnittliche Driftgeschwindigkeit  $\vec{v}_d$ , die mit der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  im folgenden Zusammenhang steht:

$$\vec{v}_d = \frac{-e\tau}{m^*} \vec{E} = \mu \vec{E} \quad (2.5)$$

mit der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen  $\tau$ , der Elementarladung  $e$  und der effektiven Elektronenmasse  $m^*$ . Mit der Ladungsträgerdichte  $N_e$  ergibt sich die Stromdichte  $\vec{j}$  zu

$$\vec{j} = -eN_e\vec{v}_d = eN_e\mu\vec{E}. \quad (2.6)$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma$ , bzw. der spezifische Widerstand  $\rho$  sind gegeben durch

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = eN_e\mu. \quad (2.7)$$

Ein geringer spezifischer Widerstand ist damit durch die Maximierung der Ladungsträgerdichte, die aufgrund der einhergehenden steigenden freien Ladungsträgerabsorption nicht gewünscht ist, oder durch die Erhöhung der Ladungsträgermobilität erzielbar. Die Ladungsträgermobilität hängt, wie Gleichung 2.5 zeigt, von der effektiven Masse und der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen  $\tau$  ab. Die effektive Masse ist ein intrinsischer Materialparameter und proportional zur inversen Krümmung der Bänder. Für die Streuung der Elektronen kann, unter der Annahme voneinander unabhängiger Streuprozesse, die effektive Relaxationszeit als die Summe der Kehrwerte der Einzelprozesse geschrieben werden (Matthiessen-Regel). Für die Mobilität  $\mu_{\text{tot}}$  gilt dann:

$$\frac{1}{\mu_{\text{tot}}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2.8)$$

Die relevanten Streumechanismen für den elektrischen Transport in entarteten dotierten TCO-Schichten ist die Streuung an Phononen, an ionisierten Störstellen und an Korngrenzen und sollen im Folgenden kurz erklärt werden [42, 44, 40].

Die Streuung der Leitungselektronen an Phononen ist für Einkristalle dominant, wobei eine Beweglichkeit bei Raumtemperatur von etwa  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beobachtet wird [44]. Die Phononenstreuung von Elektronen tritt für die in dieser Arbeit untersuchten entarteten dotierten TCO-Schichten nicht begrenzend auf.

Der Streuprozess der Elektronen im Coulomb-Potential ionisierter Störstellen wurde von Conwell und Weisskopf beschrieben [26]. Arbeiten von Brooks und Herring [19], sowie Dingle [35] berücksichtigen zusätzlich den Einfluss einer Abschirmung des Coulomb-Potentials durch freie Elektronen. Ionisierte Störstellen dominieren den Ladungsträgertransport für eine Ladungsträgerdichte oberhalb von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Bellingham *et al.* geben als

Abschätzung einer oberen Grenze durch Störstellenstreuung eine Mobilität von  $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  an [11].

Gesputterte TCO-Schichten weisen eine hohe Anzahl an Korngrenzen auf, die den Ladungsträgertransport in Abhängigkeit von der vorhandenen Ladungsträgerdichte beeinflussen. Ein auch für TCOs verwendetes Modell zur Beschreibung des elektrischen Transports basiert auf den Arbeiten von Seto an polykristallinem Silizium [170]. Strukturelle Defekte an Korngrenzen führen zu einer hohen Anzahl an energetischen Zuständen in der Bandlücke, die durch freie Elektronen besetzt werden können. Der Ladungsneutralität folgend bildet sich an Korngrenzen eine Raumladungszone aus, die als Potentialbarriere die Ladungsträgermobilität beeinflusst. Je nach Ladungsträgerdichte und Korngröße variiert die sich ausbildende Barriere, die von den Ladungsträgern über eine thermionische Emission bzw. bei geringer räumlicher Ausdehnung der Raumladungszone durch einen Tunnelprozess überwunden werden kann. Das Modell von Seto wurde von Baccarani *et al.* erweitert, indem eine energetische Verteilung der Zustände in der Bandlücke angenommen wurde [4, 136].

### 2.2.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von TCOs werden durch ihre Bandstruktur bestimmt und sind eng mit den elektrischen Eigenschaften der Schichten verknüpft. Im für die Anwendung in Solarzellen interessanten Spektralbereich von etwa 250 nm bis 1200 nm kann die Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit dem Material über die dielektrische Funktion  $\epsilon_{\text{ZnO}}$  beschrieben werden [59]:

$$\epsilon_{\text{ZnO}} = 1 + \chi_{\text{VB}} + \chi_{\text{FE}}. \quad (2.9)$$

Dabei entsprechen die einzelnen Beiträge einer wellenlängenabhängigen und komplexen Suszeptibilität aufgrund der Anregung des direkten Bandübergangs ( $\chi_{\text{VB}}$ ) und der freier Elektronen ( $\chi_{\text{FE}}$ ). Beiträge von optischen Phononen, welche Resonanzen im fernen Infrarot aufweisen, können für den untersuchten Spektralbereich vernachlässigt werden. Außerhalb des Resonanzbereichs ist  $\chi$  konstant und reell.

Die optische Bandlücke von TCOs wird durch die Anzahl an freien Ladungsträgern beeinflusst. Für die Größe der Bandlücke  $E_g$  kann geschrieben werden [59]:

$$E_{g0} < E_g \equiv E_{g0} + \Delta E_g, \quad (2.10)$$

wobei  $\Delta E_g$  die Erhöhung der Bandlücke eines undotierten TCOs ( $E_{g0}$ ) mit zunehmender Ladungsträgerdichte beschreibt. Diese Steigerung beinhaltet die als Burstein-Moss-Shift bekannte Aufweitung der Bandlücke [20, 129]. Diese Zunahme wird durch die Besetzung des Leitungsbandes mit freien Elektronen hervorgerufen. Die besetzten Zustände stehen nicht mehr für optische Übergänge aus dem Valenzband zur Verfügung. Das Ausmaß des Burstein-Moss-Shifts wird teilweise durch die Verringerung von  $\Delta E_0$  aufgrund



von Vielteilcheneffekte der Elektronen und der Löcher ausgeglichen. Beide Mechanismen wurden für ZnO:Al [156, 77] und ITO diskutiert [59, 77]. Die optische Bandlücke wird demnach von der Dotierung beeinflusst und kann für ZnO:Al um bis zu 0,6 eV [156] und für ITO um bis zu 0,8 eV [59, 96] variieren. Undotierte ZnO:Al und ITO Schichten weisen eine optische Bandlücke von 3,4 eV [79] bzw. 3,7 eV [96] auf.

Für die Beschreibung der optischen Eigenschaften der untersuchten TCOs durch Band-Band Absorption wurde der Ansatz nach Leng [107] genutzt. Neben der Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband ist die Absorption von Licht durch die Anregung von Schwingungen des freien Elektronengases zu beobachten. Die hervorgerufene Wechselwirkung mit dem äußeren elektrischen Feld  $\omega$  kann über die Herleitung einer einfachen mechanischen Bewegungsgleichung nach Drude beschrieben:

$$\chi_{\text{FE}} = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau}, \quad (2.11)$$

wobei  $\omega_p$  die Plasmafrequenz und  $\omega_\tau$  die Dämpfungsfrequenz sind, mit

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e^*} \quad \omega_\tau = \frac{e}{\mu m_e^*}. \quad (2.12)$$

Mit Hilfe der hier gezeigten Theorie können die optischen Eigenschaften von TCO-Schichten beschrieben werden. Während es im UV-Bereich zur Absorption aufgrund von Band-Band-Übergängen kommt, weisen TCO-Schichten im sichtbaren Bereich eine hohe Transmission von über 80 % auf. Mit zunehmender Wellenlänge, d.h. im nahen Infrarot nimmt die freie Ladungsträgerabsorption zu, was zu einer sinkenden Transmission und einer erhöhten Reflexion führt.

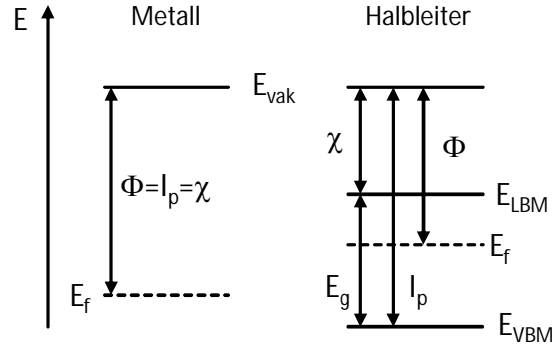
## 2.3 Halbleitergrenzflächen

Die Eigenschaften von Grenzflächen zwischen Halbleitern werden von den Materialeigenschaften, wie zum Beispiel der Lage des Fermi-niveaus und der Bandlücke bestimmt. Abbildung 2.2 zeigt die wichtigsten Größen zur Beschreibung der Banddiagramme von Metallen und Halbleitern.

Diese umfassen die Austrittsarbeit  $\Phi$ , die Elektronenaffinität  $\chi$  und das Ionisationspotential  $I_p$ , welche für Metalle identisch sind, und die Lage des Fermi-niveaus  $E_f$  relativ zum Vakuumniveau  $E_{\text{vak}}$ . Für Halbleiter bestimmt die Art und die Höhe der Dotierung die Lage des Fermi-niveaus zwischen dem Valenzbandmaximum  $E_{\text{VBM}}$  und dem Leitungsbandminimum  $E_{\text{LBM}}$ .

Das Schottky-Modell bietet eine Beschreibung für den Kontakt zwischen einem Metall und einem Halbleiter. Die Bandanpassung beider Materialien erfolgt über die Angleichung der Vakuumniveaus. Diese als Elektronenaffinitätsregel bekannte Anpassung der Bänder

**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Banddiagramme für ein Metall und einen Halbleiter mit dem Vakuumniveau  $E_{\text{vak}}$ , Fermi-niveau  $E_f$ , Leitungsbandminimum  $E_{\text{LBM}}$ , Valenzbandmaximum  $E_{\text{VBM}}$ , Bandlücke  $E_g$ , Austrittsarbeit  $\Phi$ , Elektronenaffinität  $\chi$  und Ionisationspotential  $I_p$ .



liefert die Barrierenhöhe für den Kontakt des Metalls mit einem n-dotierten Halbleiter ( $\Phi_{\text{B,n}}$ ) bzw. mit einem p-dotierten Halbleiter ( $\Phi_{\text{B,p}}$ ):

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{B,n}} &= \Phi(\text{M}) - \chi(\text{HL}) = \chi(\text{M}) - \chi(\text{HL}) \\ \Phi_{\text{B,p}} &= I_p(\text{HL}) - \Phi(\text{M}) = I_p(\text{HL}) - I_p(\text{M})\end{aligned}\quad (2.13)$$

mit den entsprechenden Größen für das Metall (M) und den Halbleiter (HL). Nach Gleichung 2.13 gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Barrierenhöhe und der Austrittsarbeit des Metalls (Schottky-Limit). Die hohe Dotierung transparenter leitfähiger Oxide führt zu einer Entartung des Halbleiters, so dass TCOs im Rahmen des Schottky-Modells als Metall beschrieben werden können.

Eine dem Schottky-Modell analoge Beschreibung für Halbleiter-Heterogrenzflächen wird als Anderson-Modell bezeichnet und liefert die Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten ( $\Delta E_{\text{VBM}}$  und  $\Delta E_{\text{LBM}}$ ):

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{VBM}} &= \chi(\text{HL1}) - \chi(\text{HL2}) \\ \Delta E_{\text{LBM}} &= I_p(\text{HL2}) - I_p(\text{HL1})\end{aligned}\quad (2.14)$$

für beide Halbleiter (HL1 und HL2) zu beiden Seiten des Heterokontakts. Die Gleichungen sind identisch mit Gleichung 2.13, wenn die Bandlücke des Halbleiters HL1 zu null gesetzt wird. Die Summe von Valenzband- und Leitungsbanddiskontinuität entspricht der Differenz der Bandlücken beider Halbleiter.

Das Schottky- und Anderson-Modell werden häufig genutzt, da Austrittsarbeiten und Elektronenaffinitäten für eine breite Materialbasis vorhanden sind. Zu beachten ist, dass  $\Phi$  und  $\chi$  Oberflächeneigenschaften sind, die von der kristallographischen Orientierung abhängen. Darüber hinaus wird das sogenannte *Fermi-level-pinning* beobachtet. Dies führt in der Realität zu einem nicht-linearen Zusammenhang zwischen der Differenz der Elektronenaffinitäten der Kontaktmaterialien und der Barrierenhöhe: Eine Variation des Kontaktmaterials und damit der Austrittsarbeit führt zu keiner oder nur geringen Änderung in der Barrierenhöhe.

Ein geeigneteres Modell zur Beschreibung von Heterokontakten wird über die Definition von Ladungsneutralitätsniveaus (*charge neutrality levels*, CNL) gegeben [194]. Intrinsischer (induzierter) oder extrinsischer (kristallographische Defekte) Zustände in der Bandlücke werden durch ein Energieniveau  $E_{\text{CNL}}$  bestimmt. Beim Kontakt zweier Materialien kommt es zum Ladungsausgleich und damit zur Angleichung der Ladungsneutralitätsniveaus, womit eine etwaige Bandverbiegung zum Kontakt bestimmt wird. Die exakte Verteilung wird zusätzlich noch durch möglicherweise vorhandene Dipole verändert [127].



# 3 Probenpräparation und experimentelle Methoden

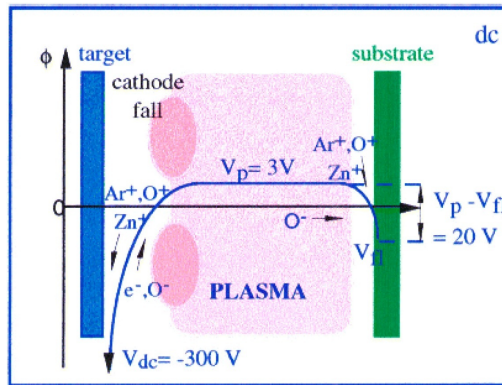
In diesem Kapitel wird die Probenpräparation beschrieben sowie die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Die in dieser Arbeit verwendete Magnetron Kathodenzerstäubung stellt ein geeignetes Verfahren für die Herstellung von TCO-Schichten hoher Qualität dar. Die Optimierung der Schichteigenschaften erfolgt über die Einstellung der Prozessparameter, deren Einfluss im Folgenden näher beleuchtet wird. Die elektrische und die optische Charakterisierung wurde mittels der Vermessung des Hall-Effekts und der wellenlängenabhängigen Transmission und Reflexion durchgeführt. Hierfür wurden die untersuchten ZnO:Al und ITO-Schichten auf Glassubstrate abgeschieden. Um den Einfluss gesputterter TCOs selbst und dem Depositionsprozess auf die a-Si:H/c-Si Solarzelle zu untersuchen wurden (symmetrische) a-Si:H/c-Si Probenstrukturen verwendet. An diesen Proben wurde die injektionsabhängige Ladungsträgerlebensdauer sowie die Dunkelbandverbiegung im kristallinen Silizium ohne und mit darauf deponierter ZnO:Al-Schicht analysiert. Anhand numerischer Simulationen wurden die experimentellen Befunde verifiziert. Die chemische Analyse der in Solarzellen verwendeten ZnO:Al und ITO-Schichten sowie die Aufklärung der Bandanpassung zur a-Si:H Schicht erfolgte mittels Photoelektronenspektroskopie. Für die Untersuchung vergrabener Grenzflächen wurden harte Röntgenstrahlen der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II eingesetzt.

## 3.1 Probenpräparation

### 3.1.1 Magnetron-Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung, im Folgenden Sputtern genannt, werden positiv geladene Inertgasionen (oftmals Argon) aus einem Plasma auf das, auf einem negativ geladenen Potential gehaltene, zu zerstäubende Material (Target) beschleunigt. In Folge des Impulsübertrags werden dort über eine Stoßkaskade Atome oder Cluster aus der Targetoberfläche herausgeschlagen, die sich auf das Substrat und der Kammerwand niederschlagen [117]. Dieses Verfahren eignet sich für die Deposition von Schichten aus nahezu allen Materialien. Bei der Herstellung von Oxiden kann zwischen reaktiven (metallisches Target, Ar/O<sub>2</sub> Prozessgasatmosphäre) oder nicht reaktiven (oxidisches Target, Ar Prozessgasatmosphäre)

**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Potentialverteilung einer DC (direct current)-Plasma Entladung und der auftretenden Spezies (übernommen aus [39]).



re) Sputterprozessen unterschieden werden. Die seit Ende der 70er Jahre verwendete Magnetrontechnik führt zu einer Verringerung des Prozessdruckes und der Targetspannung mit einhergehender Steigerung der Depositionsrate, verbesserten Schichteigenschaften und geringerer Erwärmung des Substrats durch Elektronen. Weitere Vorteile sind die Möglichkeit zur Einstellung der Schichtstöchiometrie, die hohe erzielbare Homogenität auf großen Flächen und die hohen Depositionsrate.

Abbildung 3.1 zeigt einen typischen, sich bei einem Sputterprozess einstellenden, Potentialverlauf zwischen dem Target und einem elektrisch isolierenden Substrat (*floating-potential*). Für elektrisch leitende Substrate entspricht das Potential dem Massepotential der Kammer ( $U = 0\text{ V}$ ). Die im Plasmaraum auftretenden Spezies sollen im Folgenden kurz genannt und ihre Wirkung auf die wachsende Schicht erläutert werden:

- gesputterte Teilchen vom Target
- negativ geladene Sauerstoffionen
- am Target zurückreflektierte Argonatome
- positiv geladene Argonionen
- Elektronen

Bei der Beschichtung empfindlicher Proben ist aufgrund des Impulsübertrags auftretender Teilchen auf die Probenoberfläche ein Einfluss auf schwach gebundene Atome möglich. Die Auswirkungen sind abhängig von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen und kann in Grenzen über die Variation von Druck und Target-Substrat-Abstand beeinflusst werden.

Die Entstehung negativ geladener Sauerstoffionen ist mit dem Sputterprozess gekoppelt und kann örtlich sowohl der Targetoberfläche als auch dem kathodischen Dunkelraum zugeordnet werden [130]. Der Kathodenfall sorgt für die Beschleunigung der Ionen Richtung Substrat [197]. Die maximale kinetische Energie der Ionen entspricht dabei der zur Beschleunigung verwendeten Targetspannung ( $E_{\max} \approx eV_{\text{target}}$ ). Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie können sie die Struktur des wachsenden Films beeinflussen. Hierbei ist es unerheblich, ob von einem keramischen oder metallischen Target gesputtert wird.

Zwei Formen von Argonspezies können Einfluss auf die wachsende Schicht ausüben. Dies sind zum einen am Target zurückreflektierte Argonatome. Diese Spezies weist typischerweise eine kinetische Energie von bis zu 100 eV auf, die damit im Vergleich zu negativ geladenen Sauerstoffionen geringer ausfällt [39]. Zum anderen werden positiv geladenen Argonionen aus dem Plasmaraum in Richtung Substrat beschleunigt. Ihre kinetische Energie beträgt maximal dem Unterschied zwischen dem Plasmapotential und dem Potential des Substrats (20 eV in Abbildung 3.1).

Elektronen können, sofern ihre kinetische Energie für die Überwindung der Potentialbarriere am Substrat genügt, aus dem Plasmaraum auf die wachsende Schicht treffen. Aufgrund ihrer geringen Masse nehmen sie keinen direkten Einfluss auf die Struktur des wachsenden Films. Jedoch können sie zur Erwärmung des Substrats beitragen.

Der Potentialverlauf (vergleiche Abbildung 3.1) ändert sich in Abhängigkeit der Plasmaanregung, der angelegten Leistung und des Sputterdrucks [39]. In der Folge ändert sich auch die energetische Verteilung der auf das Substrat treffenden Spezies. Dieser Umstand führt zu einer unterschiedlichen Ausprägung der sputterinduzierten Generation von Defekten auf empfindlichen Oberflächen.

Die für die Plasmaanregung verwendeten Modi lassen sich unterteilen in DC (*direct current*), RF (*radio frequency*, 13,56 MHz) und MF (*medium frequency*, einige kHz) Anregung. Darüber hinaus sind RF überlagertes DC-Sputtern, gepulstes Sputtern oder High Power Impuls Magnetron Sputtering (HIPIMS) neue Möglichkeiten der Beschichtungstechnik. Gepulstes DC Sputtern wird hauptsächlich zum Zweck der Vermeidung von Aufladungen eingesetzt. Eine vergleichsweise aktuelle Entwicklung ist mit dem High Power Impuls Magnetron-Sputtern (HIPIMS) gegeben. Mit HIPIMS ist es möglich Plasmen mit einem hohen Ionisationsgrad zu erzeugen, womit Schichten sowohl mit hoher Haftung zum Substrat als auch hoher Dichte abgeschieden werden können [97, 177]. Die Eigenschaften resultieren aus der Erzeugung sehr dichter Plasmen mit hohem Ionisationsgrad während kurzer Pulse mit Leistungsdichten von einigen kW/cm<sup>2</sup> (Spannungen im kV-Bereich). Die mittlere Leistungsdichte ist vergleichbar mit einem DC-Prozess, da die Pulsfrequenz vergleichsweise gering ist.

Der Beschichtungsprozess über das Magnetronsputtern bietet eine Vielzahl von Parametern, mit denen die Eigenschaften des aufwachsenden Films beeinflusst werden können. Im Folgenden soll eine kurze Zusammenfassung dieser Parameter gegeben, sowie der Einfluss auf die Schichteigenschaften genannt werden.

- Substrattemperatur: Die Temperatur beeinflusst direkt die Morphologie der wachsenden Schicht (Kristallinität, Korngröße, Oberflächenrauigkeit) [196]. Sie beeinflusst darüber hinaus die chemische Zusammensetzung sowie die Depositionsrate der Schicht aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke ihrer Komponenten [190, 89] und die Bildung neuer Phasen [200].
- Sauerstoffpartialdruck: Der Sauerstoffpartialdruck ist ein entscheidender Parameter, der die elektrischen und optischen Materialeigenschaften von TCO-Schichten

### 3 Probenpräparation und experimentelle Methoden

beeinflusst. So führt eine Steigerung des Sauerstoffpartialdrucks zu einer erhöhten Transparenz, bei gleichzeitiger Reduzierung der Leitfähigkeit. Ein Kompromiss zwischen hoher Transparenz und hoher Leitfähigkeit ist entsprechend kritisch in Bezug auf hohe Wirkungsgrade in a-Si:H/c-Si Solarzellen [5, 66, 95].

- **Gesamtdruck:** Der Gesamtdruck nimmt hauptsächlich Einfluss auf den Sputterprozess (Plasmadichte vor dem Target, Zerstäubungsrate) und, durch den Einfluss auf die Geschwindigkeitsverteilung der zerstäubten Spezies, sekundär auch auf die Schichteigenschaften [196, 179]. Aufgrund des vergleichsweise geringen Streuquerschnitts ist jedoch der Einfluss des Sputterdrucks auf die Energieverteilung hochenergetischer Spezies begrenzt.
- **Substratrauigkeit:** Die Substratrauigkeit beeinflusst die Oberflächendiffusion gesputterter Spezies auf dem Substrat. Dadurch kommt es zur Beeinflussung der Schichtmorphologie [126]. Untersuchungen zum Wachstum von in dieser Arbeit verwendeten gesputterten ITO-Schichten als Funktion des Substrattyps sind in der Masterarbeit von Stefan Kämpfer zu finden [93].
- **Target-Substrat-Abstand:** Der Target-Substrat-Abstand zeigt einen ähnlichen Einfluss wie die Variation im Gasdruck. Sie beeinflusst in engen Grenzen die Geschwindigkeitsverteilung der zerstäubten Spezies und damit die Schichteigenschaften.

Eine Besonderheit des reaktiven Sputterns ist, dass bei einer kontinuierlichen Änderung des Sauerstoffflusses, abrupte Änderungen der Prozessparameter, wie z.B. der Targetspannung auftreten. Darüber hinaus ist typischerweise ein Hystereseverhalten bezüglich der Prozessparameter zu beobachten. Diese Charakteristik ist eng mit dem Zustand des Sputtertargets verknüpft und wird im Rahmen des Berg-Modells erklärt [12].

**Tabelle 3.1:** Die in dieser Arbeit untersuchten und für den Einsatz in a-Si:H/c-Si Solarzellen verwendeten ZnO:Al und ITO-Schichten sowie Details des Sputterprozesses. Ausführliche Informationen zur Optimierung der ZnO:Al und ITO-Schichten unter Variation der Prozessparameter sowie zu den Despositionsanlagen “HZS“ und “R&R“ selbst sind in [63, 93] zu finden.

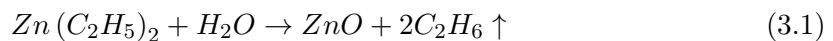
TCO	Anlage	Target	Dotierung	Anregung	Modus
ZnO:Al	HZS	metallisch	2 Gew.-% Al	DC	Spannungsgesteuert
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	R&R	keramisch	10 Gew.-% SnO <sub>2</sub>	RF	Leistungsgesteuert

Die in dieser Arbeit verwendeten gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten wurden unter anderem im Rahmen zweier Masterarbeiten über die Variation der Prozessparameter für den Einsatz in a-Si:H/c-Si Solarzellen untersucht. Für die Ergebnisse dieser detaillierten Untersuchungen wird daher auf diese Arbeiten von Max Hendrichs und Stefan Kämpfer verwiesen [63, 93]. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die Spezifika der verwendeten Sputterprozesse.



### 3.1.2 Atomlagenabscheidung

Neben gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten wurden in dieser Arbeit auch mit Hilfe der Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition, ALD) abgeschiedene undotierte ZnO-Schichten untersucht. Ausführliche Informationen zum verwendeten Prozess sowie Details zum experimentellen Aufbau sind in der Dissertation von Eike Janocha zu finden [74]. Die ALD-Abscheidung beinhaltet zwei zyklisch durchgeführte, selbst limitierende Oberflächenreaktionen. Hierfür werden die schichtaufbauenden Reaktanten (Precursor) getrennt voneinander in die Depositionskammer eingelassen. Für die in dieser Arbeit abgeschiedenen ZnO-Schichten wurden Diethylzink ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , DEZ) und Wasser genutzt [74]. Das ZnO-ALD Wachstum kann mit folgender Gleichung zusammengefasst werden:



Aufgrund des zyklischen Ablaufs und der Trennung der Reaktanten teilt sich die Reaktion in zwei Halbschritte. Vor Beginn der Deposition wird von einer homogenen Oberflächenterminierung mit Hydroxidgruppen (-OH) ausgegangen. Diese Annahme ist für den ersten Zyklus nicht notwendigerweise gegeben, aber hinreichend erfüllt, sofern die erste ZnO Monolage abgeschieden wurde. Im ersten Halbschritt wird DEZ bereitgestellt und chemisorbiert unter Reaktion mit Wasserstoff einer Hydroxidgruppe (-OH) auf der geheizten Probenoberfläche. Unter Abspaltung einer Ethylgruppe (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bildet sich hierbei gasförmiges Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Das verbleibende an Sauerstoff gebundene Monoethylzink bleibt an der Oberfläche gebunden. Diese Reaktion kommt mit der Sättigung der an der Oberfläche zur Verfügung stehenden Hydroxidgruppen zum Erliegen. Anschließend wird die Prozesskammer mit Argon gespült und evakuiert, womit gasförmiges DEZ und etwaige Reaktionsprodukte entfernt werden.

Im zweiten Teilschritt reagiert das Monoethylzink mit dem bereitgestellten Sauerstoffprecursor, in diesem Fall Wasser. Hierbei reagiert die Ethylgruppe mit dem von Wasser angebotenen Wasserstoff unter Bildung von gasförmigem Ethan. Die zurückbleibende Hydroxidgruppe bildet eine chemische Bindung zum Zink. Diese Reaktion findet statt bis wiederholt die Oberfläche mit Hydroxidgruppen gesättigt ist. Abschließend wird die Prozesskammer mit Argon gespült und evakuiert.

Ein vollständiger ALD-Zyklus führt im Idealfall zur Abscheidung einer mit Hydroxidgruppen terminierten Monolage ZnO. Das Schichtwachstum pro Zyklus (*growth-per-cycle*, GPC) hängt von der Anzahl an möglichen Reaktionsplätzen auf der Oberfläche ab. Die Anzahl dieser Reaktionsplätze unterscheidet sich zwischen der Siliziumoberfläche und der gewachsenen Zinkoxidoberfläche. Dies hat zur Folge, dass sich das Schichtwachstum pro Zyklus beim initialen Wachstum der ZnO-Schicht verändern kann. Darüber hinaus führt die sterische Hinderung aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Ethylgruppen zu einer nicht vollständigen Sättigung aller an der Oberfläche zur Verfügung stehenden Reakti-

### 3 Probenpräparation und experimentelle Methoden

onsplätze. Für die Abscheidung einer Monolage ZnO werden daher meist mehrere Zyklen benötigt.

Aufgrund des selbst-limitierenden Wachstums und der chemischen Reaktion ausschließlich auf der Substratoberfläche, weisen ALD-abgeschiedene Schichten besondere Eigenschaften auf. Im Allgemeinen führt die Abscheidung zu einem kontinuierlichen Film ohne Löcher, selbst auf Probenstrukturen mit großem Aspektverhältnis. Das separate Angebot der Reaktanten verhindert eine ungewünschte Gasphasenreaktion und die Depositionsrate ist nicht vom Fluss der Reaktanten (sofern ausreichend vorhanden) abhängig, womit eine exakte Schichtdickenkontrolle möglich ist. Darüber hinaus kann die Grenzflächen zwischen Substrat und Film als abrupt angesehen werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten ALD-ZnO Schichten wurden unter Verwendung von DEZ und Wasser bei einer Temperatur von 190 °C abgeschieden. Die Substrattemperatur liegt damit am unteren Rand des ALD-Fensters, welches den Bereich beschreibt, in dem GPC temperaturunabhängig ist [75, 146]. Über eine ausreichend hohe Zykluszeit wurde sichergestellt, dass eine Sättigung der Oberfläche mit den angebotenen Reaktanten stattfindet. Sie beträgt für DEZ 400 ms und für Wasser 200 ms. Ein Zyklus beginnt mit DEZ. Die nachfolgender Argon-Spühlung und die Evakuierung der Prozesskammer erfolgte für 25 ms bzw. 20 s.

#### 3.1.3 Deposition von a-Si:H

Die in dieser Arbeit eingesetzten dotierten sowie undotierten a-Si:H Schichten wurden über eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) in Parallelplattenreaktoren abgeschieden. Für nominell undotierte a-Si:H Schichten kam ein RF (13,56 MHz) PECVD-Reaktor unter Verwendung der Gase Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Wasserstoff zum Einsatz. Der Basisdruck und die Substrattemperatur betragen  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar sowie 170 °C. Für dotierte Schichten wurde ein PECVD System mit einer Anregung von 60 MHz eingesetzt. Eine Dotierung wurde durch die Verwendung der in Wasserstoff verdünnten Prozessgase Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ , p-Dotierung) und Phosphin ( $\text{PH}_3$ , n-Dotierung) erreicht. Die Konzentration der Dotierung, typischerweise im Bereich von 500 bis 4000 ppm, wurde über den Dotiergasfluss eingestellt. Die Temperatur während der Abscheidung betrug 130 °C für die (p)a-Si:H Abscheidung und 190 °C für die (n)a-Si:H Abscheidung, der Basisdruck lag bei  $4 \cdot 10^{-7}$  mbar. Der für die Abscheidung von a-Si:H Schichten genutzte Prozessdruck lag in allen Fällen bei 0,5 mbar.

Details zur a-Si:H Abscheidung und insbesondere zu den a-Si:H Materialeigenschaften finden sich in den Arbeiten von Tim Schulze [167] und Mathias Mews [121].

#### 3.1.4 Prozessierung von Solarzellen

Kristalline Siliziumwafer (float zone, spezifischer Widerstand 2–5  $\Omega\text{cm}$ , (100) Oberflächenorientierung) wurden in dieser Arbeit als Absorber für Versuchsstrukturen und Solarzellen

### 3.2 Charakterisierung von transparenten leitfähigen Oxiden

eingesetzt. Sofern nicht anders angegeben wurden Wafer mit einer n-Dotierung verwendet. Vor einer Beschichtung wurden die Wafer, der RCA Reinigungsprozedur [86] folgend, von organischen und metallischen Verunreinigungen bereinigt. Direkt vor der Beschichtung mit a-Si:H bzw. TCO wurden die Wafer mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure (1 % in Wasser, 2 min) behandelt, um das nativ gewachsene Siliziumoxid zu entfernen.

Die mit den entsprechenden a-Si:H Schichten beschichteten Wafer wurden für die Prozessierung von Teststrukturen und Solarzellen mit entarteten dotierten ZnO:Al oder ITO-Schichten beschichtet. Details zu den verwendeten TCOs und Sputterprozessen sind in Tabelle 3.1 und in Tabelle 5.1 zu finden. Die Metallisierung der Vorderseite (Kontaktfingerstruktur, Dicke = 1,5  $\mu\text{m}$ ) und Rückseite (vollflächig, Dicke = 0,5  $\mu\text{m}$ ) erfolgte mit einem thermischen Verdampfer. ZnO:Al wurde mit Aluminium, ITO mit einem Titan (10 nm)\Silber Stapel kontaktiert. Das Titan verringerte hierbei den Kontaktwiderstand. Abschließend wurde die aktive Zellfläche (1  $\text{cm}^2$ ) definiert. Hierfür wurde das nicht zur aktiven Schichtfolge gehörende TCO mit in Wasser verdünnter Salzsäure (ZnO:Al: 2 %, ITO: 19 %) entfernt (“Mesa Ätzen“).

## 3.2 Charakterisierung von transparenten leitfähigen Oxiden

### Charakterisierung elektrischer Eigenschaften

Zur Bestimmung der elektrischen Kenngrößen spezifischer Widerstand  $\rho$ , Ladungsträgerdichte  $N_e$  und Ladungsträgermobilität  $\mu$  der in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al und ITO-Schichten wurden Leitfähigkeits- und Hall-Messungen nach der Methode von van der Pauw [139] durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Nach dem Einbau der Probe und der Prüfung ohmscher Kontakte zur Messgeometrie wurde in einem ersten Schritt die elektrische Leitfähigkeit der Probe bestimmt. In einem zweiten Schritt erfolgte die Hall-Messung, die als Ergebnis den Hall-Koeffizienten liefert. Unter Verwendung der Gleichungen

$$N_e = \frac{1}{eR_H} \quad (3.2)$$

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.3)$$

lassen sich aus den Größen Hall-Koeffizient  $R_H$  und spezifischer Widerstand  $\rho$  die Ladungsträgerdichte und -mobilität bestimmen. Die Messung wurde bei mehreren Stromstärken zwischen 1 mA und 20 mA durchgeführt und der Fehler durch die Berechnung eines gewichteten Mittelwertes bestimmt. Der in dieser Arbeit verwendete Hall-Messaufbau wurde für Probengrößen von etwa 5 · 5  $\text{mm}^2$  konzipiert. Die magnetische Feldstärke des Elektromagneten beträgt 0,64 T.

## Charakterisierung optischer Eigenschaften

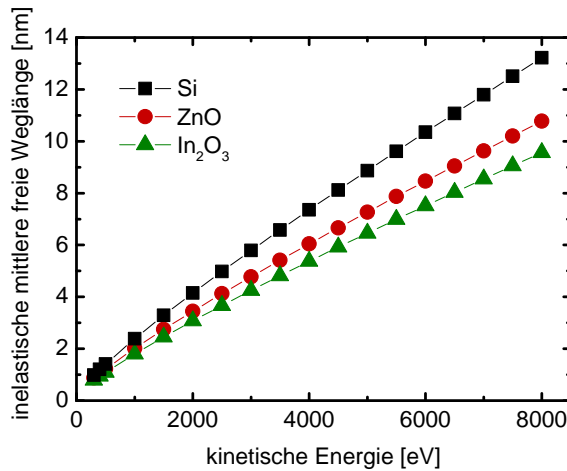
Zur optischen Charakterisierung von auf Glas abgeschiedenen ZnO:Al und ITO-Schichten wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen am Photospektrometer (Lambda 19 der Fa. Perkin Ellmer) durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Spektralbereich von 250 nm bis 2500 nm bei einer Schrittweite von 1 nm und wurden über Referenzmessungen an einem Weißstandard quantifiziert. Die Messung der Transmission und Reflexion einer TCO-Schicht auf Glas bietet die Möglichkeit einer Quantifizierung der optischen Eigenschaften. Hieraus lässt sich die Absorption  $A$  über  $A = 1 - T - R$  berechnen.

Für die optische Charakterisierung von auf Silizium (einseitig polierte (100)-Wafer) abgeschiedenen ZnO:Al und ITO-Schichten wurde die spektrale Ellipsometrie (Spektralellipsometer SE850 der Fa. Sentech) eingesetzt. Hierfür wird monochromatisches (1,5 bis 6,5 eV) und linear polarisiertes Licht unter vorgegeben Einfallswinkeln ( $60^\circ$  und  $70^\circ$ ) auf der Probenoberfläche sowie den darunter liegenden Grenzflächen reflektiert. Die Reflexion ist verbunden mit einer Änderung des Polarisationszustands (Phasenunterschied  $\Delta$  und Polarisationswinkel  $\Psi$ ), welche als Funktion der Wellenlänge detektiert wird. Die Änderung des Polarisationszustands ist das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten für senkrecht ( $R_s$ ) und parallel ( $R_p$ ) zur Einfallsebene polarisiertes Licht:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}. \quad (3.4)$$

Die mit dem Photospektrometer und dem Ellipsometer bestimmten Daten wurden mit dem Simulationsprogramm *rig-vm*, entwickelt am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, angepasst [140]. Hierfür wurde ein Modell eines Mehrschichtsystems (Luft/Glas/ZnO/Luft bzw. c-Si/TCO/Luft) aufgestellt, welche die optischen Eigenschaften des Substrats und der darauf aufgebracht TCO-Schicht simuliert. Die Transmissions- und Reflexionsmessungen konnten im Rahmen der Transfermatrixmethode aus der Transmission und Reflexion der Einzelschichten und Grenzflächen berechnet werden. Die Berechnung der Ellipsometriemessung erfolgte mit  $R_p/R_s$  für eine gegebene Probengeometrie. Das verwendete Modell besteht aus dem Substrat (Glas oder c-Si), dessen optische Eigenschaften aus Literaturdaten bezogen wurden [141], sowie der ZnO:Al bzw. ITO-Schicht.

Die Parametrisierung der optischen Eigenschaften der TCO-Schicht erfolgte unter Nutzung der dielektrischen Funktion (vergleiche Abschnitt 2.2.2). Um den dielektrischen Beitrag zur Bandlückenabsorption zu beschreiben wurde der Ansatz nach Leng genutzt [107]. Die Absorption durch die Anregung freier Ladungsträger im nahen Infrarot kann durch das Drude-Modell beschrieben werden. In dieser Arbeit wurde ein erweitertes Drude-Modell (mit einer frequenzabhängigen Dämpfung) [140] verwendet, womit eine bessere Beschreibung der Daten möglich war. Durch die Variation der Modellparameter wurden die aus dem Modell berechneten Kurven für die Transmission und Reflexion sowie für die Ellipsometrie iterativ den Messdaten angenähert, bis die mittlere quadratische Abweichung minimal wurde.



**Abbildung 3.2:** Inelastische mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Silizium, Zinkoxid und Indiumoxid als Funktion ihrer kinetischen Energie. Daten berechnet mit QUASES-IMFP-TPP2M nach [193].

Aus den so angepassten Spektren konnte die Schichtdicke der abgeschiedenen ZnO:Al und ITO-Schichten bestimmt werden, sowie physikalische Größen, wie z.B. die freie Ladungsträgerdichte und -mobilität, oder die Größe der Bandlücke.

### 3.3 Photoelektronenspektroskopie

#### 3.3.1 Grundlagen

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine oberflächensensitive Analysemethode (Informationstiefe wenige nm), die den Nachweis chemischer Elemente (ab einer Konzentration von ca. 1 %) und eine Aussage über deren chemische Umgebung, elektronische Struktur sowie Oxidationsstufe erlaubt. Bei einer PES-Messung wird die Probe mit Photonen einer bekannten Energie bestrahlt. Dabei kommt es unter anderem zur optischen Anregung von Elektronen (photoelektrischer Effekt), die für den Fall ausreichender kinetischer Energie die Probenoberfläche erreichen und damit detektiert werden können. Ausgehend von der Anregungsenergie lassen sich drei verschiedene Bereiche der Photoelektronenspektroskopie unterscheiden:

- Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) mit Photonenenergie bis 50 eV
- Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) mit Photonenenergien von ca. 1,5 keV
- Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie (HAXPES) mit Anregungsenergie über 5 keV

Die Photoionisation ist die Ionisierung eines Atoms durch Energieübertrag des Photons auf ein Elektron. Die resultierende kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  des Photoelektrons hängt von der Bindungsenergie  $E_{\text{bind}}$  und damit von der Ordnungszahl des Elements ab. Dies ermöglicht den Nachweis der sich in der Probe befindlichen Elemente. Die kinetische Energie außerhalb der Probe entspricht der um die Bindungsenergie und Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_p$  reduzierten Anregungsenergie  $h\nu$ :

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}} - \Phi_{\text{p}} \quad (3.5)$$

Probe und Spektrometer stehen in elektrischem Kontakt, d.h. ihre Fermieniveaus sind im Gleichgewicht. Die Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer  $\Phi_{\text{s}}$  unterscheiden sich jedoch. Das zu detektierenden Photoelektron muss demnach zusätzlich das Kontaktpotential  $\Delta\Phi = (\Phi_{\text{s}} - \Phi_{\text{p}})$  überwinden. Unter Beachtung des Kontaktpotentials kann die Bindungsenergie eines detektierten Photoelektrons mit

$$E_{\text{bind}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{p}} - (\Phi_{\text{s}} - \Phi_{\text{p}}) \quad (3.6)$$

bestimmt werden. Das Fermi-niveau wird als Referenzniveau herangezogen. Hierfür wird dessen exakte Lage durch Aufnahme des Spektrums der Fermikante einer metallischen Probe, in dieser Arbeit Gold, bestimmt. Die so ermittelte Verteilung der Elektronen als Funktion ihrer Bindungsenergie entspricht der Abbildung der elektrischen Zustandsdichte der Probe. Diese wird zusätzlich durch inelastische gestreute Photoelektronen (Sekundärelektronen) überlagert.

Die hohe Oberflächenempfindlichkeit ist eine der bedeutendsten Eigenschaften der PES und wird bestimmt durch die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda$  (*inelastic mean free path*, IMFP) der Photoelektronen im Material. Die IMFP gibt die charakteristische Weglänge an, die ein Elektron auf seiner Bahn ohne inelastische Streuprozesse zurücklegt und ist eine Funktion seiner kinetischen Energie. Der Zusammenhang zwischen der IMFP und der kinetischen Energie wurde von Tanuma, Powell und Penn beschrieben und kann anhand der sogenannten TPPM-2M-Formel berechnet werden [193]. Abbildung 3.2 zeigt die IMFP als Funktion der kinetischen Energie für Elektronen in Silizium, Zinkoxid und Indiumoxid. Die Werte basieren auf der Berechnung mit dem frei erhältlichen Programm QUASES-IMFP-TPP2M<sup>1</sup>.

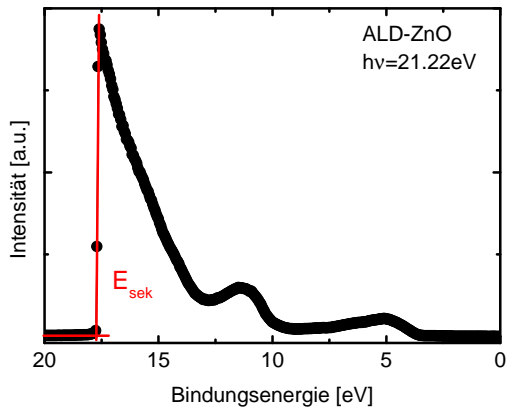
Im Folgenden soll kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten PES-Methoden eingegangen werden.

## Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Als Anregungsquelle für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) wurde in dieser Arbeit die charakteristische Röntgenstrahlung ( $K\alpha$ ) von Aluminium ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) genutzt. Zur Erhöhung der energetischen Auflösung der Messung kam ein Quarzmonochromator zum Einsatz, der die verschiedenen Beiträge der Röntgenlinie ( $\text{Al } K\alpha_1$ ,  $\text{Al } K\alpha_2$ ) separiert.

Wird nur die Anregungsenergie der  $K\alpha_1$  Linie ( $h\nu = 1486,74 \text{ eV}$ ) für die PES Messung genutzt, kann die Qualität der Photoemissionsspektren erhöht werden, wobei jedoch

<sup>1</sup>QUASES-IMFP-TPP2M, verfügbar unter <http://www.quases.com/>



**Abbildung 3.3:** Beispiel einer im Rahmen dieser Arbeit mittels UPS vermessenen ZnO-Schicht. Hervorgehoben ist die Lage der Sekundärelektronenkante  $E_{\text{sek}}$ . Aus dieser lässt sich direkt die Austrittsarbeit der Probe bestimmen (vergleiche Gleichung 3.7).

die Intensität des Anregungsstrahls reduziert wird. Für die Untersuchung von ALD abge-  
schiedenen ZnO-Schichten kam solch eine monochromatisierte XPS zum Einsatz.

### Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Während XPS Informationen über die Rumpfniveaus der in der Proben enthaltenen Elemente liefert, können mit Hilfe der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) Informationen über die zur interatomaren Bindung beitragenden Valenzelektronen gewonnen werden. Die Anregung der Photoelektronen erfolgte in dieser Arbeit über eine Gasentladungslampe. Typischerweise wird das Licht des He I Übergangs einer Helium Gasentladung mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 21,22\text{ eV}$  verwendet.

Abbildung 3.3 zeigt ein Beispiel einer im Rahmen dieser Arbeit mit UPS vermessenen ZnO-Schicht. Aus einer solchen Messung lässt sich direkt die Austrittsarbeit  $\Phi$  der Probe aus der Lage der Sekundärelektronenkante bestimmen. Die Austrittsarbeit der Probe berechnet sich aus der Differenz der Anregungsenergie  $h\nu$  und der energetischen Lage der Sekundärelektronenkante  $E_{\text{sek}}$ :

$$\Phi = h\nu - E_{\text{sek}}. \quad (3.7)$$

### Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie (HAXPES)

Die Untersuchung von vergrabenen Grenzflächen ist aufgrund der geringen Informationstiefe mit einer Laborröntgenquelle nur eingeschränkt möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher auf die Möglichkeit von Messungen mittels der Hartröntgen Photoelektronenspektroskopie (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES) unter Verwendung von Synchrotronstrahlung am Elektronenspeicherring BESSY<sup>2</sup> II zurückgegriffen. Der Vorteil von Synchrotronstrahlungsquellen liegt in der Variabilität der Energie der anregenden Photonen bis auf vergleichsweise hohe Werte von bis zu 12 keV. Die damit einhergehende

<sup>2</sup>Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung

höhere kinetische Energie der Photoelektronen führt zu einer höheren Informationstiefe (bis 20 nm) und lässt damit insbesondere die Untersuchung von vergrabenen Grenzflächen zu [55].

Details zum verwendeten Aufbau sind in [161, 55] nachzulesen. Die Messungen erfolgten an der HIKE<sup>3</sup>-Anlage der KMC20-1 Beamline. Über einen Si (111) Kristall Doppelmochromator wurde unter Nutzung der Bragg-Reflexion eine Anregungsenergie von 2001 eV ausgewählt. Höhere Anregungsenergien wurden ausschließlich über die Verwendung höherer Ordnungen der Bragg-Bedingung genutzt. So wurden zusätzlich Messungen bei etwa 6003 eV und 8004 eV durchgeführt. Die mit einer höheren Anregungsenergie einhergehende Verringerung der energetischen Auflösung wurde in der Auswertung der Spektren beachtet [55].

Für die energetische Selektion der Photoelektronen kam ein hemisphärischer Scienta R4000-Analysator (mittlerer Radius 200 mm) der Firma VG Scienta zum Einsatz. Eine micro-channel plate (MCP) wird für die Vervielfachung der Photoelektronen genutzt, die nachfolgend mit einer CCD-Kamera detektiert werden. Der Basisdruck der Analytikammer betrug  $< 5 \cdot 10^{-8}$  mbar.

#### 3.3.2 Auswertung gemessener Spektren und Fehlerdiskussion

Alle gemessenen PES-Spektren wurden auf das Fermi-niveau referenziert und als Funktion der Bindungsenergie aufgetragen. Die Referenzierung erfolgte mittels der Messung des Fermi-niveaus und des 4f Rumpfniveaus einer Goldprobe.

Die Spektrenauswertung erfolgte durch die Anpassung der gemessenen Photoemissionslinien mit der Voigt-Funktion unter Verwendung eines kleinsten Fehlerquadrat Algorithmus. Die Beschreibung des Signaluntergrunds erfolgt mit Hilfe einer linearen Anpassung.

Nach der Etablierung geeigneter Parameter (Anzahl, relative Lage zueinander, sowie Halbwertsbreite der Voigt-Funktionen) für die Beschreibung einer Messung wurden diese für alle Messungen einer Probenserie angewandt. Nur die Höhe der individuellen Komponenten und die absolute Lage waren freie Parameter der Anpassung. Dieses Vorgehen ermöglicht eine eindeutige Zuordnung chemischer Komponenten in einem gewählten Modellsystem und wurde so für alle Messungen in dieser Arbeit angewendet.

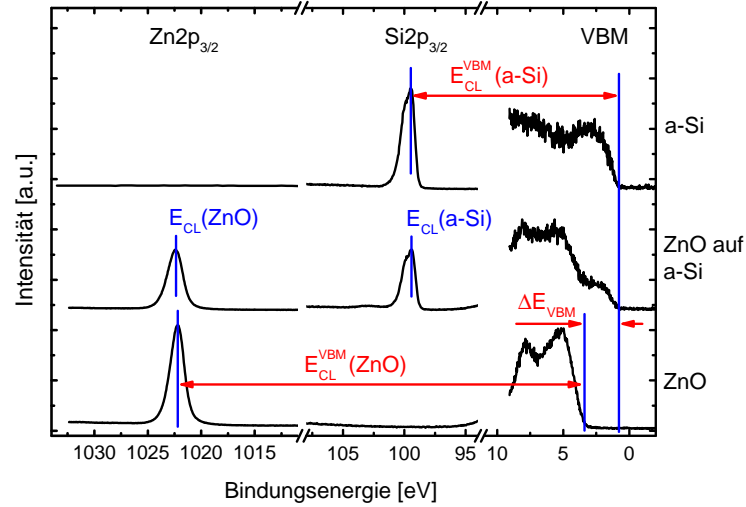
Die energetische Auflösung der gemessenen PES-Spektren sowie der resultierende Fehler in der Bestimmung energetischer Positionen aus dem Spektrum werden durch mehrere Einflussfaktoren bestimmt. So ist die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) einer Emissionslinie  $\Delta E$  bestimmt durch die instrumentelle Auflösung  $\Delta E_{\text{instr}}$  und die natürliche Linienbreite des Messsignals  $\Delta E_{\text{signal}}$ :

$$\Delta E^2 = \Delta E_{\text{instr}}^2 + \Delta E_{\text{signal}}^2 \quad (3.8)$$

---

<sup>3</sup>High Kinetic Energy Electron Spectroscopy





**Abbildung 3.4:** Darstellung der experimentellen Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{\text{VBM}}$  zwischen dem Substrat und dem darauf aufwachsenden Film. Dargestellt ist die Messung von ALD-ZnO (Film) abgeschieden auf a-Si:H (Substrat).

Die instrumentelle Auflösung wird bestimmt durch die energetische Breite der Anregungslinie, die im Fall der HAXPES Messung eine Funktion des genutzten Kristallmonochromators und der Anregungsenergie ist [55]. Neben der Anregungslinie hat auch der Analysator einen Einfluss auf die instrumentelle Auflösung. Hier kann durch eine Variation der Passenergie und der Breite des Eintrittspalts in den eigentlichen Analysator Einfluss genommen werden. Die Passenergie bestimmt die Energie, die die zu detektierenden Elektronen aufweisen müssen, um den Analysator zu passieren. Eine geringe Passenergie und ein geringer Eintrittspalt erhöhen die Auflösung. Die natürliche Linienbreite dagegen wird durch Lebensdauer des Übergangs bestimmt.

Eine zusätzliche Fehlerquelle stellt die Anpassung der Spektren dar, insbesondere bei der Bestimmung des Signaluntergrunds und ist vom Signal-zu-Rausch Verhältnis der Messung abhängig.

### 3.3.3 Bestimmung der Bandanpassung

Mit Hilfe der PES ist es möglich die Bandanpassung, also die relative energetische Lage der Bänder, zweier in Kontakt stehender Materialien zu bestimmen. Dies ist insofern von Interesse, da die Größe von vorhandenen Banddiskontinuitäten und etwaige auftretenden Bandverbiegungen einen Einfluss auf den Stromtransport über die Grenzfläche haben können.

Für die Bestimmung der Banddiskontinuitäten wird der Ansatz von Waldrop gewählt [203]. Hierbei wird das Substrat schrittweise mit dem Film beschichtet. Mit zunehmender Dicke des Films verringert sich entsprechend die Intensität der Emissionslinien des Substrats, während die Intensität der Emissionslinien des Films ansteigt. Bei hinreichend

kleiner Depositionsrates können XPS-Spektren der Rumpfniveaus des Substrats und des aufwachsenden Films gleichzeitig gemessen werden. Eine entsprechende Messung ist in Abbildung 3.4 gegeben. Die Abbildung zeigt beispielhaft die in dieser Arbeit vermessenen Spektren einer Beschichtung von a-Si:H mit ZnO.

Ausgehend vom unbedeckten Substrat wird der Abstand eines gewählten Rumpfniveaus (Lage:  $E_{CL}(a-Si)$ ) zum Valenzbandmaximum  $E_{VBM}(a-Si)$  bestimmt:

$$E_{CL}^{VBM}(a-Si) = E_{CL}(a-Si) - E_{VBM}(a-Si) \quad (3.9)$$

Die resultierende Energiedifferenz  $E_{CL}^{VBM}(a-Si)$  kann als reduzierte Bindungsenergie bezeichnet werden. Dieser Wert ist im Allgemeinen eine Materialkonstante und unabhängig von der Dotierung und Bandverbiegung. Wird das Substrat sukzessive mit einem Film beschichtet, so stellt das Valenzbandmaximum eine Überlagerung der Emissionen beider Materialien dar, welche nicht voneinander getrennt werden können.

Um dennoch die Lage des Valenzbandmaximums des Substrats zu bestimmen kann ausgehend von  $E_{CL}^{VBM}(a-Si)$  und der Lagen des Rumpfniveaus  $E_{CL}$  des nun bedeckten Substrats das Valenzbandmaximum  $E_{VBM}$  für alle Schichtdicken berechnet werden:

$$E_{VBM} = E_{CL} - E_{CL}^{VBM}(a-Si) \quad (3.10)$$

Entsprechend kann mit dem Valenzbandmaximum ( $E_{CL}^{VBM}(ZnO)$ ) und dem Rumpfniveau ( $E_{CL}(ZnO)$ ) des Films verfahren werden. Ausgangspunkt ist hierfür die Vermessung eines Films ausreichender Dicke, d.h. ohne nachweisbare XPS-Signale des Substrats.

Die Differenz der Valenzbandmaxima für jede Schichtdicke von Substrat und Film entspricht der Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{VBM}$  zwischen beiden Materialien. Kommt es an der Grenzfläche zusätzlich zu einer Bandverbiegung  $e\varphi$  ist diese durch eine Verschiebung der energetischen Lage der Rumpfniveaus nachweisbar. Am deutlichsten wird dies durch die Auftragung der Valenzbandmaxima für Substrat und Film als Funktion der Schichtdicke, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde.

### 3.4 Charakterisierung von a-Si:H/c-Si Probenstrukturen

#### Messung der Oberflächenphotospannung (SPV)

Die oberflächennahe Bandverbiegung in kristallinem Silizium, hervorgerufen durch z.B. eine dotierte a-Si:H Schicht, ist mit der Messung der Oberflächenphotospannung (surface photo-voltage, SPV) zugänglich [62]. Das Prinzip beruht auf der Messung der Reduktion der c-Si Bandverbiegung durch Beleuchtung. Verwendung findet hierfür ein Laser (Wellenlänge: 904 nm, Beleuchtungsdauer: 160 ns). Die Probe ist dabei Teil einer Metall-Isolator-Halbleiter (*metal-insulator-semiconductor*, MIS) Struktur, bestehend aus einem TCO-beschichteten Quarzglas, einem Isolator, sowie der Probe selbst. Der Rückkontakt

### 3.4 Charakterisierung von a-Si:H/c-Si Probenstrukturen

wird durch eine metallische Probenaufgabe bzw. zwei kontaktierenden metallischen Nadeln gebildet. Die mit der Beleuchtung verbundene erhöhte Ladungsträgerkonzentration verringert die Bandverbiegung im c-Si und führt so zu einer Änderung des Oberflächenpotentials. Diese Veränderung zwischen dem unbeleuchteten und beleuchteten Zustand wird über die influenzierte Ladung auf der Metallseite der MIS-Struktur als Spannungspuls detektiert, das ist das SPV-Signal. Unter Berücksichtigung der in der Probe entstehenden Dember-Spannung kann letztlich die Dunkelbandverbiegung im c-Si bestimmt werden. Die Dember-Spannung entsteht aufgrund der inhomogenen Anregung der Probe und den unterschiedlichen Mobilitäten von Elektronen und Löchern, in deren Folge es zu einer inhomogenen Verteilung in der Probe kommt [62]. Detaillierte Informationen zum verwendeten Aufbau sind in [165] nachzulesen.

#### Quantifizierung der Minoritätladungsträgerlebensdauer

Mit Hilfe der Messung des Abfalls der Photoleitfähigkeit (*photoconductance decay*, PCD) nach externer Anregung kann die injektionsabhängige effektive Ladungsträgerlebensdauer von a-Si:H/c-Si Strukturen bestimmt werden. Zum Einsatz kam hierfür der kommerziell erhältliche Aufbau WCT-100 [176]. Für die Messung wurde die a-Si:H/c-Si Probe in das Magnetfeld einer in einem elektrischen Schwingkreis befindlichen Spule gebracht. Mit der Beleuchtung der Probe über einen kurzen ( $\sim \mu s$ ) Lichtblitz werden Überschussladungsträger generiert. Eine homogene Generationsrate über die gesamte Waferdicke  $W$  wird über die Verwendung eines Infrarotfilters gewährleistet. Die Generation von Überschussladungsträger  $\Delta n$  im Bereich von etwa  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Wafers. In deren Folge kommt es zu einer Dämpfung des Magnetfelds der Spule, welche über die Dämpfung des Schwingkreises detektiert wird. Die Leitfähigkeit des Wafers ist dabei direkt proportional zur Überschussladungsträgerdichte  $\sigma = e(\mu_e + \mu_h)\Delta n W$ . Nach dem Abklingen des Lichtpulses kann mit dem Abfall der Leitfähigkeit des Wafers die effektive Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  als Funktion der Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n$  bestimmt werden [176]:

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n, t) = -\frac{\Delta n(t)}{\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t}} \quad (3.11)$$

Die bei der Beleuchtung der a-Si:H/c-Si Probe generierten Elektron-Loch-Paare führen zu einer Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus. Die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus im kristallinen Siliziumabsorber wird implizite offene Klemmspannung  $V_{\text{oc,impl}}$  genannt und kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$V_{\text{oc,impl}} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)}{n_i^2} \right) \quad (3.12)$$

Die Differenz der Quasi-Ferminiveaus an den Kontakten der Solarzelle bei Beleuchtung mit dem Sonnenspektrum (AM1.5) limitiert die offene Klemmspannung der Solarzel-

### 3 Probenpräparation und experimentelle Methoden

**Tabelle 3.2:** Verwendete Parameter für die computergestützte Analyse der mit PCD ermittelten  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven nach [106].

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Mittelpunkt Gauß-verteilter Defekte	$E_{\text{it}}$	0.562	eV
Breite Gauß-verteilter Defekte	$\sigma$	0.18	eV
Korrelationsenergie	$U$	0.2	eV
Einfangquerschnitt neutrale Defekte	$\sigma_{\text{n,p}}^0$	$10^{-17}$	$\text{cm}^2$
Einfangquerschnitt geladene Defekte	$\sigma_{\text{n,p}}^{+,-}$	$10^{-16}$	$\text{cm}^2$

le. Somit ist die implizite offene Klemmspannung ein Maß für die in der Zelle erreichbare offene Klemmspannung

Mit Gleichung 3.12 kann für jede ermittelte Überschussladungsträgerdichte eine implizite offene Klemmspannung berechnet werden. Über die Verwendung eines sogenannten optischen Faktors, mit dem eine Quantifizierung der Generationsrate in der a-Si:H/c-Si möglich ist, kann für jede Überschussladungsträgerdichte ein Stromwert bestimmt werden. Werden die so ermittelten Strom-Spannungs-Wertepaaren um einen Wert für den Kurzschlussstrom ( $32,5 \text{ mA/cm}^2$  für polierte Waferoberflächen) verschoben, kann eine implizite Strom-Spannungs-Kennlinie bestimmt werden [176]. Aus dieser Kennlinie kann entsprechend ein impliziter Füllfaktor berechnet werden.

Die in dieser Arbeit mit PCD vermessenen a-Si:H/c-Si Probenstrukturen wurden folgendermaßen analysiert: Direkt aus der Messung wurden  $V_{\text{oc,impl}}$  und  $\tau_{\text{eff}}$  für eine spezifische Überschussladungsträgerdichte ermittelt. Damit kann die maximale offene Klemmspannung der Probenstruktur beim Einsatz in Zellen abgeschätzt werden. Darüber hinaus kann der Einfluss der TCO-Beschichtungsmethoden bzw. der in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al und ITO-Schichten auf die Parameter  $V_{\text{oc,impl}}$  und  $\tau_{\text{eff}}$  untersucht werden.

Die  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven können darüber hinaus mit Hilfe eines Computermodells zur Beschreibung der Rekombination analysiert werden. Ein entsprechendes Modell wurde von Leendertz *et al.* eingesetzt um Informationen zur Rekombination an der a-si:H/c-Si Grenzfläche zu erhalten sowie den Einfluss der Defekt- und Feldeffektpassivierung zu quantifizieren [106]. Das selbe Modell wurde in dieser Arbeit angewendet, um den Einfluss von ZnO:Al-Schichten auf die Rekombinationscharakteristik von symmetrisch aufgebauten a-Si:H/c-Si Probenstrukturen zu untersuchen. Detaillierte Informationen zum verwendeten Modell sind in der Arbeit von Caspar Leendertz zu finden [105]. Für die Defekte an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche wurden Gauß-verteilte amphotere Defekte (Korrelationsenergie  $U$ ) angenommen. Tabelle 3.2 fasst die in dem Modell verwendeten Parameter zusammen. Für qualitativ hochwertige Wafer, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, kann die Rekombination im Absorber vernachlässigt werden. Der Verlauf der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven ist daher durch die Rekombinationsrate an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche und damit von der vorhandene Grenzflächendefektdichte  $D_{\text{it}}$  und Ladungsträgerdichte bestimmt. Die Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven ermöglicht eine Quantifizierung von  $D_{\text{it}}$ . Darüber hinaus wird die Feld-

### 3.4 Charakterisierung von a-Si:H/c-Si Probenstrukturen

effektpassivierung durch eine injektionsabhängige Bandverbiegung im c-Si, hervorgerufen durch eine Festladung  $Q_i$ , beschrieben. In dem Modell ist  $Q_i$  eine effektive Festladung auf der Waferoberfläche, die die Ladung im ZnO:Al/a-Si:H Schichtstapel zusammenfasst.

#### Strom-Spannungs-Kennlinie und Quanteneffizienz

Für die Charakterisierung von a-Si:H/c-Si Solarzellen wurden Strom-Spannungs Kennlinien unter Beleuchtung vermessen, aus denen die Kenngrößen offene Klemmspannung  $V_{oc}$ , Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$  und Füllfaktor bestimmt wurden. Die Messung erfolgte unter Standard-Testbedingungen (Temperatur: 25 °C, Beleuchtungsleistung: 1000 W/m<sup>2</sup>).

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung lässt sich näherungsweise mit einer um die Photostromdichte  $j_{photo}$  verschobene allgemeinen Diodengleichung beschreiben. Für den Gesamtstrom  $j_{ges}$  in Abhängigkeit der Spannung  $V$  kann geschrieben werden:

$$j_{ges}(V) = j_0 \left( \exp \left[ \frac{eV}{nkT} \right] - 1 \right) - j_{photo}, \quad (3.13)$$

mit der Sperrsättigungsstromdichte  $j_0$ , dem Diodenqualitätsfaktor  $n$ , der Elementarladung  $e$  und dem Produkt aus Boltzmann-Konstante und Temperatur  $kT$ . Für den Fall einer kurzgeschlossenen Solarzelle (d.h.  $V = 0$ ) entspricht die Photostromdichte der Kurzschlussstromdichte:  $j_{ges} = j_{photo} = j_{sc}$ . Für den Fall offener Klemmen (d.h.  $j_{ges} = 0$ ,  $V = V_{oc}$ ) ergibt sich:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln \left[ \frac{j_{photo}}{j_0} + 1 \right], \quad (3.14)$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Solarzelle ist gegeben aus dem Verhältnis der abgegebenen maximalen elektrischen Leistung  $P_{max} = V_{max} \cdot j_{max}$  zur eingestrahnten Leistungsdichte  $P_{in}$ :

$$\eta = \frac{V_{max} j_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} j_{sc} FF}{P_{in}}, \quad (3.15)$$

wobei der Füllfaktor der Solarzelle als das Verhältnis von  $j_{max} \cdot V_{max}$  zu  $j_{sc} \cdot V_{oc}$  definiert wird.

Eine Solarzelle sollte idealerweise mit jedem absorbierten Photon ein Ladungsträgerpaar generieren und ohne Verlust zu den Kontakten abführen können. Ein Maß für die Effizienz dieses Vorgangs ist die externe Quanteneffizienz  $EQE$ . Die  $EQE$  ist definiert als das Verhältnis der pro Wellenlängenintervall durch die Solarzelle nutzbar gemachte Ladungen ( $j_{sc}(\lambda)/e$ ) zur Anzahl der eingestrahnten Photonen ( $E(\lambda)\lambda/(hc)$ ):

$$EQE(\lambda) = \frac{j_{sc}(\lambda)}{e} \cdot \frac{hc}{E(\lambda)\lambda} = \frac{hc}{e\lambda} \cdot S(\lambda) \quad (3.16)$$

### 3 Probenpräparation und experimentelle Methoden

mit der spektralen Empfindlichkeit  $S(\lambda) = j_{sc}/E(\lambda)$  und der monochromatischen Bestrahlungsstärke  $E(\lambda)$ . Da ein Teil der Strahlung durch Reflexion an Ober- und Grenzflächen nicht zum Kurzschlussstrom beiträgt, wird eine interne Quanteneffizienz  $IQE$  definiert als:  $IQE(\lambda) = EQE(\lambda)/(1 - R(\lambda))$ .

## 4 Transparente leitfähige Oxide in a-Si:H/c-Si Solarzellen

Silizium basierte Heterostruktursolarzellen bestehen aus dünnen amorphen Siliziumschichten (a-Si:H) auf einem kristallinen Siliziumwafer (c-Si) [30]. Der mit diesem Zellkonzept erreichte maximale Wirkungsgrad liegt bei 24,7% (Kurzschlussstrom  $j_{sc} = 39,5 \text{ mA/cm}^2$ , Füllfaktor 83,2%) [137]. Die offene Klemmspannung  $V_{oc}$  beträgt hierbei 750 mV, welche in erster Linie durch den Einsatz einer dünnen, nominell undotierten amorphen Silizium ((i)a-Si:H) Zwischenschicht erreicht wird. Diese ermöglicht eine effektive Reduktion der a-Si:H/c-Si Grenzflächendefektdichte ohne den Ladungsträgertransport über diese Grenzfläche stark zu beeinflussen [47, 192].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung des Kontakts zwischen dem transparenten leitfähigen Oxid und der als Emitterschicht eingesetzten dotierten amorphen Siliziumschicht sowie dessen Einfluss auf die Parameter offene Klemmspannung und Füllfaktor. Hierfür kommen Messungen der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauern zum Einsatz, mit deren Hilfe der Einfluss von ZnO:Al auf die gesamte Emitterschichtstruktur, inklusive der a-Si:H/c-Si Grenzfläche, experimentell gezeigt wird. Die Untersuchungen zeigen, dass die ZnO:Al/(p)a-Si:H Kontaktbildung zu einer Beeinträchtigung des Füllfaktors der Solarzelle führt. Numerische Simulationen weisen den zugrunde liegenden Mechanismus nach. Darüber hinaus ist durch den TCO-Beschichtungsprozess eine Degradation der a-Si:H/c-Si Heterostruktur und damit die Reduzierung der impliziten offenen Klemmspannung möglich.

Im folgenden Kapitel werden die offene Klemmspannung, der Kurzschlussstrom sowie der Füllfaktor als Schlüsselparameter für das Erreichen hoher Wirkungsgrade in a-Si:H/c-Si Heterostruktursolarzellen mit dem Schwerpunkt auf der Beeinflussung durch die TCO-Schicht diskutiert.

### 4.1 Schlüsselparameter für hohe Wirkungsgrade

Amorph/kristalline Silizium Heterostruktursolarzellen profitieren von der Verwendung dünner a-Si:H Kontaktschichten zur Bildung des Emitters und *back-surface-fields* (BSF), sowie der Passivierung nicht abgesättigter Bindungen der c-Si Oberfläche durch die Ver-

wendung einer dünnen nominell intrinsischen amorphen Siliziumschicht ((i)a-Si:H). Aktuell am Institut für Siliziumphotovoltaik prozessierte a-Si:H/c-Si Solarzellen erreichen einen Wirkungsgrad von 20,2 % (mit  $V_{oc} = 720$  mV,  $j_{sc} = 36,2$  mA/cm<sup>2</sup>, FF = 77,7 %) [85], womit die Schlüsselparameter offene Klemmspannung, Kurzschlussstrom und Füllfaktor noch Potential zur Verbesserung bieten. Im Folgenden sollen die Rolle der TCO-Schicht auf die Möglichkeiten zur Optimierung der Parameter  $V_{oc}$ ,  $j_{sc}$  und Füllfaktor kurz dargestellt werden.

### Offene Klemmspannung

Die hohe offene Klemmspannung von a-Si:H/c-Si Solarzellen wird durch eine starke Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus ermöglicht (vergleiche Gleichung 3.12), die u.a. aus der geringen Defektdichte resultiert. Darüber hinaus haben die Banddiskontinuitäten am a-Si:H/c-Si Heterokontakt eine ladungstrennende Wirkung, indem sie die Majoritätsladungsträger am p/n Heterokontakt und die Minoritätsladungsträger am BSF Kontakt daran hindern die Zellkontakte zu erreichen. Eine unter Beleuchtung an den Kontakten vorhandene Bandverbiegung verstärkt diesen Effekt und wird als Feldeffektpassivierung bezeichnet [106].

Das auf die Solarzelle abgeschiedene TCO kann einen Einfluss auf die offene Klemmspannung nehmen. Dieser Einfluss resultiert aus dem Beschichtungsprozess selbst (vergleiche Kapitel 5.1) und aus der Wirkung des ZnO:Al/(p)a-Si:H Kontakts (vergleiche Kapitel 5.2) und wird im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht.

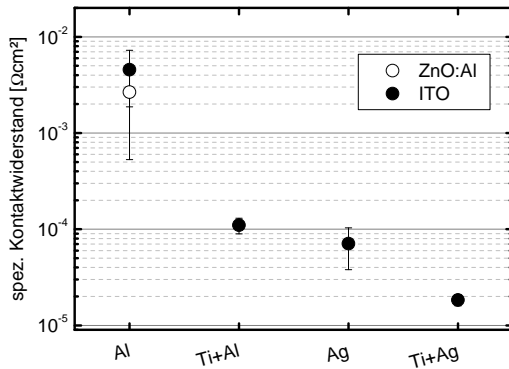
### Füllfaktor

Der Füllfaktor von a-Si:H/c-Si Solarzellen wird durch ohmsche Verluste in Folge von Serienwiderständen und, wie später gezeigt wird, durch den ZnO:Al/a-Si:H Kontakt beeinflusst (vergleiche Kapitel 5.2). Beiträge zum Serienwiderstand liefern die Schichten der Solarzelle (Schichtwiderstände von Metall, TCO, a-Si:H, c-Si) und ihre Grenzflächen (Kontaktwiderstände). Die TCO-Schicht sollte einen Schichtwiderstand von  $R_{sh} < 100 \Omega$  aufweisen, dessen Optimierung über eine Variation der Depositionsparameter (z.B. Sauerstofffluss) zugänglich ist [153].

Neben dem Schichtwiderstand ist ein geringer Metall/TCO Kontaktwiderstand von Bedeutung. Der spezifische Kontaktwiderstand kann mit der Transfer-Längen-Methode (*transfer-length-method*, TLM) bestimmt werden [13, 160]. Abbildung 4.1 zeigt die Ergebnisse durchgeführter TLM-Messungen von verschiedenen Metall-ITO Kombinationen. Ein Minimum im spezifischen Kontaktwiderstand von  $2 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$  wird mit Verwendung einer 10 nm dicken Titan Kontaktschicht und Silber erreicht. Der üblicherweise eingesetzte Al-ZnO:Al Kontakt zeigt dem gegenüber einen erhöhten spezifischen Widerstand von  $3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ . Der daraus resultierende Beitrag zum Serienwiderstand von  $\ll 1\%$  für



## 4.2 Verwendung von ZnO:Al und ITO in Solarzellen



**Abbildung 4.1:** Spezifischer Kontaktwiderstand  $\rho_c$  für verschiedene Metalle bzw. Metallkombinationen auf ITO, sowie für den Al-ZnO:Al Kontakt als Ergebnis von TLM-Messungen.

die in dieser Arbeit prozessierten Solarzellen (Fläche:  $1 \text{ cm}^2$ ) ist damit für beide TCOs vernachlässigbar klein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der TCO/(p)a-Si:H Kontakt untersucht und gezeigt, dass die Kontaktbildung aufgrund einer Reduzierung der Feldeffektpassivierung zu einer Degradation im Füllfaktor führt (vergleiche Abschnitt 5.2).

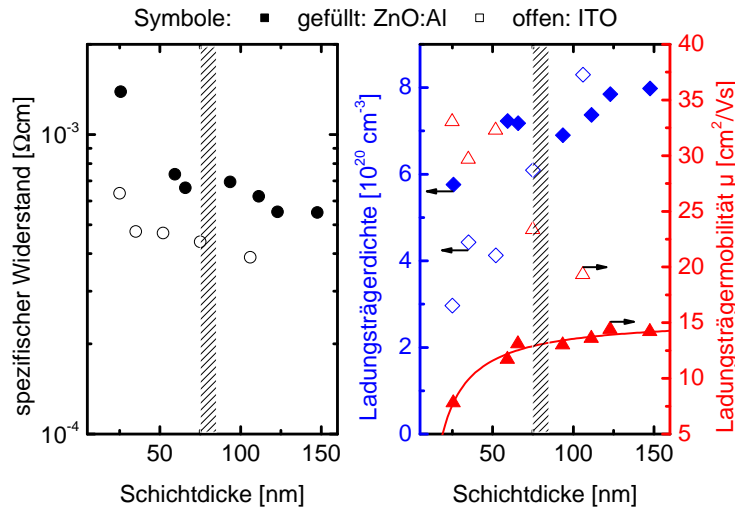
### Kurzschlussstrom

Der Kurzschlussstrom von a-Si:H/c-Si Solarzellen wird durch den Einsatz texturierter Wafer und der TCO-Schicht als Antireflexionsschicht erhöht. Eine Reduzierung optischer Verluste durch parasitäre Absorption wird durch die Anpassung der TCO Schichteigenschaften erreicht. In erster Linie wird eine geringe Ladungsträgerdichte  $N_e$  angestrebt, was zu einer reduzierten freien Ladungsträgerabsorption für Wellenlängen über 900 nm führt. Gleichzeitig führt eine verringerte Ladungsträgerdichte zu einem höheren Brechungsindex für hohe Wellenlängen (vergleiche Gleichung 2.11), womit die optische Entspiegelung auf Silizium verbessert werden kann (optimal ist ein Brechungsindex  $n_{\text{TCO}} = (n_{\text{Si}}n_{\text{Luft}})^{1/2} \approx 2$ ). Die Verringerung des spezifischer Widerstands wird daher hauptsächlich über die Maximierung der Beweglichkeit erzielt.

Der Einfluss der TCO-Schicht auf den Kurzschlussstrom wird in dieser Arbeit nicht diskutiert. Für nähere Informationen sei auf die Literatur verwiesen [66, 67, 153].

## 4.2 Verwendung von ZnO:Al und ITO in Solarzellen

Im Folgenden soll an prozessierten a-Si:H/c-Si Solarzellen der Einfluss des eingesetzten transparenten leitfähigen Oxids auf die Zellparameter untersucht werden. Verwendung finden hierfür entartet dotierte ZnO:Al und ITO-Schichten. Zunächst soll kurz auf die Unterschiede der elektronischen Eigenschaften beider TCOs eingegangen und ihre Unterschiede diskutiert werden. Es folgt die Beschreibung der Solarzellenkenndaten.



**Abbildung 4.2:** Spezifischer Widerstand (Kreise), Ladungsträgerdichte (Raute) und Ladungsträgermobilität (Dreieck) von ZnO:Al (gefüllte Symbole) und ITO (offene Symbole) Schichten, bestimmt mit Hall-Messungen, als Funktion ihrer Schichtdicke. Der für den Einsatz in a-Si:H/c-Si Solarzellen optimale Schichtdickenbereich von 75 nm bis 85 nm ist schraffiert markiert.

#### 4.2.1 Elektronische Eigenschaften von ZnO:Al und ITO

Die Verwendung eines TCOs auf der Vorderseite von a-Si:H/c-Si Heterostruktursolarzellen beeinflusst die optischen und elektronischen Eigenschaften der Solarzelle. Bisher fand nahezu ausschließlich ITO als TCO für die Vorderseite von a-Si:H/c-Si Solarzellen Verwendung [30]. Aufgrund der hohen Materialkosten von Indium, wird der Ersatz durch das günstigere ZnO:Al angestrebt. Für eine detaillierte Diskussion der elektronischen Eigenschaften von ZnO:Al bzw. ITO sei auf die Arbeiten von Ellmer *et al.* verwiesen [43, 44]. Die in dieser Arbeit im Detail untersuchten ZnO:Al und ITO-Schichten wurden im Rahmen zweier Masterarbeiten unter Variation der Prozessparameter für den Einsatz in a-Si:H/c-Si Zellen optimiert [63, 93].

Abbildung 4.2 zeigt den spezifischen Widerstand  $\rho$ , die Ladungsträgermobilität  $\mu$  und die Ladungsträgerdichte  $N_e$  als Funktion der Schichtdicke von auf Glas gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten. Alle drei Parameter zeigen eine deutliche Dickenabhängigkeit.

Für ZnO:Al ist mit Zunahme der Schichtdicke eine Abnahme von  $\rho$  zu beobachten. Dieser Trend ist auf eine Steigerung von  $\mu$  auf etwa  $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , sowie einer Steigerung von  $N_e$  auf etwa  $7 \cdot 10 \text{ cm}^{-3}$  zurückzuführen ( $\approx 90 \text{ nm}$ ). ITO zeigt einen weniger stark ausgeprägten Trend in den elektrischen Parameter als Funktion der Schichtdicke. Bereits für geringe Schichtdicken  $< 50 \text{ nm}$  werden spezifische Widerstände von  $< 5 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$  beobachtet, welche auf vergleichsweise hohe Ladungsträgermobilitäten beruhen ( $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Für höhere Schichtdicken steigt die Ladungsträgerdichte, wohingegen die Ladungsträgermobilität fällt. Der spezifische Widerstand sinkt geringfügig.

## 4.2 Verwendung von ZnO:Al und ITO in Solarzellen

Die Ursache für den erhöhten spezifischen Widerstand von ZnO:Al liegt in der Neigung von ZnO:Al, stark texturiert in c-Achsenorientierung zu wachsen. Zu Beginn des Schichtwachstums treten daher vermehrt Defekte auf, die zu einer Kompensation der Dotierung führen können [154]. Darüber hinaus wurde für ZnO:Al im Vergleich zu ITO eine höhere Defektdichte an Korngrenzen und damit eine erhöhte Korngrenzenstreuung bzw. reduzierte Mobilität nachgewiesen [44]. Ursächlich ist die geringe Defektbildungsenthalpie und die polaren Eigenschaften von ZnO. Die polare Zn-O Bindung führt dazu, dass Gitterfehlanspassungen und Gitterdefekte Ladungen induzieren, welche die Streuung von Ladungsträgern erhöhen [44]. Dieser Effekt ist für geringe Schichtdicken stärker ausgeprägt.

Für eine Schichtdicke von etwa 80 nm ist der spezifische Widerstände für ITO Schichten ( $\rho=4,3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) geringfügig kleiner im Vergleich zu ZnO:Al-Schichten ( $\rho=6,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ).

Für die qualitative Beschreibung der Trends in den elektrischen Eigenschaften kann ein Modell von Look *et al.* angewandt werden [111]. Dieses nimmt eine undotierte Inkubationsschicht zum Beginn des ZnO:Al Wachstums an, welche elektrisch inaktiv ist. Die elektrisch aktive Schichtdicke ist damit eine um  $\Delta d$  reduzierte physikalische Schichtdicke. Folgende Gleichung fasst diese Abhängigkeit zusammen:

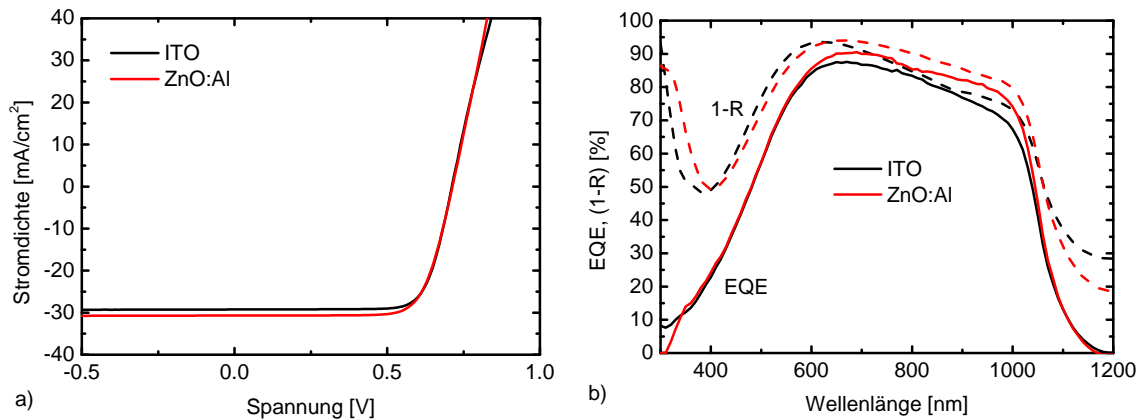
$$\mu(d) = \frac{\mu_{\text{bulk}}}{1 + \frac{d^*}{d - \Delta d}}, \quad (4.1)$$

wobei  $\mu_{\text{bulk}}$  die Ladungsträgermobilität einer unendlich dicken Schicht, und  $d^*$  eine charakteristische Länge ist, die die Steigung der Mobilität mit der Schichtdicke beschreibt. Mit der Anpassung des Verlaufs der Ladungsträgermobilität von ZnO:Al aus Abbildung 4.2 mit Gleichung 4.1 kann  $\Delta d$  zu 13,2 nm bestimmt werden. Dieser Wert fällt im Vergleich zu keramisch gesputtertem ZnO:Al geringer aus ( $\Delta d \approx 20$  nm) [154]. Reaktiv gesputtertes ZnO:Al eignet sich daher für die Anwendung dünner Schichten, wie sie in a-Si:H/c-Si Solarzellen eingesetzt werden. Eine Anpassung der Daten für ITO ist mit diesem Modell, aufgrund der bei Zunahme der Schichtdicke fallenden Mobilität, nicht möglich.

### 4.2.2 Solarzellenkenndaten mit ZnO:Al und ITO

Um die für einen gegebenen spezifischen Widerstand benötigten optischen Eigenschaften quantifizieren zu können, werden in der Literatur Gütekriterien angewendet. Mit solchen Gütekriterien werden optische und elektrische Spezifika miteinander verknüpft, um ein Optimum zwischen beiden zu finden. Verwendung findet hierfür das Verhältnis von Leitfähigkeit zu Absorptionskoeffizient ( $\sigma/\alpha$ ) [58, 54]. Wird darüber hinaus  $\alpha$  mit dem Sonnenspektrum in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 1200 nm gewichtet, ist eine Aussage über die Verwendung in a-Si:H/c-Si Solarzellen möglich [7, 93]. Nachfolgend sollen exem-

#### 4 Transparente leitfähige Oxide in a-Si:H/c-Si Solarzellen



**Abbildung 4.3:** a) Vergleich der I-U-Kennlinien und b) EQE sowie Reflexion (Darstellung als 1-Reflexion) von zwei nominell gleich prozessierten a-Si:H/c-Si Solarzellen auf polierten (100)-Wafren unter Verwendung einer ZnO:Al bzw. ITO-Schicht als transparenten Vorderseitenkontakt.

plarisches die Ergebnisse von a-Si:H/c-Si Solarzellen, die mit den in Abbildung 4.2 gezeigten ZnO:Al und ITO-Schichten prozessiert wurden, dargestellt werden.

Die Abbildungen 4.3a und 4.3b zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinie unter AM1.5 Beleuchtung, die externe Quanteneffizienz sowie die Reflexion der prozessierten a-Si:H/c-Si Solarzellen. Tabelle 4.1 fasst die aus diesen Messungen extrahierten Solarzellenkennwerte zusammen.

Der Vergleich zeigt, dass beiden TCOs (d.h. ZnO:Al bzw. ITO) die gleiche offene Klemmspannung erzielt werden kann. Der Kurzschlussstrom ist für ZnO:Al-Zellen im Vergleich zu ITO-Zellen leicht erhöht. Dieser Unterschied könnte sowohl durch eine erhöhte (p)a-Si:H Schichtdicke als auch erhöhte TCO-Ladungsträgerdichte erklärt werden. Eine hohe (p)a-Si:H Schichtdicke führt zu einer erhöhten parasitären Absorption kurzwelliger Strahlung ( $< 500$  nm), welche aufgrund der Rekombination in dieser Schicht nicht zum Kurzschlussstrom beiträgt [66]. Eine hohe TCO-Ladungsträgerdichte führt dagegen zu einer gesteigerten parasitären Absorption langwelliger Strahlung ( $> 900$  nm) und einer verringerten Antireflexionswirkung. Der Vergleich der EQE- und Reflexionsdaten in Abbildung 4.3b zeigt den Einfluss der TCO-Ladungsträgerdichte. Eine für ITO im Vergleich zu ZnO:Al gegebene stärkere Zellreflexion  $R$  weist auf eine höhere Ladungsträgerdichte. Dieser Trend wurde mit Hilfe von Simulationen bestätigt (vergleiche Referenz [154]). Der Füllfaktor zeigt einen um 2,2% höheren Wert für die Solarzelle mit ITO im Vergleich zu ZnO:Al. Dieser Trend wird im pseudo-Füllfaktor als Ergebnis der stromlosen  $SunsV_{oc}$ -Messung [175], welche keine Beiträge des Serienwiderstands beinhaltet, bestätigt. Die a-Si:H/c-Si Solarzelle mit ZnO:Al weist einen Wirkungsgrad von  $\eta = 16,3\%$  auf, der aufgrund des höheren Kurzschlussstroms im Vergleich zur Solarzelle mit ITO höher ausfällt ( $\eta = 16,0\%$ ).

## 4.2 Verwendung von ZnO:Al und ITO in Solarzellen

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die aus der beleuchteten Strom-Spannungs-Kennlinie ermittelten Parameter der mit ZnO:Al bzw. ITO (Experiment 1) und mit ZnO:Al bzw. ZnO:Al/ITO (Experiment 2) prozessierten a-Si:H/c-Si Solarzellen (Details siehe Text). Darüber hinaus ist der pseudo-Füllfaktor als Ergebnis der stromlosen  $SunsV_{oc}$ -Messung angegeben [175].

TCO	$V_{oc}$ [mV]	$j_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	$\eta$ [%]	pseudo FF [%]
ZnO:Al	725,0	30,7	74,6	16,3	82,9
ITO	725,2	29,2	76,8	16,0	83,8
ZnO:Al	722,0	31,2	75,5	16,7	79,9
ZnO:Al(75 nm)/ITO(5 nm)	717,0	28,6	74,7	15,1	80,3

Werden ZnO:Al und ITO für den Einsatz in a-Si:H/c-Si Solarzellen verglichen, dann drängt sich die Frage auf, inwieweit sich die Spezifika des eigentlichen TCO/(p)a-Si:H Kontakts auf die Zelleigenschaften auswirken. Zur Beantwortung dieser Frage wurde in einem zweiten Experiment der Einsatz einer ZnO:Al-Schicht im Vergleich zu einem Schichtstapel aus ZnO:Al (75 nm) und ITO (5 nm) in der Solarzelle untersucht. Bei der Verwendung des Schichtstapels wurde das (p)a-Si:H mit ITO kontaktiert. Die aus der beleuchteten Strom-Spannungs-Kennlinie extrahierten Parameter sind ebenfalls in Tabelle 4.1 dargestellt.

Die offene Klemmspannung zeigt einen erhöhten Wert für die Solarzelle mit ZnO:Al im Vergleich zum ZnO:Al/ITO Schichtstapel und kann in diesem Fall auf einen, bereits vor der TCO-Abscheidung, vorhandenen Unterschied von 4 mV in der impliziten offenen Klemmspannung zurückgeführt werden. Auch hier sind Unterschiede im Kurzschlussstrom offensichtlich und können, wie oben diskutiert, sowohl mit einer erhöhten (p)a-Si:H Schichtdicke als auch durch die erhöhten TCO-Ladungsträgerdichte begründet werden. Trotz des geringeren Füllfaktors der Hellkennlinie, zeigt die Solarzelle unter Verwendung von ITO ein höheren pseudo-Füllfaktor in der stromlosen  $SunsV_{oc}$ -Messung. Insgesamt zeigt die Solarzelle unter Verwendung von ZnO:Al einen höheren Wirkungsgrad von 16,7 % im Vergleich der Solarzelle unter Verwendung von ITO mit 15,1 %.

Es bleibt hervorzuheben, dass die hier vorgestellten Zellergebnisse für die Kontaktierung des (p)a-Si:H Emitters mit ITO im Vergleich zu ZnO:Al zu einem höheren pseudo-Füllfaktor in der stromlosen  $SunsV_{oc}$ -Messung führt. Hierbei genügt bereits die Verwendung einer 5 nm dicken ITO Kontaktschicht, die im Anschluss mit ZnO:Al bedeckt wird. Eine eindeutige Aussage über einen Trend im Füllfaktor der Hellkennlinie für a-Si:H/c-Si Solarzellen, die mit ZnO:Al oder ITO prozessiert wurden, kann nicht getroffen werden. Untersuchungen von Bivour *et al.* weisen einen Einfluss des Kontaktmaterials zum (p)a-Si:H Emitter auf den Füllfaktor von sogenannten hybriden a-Si:H/c-Si Solarzellen nach [17]. So führt die Verwendung von ITO im Vergleich zu einem ITO/Ti Kontaktstapel zu einer Verringerung im Füllfaktor der Solarzelle, welche für geringer dotierte (p)a-Si:H Schichten stärker ausgeprägt ist [18]. Diese Beobachtung wird mit einer höheren Austrittsarbeit von Titan im Vergleich zu ITO begründet. Ob sich diese Argumentation auf ITO und ZnO:Al übertragen lässt bleibt zweifelhaft. ITO weist im Vergleich zu ZnO:Al leicht höhere Aus-

trittsarbeiten auf, der Unterschied ist aber vergleichsweise gering ( $\Phi_{\text{ZnO:Al}} = 3,5 \dots 4,5 \text{ eV}$ ,  $\Phi_{\text{ZnO:Al}} = 4,0 \dots 4,8 \text{ eV}$ ) [91].

Der Vergleich der mit ZnO:Al und ITO prozessierten a-Si:H/c-Si Solarzellen macht deutlich, dass die Unterschiede in den Materialeigenschaften eine Optimierung auf das Probensystem (Zellgröße, Kontaktgeometrie) notwendig macht. Dies führt zu einer unterschiedlichen Auswirkung der elektronischen und optischen Eigenschaften, die sich entsprechend unterschiedlich auf  $V_{\text{oc}}$ ,  $j_{\text{sc}}$  und Füllfaktor auswirken. Trotzdem soll hier der Versuch unternommen werden, generelle Aussagen über die Unterschiede in der Verwendung von ZnO:Al oder ITO in a-Si:H/c-Si Solarzellen zu geben:

- Die Wahl des TCOs hat keinen signifikanten Einfluss auf die offenen Klemmspannung. Für die hier untersuchten ZnO:Al und ITO-Schichten wurden in a-Si:H/c-Si Solarzellen keine Unterschiede der offenen Klemmspannung beobachtet, die auf das TCO zurückzuführen sind.
- Der Kurzschlussstrom ergibt sich aus den für das jeweilige Probensystem optimierten TCO und a-Si:H Eigenschaften für eine Maximierung von  $j_{\text{sc}}$  [133]. Da Unterschiede der elektronischen Eigenschaften zwischen ZnO:Al und ITO-Schichten bestehen, ist das Erreichen vergleichbarer opto-elektrischer Eigenschaften nicht immer möglich, bzw. erwünscht. Ein Vergleich wird damit erschwert.
- Der Vergleich von ZnO:Al mit ITO bzw. der Vergleich von ZnO:Al mit einem ITO/ZnO:Al-Schichtstapel eingesetzt in a-Si:H/c-Si Solarzellen liefert einen Hinweis darauf, dass der TCO/(p)a-Si:H Kontakt den pseudo-Füllfaktor beeinflusst.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten experimentellen Ergebnisse werfen die Frage auf, inwieweit der TCO/(p)a-Si:H Kontakt Einfluss auf den Füllfaktor der Solarzellen nimmt. Ein Zugang zur Beantwortung dieser Frage bieten Messungen zur injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer, die durch die ZnO:Al/(p)a-Si:H Kontaktbildung beeinflusst werden und in Abschnitt 5.3 vorgestellt werden.

### 4.3 Zusammenfassung

Die elektronischen Eigenschaften gesputterter ZnO:Al und ITO-Schichten zeigen eine klare Schichtdickenabhängigkeit. Bei Zunahme der Schichtdicke sinkt der spezifische Widerstand für beide Materialien und erreicht für 80 nm einen Wert von  $\rho = 4,3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  bzw.  $\rho = 6,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  für ITO bzw. ZnO:Al. Der Unterschied liegt in der erhöhten Ladungsträgermobilität von ITO im Vergleich zu ZnO:Al. Bei der Verwendung dieser TCOs in a-Si:H/c-Si Solarzellen kann festgestellt werden, dass die Wahl des TCO-Materials keinen Einfluss auf die offene Klemmspannung hat.

Eine eindeutige Aussage über Unterschiede im Füllfaktor der mit ZnO:Al und ITO hergestellter a-Si:H/c-Si Solarzellen kann nicht getroffen werden. Der Füllfaktor der prozessierten Solarzellen zeigt einen um 1,8 % erhöhten Wert bei der Verwendung von ITO im Vergleich zu ZnO:Al. Stromlose  $\text{Suns}V_{\text{oc}}$ -Messungen bestätigen einen um 0,8 % erhöh-

ten pseudo-Füllfaktor für diese Solarzelle. Der Vergleich der Kontaktierung der (p)a-Si:H Emitterschicht mit ZnO:Al und einem ZnO:Al/ITO(5 nm)-Schichtstapel, wobei der Kontakt über das ITO hergestellt wird, führt zu folgendem Ergebnis: Der Füllfaktor der Hellkennlinie zeigt einen um 0,8 % höheren Wert für ZnO:Al im Vergleich zum ZnO:Al/ITO-Schichtstapel. Stromlose  $\text{Suns}V_{oc}$ -Messungen zeigen dagegen einen um 0,4 % erhöhten pseudo-Füllfaktor bei der Kontaktierung mit ITO im Vergleich zur reinen ZnO:Al Schicht. Insgesamt ergibt sich bei der Verwendung von ITO eine günstige Wirkung auf den pseudo-Füllfaktor.





# 5 Einfluss gesputterter TCO-Schichten auf Solarzellenparameter

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, hat die Wahl des verwendeten TCOs (ZnO:Al oder ITO) in a-Si:H/c-Si Solarzellen keinen Einfluss auf die offene Klemmspannung. Experimentelle Befunde zeigen jedoch, dass durch die Parameter der TCO-Abscheidung ein Einfluss auf die a-Si:H/c-Si Grenzflächenqualität und damit auf die offene Klemmspannung genommen werden kann. Hierbei kann zwischen der Bildung von metastabilen Defekten, die durch ein nachträgliches Heizen der Probe ausgeheilt werden können und nicht ausheilbaren Defekten unterschieden werden. In diesem Kapitel wird die Auswirkung verschiedener Sputterprozesse auf die implizite offene Klemmspannung von symmetrisch aufgebauten a-Si:H/c-Si Strukturen untersucht.

Ferner soll die Auswirkung von ZnO:Al-Schicht auf die a-Si:H/c-Si Emitterstruktur untersucht werden. Simulationen und experimentelle Befunde weisen einen Einfluss von TCOs auf die a-Si:H/c-Si Emitterstruktur nach. Dieser Einfluss äußert sich in einer Veränderung der injektionsabhängigen Rekombinationscharakteristik, die mit Füllfaktorbezogenen Verlusten in Verbindung gebracht werden. Anhand von numerischen Simulationen kann der zugrunde liegende Mechanismus aufgeklärt werden.

## 5.1 Wirkung des Sputterprozesses

### 5.1.1 Generation rekombinationsaktiver Defekte

Die geringen Dicken der in a-Si:H/c-Si Solarzellen verwendeten (i)a-Si:H und (p)a-Si:H Schichten werfen die Frage auf, inwieweit diese von nachfolgenden Prozessschritten in der Fertigung der Solarzelle beeinflusst werden. Hierfür soll im folgenden Abschnitt der Einfluss des TCO-Sputterprozesses auf die a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung untersucht werden.

Die beim Sputtern als Folge einer Stoßkaskade aus der Targetoberfläche herausgeschlagenen Spezies können auf einem Substrat kondensieren und tragen somit zum Schichtaufbau bei. Die Substratoberfläche bzw. die wachsende Schicht ist dabei permanent dem Beschuss von Spezies ausgesetzt (vergleiche Abschnitt 3.1.1). Die Wahl der Plasmaanregung beeinflusst die zwischen der Anode und Kathode anliegenden Potentialverteilung

## 5 Einfluss gesputterter TCO-Schichten auf Solarzellenparameter

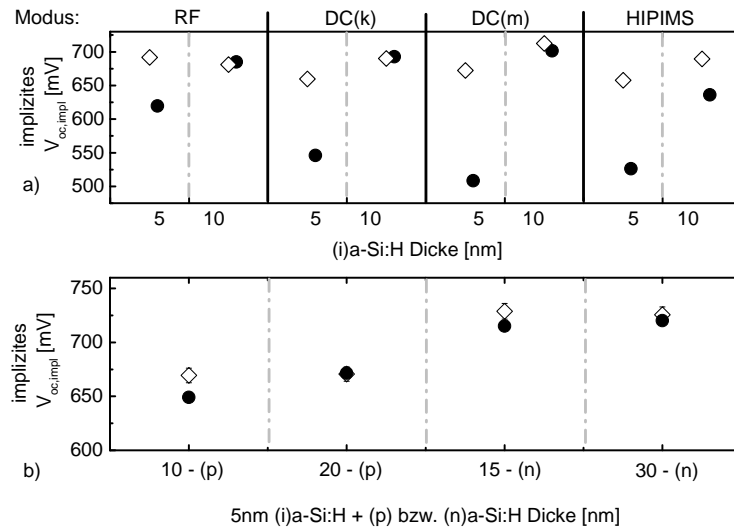
**Tabelle 5.1:** Spezifika der untersuchten Sputterprozesse (Beschreibung siehe Text): Leistungsdichte  $P$ , Spannung  $U$ , Gasflüsse  $F$  und Depositionsdruck  $p$ . Der Basisdruck ist für alle Prozesse ist  $< 5 \cdot 10^{-6}$  mbar.

Prozess	$P$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$U$ [V]	$F$ Ar/O <sub>2</sub> [sccm]	$p$ [10 <sup>-3</sup> mbar]	Target
RF	4,1	99	40/0	2,5	ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 Gew.-%)
DC(k)	6,1	430	196/4	6,0	ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 Gew.-%)
DC(m)	1,6	416	110/6,4	4,1	Zn:Al (2 Gew.-%)
HIPIMS	752,0	1270	200/0	6,8	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SnO <sub>2</sub> (10 Gew.%)

und damit die kinetische Energie der auf das Substrat treffenden Spezies [122, 206]. Eine beim Sputterprozess durch Teilchenbeschuss hervorgerufene Generation von rekombinationsaktiven Defekten an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche wirkt sich direkt auf eine reduzierte Ladungsträgerlebensdauer und damit auf eine reduzierte offene Klemmspannung aus.

Um die Auswirkungen des Teilchenbeschusses auf a-Si:H/c-Si Heterostrukturen durch den TCO-Beschichtungsprozess zu untersuchen, wurde folgender Ansatz gewählt: Symmetrisch aufgebaute a-Si:H/c-Si Probenstrukturen (a-Si:H/c-Si/a-Si:H) wurden beidseitig mit TCO beschichtet. Anschließend wurde das TCO mit verdünnter Salzsäure (ZnO:Al: 2 Vol.-%, ITO: 19 Vol.-%) wieder entfernt. Transiente Photoleitfähigkeitsmessungen (PCD) für die Bestimmung der a-Si:H/c-Si Grenzflächepassivierung wurden sowohl vor der TCO-Beschichtung als auch nach dem Entfernen des TCOs durchgeführt. Mit dem Entfernen des TCOs wurde dessen Einfluss auf die Messung ausgeschlossen (vergleiche Abschnitt 5.3). Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Arten der Plasmaanregung wurden folgende Prozesse untersucht: Das Sputtern mit einer RF-Anregung, mit einer DC-Anregung unter Verwendung eines keramischen (DC(k)) bzw. metallischen Targets (DC(m)) sowie das HIPIMS-Sputtern. Tabelle 5.1 fasst die Sputterprozesse und ihre Spezifika (Leistungsdichte, Spannung, etc.) zusammen. Die Substrattemperatur betrug für alle Prozesse  $\approx 190$  °C, die TCO-Schichtdicke  $\approx 80$  nm.

Unter Verwendung von mit (i)a-Si:H beschichteten c-Si Wafern wurde der Einfluss der genannten Sputterprozessen quantifiziert. Mit der Variation der (i)a-Si:H Dicke zwischen 5 nm und 10 nm wurde die tiefenabhängige Auswirkung des Teilchenbeschusses untersucht. Abbildung 5.1a stellt die implizite offene Klemmspannung als Ergebnisse der PCD-Messung sowohl vor dem Sputtern, als auch nach dem Entfernen der TCO-Schicht dar. Die verwendeten Depositionsmethoden (RF, DC(k), DC(m) und HIPIMS) sind angegeben. Vor der TCO-Beschichtung beträgt die Ladungsträgerlebensdauer für einen mit 5 nm (i)a-Si:H beschichteten Wafer 1 ms, für einen mit 10 nm (i)a-Si:H beschichteten Wafer geringfügig höher. Die berechnete  $V_{oc,impl}$  liegt im Mittel bei 670 mV bzw. 693 mV. Nach der Beschichtung mit dem TCO und anschließender Entfernung wird der Sputtereinfluss sichtbar (Kreise in Abbildung 5.1). Für den Fall einer 5 nm (i)a-Si:H Schicht ist eine Degradation der Passivierung für alle Sputterprozesse sichtbar. Die implizite offene Klemmspannung fällt um 70 mV bis 130 mV. Dabei fällt die Verringerung umso höher aus,



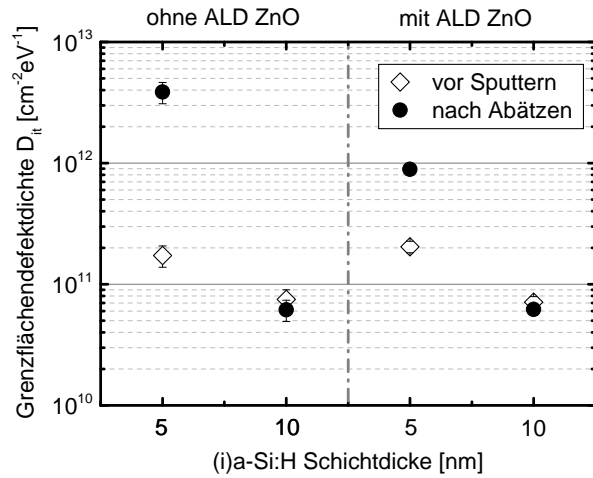
**Abbildung 5.1:** a) Implizite offene Klemmspannung von symmetrisch prozessierten a-Si:H/c-Si Proben vor (offene Rauten) und nach der TCO Deposition (gefüllte Kreise) in Abhängigkeit der (i)a-Si:H Schichtdicke. Der verwendete Sputtermodus ist gekennzeichnet. b) Entsprechende Daten für zellrelevante Emitter und BSF-Schichtsysteme, die mit *HIPIMS* beschichtet wurden (Symbolbedeutung wie in a)).

je höher die Spannung des Sputterprozesses ist (vergleiche Tabelle 5.1). Das RF-Sputtern führt zu der geringsten Schädigung, wohingegen das DC-Sputtern und HIPIMS-Sputtern zu einer gesteigerten Schädigung führt.

Diese Beobachtung wird durch die Beschichtung der Probenstrukturen, welche eine 10 nm dicke (i)a-Si:H Schicht aufweisen, bestätigt. Für die Sputterprozesse RF und DC(k) werden hier keine, für DC(m) eine nur geringe Beeinträchtigung von  $V_{oc,impl}$  beobachtet. Demgegenüber führt der HIPIMS Prozess zu einer Reduktion von  $V_{oc,impl}$ . Eine Schädigung der Grenzflächenpassivierung ist bis zu einer Tiefe von 10 nm nachweisbar. Um den Einfluss eines nachträgliche Heizschrittes zu untersuchen, wurden die Proben nach der TCO-Deposition bei (190 °C) geheizt. Trotz einer Heizzeit von bis zu 60 min wurde keine Veränderung der Ladungsträgerlebensdauer beobachtet: Nachträgliches Heizen hat keinen Einfluss auf die Qualität der a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung von Proben, die bei erhöhten Temperaturen beschichtet wurden.

Im Folgenden wurde die Auswirkung der Sputterprozesse auf die in a-Si:H/c-Si Solarzellen eingesetzten Emitter- und BSF-Strukturen untersucht. Hierfür wurden symmetrisch aufgebaute a-Si:H/c-Si Probenstrukturen mit zellrelevanten a-Si:H Schichtstapeln beidseitig mit TCO beschichtet. Für eine tiefenabhängige Untersuchung des Teilchenbeschlusses wurden folgende Schichtdicken verwendet (jeweils mit 5 nm (i)a-Si:H auf (n)c-Si): (p)a-Si:H Schicht mit 10 nm und 20 nm, (n)a-Si:H Schicht mit 15 nm und 30 nm. Die Beschichtung dieser Strukturen mit den Sputterprozessen RF, DC(k) und DC(m) zeigt keinen Einfluss auf die der a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung.

**Abbildung 5.2:** Einfluss einer ALD-ZnO Zwischenschicht (10 nm) zwischen (i)a-Si:H und der darauf gesputterten DC(k)-Schicht. Mit dem Einfügen einer ALD-Zwischenschicht kann die Generation von Defekten an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche aufgrund des Bombardements mit Teilchen während des Sputterns verringert werden.

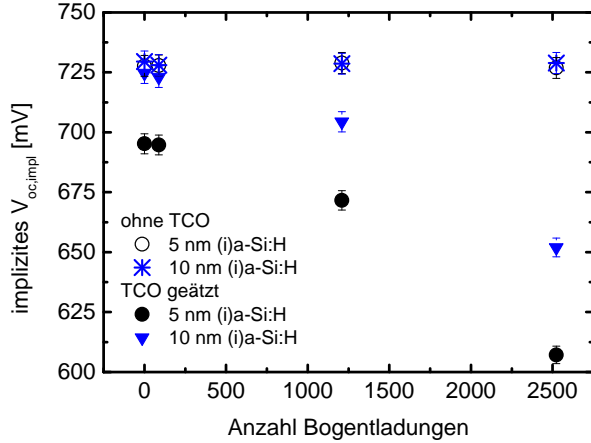


Für das HIPIMS-Sputtern wurde dagegen ein Einfluss nachgewiesen. Abbildung 5.1b zeigt die Veränderung in der impliziten offenen Klemmspannung nach der Beschichtung der Emitter- und BSF-Strukturen. Während für eine 10 nm dicke (p)a-Si:H Schicht eine Degradation der a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung, d.h. ein Verlust in der impliziten offenen Klemmspannung durch den Sputterprozess zu beobachten ist, ist für eine 20 nm (p)a-Si:H Schicht kein Einfluss sichtbar.

Die implizite offene Klemmspannung ist für (p)a-Si:H beschichtete Wafer im Vergleich zu (n)a-Si:H beschichtete Wafer geringer. Dies kann mit der dotierabhängigen Defektbildung an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche erklärt werden [31]. Die BSF-Struktur zeigt daher ein erhöhtes Ausgangsniveau von  $V_{oc,impl}$ . Damit einher geht eine erhöhte Empfindlichkeit der Ladungsträgerlebensdauer auf Schädigungen durch den Sputterprozess. Der HIPIMS Sputterprozess führt bei einer 15 nm dicken (n)a-Si:H Schicht zu einer Schädigung der a-Si:H/c-Si Grenzfläche und damit zu einer Verringerung von  $V_{oc,impl}$  von 729 mV auf 715 mV. Für eine (n)a-Si:H Schichtdicke von 30 nm konnte kein Einfluss auf  $V_{oc,impl}$  beobachtet werden.

Um die Degradation der a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung durch das Sputtern zu verringern, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung von ALD-abgeschiedenen ZnO-Schichten untersucht. Der ALD-Prozess ist ein thermisch aktivierter Beschichtungsprozess, der sich durch die Abwesenheit von beschleunigter Teilchen auszeichnet (vergleiche Abschnitt 3.1.2).

Symmetrisch prozessierte (i)a-Si:H/c-Si Proben mit einer (i)a-Si:H Schichtdicke von 5 nm bzw. 10 nm wurden mit einer 10 nm dicken ALD-ZnO Zwischenschicht beschichtet. Auf diesen so präparierten Proben wurde mit dem DC(k)-Sputterprozess eine 80 nm dicke TCO-Schicht abgeschieden. Abbildung 5.2 zeigt die durch die Anpassung aus PCD-Messungen bestimmten Werte für die Grenzflächendefektdichte  $D_{it}$  (vergleiche Abschnitt 3.4, [106]).



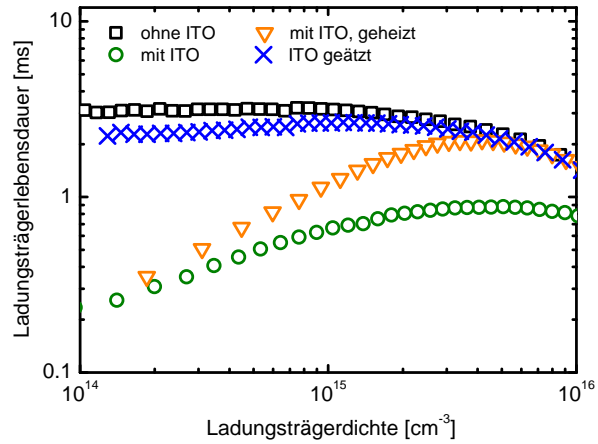
**Abbildung 5.3:** Einfluss der beim Sputtern auftretenden Bogenentladungen (Arcs) auf  $V_{oc,impl}$  von symmetrisch prozessierten (i)a-Si:H/c-Si Probenstrukturen mit einer (i)a-Si:H Schichtdicke von 5 nm bzw. 10 nm. Mit zunehmender Anzahl an Bogenentladungen kommt es zur Degradation von  $V_{oc,impl}$ , die sich für dünne a-Si:H Schichten stärker auswirkt.

Die Proben ohne ALD-ZnO entsprechen den in 5.1a gezeigten Proben des DC(k)-Prozesses. Wie bereits beobachtet, kommt es durch den Sputterprozess zu einer Degradation der a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung. Wie die Anpassung der entsprechenden Daten der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer zeigt, korreliert dies mit einer Steigerung der Grenzflächendefektdichte  $D_{it}$  von  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  auf  $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  für die geringsten (i)a-Si:H Schichtdicke. Für eine 10 nm dicke (i)a-Si:H Schicht bleibt  $D_{it}$  konstant bei  $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Das Aufbringen einer 10 nm dicken ALD-ZnO Zwischenschicht vor der DC(k)-Beschichtung führt zu einer Verringerung der Degradation durch den Sputterprozess. Der Anstieg wird auf  $D_{it} = 9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  begrenzt.

Neben dem Bombardement der Probenoberfläche mit hochenergetischer Teilchen kann es während dem Sputterprozess zu Bogenentladungen (Arcs) kommen. Ein Arc ist ein ungewollter Spannungsüberschlag aufgrund der Emission von Elektronen, der zu einem plötzlichen Zusammenbruch der Entladespannung beim Sputtern führt. Hohe Feldstärken etwa aufgrund von Unebenheiten des Targets begünstigen die Elektronenemission. Dies führt zu einer lokal erhöhten Temperatur und damit wiederum zu einer Steigerung der Emission von Elektronen. Bogenentladungen sind für oxidierte Targetoberflächen wahrscheinlicher. Hier kommt es aufgrund einer ungenügenden Leitfähigkeit des Oberflächenoxids zu hohen elektrischen Feldern. Eine Bogenentladung führt zu einer lokalen Aufschmelzung des Targetmaterials, welches dann Richtung Substrat beschleunigt wird und dort Schäden hervorrufen kann.

Abbildung 5.3 zeigt den Einfluss von beim Sputterprozess auftretenden Bogenentladungen. Für diesen Versuch wurden symmetrisch aufgebaute (i)a-Si:H/c-Si Strukturen mit einer a-Si:H Schichtdicke von 5 nm und 10 nm beidseitig mit ZnO:Al beschichtet sowie die Anzahl an Bogenentladungen protokolliert. Die Anzahl an Bogenentladungen korreliert mit der Reduktion von  $V_{oc,impl}$ . Die Degradation der Grenzflächenpassivierung nimmt mit der Anzahl an Bogenentladungen zu und ist umso stärker ausgeprägt, je geringer die (i)a-Si:H Schichtdicke ist. Üblicherweise wird der Entstehung von Bogenentladungen über die Detektion des Spannungsverlusts und eine kurzzeitige Reduzierung der Stromversorgung

**Abbildung 5.4:** Effektive Ladungsträgerlebensdauer als Funktion der Ladungsträgerdichte für eine mit ITO bei Raumtemperatur beschichtete symmetrische a-Si:H/c-Si Probenstruktur. Nach der Beschichtung mit ITO ist ein Verlust der Ladungsträgerlebensdauer für den gesamten Injektionsbereich zu beobachten. Durch das anschließende Heizen der Probe (60 s bei 190 °C) werden metastabile Defekte ausgeheilt und die Lebensdauer steigt. Nach dem Heizen verbleibt der Einfluss der ITO-Schicht auf den Niedriginjektionsbereich, der mit dem Entfernen des ITOs aufgehoben wird (vergleiche Abschnitt 5.3).



am Netzgerät entgegengewirkt. Aufgrund der schnellen Bildung von Bogenentladungen ( $\mu\text{s}$ -Bereich) ist es nicht in jedem Fall möglich, entstehende Bogenentladungen zu verhindern.

## Diskussion

Zhang *et al.* haben gezeigt, dass die Beschichtung von a-Si:H/c-Si Solarzellen mit ITO durch einen RF-Sputterprozess zu einer Reduktion der effektiven Ladungsträgerlebensdauer führt, wobei diese mit der Leistungsdichte des Sputterprozesses korreliert [211]. Dabei wurde jedoch keine Aussage über die anliegende Spannung gemacht. Eine untere Grenze für eine gewählte Leistung bzw. Spannung ist gegeben durch sowohl eine adäquate Depositionsrate als auch durch die Plasmastabilität. Wird die TCO-Deposition bei Raumtemperatur durchgeführt, ist ein anschließender Heizschritt zur Ausheilung von durch das Sputtern erzeugte (metastabile) Defekte verbreitet [33, 112, 211].

Abbildung 5.4 zeigt ein Beispiel für das Wirken von ausheilbaren Defekten bei der Beschichtung von symmetrischen a-Si:H/c-Si Proben mit ITO bei Raumtemperatur am Beispiel von Messungen der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer. Durch die Beschichtung fällt die Ladungsträgerlebensdauer im gesamten Injektionsbereich. Das Heizen der Probe für 60 s bei 190 °C genügt, um die Ladungsträgerlebensdauer für hohe Ladungsträgerdichten wieder herzustellen. Weiteres Heizen führt zu keiner weiteren Veränderung in der Ladungsträgerlebensdauer. Nach dem Heizen verbleibt lediglich der Einfluss der ITO-Schicht auf den Niedriginjektionsbereich, der mit dem Entfernen des TCOs aufgehoben wird (vergleiche Abschnitt 5.3).

Der Mechanismus der Bildung metastabiler Defekte im a-Si:H bzw. an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche ist noch nicht vollständig geklärt. Die Bildung ist nicht von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen, sondern von deren Anzahl abhängig [70]. Des Weiteren bilden sie sich auch mit der Beschichtung vergleichsweise dicker a-Si:H Schichten

(50 nm) [70] und werden zum Teil durch die Plasmalumineszenz verursacht [33]. Es wird davon ausgegangen, dass die im a-Si:H generierten freien Elektron-Loch Paare die licht-induzierte Degradation an der a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung begünstigen, wie sie z.B. durch den Staebler-Wronski Effekt für dicke a-Si:H Schichten beobachtet wurde [180]. Das nachträgliche Heizen einer so degradierten Probe ermöglicht die Absättigung vormals gebildeter Defekte [33]. Freie Ladungsträger entstehen zum Beispiel durch die Generation von Sekundärelektronen oder durch die bei der Neutralisation von  $\text{Ar}^+$ -Ionen freiwerdende Energie (15,8 eV) [70].

Die Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer ist für bei Raumtemperatur abge-schiedene TCO-Schichten ausgeprägt. Hier kann die effektive Ladungsträgerlebensdauer durch den Sputterprozess um bis zu eine Größenordnung sinken. Der sich anschließende Heizschritt führt zu einer vollständigen Wiederherstellung von Ladungsträgerlebensdauer auf das Ausgangsniveau. Anhand von FT-IR Messungen wurde gezeigt, dass ein solcher Heizschritt die Veränderung der a-Si:H Mikrostruktur durch das Sputtern nicht vollständig wieder herstellen kann [33]. Es bleibt ein struktureller Einfluss erhalten. Ist die Ladungs-trägerlebensdauer trotz eines anschließenden Heizschritts nicht wiederherstellbar, so ist von einem strukturellem Einfluss der a-Si:H/c-Si Grenzfläche durch den Teilchenbeschuss auszugehen.

Da die a-Si:H/c-Si Proben für die Untersuchung der Sputterprozesse (Abbildung 5.1 bis 5.3) bei erhöhten Temperaturen ( $\approx 190^\circ\text{C}$ ) beschichtet wurden, ist eine *in-situ* Aushei-lung metastabiler Defekte wahrscheinlich. Mit Hilfe eines nachträglichen Heizschritts der Proben mit einer 5 nm und 10 nm dicken (i)a-Si:H Schicht, konnte gezeigt werden, dass es zu keiner Veränderung der Ladungsträgerlebensdauer kommt. Nachträgliches Heizen hat keinen Einfluss auf die Qualität der a-si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung von Proben, die bei erhöhten Temperaturen beschichtet wurden.

Eine Veränderung der a-Si:H Mikrostruktur hat ihre Ursache im Impulsübertrag auftreffender Teilchen. Die Auswirkungen des Teilchenbeschusses ist eine Funktion der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der Teilchen und führt zur Besetzung von Zwischengitterplätzen (ohne Schäden an der a-Si:H Struktur,  $E_{\text{kin}} \sim 7\text{ eV}$ ), Verschiebungen an der Oberfläche ( $E_{\text{kin}} > 18\text{ eV}$ ) und im Volumenmaterial ( $E_{\text{kin}} > 40\text{ eV}$ ) sowie zum Sputtern von Si-Atomen ( $E_{\text{kin}} > 50\text{ eV}$ ) [178]. Dabei führen Teilchen mit einer kinetischen Energie von einigen 10 eV wahrscheinlich zu keiner Beeinflussung der vergrabenen a-Si:H/c-Si Grenzfläche [87, 178].

Verantwortlich für die Generation von Defekten an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche sind am Target reflektierten Argonatome und negativ geladene Sauerstoffionen aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie von bis zu mehreren hundert Elektronenvolt [39]. Als Defektart werden aufgrund der reduzierten elektrischen Passivierqualität tiefe Störstellen, wie unge-sättigte Siliziumbindungen, vermutet [29, 32].

Die kinetischen Energien der beim Sputtern auftretenden Teilchen hängen von den Details des Potentialverlaufs und damit von der Anregung (DC oder RF) ab [206, 122]. Für eine gegebene Leistung ist der Spannungsabfall an der Kathode (Kathodenfall) für

einen RF-Prozess etwa um den Faktor 3 bis 5 kleiner als in DC-Prozessen [122, 39]. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Rolle der Sekundärelektronen aus dem Target für die Aufrechterhaltung des DC- bzw. RF-Plasmas [39]. Wie von Welzel *et al.*, dargestellt führt eine Erhöhung der Frequenz der Plasmaanregung zu einer Reduzierung der mittleren kinetischen Energie negativer Ionen aufgrund des verringerten Targetpotentials [206]. Gleichzeitig verringert sich auch der Teilchenfluss. Da gleichzeitig das Plasmapotential ansteigt, kommt es zu einer geringen Erhöhung der mittleren kinetischen Energie positiver Ionen. Deren kinetische Energie beträgt jedoch nur einige 10 eV, womit ein Einfluss auf die vergrabene a-Si:H/c-Si Grenzfläche nicht wahrscheinlich ist.

### 5.1.2 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Schädigung der a-Si:H/c-Si Grenzfläche und die damit einhergehende Reduktion in der Passivierung durch den TCO-Beschichtungsprozess untersucht. Hierfür wurde die Auswirkung der Sputterprozesse verschiedenster Anregungsformen (RF, DC und HIPIMS) auf die injektionsabhängige Ladungsträgerlebensdauer von symmetrisch aufgebauten a-Si:H/c-Si Probenstrukturen verglichen.

Eine Verringerung der aus der PCD Messung extrahierten impliziten offenen Klemmspannung deutet auf eine Korrelation mit der am Sputtertarget anliegenden Spannung. Die geringste Degradation konnte bei einem RF-Sputterprozess, eine erhöhte Schädigung bei einem DC-Sputterprozess beobachtet werden. Eine mittels ALD abgeschiedene ZnO-Pufferschicht kann die durch das DC-Sputtern entstehende Schädigung verringern und bietet sich daher für a-Si:H/c-Si Solarzellen mit dünnen a-Si:H Schichten an. Die Variation der a-Si:H Dicke zeigt eine Tiefenabhängigkeit der Schädigungswirkung. So führt der HIPIMS-Sputterprozess bis zu einer a-Si:H Dicke von 15 nm zu einer schädigenden Wirkung auf die a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung und eignet sich daher nicht für die Beschichtung von a-Si:H/c-Si Solarzellen.

Die starke Reduktion der Ladungsträgerlebensdauer durch das Sputtern deutet auf die Generation von tiefen Störstellen an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche. Der Nachweis des Einflusses auf die implizite offene Klemmspannung durch den Sputterprozess ist nur möglich, sofern die Probe eine ausreichend gute a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung im Ausgangszustand aufweist. Dies ist für sehr gut passivierte Oberflächen wie z.B. BSF-Strukturen zu beachten.

Darüber hinaus wurde das Auftreten von Bogenentladungen und die Wirkung auf die Passivierung der a-Si:H/c-Si Grenzfläche beschrieben. Bogenentladungen sind mit einer, selbst für a-Si:H Schichtdicken von 10 nm, hohen Schädigungswirkung (d.h.  $V_{oc,impl}$  Verringerung) verbunden.



## 5.2 Wirkung des ZnO:Al/(p)a-Si:H Kontakts

Im Folgenden soll die Charakteristik des TCO/(p)a-Si:H Kontakts sowie ihr Einfluss auf die elektrische Struktur des angrenzenden a-Si:H/c-Si Heterokontakts näher beleuchtet werden.

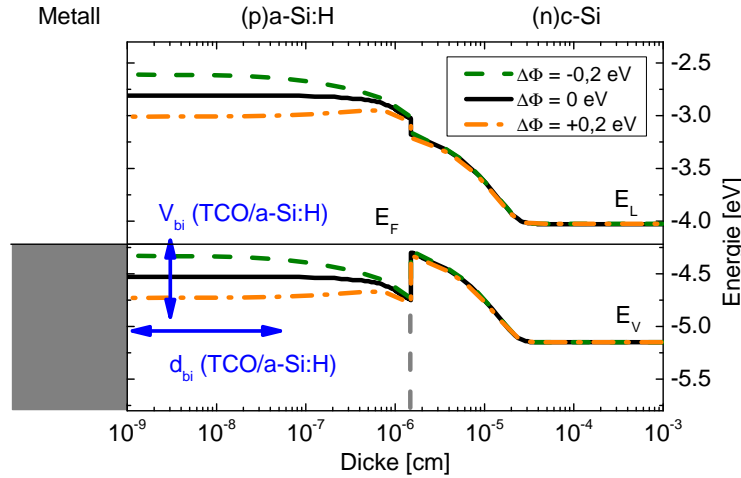
Von wissenschaftlichem Interesse war in der Vergangenheit die TCO/(p)a-Si:H Grenzfläche insbesondere für a-Si:H (p-i-n) Dünnschichtsolarzellen [22, 61, 103, 151, 155]. Am Kontakt des TCOs zum p-dotierten a-Si:H kommt es zu einer Verarmungsrandschicht. Der entsprechenden TCO/(p)a-Si:H Kontakt in a-Si:H/c-Si Solarzellen rückte dagegen erst spät in den Fokus der Aufmerksamkeit [18, 83, 100]. Der Mechanismus der Kontaktbildung kann dabei analog beschrieben werden. Aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte im TCO ist die Beschreibung mit Hilfe des Schottky-Modells verbreitet [155]. Die Verarmung an Ladungsträgern am Metall/Halbleiterkontakt hat ihre Ursache im Unterschied der Elektronenaffinitäten  $\chi$  bzw. Ionisationspotentiale  $I_P$  der Kontaktmaterialien. Für einen Metall-(p)Halbleiter Kontakt führt  $I_{P,TCO} > I_{P,HL}$  zu einer Bandverbiegung im (p)a-Si:H. Im konkreten Fall des TCO/(p)a-Si:H Kontakts in a-Si:H/c-Si Solarzellen führt diese Bandverbiegung zu einer zusätzlichen Potentialbarriere für die Sammlung photogenerierter Löcher. Die einfachste Annahme für die Abschätzung dieser zusätzlichen Barriere ist mit dem Vergleich der Austrittsarbeiten für die (p)a-Si:H ( $\Phi_{a-Si}$ ) und TCO-Schicht ( $\Phi_{TCO}$ ) gegeben:

$$\Delta\Phi = \Phi_{a-Si} - \Phi_{TCO}. \quad (5.1)$$

Dass diese für a-Si:H (p-i-n) Dünnschichtsolarzellen beobachtete und in experimentellen Versuchsreihen [16, 61] bestätigte Annahme einer zusätzlichen Barriere am TCO/(p)a-Si:H Kontakt auch für a-Si:H/c-Si Zellen gilt, zeigen numerische Simulationen, wie [21, 83, 147, 212].

Die Ergebnisse der numerischen Simulationen können folgendermaßen zusammengefasst werden: Die TCO/(p)a-Si:H Kontaktbildung zieht eine Verarmung an Ladungsträgern im (p)a-Si:H nach sich. Schematisch ist dies in Abbildung 5.5 am Beispiel einer simulierten Metall/(p)a-Si:H/(n)c-Si-Struktur gezeigt. Die Höhe  $V_{bi}$  und die Weite  $d_{bi}$  der TCO/(p)a-Si:H Bandverbiegung, hängt in erster Linie von  $\Delta\Phi$  und der Dotierung der (p)a-Si:H Schicht ab. Die Verarmung ist für geringe  $\Delta\Phi$  und hohe Dotierungen weniger stark ausgeprägt [83]. Eng mit der (p)a-Si:H Dotierung verknüpft sind die Details der Defektverteilung in der (p)a-Si:H Schicht (Defekt-Pool-Modell [143, 144]). Wie Simulationen zeigen hat auch die Defektverteilung einen Einfluss auf die Auswirkung der Ladungsträgerverarmung im (p)a-Si:H [199].

Aufgrund der geringen Dicke der (p)a-Si:H Schicht in a-Si:H/c-Si Zellen von nur wenigen Nanometern kommt es durch den TCO/(p)a-Si:H Kontakt zu einer Beeinflussung des angrenzenden a-Si:H/c-Si Heterokontakts. Eine Weite der Raumladungszone am TCO/(p)a-Si:H Kontakt in der Größenordnung der (p)a-Si:H Schichtdicke führt zu einer



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung des TCO/(p)a-Si:H/(n)c-Si Kontakts als Ergebnis einer numerischen Simulation im unbeleuchteten Zustand. Der TCO/(p)a-Si:H Kontakt wird als Metall/Halbleiter-Kontakt simuliert. Am TCO/(p)a-Si:H Kontakt kommt es in der Modellvorstellung zu einer zusätzlichen Bandverbiegung aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten beider Kontaktmaterialien ( $\Delta\Phi = \Phi_{\text{a-Si}} - \Phi_{\text{TCO}}$ ).

Reduzierung der Diffusionsspannung am a-Si:H/c-Si Kontakt. Ein Extremfall tritt für eine weite Verarmung an Ladungsträgern des Emitters ein. Hierbei kommt es zur signifikanten Reduktion der offenen Klemmspannung der Solarzelle [83]. Durch eine ausreichende Dotierung der (p)a-Si:H Schicht kann eine komplette Verarmung des Emitters verhindert bzw. verringert werden, was die Auswirkung auf die offene Klemmspannung reduziert [83].

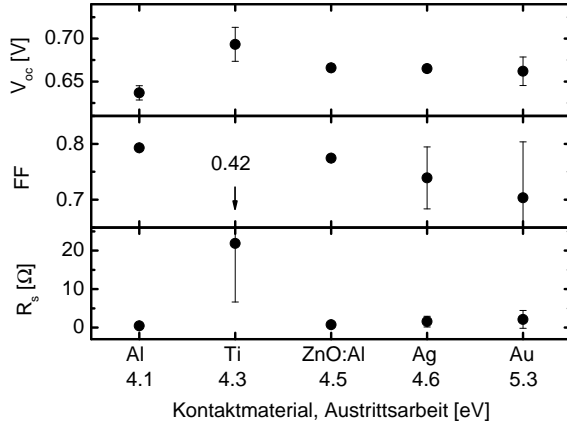
Um die negativen Auswirkungen des TCO/(p)a-Si:H Kontakts zu minimieren wurden Anstrengungen unternommen, (p)a-Si:H durch mikrokristallines Silizium ((p) $\mu$ c-Si:H) zu ersetzen [135, 150]. Ein Vorteil ergibt sich aus der höheren Dotierbarkeit von  $\mu$ c-Si:H im Vergleich zu a-Si:H [98, 102]. Dem Einsatz in a-Si:H/c-Si Zellen ist durch die Inkubationsschicht im Wachstum von  $\mu$ c-Si:H [82] Grenzen gesetzt. Darüber hinaus kann es bei der Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H zu einer Degradation der a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung kommen, wodurch die offene Klemmspannung reduziert wird [150].

Ein Beitrag zur Aufklärung, inwieweit der TCO/(p)a-Si:H Kontakt den Wirkungsgrad und hierbei insbesondere den Füllfaktor von a-Si:H/c-Si Solarzellen beeinflusst, soll in diesem Kapitel mit numerischen Simulationen sowie experimentellen Untersuchungen geleistet werden.

### 5.2.1 Kontaktmaterialien

Um den Einfluss der Austrittsarbeit am Kontakt zum (p)a-Si:H nachzuweisen wurden vollflächig metallisierte Metall/a-Si:H/c-Si/a-Si:H/Metall Diodenstrukturen<sup>1</sup> untersucht. Die (p)a-Si:H Emitterseite wurde mit verschiedenen Metallen beschichtet. Die Variation

<sup>1</sup>Die a-Si:H/c-Si Diodenstrukturen wurden im Rahmen der Dissertation von Tim Schulze [167] angefertigt.



**Abbildung 5.6:** Offene Klemmspannung  $V_{oc}$ , Füllfaktor und Serienwiderstand  $R_s$  als Ergebnis der Anpassung von I-U-Kennlinien von vollflächig metallisierten a-Si:H/c-Si Diodenstrukturen. Die Austrittsarbeit der (p)a-Si:H Schicht beträgt  $\Phi_{a-Si} \approx 5,1$  eV.

der Kontaktmaterialien ermöglichte die Anwendung von Austrittsarbeiten von 4,2 eV bis 5,3 eV. Die Rückseite der Diodenstrukturen wurde in allen Fällen mit Aluminium kontaktiert.

Die über die Diodenstruktur gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit Hilfe eines Zwei-Dioden-Modells angepasst (vergleiche [168]). Eine solche Anpassung liefert den Serienwiderstand  $R_s$  sowie die Parameter Diodenqualitätsfaktor  $n$  und Sperr-sättigungstromdichte  $j_0$ , mit denen über Gleichung 3.14 unter Annahme eines Kurzschlussstroms  $V_{oc}$  berechnet werden kann. Ein entsprechender Füllfaktor wurde mit der folgenden phänomenologischen Gleichung bestimmt [57]:

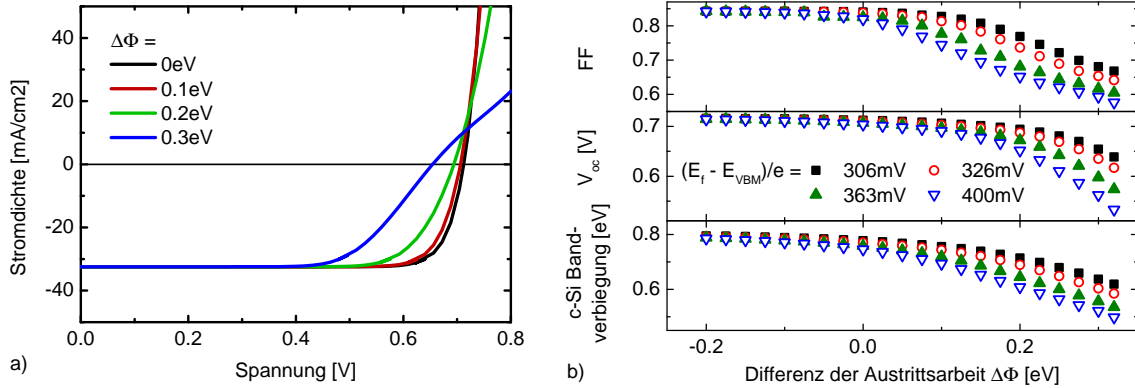
$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0,72)}{v_{oc} + 1} \left( 1 - \frac{R_s \cdot j_{sc}}{V_{oc}} \right), \quad (5.2)$$

wobei  $v_{oc} = eV_{oc}/(nkT)$  mit der thermischen Spannung  $kT/e$ . Der Füllfaktor wurde mit einem Kurzschlussstrom  $j_{sc}$  von 35 mA/cm<sup>2</sup> berechnet.

Abbildung 5.6 zeigt mit  $V_{oc}$ ,  $R_s$  und den Füllfaktor die Ergebnisse der Anpassung für die Kontaktmaterialien Al, Ti, ZnO:Al, Ag, und Au für den jeweils gleichen Rückseitenkontakt Al. Die Ergebnisse machen deutlich, dass das berechnete  $V_{oc}$  und damit der Füllfaktor vom verwendeten Kontaktmaterial abhängt. Die Proben mit einem Titan-Kontakt weisen eine vergleichsweise große Streuung in  $V_{oc}$  und  $R_s$  auf, was auf einen hohen Kontaktwiderstand deutet. Die Anpassung der Strom-Spannungs-Kennlinie war im Fall von Titan nicht für alle Proben möglich.

Wird Al direkt auf (p)a-Si:H abgeschieden, wird ein Serienwiderstand von 0,6  $\Omega$  und eine offene Klemmspannung von 637 mV berechnet. Der Füllfaktor beträgt 79 %. Die Verwendung von Kontaktmaterialien mit einer höheren Austrittsarbeit führt zu einer erhöhten offenen Klemmspannung (665 mV bzw. 662 mV für Ag bzw. Au), jedoch verbunden mit einem Anstieg des Serienwiderstands (1,5  $\Omega$  bzw. 2,1  $\Omega$  für Ag bzw. Au). Gleichzeitig sinkt der berechnete Füllfaktor (74 % bzw. 70 % für Ag bzw. Au), was mit dem Anstieg im Serienwiderstand erklärt werden kann. Die Verwendung einer ZnO:Al Schicht führt dagegen zu einer offenen Klemmspannung, die im Vergleich zum Al-Kontakt um 30 mV höher ist. Das

## 5 Einfluss gesputterter TCO-Schichten auf Solarzellenparameter



**Abbildung 5.7:** a) Numerisch simulierte I-U-Kennlinien unter AM1.5 Beleuchtung für verschiedene Differenzen in der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  zwischen TCO und (p)a-Si:H bei einem Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzbandmaximum von  $(E_f - E_{VBM})/e = 363$  mV. b) Aus der Simulation von I-U-Kennlinien unter AM1.5 Beleuchtung extrahierte Werte Füllfaktor,  $V_{oc}$  und Bandverbiegung im kristallinen Silizium für a-Si:H/c-Si Solarzellen als Funktion von  $\Delta\Phi$  für verschiedene  $(E_f - E_{VBM})$ .

eingesetzte ZnO:Al führt jedoch zu einer Verringerung im Füllfaktor im Vergleich zum Al Kontakt, der nur bedingt durch einen erhöhten Serienwiderstand ( $0,5\ \Omega$  bzw.  $0,7\ \Omega$  für Al bzw. ZnO:Al) erklärt werden kann. Wie Gleichung 5.2 zeigt, beeinflusst auch der Diodenqualitätsfaktor den Füllfaktor. Dieser nimmt für Al einen Wert von 1,18 an, wohingegen die Probe mit TCO einen Wert von 1,3 bestimmt wurde. Dies spiegelt einen Einfluss auf die Rekombinationscharakteristik wider [1].

Dieses Ergebnis kann als Indiz für den Einfluss des TCO bzw. Metall/(p)a-Si:H Kontakts auf die Transporteigenschaften über diese Grenzfläche gewertet werden. Bietet der Kontakt einen ausreichend geringen Widerstand, so kann über die Variation der Austrittsarbeit der Ladungsträgertransport beeinflusst werden. Die Variation zeigt eine Modulation des Diodenqualitätsfaktors und nimmt damit einen Einfluss auf den berechneten Füllfaktor.

### 5.2.2 Differenz der Austrittsarbeiten

Um den Einfluss des Unterschieds in den Austrittsarbeiten  $\Delta\Phi$  zwischen TCO und dotierter a-Si:H Emitterschicht zu untersuchen, wurden mit Hilfe der Software *AFORS-HET*<sup>2</sup> [181] Strom-Spannungs-Kennlinien unter AM1.5 Beleuchtung simuliert. Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über die verwendete Parametrisierung der a-Si:H Schichten. Der TCO/(p)a-Si:H Kontakt wurde als Schottky-Kontakt simuliert, der Potentialunterschied an der Grenzfläche durch Variation von  $\Delta\Phi$  eingestellt (vergleiche Gleichung 5.1).

Abbildung 5.7a stellt beispielhaft die Strom-Spannungs-Kennlinien für vier verschiedene  $\Delta\Phi$ -Werte dar. Mit steigender Differenz der Austrittsarbeiten kann eine Reduktion

<sup>2</sup>Automat FOR simulation of HETerostuctures.

**Tabelle 5.2:** Übersicht über die in der numerischen Simulation verwendeten Werte für die Parametrisierung von a-Si:H Schichten. Für beide Dotierungen gilt: Bandlücke = 1,8 eV, Breite der Gauß-Verteilung der Defekte = 0,18 eV, Korrelationsenergie = 0,2 eV, Beweglichkeit =  $\mu_n = 5 \cdot \mu_p = 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Mit der Lage ( $E_{\text{db,A}}$ ) und Höhe ( $N_{\text{tr}}$ ) Gauß-verteilter Defekte.

Material	Schichtdicke $d$ [nm]	$E_{\text{urbach,LB}}$ [eV]	$E_{\text{urbach,VB}}$ [eV]	$E_{\text{db,A}}$ [eV]	$N_{\text{tr}}$ [ $\text{cm}^{-3}/\text{eV}$ ]
(p)a-Si:H	15	0.026	0.05	1.3	$5 \cdot 10^{18}$
(n)a-Si:H	30	0.026	0.05	0.8	$1 \cdot 10^{18}$

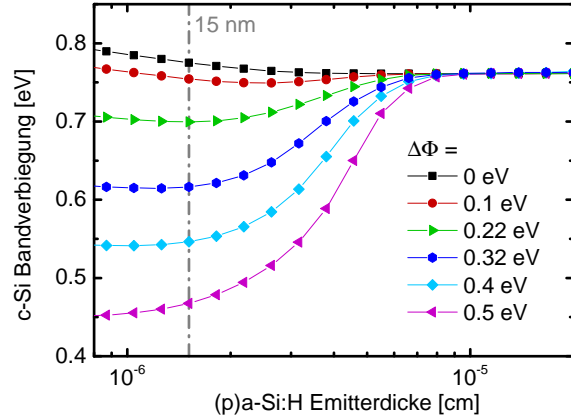
sowohl im  $V_{\text{oc}}$  als auch im Füllfaktor der Solarzelle beobachtet werden. I-U-Kennlinien für  $\Delta\Phi < 0 \text{ eV}$  zeigen keine Unterschiede zu  $\Delta\Phi = 0 \text{ eV}$ . Der Kurzschlussstrom ist in allen Fällen gleich.

Abbildung 5.7b zeigt die aus den simulierten I-U-Kennlinien extrahierten Parameter Füllfaktor, offene Klemmspannung und Bandverbiegung im c-Si. Bei sonst gleichen Parametern wurde die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen TCO und (p)a-Si:H ( $\Delta\Phi$ ) für vier verschiedene Emittersdotierungen, gegeben als Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum ( $E_f - E_{\text{VBM}}$ ), variiert.

Ausgehend von  $\Delta\Phi = 0$ , was dem Flachbandfall am TCO/(p)a-Si:H Kontakt entspricht, hin zu höheren  $\Delta\Phi$  kann eine Reduktion im Füllfaktor, in der offenen Klemmspannung und Bandverbiegung im kristallinen Silizium beobachtet werden. Die Veränderung ist umso stärker ausgeprägt, je geringer die Dotierung des Emitters ist. Interessant ist der Vergleich zwischen dem Verlauf von Füllfaktor und  $V_{\text{oc}}$ . Der Füllfaktor scheint wesentlich empfindlicher auf eine Änderung von  $\Delta\Phi$  zu reagieren. Ein mit zunehmender Differenz der Austrittsarbeiten beobachteter Verlust im  $V_{\text{oc}}$  tritt später ein, als es für den Füllfaktor zu beobachten ist. In Richtung negativer  $\Delta\Phi$  sättigen alle drei Parameter. Dieser Fall wird in der Realität nicht erreicht, da die Austrittsarbeit von (p)a-Si:H mit  $\Phi = 5,1 \text{ eV}$  typischerweise größer als die der verwendeten TCOs ist [92].

Inwieweit dieser Effekt von der (p)a-Si:H Schichtdicke beeinflusst ist wird in Abbildung 5.8 deutlich. Der hier untersuchte Parametersatz entspricht dem aus Abbildung 5.7 für  $(E_f - E_{\text{VBM}})/e = 306 \text{ meV}$ . Dargestellt ist die c-Si Bandverbiegung als Funktion der (p)a-Si:H Schichtdicke für verschiedene  $\Delta\Phi$ -Werte. Ein Kontaktpotential an der TCO/a-Si:H Grenzfläche führt zu einer direkten Beeinflussung der c-Si Bandverbiegung. Für  $\Delta\Phi = 0,22 \text{ eV}$  ist in der Simulation bereits eine Verringerung der c-Si Bandverbiegung von 75 mV (a-Si:H Dicke von 15 nm) im Vergleich zum Flachbandfall zu beobachten. Eine a-Si:H Schichtdicke von etwa 65 nm ist notwendig, um den Einfluss von  $\Delta\Phi$  auf c-Si abzuschirmen. Wie später in Abschnitt 5.3.3 diskutiert wird, kann der hier vorgestellte Fall flacher Bänder zwischen TCO und (p)a-Si:H ( $\Delta\Phi = 0$ ) experimentelle Ergebnisse nicht beschreiben.

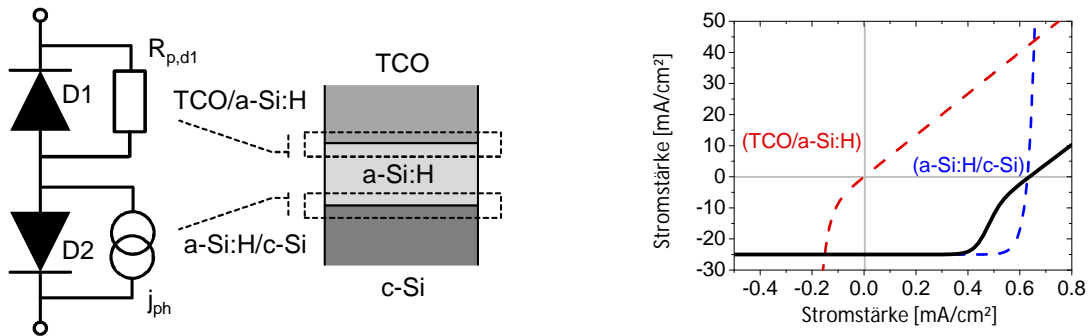
**Abbildung 5.8:** Bandverbiegung im kristallinen Silizium als Funktion der (p)a-Si:H Schichtdicke für verschiedene Kontaktpotentiale an der TCO/(p)a-Si:H Grenzfläche resultierend aus einer Differenz in der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  zwischen TCO und (p)a-Si:H. Der Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzbandmaximum im (p)a-Si:H beträgt 306 meV. Die Fälle  $\Delta\Phi = 0; 0,22; 0,32$  eV werden in Abschnitt 5.3.3 näher beleuchtet.



Einen Hinweis auf die Ursache für den Trend der Solarzellenparameter mit steigendem  $\Delta\Phi$  zeigt die Strom-Charakteristik für hohe Spannungen (vergleiche Abbildung 5.7a). Für hohe  $\Delta\Phi$  kann ein Abknicken der Kennlinie und damit eine Begrenzung des Stroms beobachtet werden. Dieses Verhalten kann durch die Wirkung einer der a-Si:H/c-Si Heterodiode entgegengerichteten TCO/a-Si:H-Schottky-Diode erklärt werden. Abbildung 5.9a zeigt ein mögliches Ersatzschaltbild. Der gleiche Ansatz wurden von Glunz *et al.* [53] für die Beschreibung des Rückkontaktes von Solarzellen, bei  $\text{Suns}V_{oc}$ -Messungen unter extremer Hochinjektion erfolgreich angewandt. Abgebildet sind zwei entgegen gerichtete Dioden. Diode D1, welche einen Parallelwiderstand  $R_{p,d1}$  besitzt, beschreibt den Übergang vom TCO zu dem an Ladungsträgern verarmten Emitter. Diode D2 beschreibt den Heteroübergang zwischen a-Si:H und c-Si. Diese Diode hat eine parallel geschaltete Stromquelle, die den Photostroms modelliert. Der am TCO/a-Si:H Kontakt zusätzliche Spannungsabfall ist dem Feld des a-Si:H/c-Si Kontakts entgegen gerichtet und wirkt für hohe Spannung begrenzend auf den Strom. Unter Annahme sinnvoller Parametern für  $j_{d1}$ ,  $R_{p,d1}$ ,  $j_{d2}$  und  $j_{ph}$  kann das Abknicken der Strom-Spannungs-Kennlinie für hohe Spannung modelliert werden (vergleiche 5.9b). Weitere Details sind in der Diplomarbeit des Autors dieser Arbeit nachzulesen [150].

### 5.3 Analyse der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer

Experimentelle Ergebnisse zeigen einen Einfluss des TCOs auf die effektive Ladungsträgerlebensdauer für geringe Ladungsträgerdichten. Dieser Effekt resultiert direkt aus dem Einfluss des TCO/a-Si:H Kontakts auf den a-Si:H/c-Si Heterokontakt. Der zugrunde liegende Mechanismus soll im Folgenden näher beleuchtet werden.



**Abbildung 5.9:** a) Ersatzschaltbild des TCO/a-Si:H Kontakts. Der Kontakt kann als zusätzliche, dem a-Si:H/c-Si Heterokontakt entgegengerichtete Diode beschrieben werden. b) Analytische Beschreibung des in a) gegebene Ersatzschaltbilds. Anhand der Diodengleichungen für den TCO/a-Si:H und den a-Si:H/c-Si Kontakt kann der Füllfaktorverlust beschrieben werden.

### 5.3.1 ZnO:Al/(p)a-Si:H-Emitterkontakt

Aus Messungen der transienten Photoleitfähigkeit an symmetrisch aufgebauten a-Si:H/c-Si Probenstrukturen wurde die effektive Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}$  als Funktion der Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n$  bestimmt. Details der Messung sind in Abschnitt 3.4 beschrieben. Die computergestützte Analyse dieser  $\tau_{eff}(\Delta n)$ -Kurven ermöglicht die Beschreibung der Rekombination am a-Si:H/c-Si Heterokontakt und damit die Unterscheidung zwischen den Mechanismen der Feldeffekt- und der Defektpassivierung [106].

Abbildung 5.10a zeigt beispielhaft die  $\tau_{eff}(\Delta n)$ -Messung einer symmetrisch aufgebauten (p)a-Si:H/(i)a-Si:H/(n)c-Si Probe ohne ZnO:Al. Die Ladungsträgerlebensdauer beträgt 0,7 ms bei  $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Nach der beidseitigen Beschichtung der Probe mit einem entartet dotierten Zinkoxid kommt es zu einer Reduktion von  $\tau_{eff}$  für geringe Ladungsträgerdichten ( $\Delta n < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Nach dem vollständigen Entfernen der ZnO:Al-Schicht mit verdünnter Salzsäure (2 Vol.-%) ist eine Wiederherstellung der  $\tau_{eff}(\Delta n)$ -Charakteristik auf den Ausgangszustand zu beobachten.

Diese Veränderung in der  $\tau_{eff}(\Delta n)$ -Charakteristik kann, wie auf den folgenden Seiten ausgeführt, mit der ZnO:Al/(p)a-Si:H Kontaktbildung erklärt werden. Wird  $\tau_{eff}$  bei einer Beleuchtungsintensität von AM1.5 (am Beispiel:  $\Delta n = 5,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) verglichen, zeigt sich kein Unterschied zwischen der Probe mit und ohne TCO. Im konkreten Fall führt das Aufbringen der ZnO:Al-Schicht zu keiner Verringerung in der impliziten offenen Klemmspannung.

Ausgehend von der PCD-Messung kann für jede Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n$  eine implizite offene Klemmspannung berechnet werden. Die zeitabhängige Beleuchtungsintensität einer PCD-Messung wird über eine im Messaufbau befindliche Photodiode gemessen. Die Photodiode liefert einen Photostrom aus dem über eine Kalibrierung die mittlere Generationsrate, d.h. das in die Probe eingekoppelte Licht, quantifiziert werden

kann. Aus den so für jeden Messpunkt gewonnenen Strom-Spannungswertpaar lässt sich eine implizite I-U-Kennlinie bestimmen. Aus dieser kann ein impliziter Füllfaktor berechnet werden, welcher sich zur Quantifizierung von Füllfaktor-bezogenen Verlusten eignet [1].

Für die systematische Untersuchung der Modulation von  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven durch die Deposition von ZnO:Al, wurde eine Serie von symmetrischen a-Si:H/c-Si Probenstrukturen unterschiedlicher Emitterdotierung und (i)a-Si:H Schichtdicke auf c-Si vor und nach der ZnO:Al Abscheidung, sowie nach dem Entfernen der ZnO:Al-Schicht vermessen. Abbildung 5.10b stellt das Ergebnis der PCD Messungen dar. Gezeigt sind die implizite offene Klemmspannung  $V_{\text{oc,impl}}$  bei einer Beleuchtungsstärke von AM1.5, die Ladungsträgerlebensdauer im Niedriginjektionsbereich ( $\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) und der implizite Füllfaktor. Die Variation der Emitterdotierung erfolgte anhand der Einstellung der Gasphasendotierung ( $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ ) bei der Abscheidung über die Regelung des Flusses des Dotiergases Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ).

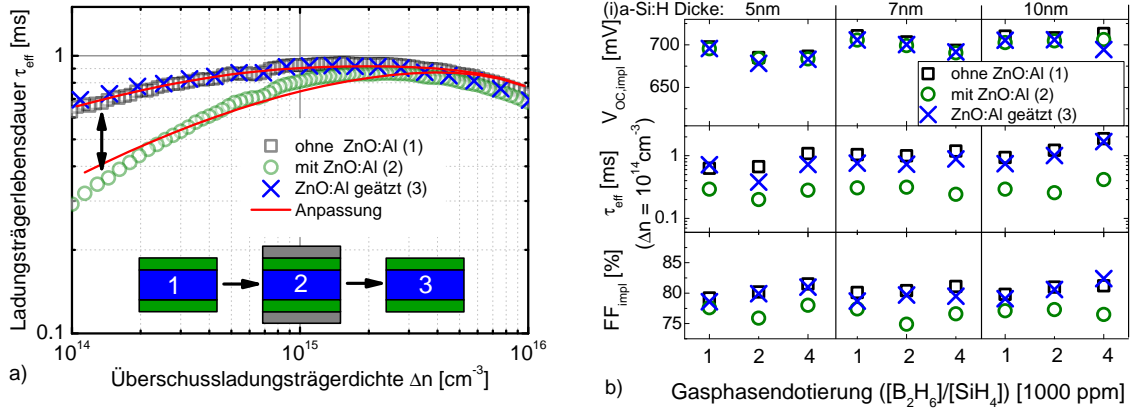
Die selben Proben, vor der Beschichtung mit ZnO:Al, wurden im Rahmen der Dissertation von Caspar Leendertz untersucht [105, 106]. Die wichtigsten Ergebnisse seien hier nur kurz genannt: 1. Eine Erhöhung der (i)a-Si:H Schichtdicke führt zur Steigerung der impliziten offenen Klemmspannung und ist die Folge der erhöhten Defektpassivierung. 2. Eine Erhöhung der (p)a-Si:H Dotierung führt zur Verringerung der impliziten offenen Klemmspannung. Dieser Trend kann mit der Verschiebung des Fermi-niveaus erklärt werden, die zu einer Verringerung der notwendigen Energie für das Brechen einer Si-H Bindung in der (i)a-Si:H Schicht führt [31]. Für hohe (i)a-Si:H Schichtdicken ist kein Einfluss der Höhe der Dotierung im (p)a-Si:H sichtbar. 3. Eine Erhöhung der (p)a-Si:H Dotierung führt zur Steigerung der Ladungsträgerlebensdauer für geringe Injektionsdichten ( $\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ). Dieser Trend kann mit einer erhöhten Feldeffektpassivierung erklärt werden und ist auch für hohe (i)a-Si:H Schichtdicken zu beobachten.

Nach der beidseitigen Beschichtung der Proben mit ZnO:Al und dem anschließenden Entfernen können folgende Trends beobachtet werden:

- Die implizite offene Klemmspannung zeigt keine Veränderung durch die Beschichtung der Probe mit ZnO:Al im Vergleich zum Zustand vor der Beschichtung. Der Sputterprozess führt zu keiner Degradation der a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung. Im Vergleich dazu zeigt die Ladungsträgerlebensdauer bei einer Beleuchtungsintensität von AM1.5 (hier nicht gezeigt) durch die Beschichtung mit ZnO:Al eine geringfügige Reduzierung ( $< 10\%$ ). Nach dem Entfernen der ZnO:Al-Schicht bleibt dieser Wert erhalten. Die Änderung in der impliziten offenen Klemmspannung ist aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit zur Ladungsträgerlebensdauer klein.
- Die Ladungsträgerlebensdauer für den Niedriginjektionsbereich ( $\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) sinkt im Vergleich zum Zustand ohne ZnO:Al. Dieser Einfluss kann nahezu vollständig durch das Abätzen der ZnO:Al Schicht aufgehoben werden.



### 5.3 Analyse der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer

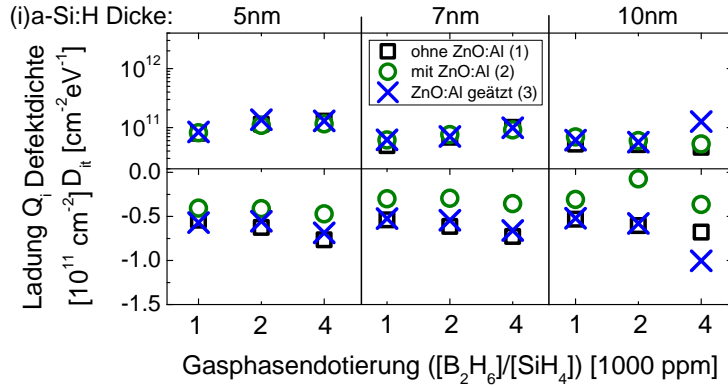


**Abbildung 5.10:** a) Injektionsabhängige effektive Ladungsträgerlebensdauer ( $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ ) einer symmetrischen a-Si:H/c-Si Probestruktur mit einer (p)a-Si:H Dotierung und einer Dicke von 1 kppm und 10 nm. Mit der Beschichtung der Probe mit ZnO:Al ist eine Reduktion der Ladungsträgerlebensdauer für geringe Injektionsdichten zu beobachten. Durch Entfernen der ZnO:Al Schicht ist der Effekt reversibel. Die Messungen können mit einem geeigneten Modell angepasst werden [106], womit ein Wert für die Grenzflächendefektdichte  $D_{\text{it}}$  und effektiven Festladung  $Q_i$  zugänglich ist. b) Die aus  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$  Messungen an symmetrischen a-Si:H/c-Si Proben gewonnen Werte  $V_{\text{oc,impl}}$ ,  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3})$  und  $FF_{\text{impl}}$  als Funktion der (p)a-Si:H Dotierung und (i)a-Si:H Schichtdicke.

- Der implizite Füllfaktor wird durch die Deposition der ZnO:Al-Schicht verringert. Die Reduktion ist durch Entfernung der ZnO:Al-Schicht komplett reversibel. Die Veränderung des impliziten Füllfaktors kann mit einer Veränderung der Rekombinationscharakteristik am a-Si:H/c-Si Kontakt in Verbindung gebracht werden, welche zu einer nicht-idealen I-U-Kurve (Idealität  $n > 1$ ) führt [1]. Studien zu a-Si:H/c-Si Solarzellen auf (p)c-Si und (n)c-Si Wafern zeigen, dass eine Verringerung in der Ladungsträgerlebensdauer für geringe Injektionsdichten zu einer Reduktion sowohl im impliziten Füllfaktor als auch im Füllfaktor von prozessierten Solarzellen führt [34].

Einige Proben zeigen durch Entfernen der ZnO:Al-Schicht keine vollständige Herstellung der Ladungsträgerlebensdauer für geringe Injektionsdichten im Vergleich zum Ausgangsniveau. Dies könnte auf den Einfluss des Sputterprozesses zurückgeführt werden. Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wird, ist die a-Si:H Schicht einem erhöhten Bombardement von Teilchen hoher kinetischer Energie (z.B. negative Sauerstoffionen) ausgesetzt, die eine Eindringtiefe von einigen Nanometern besitzen. Gleichzeitig ist das Initialwachstum von ZnO:Al gekennzeichnet durch die Bildung einer SiO<sub>x</sub> Phase (vergleiche Abschnitt 6.2.2). Beide Mechanismen, der Eintrag von Spezies durch das Sputtern und das Auftreten von zusätzlichen Phasen, kann die Struktur und die Ladung der (p)a-Si:H Schicht und damit die Ladungsträgerlebensdauer für geringe Injektionsdichten beeinflussen. Auch die Bildung metastabiler Defekte durch die Plasmalumineszenz beim Sputtern wurde diskutiert [33]. Metastabiler Defekte können für die hier untersuchten Proben ausgeschlossen werden, da bei der erhöhten Abscheidetemperatur von  $\approx 180^\circ\text{C}$  solche Defekte ausheilen.

**Abbildung 5.11:** Grenzflächendefektdichte  $D_{it}$  und effektive Festladung  $Q_i$  als Ergebnis der Anpassung von  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven (vergleiche Abbildung 5.10b) als Funktion der (p)a-Si:H Dotierung und (i)a-Si:H Schichtdicke.



Durch die Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven können die Trends quantitativ beschrieben werden. Ein Beispiel einer Anpassung ist in Abbildung 5.10a gegeben. Anwendung fand hierfür ein computergestütztes Modell, welches die Rekombinationseigenschaften der untersuchten Strukturen beschreibt [106]. Damit ist es möglich die unterschiedlichen Beiträge der Feldeffekt- und Defektpassivierung zu separieren. Die Details der Anpassung sind in Abschnitt 3.4 zusammengefasst.

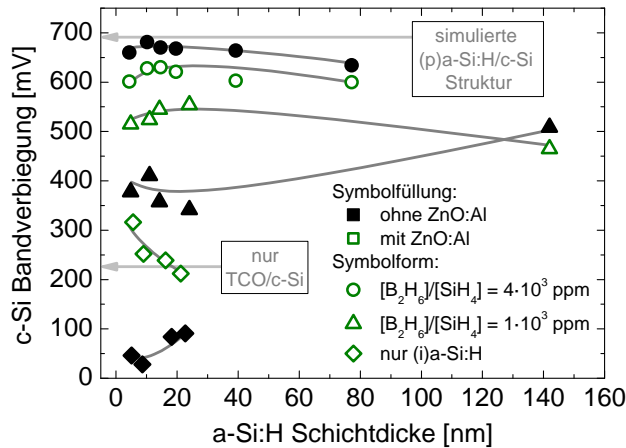
Die Ergebnisse der Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven sind in Abbildung 5.11 für die Proben vor ZnO:Al Abscheidung, mit ZnO:Al und nach dem Entfernen von ZnO:Al dargestellt.

Über die Anpassung kann die Grenzflächendefektdichte  $D_{it}$  sowie die Festladung  $Q_i$  bestimmt werden. Die Festladung fasst die Ladung im ZnO:Al/a-Si:H Schichtstapel zusammen. Folgende Trends können beobachtet werden: Die Grenzflächendefektdichte ist für alle Proben konstant, unabhängig vom Probenzustand. Die Struktur der a-Si:H/c-Si Grenzfläche wird durch die ZnO:Al-Abscheidung nicht beeinflusst. Eine Gesamt-Emitterschichtdicke von 15 nm ist ausreichend, um einen Anstieg von  $D_{it}$  aufgrund des beim Sputtern typischerweise auftretenden Ionenbombardements zu verhindern (vergleiche Abschnitt 5.1 und [197]).

Die Proben weisen vor der Beschichtung mit ZnO:Al eine effektive Festladung  $Q_i$  von  $(-0,5)$  bis  $(-0,8) \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$  auf. Mit steigender Dotierung ist eine Zunahme von  $Q_i$ , mit steigender (i)a-Si:H Schichtdicke eine Abnahme von  $Q_i$  zu beobachten. Mit der Deposition von ZnO:Al wird für alle Proben eine Verringerung des Betrags der Festladung  $Q_i$  beobachtet. Dies deutet auf eine Veränderung der Ladung im TCO/(p)a-Si:H Schichtstapel im Vergleich zur (p)a-Si:H Schicht hin. Die hier beschriebene Beobachtung einer mit der ZnO:Al-Abscheidung reduzierten Festladung  $Q_i$  kann mit einer Reduktion der Feldeffektpassivierung erklärt werden [106].

Inwieweit sich der Effekt der Reduktion der Feldeffektpassivierung in einer reduzierten c-Si Dunkelbandverbiegung widerspiegelt soll anhand von Messungen der Oberflächen-photospannung (*surface-photovoltage*, SPV) nachgewiesen werden. Abbildung 5.12 zeigt die aus der SPV-Messung bestimmte c-Si Dunkelbandverbiegung für Proben mit einem

### 5.3 Analyse der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer



**Abbildung 5.12:** Aus SPV-Messungen bestimmte c-Si Dunkelbandverbiegung für verschiedene (p)a-Si:H Dotierungen und Schichtdicken. Messwerte sind entsprechend dem unbeschichteten bzw. mit ZnO:Al beschichtetem Zustand gekennzeichnet.

(p)a-Si:H/(i)a-Si:H Schichtstapel für unterschiedlicher Emitterdotierungen als Funktion der (p)a-Si:H Schichtdicke. Die Dicke der zusätzlich eingefügten (i)a-Si:H Schicht beträgt für alle Proben 5 nm. Vergleichend dargestellt sind Proben ohne (p)a-Si:H Schicht als Funktion der (i)a-Si:H Schichtdicke.

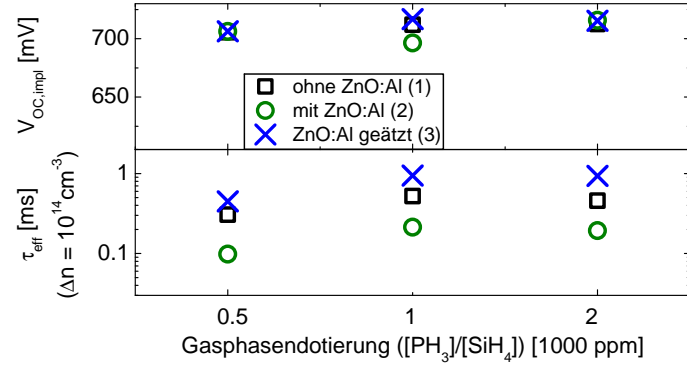
Die c-Si Bandverbiegung beträgt bei einer (p)a-Si:H Dotierung von  $[B_2H_6]/[SiH_4] = 4$  kppm in der Gasphase und einer (p)a-Si:H Schichtdicke von 10 nm etwa 690 mV. Eine reduzierte Emitterdotierung (1 kppm) führt zu einer reduzierten c-Si Dunkelbandverbiegung (400 mV). SPV-Proben ohne (p)a-Si:H-Emitter (d.h. nur mit (i)a-Si:H) weisen eine c-Si Dunkelbandverbiegung von etwa 75 mV auf. Mit einer Erhöhung der (p) und (i)a-Si:H Schichtdicke kommt es zu einer Veränderung der c-Si Dunkelbandverbiegung.

Die Beschichtung der Proben mit ZnO:Al ist verbunden mit einer Änderung in der c-Si Dunkelbandverbiegung, was auf eine Modifikation der Verteilung der Spannung am a-Si:H/c-Si Heterokontakt deutet. Für hochdotierte (p)a-Si:H Schichten (4 kppm) ist mit der ZnO:Al-Beschichtung eine Reduktion der Bandverbiegung um etwa 50 mV zu beobachten. Eine Reduktion der Bandverbiegung durch die ZnO:Al-Beschichtung wurde früher bereits für (n)a-Si:H Emitter beobachtet [163]. Einen Einfluss auf die Messung durch optische Effekte (erhöhte Absorption oder erhöhte Einkopplung von Licht) konnte mit der Messung sowohl der Reflektivität als auch des Photonennflusses für Proben mit und ohne ZnO:Al ausgeschlossen werden.

Geringer dotierte (p)a-Si:H Schichten (1 kppm) zeigen ein anderes Verhalten. Durch Deposition von ZnO:Al ist eine Steigerung der c-Si Dunkelbandverbiegung von bis zu 200 mV zu beobachten. Für eine vergleichsweise hohe (p)a-Si:H Schichtdicke hebt sich der Unterschied in der c-Si Bandverbiegung zwischen den Proben ohne und mit TCO auf. Proben, ohne (p)a-Si:H Schicht zeigen ähnlich wie Proben mit gering dotierten (p)a-Si:H Schichten mit der ZnO:Al-Beschichtung eine Erhöhung der c-Si Dunkelbandverbiegung.

Die beobachteten Trends in den PCD- und SPV-Messung lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das Aufbringen einer ZnO:Al-Schicht führt zu einer reduzierten Ladungsträgerlebensdauer im Niedriginjektionsbereich. Dieses Abknicken in der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurve kann

**Abbildung 5.13:** Aus  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven symmetrischer (n)a-Si:H/(p)c-Si Proben bestimmte implizite offene Klemmspannung und Ladungsträgerlebensdauer im Niedriginjektionsbereich ( $\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) als Funktion der (n)a-Si:H Dotierung.



mit der Abnahme der Feldeffektpassivierung erklärt werden, die einer reduzierten c-Si Bandverbiegung unter Beleuchtung entspricht. Die SPV-Messung deutet darauf hin, dass das Aufbringen der ZnO:Al-Schicht zu einer reduzierten c-Si Dunkelbandverbiegung führt. Der Vergleich des im Rahmen von Abschnitt 5.2 diskutierten Einflusses des Unterschieds in den Austrittsarbeit zwischen ZnO:Al und (p)a-Si:H lässt folgenden Vermutung zu: Der ZnO:Al/(p)a-Si:H Kontakt führt zu einer Verarmung an Ladungsträgern im (p)a-Si:H, die eine Veränderung der Feldverteilung am a-Si:H/c-Si Heterokontakt nach sich zieht. Konkret bedeutet dies eine Verringerung der c-Si Dunkelbandverbiegung sowie eine Reduzierung der Feldeffektpassivierung unter Beleuchtung. Damit verbunden ist eine Reduktion des impliziten Füllfaktors. Die implizite offene Klemmspannung wird nicht beeinflusst.

### 5.3.2 ZnO:Al/(n)a-Si:H-Emitterkontakt

Zur Untersuchung der Auswirkung der Abscheidung einer ZnO:Al-Schicht auf  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven symmetrischer (n)a-Si:H/(p)c-Si Probenstrukturen wurde eine dem untersuchten (p)a-Si:H/(n)c-Si Schichtsystem analoge Versuchsreihe durchgeführt. Abbildung 5.13 fasst die Ergebnisse der PCD-Messung an symmetrischen (n)a-Si:H/(p)c-Si Probenstrukturen zusammen. Dargestellt ist die implizite offene Klemmspannung und Ladungsträgerlebensdauer für den Niedriginjektionsbereich ( $\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) für verschiedene (n)a-Si:H Dotierungen zusammen. Die Variation der Emitterdotierung erfolgte anhand der Einstellung der Gasphasendotierung ( $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4]$ ) bei der Abscheidung über die Regelung des Flusses des Dotiergases Phosphin ( $\text{PH}_3$ ). Die Proben bestehen aus einer auf (p)c-Si deponierten Emitterstruktur mit den Schichtdicken für (n)a-Si:H bzw. (i)a-Si:H von 10 nm bzw. 5 nm.

Für die untersuchten (n)a-Si:H/(p)c-Si Probenstrukturen konnten die gleichen Trends wie für das (p)a-Si:H/(n)c-Si Schichtsystem gefunden werden. Während die implizite offene Klemmspannung für alle Probenzustände (vor ZnO:Al Abscheidung, mit ZnO:Al und nach ZnO:Al Entfernung) unverändert bleibt, ist für  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3})$  eine Reduktion mit der ZnO:Al Beschichtung zu beobachten. Durch das Entfernen von ZnO:Al nimmt die  $\tau_{\text{eff}}(\Delta)$ -Kurve die ursprüngliche Form an. Analog kann diese Beobachtung mit einer Verarmung an Ladungsträgern in der (n)a-Si:H-Schicht und der damit verbundenen Reduktion der Feldeffektpassivierung erklärt werden.

### 5.3 Analyse der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer

Die beobachteten Trends für (p)a-Si:H und (n)a-Si:H Emitterstrukturen sind dadurch zu erklären, dass die ZnO:Al-Austrittsarbeit in der Mitte der a-Si:H Bandlücke liegt. Für dotierte gesputterte ZnO:Al Schichten wird üblicherweise ein Wert von 4,6 eV angegeben [124]. Die Elektronenaffinität für a-Si:H beträgt 5,3 eV bzw. 4,1 eV für p- bzw. n-Dotierung. Dies führt zu einem Unterschied in der Austrittsarbeit im Vergleich zu ZnO:Al und damit zu einer Verarmung an Majoritätsladungsträgern am ZnO:Al/a-Si:H Kontakt für beide a-Si:H Dotiertypen.

#### 5.3.3 Simulation der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer

Das in Abschnitt 5.3 genutzte Modell zur Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven nimmt für die Quantifizierung der Feldeffektpassivierung vereinfacht eine injektionsunabhängige effektive Festladung  $Q_i$  an. Der Parameter  $Q_i$  fasst die Ladungen des TCO/a-Si:H Schichtsystems zusammen und projiziert diese auf die c-Si Oberfläche. Diese Vereinfachung vernachlässigt die injektionsabhängige Umladung von Defekten im a-Si:H. Um die Ergebnisse der Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven zu verifizieren, wurden numerische Simulationen solcher Kurven durchgeführt. Dies ermöglicht einen Einblick in den Zusammenhang zwischen der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer, dem impliziten Füllfaktor und dem realen Füllfaktor. Details zu den verwendeten Parametern sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Es handelt sich hierbei um die selben Parameter, wie sie für die Simulationen in Abbildung 5.7 genutzt wurden.

Symmetrische (p)a-Si:H/c-Si Strukturen wurden mit und ohne TCO Vorderseitenkontakt simuliert. Für die Simulation des TCO/(p)a-Si:H Kontakts wurde das Schottky-Modell verwendet (Dirichlet-Randbedingung). Das Kontaktpotential ( $\Delta\Phi$ ) konnte über die Variation der TCO-Austrittsarbeit eingestellt werden. Eine Änderung in  $\Delta\Phi$  zieht eine Änderung in der Bandverbiegung am TCO/a-Si:H Kontakt nach sich, womit die c-Si Dunkelbandverbiegung beeinflusst wird. Die Probenstruktur ohne TCO wurde unter Nutzung von Isolatorrandbedingungen (Neumann-Randbedingung) simuliert.

Die Parameter der Simulation wurden so gewählt, dass experimentell ermittelte  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven des (p)a-Si:H/(n)c-Si Schichtstapels (Dicke: 10/5 nm, Dotierung: 4 kppm) mit und ohne ZnO:Al wiedergegeben werden konnten. Abbildung 5.14 fasst die Ergebnisse der simulierten Ladungsträgerlebensdauer, der entsprechenden c-Si Bandverbiegung und c-Si Ladung als Funktion der Überschussladungsträgerdichte zusammen. Im gleichen Graph sind die experimentellen Daten mit und ohne ZnO:Al eingebunden.

Die Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung mit der PCD-Messung der Probe. Die resultierende Grenzflächendefektdichte von  $D_{\text{it}} = 4,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^3/\text{eV}$  ist vergleichbar mit dem Ergebnis der Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurve (vergleiche Abbildung 5.11). Bei der Implementierung eines TCOs in die Simulation können zwei Fälle unterschieden werden. Eine Potentialdifferenz von null zwischen TCO und a-Si:H ( $\Delta\Phi = 0 \text{ eV}$ , Flachbandsituation), führt zu einer erhöhten Ladungsträgerlebensdauer über den gesamten Injektionsbereich (rote Kurve). Diese Situation ist in realen Bauteilen nicht wahrscheinlich, da die Aus-

trittsarbeit für (p)a-Si:H mit etwa 5,1 eV höher ist als die der typischerweise eingesetzten ITO und ZnO:Al-Schichten [92].

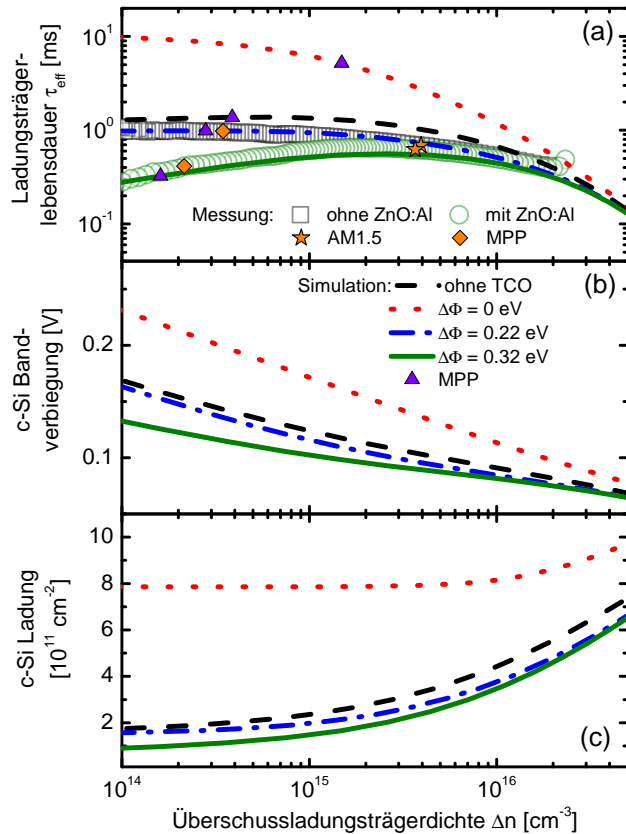
Für  $\Delta\Phi > 0$  eV kann eine Veränderung des  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurvenverlaufs beobachtet werden. Mit  $\Delta\Phi = 0,32$  eV (grüne Kurve) verringert sich  $\tau_{\text{eff}}$  für geringe Injektionsdichten ( $\Delta n < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Simulation ohne TCO kann mit der Verwendung von Isolator-Randbedingungen angenähert werden (schwarze Kurve). Jedoch zeigt die Verwendung eines Schottky-Kontakts mit  $\Delta\Phi = 0,22$  eV eine bessere Übereinstimmung mit der PCD-Messung der Probe ohne ZnO:Al. Der Grund könnte die unzureichende Beschreibung des Luft/a-Si:H Kontakts durch die Isolator-Randbedingungen sein. So können eine hohe Oberflächendefektdichte oder Ladungen aufgrund eines nativen Oxids zu einer Abweichung im Vergleich zur Simulation führen.

Als Annahme für die physikalische Ursache der Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer für geringe Injektionsdichten wurde die Reduktion der Feldeffektpassivierung genannt. Die Abnahme der Feldeffektpassivierung wird in der Simulation, wie in Abbildung 5.14b dargestellt, bestätigt. Abgebildet ist die c-Si Bandverbiegung, die für die Probe ohne TCO, in Übereinstimmung mit den SPV-Messungen (vergleiche Abbildung 5.12), einen Wert von 694 mV (bei  $\Delta n = 0$ ) erreicht. Für  $\Delta\Phi > 0$  eV verringert sich die c-Si Bandverbiegung (618 mV bei  $\Delta n = 0$ ;  $\Delta\Phi = 0,32$  eV). Mit steigender Ladungsträgerdichte, d.h. mit steigender Beleuchtungsstärke, verringert sich die c-Si Bandverbiegung. Der Unterschied in der c-Si Bandverbiegung durch das zusätzliche Potential an der TCO/a-Si Grenzfläche bleibt aber auch unter Beleuchtung, bis etwa  $\Delta n \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  erhalten. Für höhere Ladungsträgerdichten ist die c-Si Bandverbiegung unabhängig von ihrem Wert im unbeleuchteten Zustand. Entsprechend laufen die  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven für  $\Delta n > 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  zusammen. Der Einfluss von  $\Delta\Phi$  auf die implizite offene Klemmspannung ist gering. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (vergleiche Abbildung 5.10).

Abbildung 5.14c zeigt die injektionsabhängige Ladung im kristallinen Silizium. Diese entspricht der Gesamtladung des TCO/a-Si:H Schichtstapels. Die Probe ohne TCO weist eine Ladung in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  auf, welche mit zunehmender Ladungsträgerdichte zunimmt. Die Probe mit TCO ( $\Delta\Phi > 0$ ) weist im Vergleich eine verringerte Ladung auf. Der Flachbandfall ( $\Delta\Phi = 0$ ) zeigt einen erhöhten Wert in der Größenordnung  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , welche mit der erhöhten Bandverbiegung und Ladungsträgerlebensdauer korreliert.

Der Vergleich der Werte für die Grenzflächendefektdichte  $D_{\text{it}}$  und Festladung  $Q_{\text{i}}$  als Ergebnis der Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven (Abbildung 5.11) mit der Anwendung des Schottky-Modells in der Simulationsstudie (Abbildung 5.14) können die gleichen Trends beobachtet werden: Die Grenzflächendefektdichte zeigt im Rahmen eines Fehlers von 10 % den gleichen Wert. Die Annahme von  $\Delta\Phi > 0$  führt in der Simulation zu einer Verringerung der c-Si Bandverbiegung, die zur Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer für geringe Injektionsdichten führt. Dies korreliert mit der Reduzierung der c-Si Dunkelbandverbiegung, die auch unter Beleuchtung bestehen bleibt. Die sich aus der Simulation ergebende c-Si Ladung fällt im Vergleich zur Festladung  $Q_{\text{i}}$  aus der Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven

### 5.3 Analyse der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer



**Abbildung 5.14:** a) Effektive Ladungsträgerlebensdauer als Funktion der Injektionsdichte. Dargestellt ist die Messung einer symmetrischen (p)a-Si:H/c-Si Probe ohne und mit ZnO:Al. Darüber hinaus ist die Simulation einer entsprechenden Struktur ohne und mit TCO (für verschiedene  $\Delta\Phi = \Phi_{\text{a-Si}} - \Phi_{\text{TCO}}$ ) gezeigt. Dargestellt sind darüber hinaus die aus der Simulation extrahierte Werte für die b) Bandverbiegung im kristallinen Silizium und c) Ladung im kristallinen Silizium.

etwas höher aus. Abweichungen resultieren aus der Annahme einer effektiven Festladung. Diese Annahme kann nur eine grobe Näherung für die injektionsabhängige Ladung im a-Si:H in Verbindung mit einem Schottky-Kontakt liefern.

#### 5.3.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe eines computergestützten Modells sowie numerischer Simulationen konnte die Wirkung des TCO/a-Si:H Kontakts auf die angrenzende a-Si:H/c-Si Grenzfläche untersucht werden. Die experimentell beobachtete Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer für geringe Injektionsdichten hat ihre Ursache in einer reduzierten Feldeffektpassivierung, hervorgerufen durch den Unterschied in den Austrittsarbeiten von TCO und a-Si:H ( $\Delta\Phi$ ). Hierbei führt  $\Delta\Phi > 0$  im Fall von (p)a-Si:H/c-Si Strukturen zu einer Reduktion der c-Si Dunkelbandverbiegung, welche mit SPV-Messungen bestätigt werden konnte. Die reduzierte c-Si Dunkelbandverbiegung führt in erster Linie zu einem reduzierten impliziten Füllfaktor, wohingegen die implizite offene Klemmspannung erst bei höheren Werten für  $\Delta\Phi$  beeinflusst wird. Dieses Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden: Die Passivierung der a-Si:H/c-Si Grenzflächen bestimmt in Hochinjektion die offene Klemmspannung. Davon ausgehend hin zu geringeren Injektionsdichten (d.h. entlang einer impliziten I-U-Kennlinie hin zu geringeren Spannungen) steigt der Einfluss der Feldeffektpassivierung.

Ist die Feldeffektpassivierung durch das Aufbringen einer ZnO:Al-Schicht und der damit einhergehenden Verringerung der c-Si Bandverbiegung reduziert, ist ein Verlust im (impliziten) Füllfaktor nachweisbar. Um in Zellen einen hohen Füllfaktor zu erzielen, sollte die Verarmungsrandschicht am TCO/(p)a-Si:H Kontakt minimiert werden. Dies kann erreicht werden mit einem geringen  $\Delta\Phi$ , einer hohen (p)a-Si:H Dotierung oder mit einer hohen (p)a-Si:H Defektdichte [199]. Eine geringe Differenz in den Austrittsarbeiten kann zum Beispiel durch die Nutzung eines TCO mit einer hohen Austrittsarbeit erzielt werden. Hierfür kann beispielsweise auf die ternäre TCOs zurückgegriffen werden [123]. In realen System können jedoch etwaige auftretende Dipoleffekte die Bandanpassung beeinflussen, was den Einfluss der Austrittsarbeit verringert [127]. Weiter Möglichkeiten ergeben sich durch die Erhöhung der Emitterdotierung. Jedoch ist der Dotierung von a-Si:H Schichten aufgrund der Bildung Selbst-kompensierender Defekte Grenzen gesetzt [187].



## 6 Photoelektronenspektroskopie der TCO/a-Si:H Grenzfläche

Chemische und elektrische Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften sowie die Grenzflächenmorphologie bestimmen die Kontaktbildung zweier Materialien. Um die Kontaktbildung zwischen transparenten leitfähigen Oxiden und der amorphen Siliziumschicht am realen Bauteil zu untersuchen, wurden an den Systemen ZnO:Al/(p)a-Si:H und ITO/(p)a-Si:H Untersuchungen mittels der Photoelektronenspektroskopie durchgeführt. Für die Untersuchung der vergrabenen Grenzflächen wurden harte Röntgenstrahlen der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II eingesetzt. Ein auf (i)a-Si:H mittels ALD abgeschiedenes undotiertes Zinkoxid wurde als Vergleichssystem für die Bestimmung chemischer Spezies genutzt und soll auf den kommenden Seiten vorgestellt und diskutiert werden. Im Anschluss wird detailliert auf die Ergebnisse der dotierten ZnO:Al und ITO-Schichten eingegangen. Auf Basis dieser Ergebnisse soll die Bandanpassung zwischen amorphem Silizium und dem darauf aufgetragenen ZnO:Al bzw. ITO dargestellt werden.

### 6.1 Analyse von ALD-Zinkoxid auf (i)a-Si:H

#### 6.1.1 Vorbetrachtungen

Die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften des Materials Zinkoxid war bereits in der Vergangenheit Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten [208, 73, 205, 101], durch die es möglich ist auf eine breite Datenbasis zurückzugreifen. Hierbei wurden insbesondere die Eigenschaften wie Austrittsarbeit, Struktur oder Reaktion mit Adsorbaten in Abhängigkeit der Oberflächenorientierung ((0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0)) untersucht.

Unterschiedliche Orientierungen der Oberfläche weisen zum Beispiel unterschiedliche Austrittsarbeiten auf, mit Werten zwischen 6 und 3,7 eV. Maßgeblich ist hierbei, aufgrund ihres Dipolcharakters, die Sauerstoffterminierung der Oberfläche (es gilt:  $\Phi(000\bar{1}) > \Phi(10\bar{1}0) > \Phi(0001)$ ).

Zudem wurde eine zeitabhängige Veränderung dieser Eigenschaften beobachtet, die durch die Veränderung von Oberflächenladungen in Oberflächenzuständen, die Rekonstruktion der Oberfläche, oder die Adsorption von Spezies mit Dipolcharakter verursacht werden kann. Bei *in-situ* charakterisierten Proben wurde die oberflächennahe Diffusion

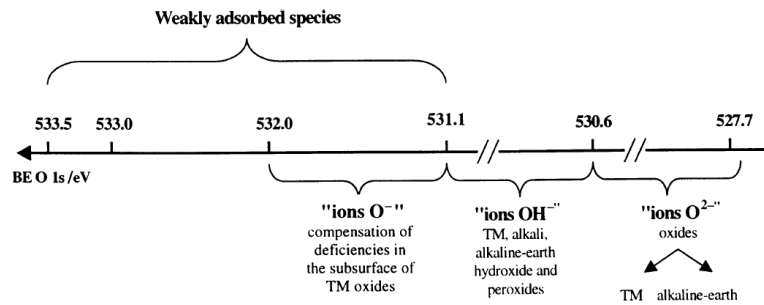
von Sauerstoff diskutiert, die eine Änderung der Oberflächenbandverbiegung verursacht [73].

Die zahlreichen Reaktionen der Oberfläche mit Adsorbaten führen in der Regel zu einer Verbreiterung der Sauerstoff 1s Emissionslinie in den XPS-Spektren. Die Hauptkomponente der O 1s Emissionslinie bildet der in der Wurtzitstruktur an Zink gebundene Sauerstoff  $O^{2-}$  bei etwa 530 eV [23]. Darüber hinaus wird im Allgemeinen mindestens eine zusätzlich Komponente auf der Seite höherer Bindungsenergien nachgewiesen. Neben gesputterten und damit polykristallinen Schichten ist diese Komponente auch bei einkristallinen Schichten [8, 101], anderen Herstellungsmethoden [56, 104, 113, 72], sowie anderen Metalloxiden nachweisbar [45, 37]. In der Literatur werden für diesen Beitrag unterschiedliche Ursachen diskutiert. Neben der Adsorption (und ggf. Dissoziation) von Sauerstoff, Wasser bzw. Wasserstoff [99, 72] werden auch Karbonate vorgeschlagen [9]. Des Weiteren werden Störungen im Kristallgitter aufgrund von interstitiellem Sauerstoff [185] oder einem Sauerstoffdefizit [23] genannt. XPS-Untersuchungen von auf kristallinem Silizium abgeschiedenen ZnO Schichten zeigen an der TCO/c-Si Grenzfläche darüber hinaus Beiträge von Mischphasen beider Materialien. Hierbei handelt es sich um Suboxide des Siliziums und Silikate wie  $Zn_2SiO_4$  [119]. Tabelle 6.1 fasst die in der Literatur diskutierten Beiträge zur Sauerstoff O 1s Emission zusammen. Aufgeführt sind die zugeordneten Spezies und ihre Lage, sowie ihre jeweils in der Arbeit angegebene chemische Verschiebung zur Hauptkomponente  $\Delta E$  in Bezug auf die Hauptemissionslinie ( $O^{2-}$ ).

**Tabelle 6.1:** Auswahl der in der Literatur diskutierten chemischen Spezies als Komponente der Sauerstoff O 1s Emissionslinie von ZnO Schichten mit ihrer chemischen Verschiebung zu der in der jeweiligen Arbeit diskutierten Hauptemissionslinie ( $O^{2-}$ ). Darüber hinaus ist das verwendete Substrat die Dotierkonzentration sowie die Herstellungsmethode (RF oder DC Sputtern) angegeben.

Spezies	Position [eV]	$\Delta E_{O^{2-}}$ [eV]	Substrat	Dotierung; Herstellung	Referenz
OH	533,7	2,1	ZnO-Kristall	keine	[99]
	532,8	1,8	c-Si	keine; RF	[118]
	532,3	1,9	ZnO-Kristall	keine	[101]
	531,7	1,7	ZnO-Kristall	keine	[8]
	531,5	1,5	c-Si	keine; PLD	[113]
	531,7	1,24	c-Si	keine; ALD mit $H_2O$	[75]
$O_2^-$	532,0	1,46	c-Si	keine; ALD mit $O_2$	[75]
$O_{2,ads}$	532,4	2,25	Glas	2 Gew.-% Al; DC	[23]
$H_2O$	533,0	3,0	c-Si	keine; PLD	[113]
$SiO_x$	532,3	1,5	c-Si	keine; RF	[119]
$Zn_2SiO_4$	531,8	0,8	c-Si	keine; RF	[119]

In einigen Veröffentlichungen werden die Nebenkomponten als chemisorbierte bzw. schwach gebundene Sauerstoffspezies ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) zusammengefasst [104, 37]. Abbildung 6.1 stellt ergänzend die chemische Verschiebung einzelner Spezies graphisch dar [37].



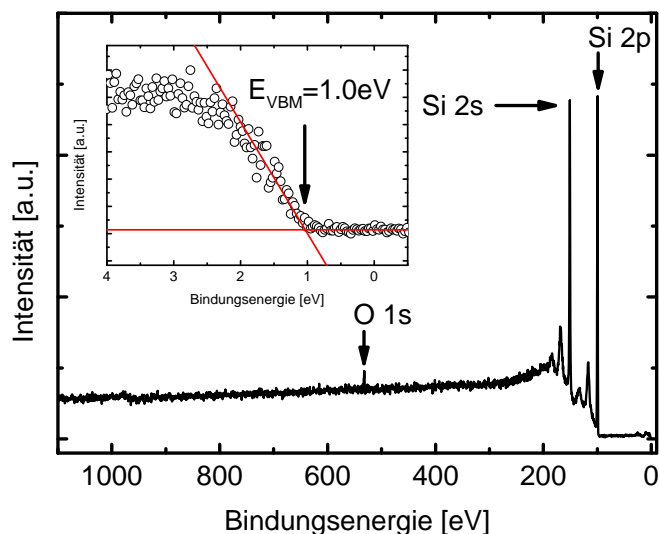
**Abbildung 6.1:** Graphische Darstellung der Bindungsenergieskala für die O 1s Emissionslinie und die energetische Lage möglicher chemischer Spezies. Grafik entnommen aus [37].

Verschiedene Autoren haben die Adsorption von Wasser, Wasserstoff und CO auf ZnO untersucht [73, 116, 205, 208]. Hierbei zeigt sich, dass Wasser eine stärkere Wechselwirkung mit einer zink- als mit einer sauerstoffterminierten Oberfläche aufweist. Bevorzugt kommt es zu einer Bindung von OH-Gruppen an zweifach koordinierten Zink-Atomen [116]. Darüber hinaus ist Wasserstoff, gebunden als  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , an Korngrenzen im Material nachgewiesen worden. Deren Anteil wurde für undotierte Schichten (auf c-Si gesputtert) auf 8% bestimmt [118]. Nicht-dissoziiertes  $\text{H}_2$  und gasförmiges CO reagieren kaum mit einer ZnO Oberfläche, wohingegen es bei atomarem H zur Chemisorption kommt. Aktuellere Arbeiten sprechen von einer nicht vermeidbaren Bedeckung der Oberfläche mit OH-Gruppen. Restgase wie  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  lassen sich selbst unter guten UHV-Bedingungen nicht vollständig vermeiden und bilden unter Dissoziation die Quelle für Wasserstoff auf der Oberfläche [99, 101, 208].

Wird die Probe erhöhter Temperatur ausgesetzt, kann eine Intensitätsabnahme der Nebenkompente der O 1s Emissionslinie beobachtet werden [119, 101]. Ein vollständiges Entfernen ist dabei nicht immer möglich [23, 113]. Die Reduktion deutet auf die Desorption bzw. Zersetzung der Oberflächenspezies, Restanteile auf eine Stabilisierung. Für die Verringerung des Anteils der Nebenkompente kann auch eine Plasmabehandlung eingesetzt werden [104].

Die Deposition von ZnO-Schichten bei einem erhöhten  $\text{O}_2$ -Partialdruck führt gleichermaßen zu einer Verringerung der Nebenkompente. Dies legt die Annahme nahe, dass die O 1s Nebenkompente durch Bereiche mit Sauerstoffleerstellen verursacht wird [23]. Die daraus folgende geringere Ladungsträgerdichte führt zu einer verringerten Abschirmung der Nuklide und damit zu einer Verschiebung der Emissionslinie [45]. Dieser Effekt ist mit höherem Sauerstoffgehalt in der Schicht reduziert [81].

Neben der eben diskutierten Adsorption von Spezies bzw. strukturellen Defekten als Ursache der Verbreiterung der O 1s Emissionslinie, wird in der Literatur auch die hohe Ladungsträgerdichte des entartet dotierten Halbleiters als Ursache der Asymmetrie genannt. Durch die Anregung von Plasmonen durch Photoelektronen verlieren diese an Energie. Die Plasmonenenergien liegen dabei je nach Dotierung im Bereich von 0,2 eV bis 0,9 eV, was



**Abbildung 6.2:** XPS-Übersichtsspektrum (Anregung: mono. Al  $K_{\alpha}$ ) des mit (i)a-Si:H (20 nm) beschichteten (n)c-Si Wafers sowie vergrößert dargestellt die Valenzbandkante.

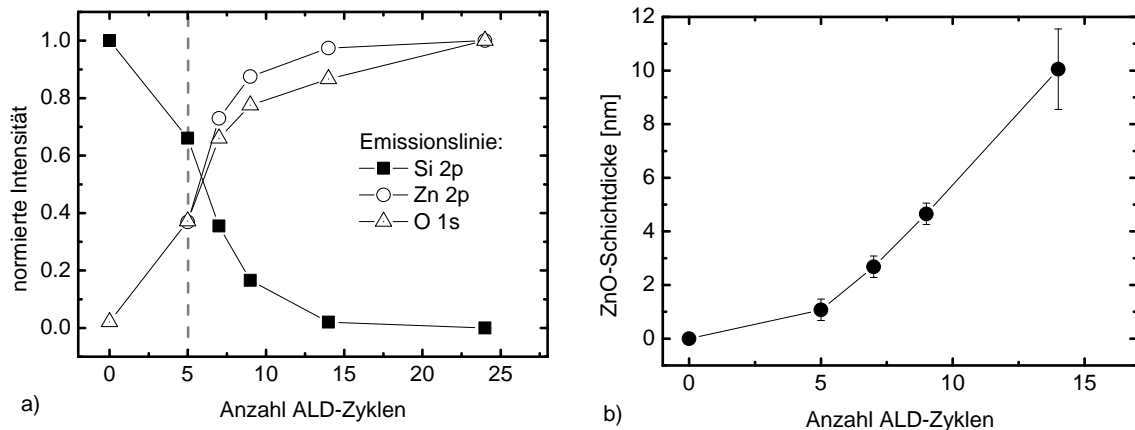
sich in einer asymmetrischen Peakform bemerkbar macht [59]. Dieser Erklärungsansatz wurde insbesondere für gesputterte ITO Schichten angewandt [24, 50].

### 6.1.2 ALD-Zinkoxid Schichtwachstum

Für die Beantwortung der Frage nach der Struktur der Grenzfläche sowie den Details der Bandanpassung am ZnO/a-Si:H Kontakt wurden auf amorphem Silizium mittels ALD abgeschiedene ZnO-Schichten untersucht. Der Vorteil der Abscheidung mit ALD liegt in der Möglichkeit der Einstellung definierter Schichtdicken, sowie der Untersuchung komplett geschlossener Schichten. Darüber hinaus wurden diese Versuche *in-situ* durchgeführt, womit ein kontaminationsfreies Schichtwachstum und -untersuchung ermöglicht wurde. Die hieraus resultierenden Ergebnisse sollen daher als Vergleich für die Untersuchung gesputterter ZnO:Al-Schichten dienen (vergleiche Abschnitt 6.2).

Als Substrat für die Abscheidung der ALD ZnO-Schichten wurde ein mit (i)a-Si:H (20 nm) beschichteter (n)c-Si Wafer genutzt. Der ALD-Wachstumsprozess wurde für die Vermessung von XPS und UPS-Spektren unterbrochen. Im Anschluss an die Messungen wurde auf der gleichen Probe das Schichtwachstum fortgesetzt. Auf den folgenden Seiten soll zuerst eine allgemeine Analyse zum Schichtwachstum, im Anschluss die Kontaktbildung zwischen ZnO und a-Si:H, vorgestellt werden.

Abbildung 6.2 zeigt das XPS-Übersichtsspektrum des mit (i)a-Si:H (20 nm) beschichteten (n)c-Si Wafers. Aus diesem geht hervor, dass die Oberfläche geringe Anteile an Sauerstoff aufweist. Kohlenstoff kann nicht nachgewiesen werden. Das Valenzbandmaximum ist vergrößert dargestellt. Das mit einer linearen Anpassung ermittelte Valenzbandmaximum beträgt  $1,0 \pm 0,1$  eV. Die bei der ZnO-Beschichtung genutzten Substrattemperaturen von  $190^{\circ}\text{C}$  haben keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der (i)a-Si:H Schicht sowie der Lage des Valenzbandmaximums.

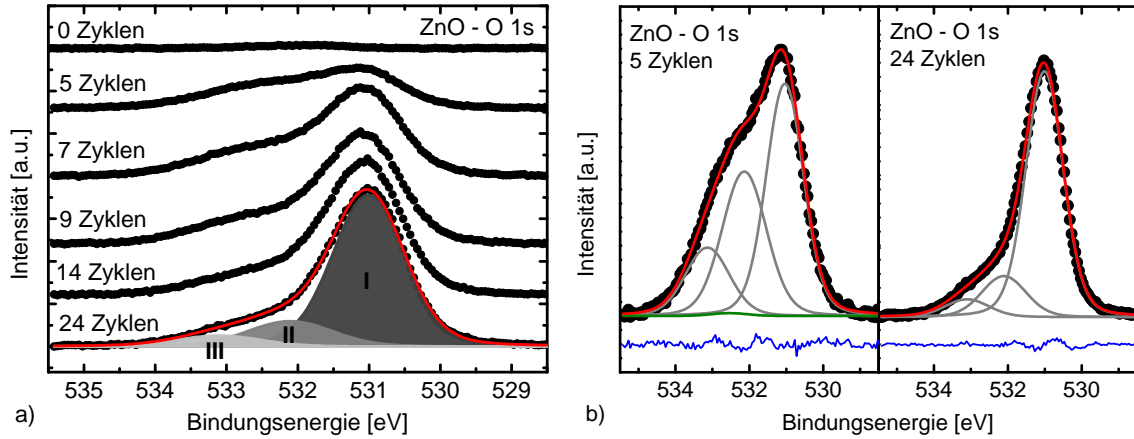


**Abbildung 6.3:** a) Verlauf der (auf ihr Maximum normierten) integralen Intensität der Emissionslinien von a-Si:H (Si 2p) und ZnO (Zn 2p, O 1s) als Funktion der ALD-Zyklenanzahl. b) Aus der Dämpfung der Si 2p Emissionslinie abgeleitete Verlauf der Schichtdicke.

Der Prozess der ALD-Abscheidung wird in der Arbeit von Eike Janocha beschrieben [74]. Als Precursoren kamen Wasser und das metallorganische Diethylzink ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , DEZ) zum Einsatz. Der Prozess der Schichtabscheidung besteht aus dem periodischen Angebot der beiden Reaktanten mit jeweils nachfolgender Ar-Spühlung (25 ms) und Evakuierung (20 s) der Prozesskammer. Abwechselnd wurden so die Reaktanten DEZ (400 ms) und  $\text{H}_2\text{O}$  (200 ms) für das Reaktionsprodukt ZnO zur Verfügung gestellt. Ein Beschichtungszyklus beginnt mit DEZ. Die Substrattemperatur liegt mit  $190^\circ\text{C}$  am unteren Rand des ALD-Fensters [75, 146].

In Abbildung 6.3a ist der Verlauf der (auf ihr Maximum normierten) integralen Intensität der Emissionslinien von a-Si:H (Si 2p) und ZnO (Zn 2p, O 1s) als Funktion der ALD-Zyklenanzahl abgebildet. Mit Hilfe des charakteristischen Verlaufs der Abnahme der a-Si:H und Zunahme der ZnO Photoemission-Signalstärke kann der Wachstumsmodus bestimmt werden. Der exponentielle Verlauf entspricht einem Schichtwachstum nach dem Frank-van-der-Merwe Modus (*layer-by-layer*-Wachstum) [3]. Für den Bereich bis 5 Zyklen weichen die Daten vom idealen exponentiellen Verlauf ab, was auf eine Nukleationsphase weist.

Die Nukleation ist kritisch in Bezug auf die Beschichtung des Substrats mit einem kontinuierlichen Film [51]. Die Wachstumsrate der ZnO-Schicht (*growth per cycle*, GPC) wird beeinflusst von der Menge der Precursoren, die zur Verfügung steht, sowie von der Anzahl an Reaktionsplätzen auf der Oberfläche [145]. Die Sättigung der Oberfläche mit Reaktanten wurde durch eine ausreichende Zyklendauer sichergestellt. Da sich die Anzahl an Reaktionsplätzen auf dem Substrat und auf der ALD-gewachsenen ZnO-Schicht unterscheidet, ist ein Initialwachstum mit verringerter Wachstumsrate zu beobachten. Im weiteren Verlauf erreicht die GPC einen konstanten Wert.



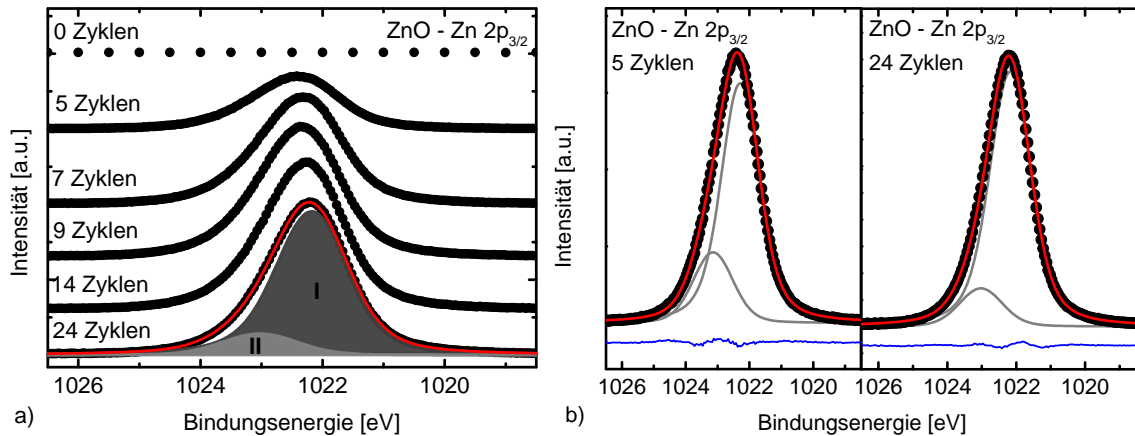
**Abbildung 6.4:** a) Entwicklung der O 1s Emissionslinie mit Zunahme der Anzahl an ALD-Zyklen (Anregung: mono. Al  $K_{\alpha}$ ). Es sind drei Komponenten nachweisbar: (I) Das  $O^{2-}$  der ZnO Gitterstruktur, (II) die OH-Bindung, sowie (III) eine zusätzliche Komponente (siehe Diskussion im Text). b) O 1s Emissionslinie nach 5 und 24 Zyklen. Der Anteil einer  $SiO_x$ -Grenzflächenphase ist nach 5 ALD-Zyklen kaum nachweisbar (grün). Das Residuum der Anpassung ist in blau dargestellt.

Aus der Dämpfung der Intensität  $I$  der Si 2p Emissionslinie durch die aufwachsende ZnO-Schicht kann direkt deren entsprechende Schichtdicke  $d_{ZnO}$  ermittelt werden. Grundlage hierfür ist die exponentielle Abhängigkeit der Intensität von der mittleren freien Weglänge:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-d_{ZnO}}{\lambda}\right) \Rightarrow d_{ZnO} = -\lambda \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (6.1)$$

Dabei ist  $I_0$  die Intensität der Si2p Emissionslinie der unbeschichteten (i)a-Si:H Schicht und  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge des entsprechenden Photoelektrons in ZnO (hier:  $\lambda = 2,59$  nm) [193]. Die sich daraus ableitende Entwicklung der Schichtdicke als Funktion der ALD-Zyklusanzahl ist in Abbildung 6.3b dargestellt. Die Unterscheidung zwischen einer anfänglichen Nukleation und dem weiteren Schichtwachstum tritt deutlich hervor. Für hohe Schichtdicken wird ein GPC von 0,85 nm bestimmt und ist damit etwa doppelt so hoch, wie vergleichbare Messungen auf c-Si gezeigt haben [74]. Der Unterschied könnte in der geringeren Substrattemperatur liegen, die zu einer Kondensation von Reaktanten auf der Probenoberfläche führen kann. Die amorphe Struktur der a-Si:H Oberfläche könnte das Initialwachstum beeinflussen, hat jedoch keinen Einfluss auf die GPC von bereits mit ZnO bedeckter Oberflächen.

Abbildung 6.4a zeigt die Emissionslinien des O 1s Rumpfniveaus für alle untersuchten Schichtdicken zwischen 0 und 24 ALD-Zyklen. In Abbildung 6.4b sind die entsprechenden Emissionslinien nach 5 bzw. 24 Zyklen vergrößert dargestellt. Das Auftreten von Nebenkomponten führt zu einer ausgeprägten Asymmetrie.



**Abbildung 6.5:** a) Entwicklung der Zn 2p Emissionslinie mit Zunahme der Anzahl an ALD-Zyklen (Anregung: mono. Al  $K_{\alpha}$ ). Es sind zwei Komponenten nachweisbar: (I) Das  $Zn^{2+}$  der ZnO Gitterstruktur sowie (II) Zn-OH Adsorbat. b) Zn 2p Emissionslinie nach 5 und 24 Zyklen. Das Residuum der Anpassung ist in blau dargestellt.

Die Zuweisung der Spezies erfolgt folgendermaßen: Dem stärksten Beitrag der O 1s Emissionslinie (I) kann  $O^{2-}$  von ZnO ( $531,0 \pm 0,1$  eV) zugeordnet werden. Die intensitätsstärkste Nebenkompone(n)ten (II), mit einer chemischen Verschiebung  $\Delta E$  von 1,1 eV zur  $O^{2-}$  Emissionslinie kann der Spezies OH zugeordnet werden. Damit ist  $\Delta E$  etwas geringer, als nominell gleiche ALD-Schichten auf c-Si ( $1,24$  eV [75]).

Die zweite Nebenkompone(n)te (III) zeigt eine chemische Verschiebung von 2,0 eV. Hierfür lassen sich in der Literatur mehrere Erklärungsansätze finden. Den Arbeiten von Meng *et al.* [120] und Lu *et al.* [113] folgend kommt Wasser oder eine Mischung aus Wasser und OH-Gruppen auf der Oberfläche in Frage. Typischerweise dissoziiert Wasser zu zwei an der Oberfläche gebundenen OH-Gruppen (unter Einfluss eines Sauerstoffatoms der Oberfläche) [208]. Bietet die Oberfläche jedoch keine atomar glatte, sondern poröse Struktur ist die Adsorption von Wassermolekülen möglich, die auch bei hohen Temperaturen bis  $600^{\circ}C$  stabil bleibt [113]. Darüber hinaus wurden Gitterdefekte, wie zum Beispiel  $O_2^{2-}$  Defekte, diskutiert [75, 37].

Eine für geringe Schichtdicken auftretendes substöchiometrisches Siliziumoxid ( $SiO_x$ ) konnte nur in geringem Umfang nachgewiesen werden ( $\Delta E = +1,5$  eV). Diese resultieren aus der Oxidation des Substrats. Der relative Anteil an der O 1s Emissionslinie beträgt weniger als 1%.

Abbildungen 6.5a und 6.5b zeigen die entsprechenden Emissionslinien des Zn 2p Rumpfniveaus für alle untersuchten Schichtdicken, sowie die Emissionslinien nach 5 bzw. 24 Zyklen. Auch hier kann das Auftreten von Nebenkompone(n)ten beobachtet werden. Der Hauptanteil resultiert aus der  $Zn^{2+}$  Emission von ZnO bei  $1022,2 \pm 0,1$  eV. Darüber hinaus ist eine Emission bei einer chemischen Verschiebung von  $\Delta E = +0,85$  eV nachweisbar. Diese kann auf die Anwesenheit von an Zink gebundenen OH-Gruppen bzw. an Zink gebundenen Wasserstoff zurückgeführt werden.

Abbildung 6.6 zeigt den Verlauf der relativen Anteile der Nebengruppe an der integralen Intensität für die O 1s und der Zn 2p Emissionslinie als Funktion der ALD-Zyklenzahl. Mit Zunahme der ALD-Zyklenzahl und damit der Schichtdicke ist eine Verringerung der relativen Anteile der Nebengruppen erkennbar. Der Vergleich der Nebengruppen beider Elemente zeigt: die Anteile fallen signifikant mit Zunahme der Schichtdicke auf die konstanten Werte von etwa 22 % (O 1s) bzw. 12 % (Zn 2p). Während der Zn 2p Nebengruppe lediglich die Zn-OH-Adsorbate zuzuordnen sind, ist der Anteil der Nebengruppen an der O 1s Emissionslinie höher, da diese auch H<sub>2</sub>O (sowie möglicherweise strukturelle Defekte) beinhalten. Der relative Anteil der OH-Komponente an der O 1s Emissionslinie beträgt 15 %.

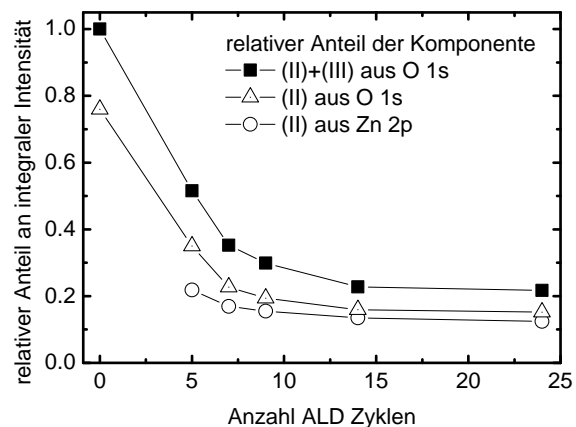
Mit dem Vergleich der OH-Anteile der Emissionslinien O 1s und Zn 2p kann eine Aussage über den Bindungszustand der OH-Gruppen getroffen werden. Mit 15 % liegt der Anteil für die O 1s Emissionslinie höher als für die Zn 2p Emissionslinie. Das Verhältnis von Sauerstoff und Zink an der Oberfläche im Hydroxid-Bindungszustand ist damit 1:1,2. Dieses Verhältnis resultiert aus der Bindungskonfigurationen an der Oberfläche und kann je nach Struktur der Oberfläche zwischen 1:2 und 2:1 betragen [119, 208]. Darüber hinaus führt die ungleiche kinetische Energie der O 1s und Zn 2p Photoelektronen zu unterschiedlichen Informationstiefen und damit zu einer Verzerrung dieses Verhältnisses.

Die hier genannten Werte für die OH-Anteile sind vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen von etwa 10 – 20 % [75, 119]. Andere Autoren sprechen von einem Anteil der Nebengruppen im Bereich von 20 % bis 40 % [15]. Für Messungen mit höherer Oberflächensensitivität werden zum Teil noch höhere Werte von etwa 50% ermittelt, was auf eine Lokalisierung der Hydroxidgruppen an der Oberfläche deutet [75].

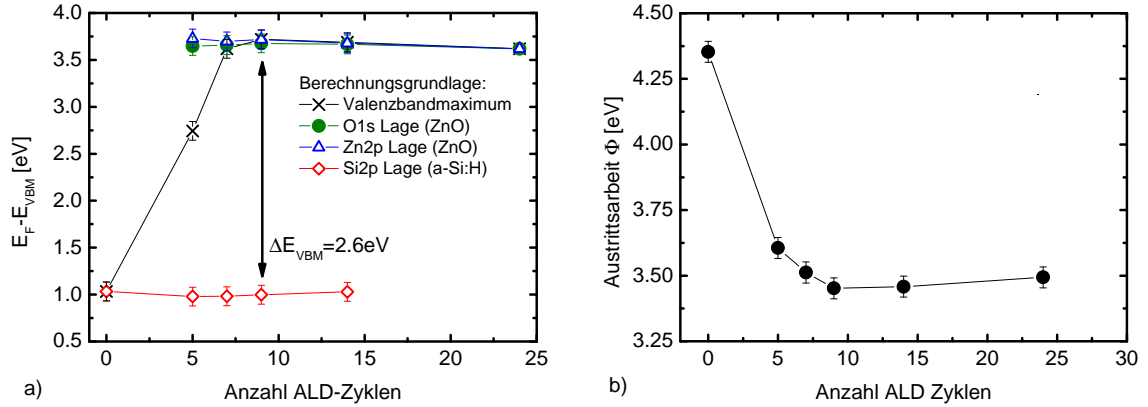
### 6.1.3 Elektronische Struktur des ALD-ZnO/(i)a-Si:H Kontakts

Mit der Kombination der Ergebnisse aus XPS und UPS-Messungen kann auf die Bandanpassung zwischen der ZnO-Schicht und (i)a-Si:H geschlossen werden. Abbildung 6.7 zeigt die Entwicklung der Lage des Valenzbandmaximums als Funktion der Schichtdicke. Zur

**Abbildung 6.6:** Entwicklung der relativen Anteile der Nebengruppen an der integralen Intensität der Emissionslinie mit zunehmender ALD-Zyklenzahl.







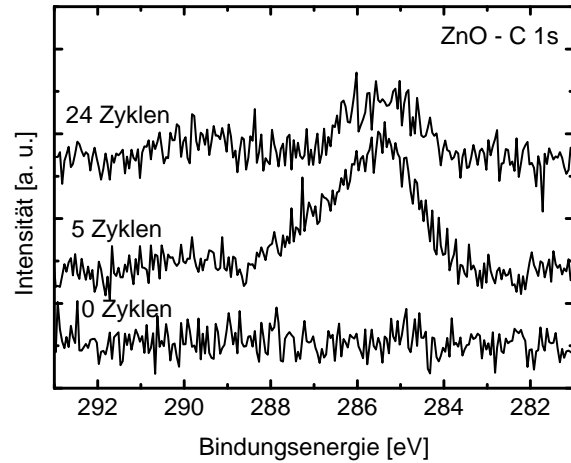
**Abbildung 6.7:** a) Lage des Valenzbandmaximums als Funktion der ALD-Zyklenzahl. Als Grundlage für die Bestimmung diente die lineare Anpassung der XPS-Valenzbandspektren (Kreuze) sowie Gleichung 6.2 und damit die Lage der ZnO (O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub>) und (i)a-Si:H (Si 2p<sub>3/2</sub>) Emissionslinien. b) Verlauf der aus den UPS (He I)-Spektren berechneten Austrittsarbeit als Funktion der ALD-Zyklenzahl.

Berechnung des Valenzbandmaximums wurde der Abstand des Rumpfniveaus vom Valenzbandmaximum ( $E_{CL} - E_{VBM}$ ) sowohl vom Substrat (Si 2p<sub>3/2</sub>), als auch von der dicksten ZnO-Schicht (Zn 2p<sub>3/2</sub> und O 1s) bestimmt. Diese Werte wurden von der entsprechenden Bindungsenergie der Rumpfniveaus anderer Schichtdicken  $E_{CL}$  abgezogen (vergleiche Abschnitt 3.3.3 und [203]):

$$E_{VBM}^{CL} = E_{CL} - (E_{CL}^{dick} - E_{VBM}^{dick}) \quad (6.2)$$

Die für die Berechnung verwendeten Werte des unbeschichteten Substrats und der dicken ZnO-Schicht sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Darüber hinaus sind in Abbildung 6.7 die direkt aus der XPS Messung bestimmten Werte für das Valenzbandmaximum eingezeichnet (Kreuze). Hierbei muss beachtet werden, dass es sich um eine Überlagerung der Beiträge der entsprechenden besetzten Zustände der a-Si:H und ZnO Schicht handelt. Ab einer ALD-Zyklenzahl von neun stimmt der aus der XPS Messung bestimmte Wert für  $E_{VBM}$  mit dem aus Gleichung 6.2 bestimmten Wert überein.

Die Valenzbanddiskontinuität lässt sich direkt aus der Differenz der in den Abbildungen 6.7a gegebenen Werte berechnen. Für eine ALD-Zyklenzahl von neun kann eine Valenzbanddiskontinuität zwischen ZnO und (i)a-Si:H von  $2,62 \pm 0,1 \text{ eV}$  bestimmt werden. Eine mögliche Bandverbiegung im (i)a-Si:H kann aus der Verschiebung der Si 2p Rumpfniveaus mit fortschreitender Beschichtung bestimmt werden, liegt jedoch mit  $0,05 \text{ eV}$  im hier untersuchten Fall im Rahmen der Messgenauigkeit. Die Lage des Zn 2p Rumpfniveaus zeigt dagegen eine Verschiebung von  $-0,11 \text{ eV}$ . Also ein mit zunehmender Schichtdicke abnehmender Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum. Für das O 1s Rumpfniveau beträgt diese Verschiebung  $-0,03 \text{ eV}$ .



**Abbildung 6.8:** Vergleich der C 1s Emissionslinie nach 0, 5 und 24 ALD-Zyklen (Anregung: mono. Al  $K_{\alpha}$ ).

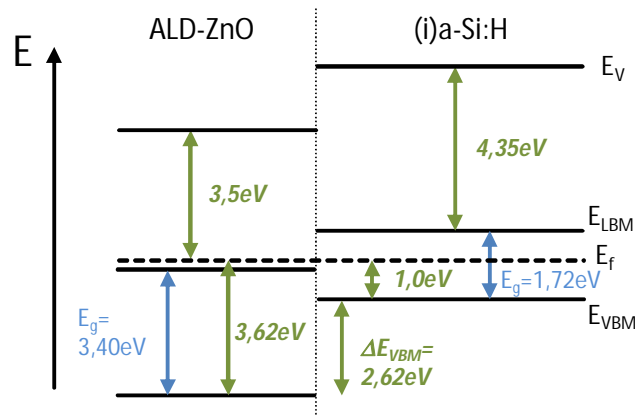
Abbildung 6.7b zeigt die aus den UPS-Spektren ermittelten Austrittsarbeiten  $\Phi$  (vergleiche Abschnitt 3.3.1) der unbeschichteten und der mit ZnO beschichteten (i)a-Si:H/c-Si Probe. Für das unbeschichtete (i)a-Si:H wurde ein Wert von  $4,35 \pm 0,04$  eV ermittelt.

Die Austrittsarbeit der ZnO-Schicht weist für eine ALD-Zyklenzahl von neun einen Wert von  $3,5 \pm 0,04$  eV auf, der mit zunehmender Schichtdicke geringfügig (50 meV) ansteigt. Dieser Wert fällt im Vergleich zu Literaturwerten von nominell gleich prozessierten ZnO-Schichten ( $\Phi = 4,0$  eV [74]) gering aus. Hierfür könnten mehrere Ursachen in Frage kommen. Wie die Emission des C 1s Rumpfniveaus zeigt (siehe Abbildung 6.8), kann bei der Abscheidung von ZnO oberflächennaher Kohlenstoff nachgewiesen werden. Nach fünf ALD-Zyklen sind mehrere Kohlenstoffspezies nachweisbar. Mit fortschreitender Beschichtungsdauer kommt es zu einer Reduktion des Gesamtsignals der C 1s Emissionslinie. Die Quelle des Kohlenstoffs könnte ein nicht abreagiertes Nebenprodukt des Precursors Diethylzink sein.

Es ist nicht auszuschließen, dass die Anwesenheit von Kohlenstoff zu einer Veränderung der Austrittsarbeit der Probe führt. Auch die an der Oberfläche lokalisierten OH-Gruppen, können aufgrund ihres Dipolcharakters die Austrittsarbeit wesentlich beeinflussen [73, 128].

**Tabelle 6.2:** Ausgangswerte für die Berechnung der Valenzbanddiskontinuität zwischen einer (i)a-Si:H und ZnO-Schicht. Angegeben ist die energetische Lage der Rumpfniveaus der (i)a-Si:H (Si  $2p_{3/2}$ ) und ZnO Schicht (O 1s und Zn  $2p_{3/2}$ ), sowie das direkt aus der XPS-Messung bestimmte Valenzbandmaximum.

Niveau	Bindungsenergie [eV $\pm 0,1$ eV]	
	(i)a-Si:H	ZnO (24 Zyklen)
Si $2p_{3/2}$	99.6	-
O 1s	-	531.1
Zn $2p_{3/2}$	-	1022.3
VBM	1.0	3.6



**Abbildung 6.9:** Schematische Darstellung der mit XPS bestimmten (Anregung: mono. Al  $K_{\alpha}$ ) Bandanpassung zwischen ALD-ZnO und (i)a-Si:H. In dieser Arbeit direkt bestimmte Größen sind grün eingefärbt.

Zusammenfassend ist in Abbildung 6.9 die resultierende ZnO/(i)a-Si:H Bandanpassung gezeigt. Mit den hier verwendeten Methoden kann keine Aussage über die Lage der Leitungsbänder getroffen werden. Für die energetische Lage des Leitungsbandes wurde daher der Literaturwert der optischen Bandlücke, mit  $E_g = 3,4 \text{ eV}$  [79] für undotiertes ZnO und  $E_g = 1,72 \text{ eV}$  [184] für a-Si:H genutzt. Der Vergleich der Lage des Leitungsbandminimums und des Fermi-niveaus deutet auf eine leichte Entartung der ZnO-Schicht hin. Eine Ursache für diese Beobachtung könnte die Aufladung der Proben während der Messung sein. Dies würde zu einer Verschiebung der Rumpfniveaus bezüglich des Fermi-niveaus führen. Des Weiteren wäre eine oberflächennahe Bandverbiegung denkbar, die zu einer Entartung an der Oberfläche führt. Anhand der vorliegenden Messungen kann jedoch keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Mit der Austrittsarbeit  $\Phi$  und der Lage des Valenzbandmaximums  $E_{VBM}$  bezüglich des Fermi-niveaus kann die Ionisierungsenergie  $E_{ion}$  bestimmt werden:

$$E_{ion} = \Phi + E_{VBM} = 3,49 \text{ eV} + 3,62 \text{ eV} = 7,11 \text{ eV} \quad (6.3)$$

Die ermittelte Ionisierungsenergie für ZnO liegt mit  $7,11 \pm 0,1 \text{ eV}$  um  $0,25 \text{ eV}$  geringer, als vergleichbare, auf c-Si abgeschiedene, ALD-ZnO Schichten [75]. Für (i)a-Si:H ergibt sich entsprechend ein Wert von  $4,35 \text{ eV} + 1,03 \text{ eV} = 5,38 \pm 0,1 \text{ eV}$ .

## 6.2 Analyse von gesputterten TCOs auf (p)a-Si:H

Für die Anwendung in Solarzellen kommen entartet dotierte TCOs wie beispielsweise ZnO:Al oder ITO zum Einsatz. Um die Unterschiede zwischen diesen Materialien in Bezug auf den Kontakt zum (p)a-Si:H Emitter zu untersuchen, wurden Analysen mit Hilfe der Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie an der Synchrotronstrahlungsquelle BES-

SY II durchgeführt. Hierfür wurde eine Serie von Proben der Struktur (p)a-Si:H/(i)a-Si:H/(n)c-Si mit ZnO:Al bzw. ITO unterschiedlicher Dicke beschichtet. Anhand dieser Probenserie soll ausgehend von bauteilrelevanten TCO Schichtdicken ( $\sim 80$  nm) die chemische Zusammensetzung dargestellt und diskutiert werden. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchung dünner TCO Schichten ( $< 20$  nm) sowie der TCO/(p)a-Si:H Grenzfläche dargestellt. Abschließend wird die Bandanpassung beider Materialien näher beleuchtet.

Alle im Folgenden vorgestellten Ergebnisse basieren auf der Vermessung von a-Si:H/c-Si Zellstrukturen, wie sie auch in Abschnitt 4.2 vorgestellt wurden. Die Probenstruktur besteht aus auf (n)c-Si abgeschiedenen a-Si:H Schichten mit einer nominellen Schichtdicke von 10 nm und 5 nm für (p) und (i)a-Si:H (vergleiche Abbildung 2.1). Bei den verwendeten TCOs handelt es sich um mit 2 Gew.-% Al dotiertes ZnO, sowie mit 10 Gew.-% SnO<sub>2</sub> dotiertes In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nähere Informationen zur Herstellung sind in Tabelle 3.1 zu finden. Die elektrischen Parameter der TCO-Schichten sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

### 6.2.1 ZnO:Al mit bauteilrelevanter Schichtdicke

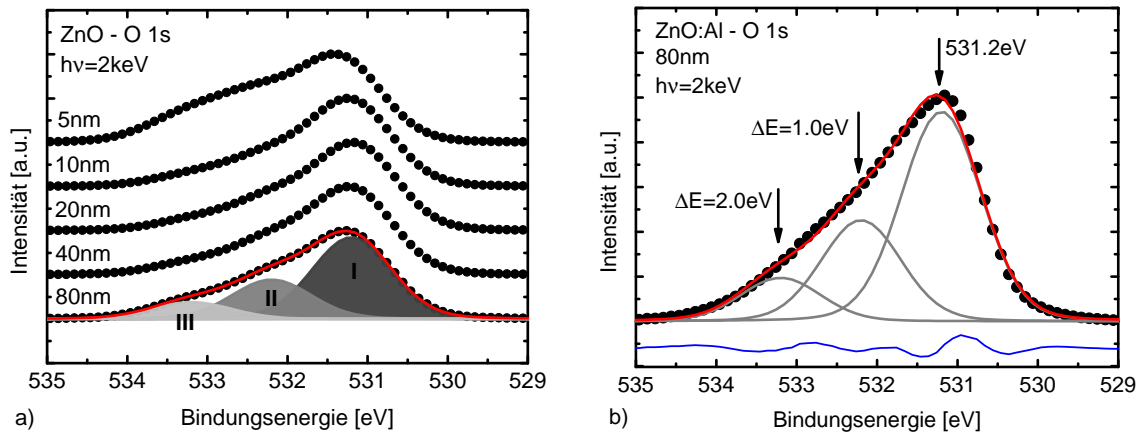
Im Folgenden soll ein Überblick über die vermessenen HAXPES-Spektralbereiche der ZnO:Al Schichten und deren Besonderheiten gegeben werden. Ziel ist es, die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung als Funktion der Schichtdicke darzustellen und im Vergleich zu den untersuchten ITO-Schichten zu diskutieren. Ausgangspunkt ist die im Folgenden vorgestellte Analyse von ZnO:Al-Schichten mit einer Dicke von  $\approx 80$  nm.

#### Sauerstoff 1s und Zink 2p Emission

Abbildung 6.10a zeigt die Spektren der O 1s Emissionslinie für alle untersuchten ZnO:Al-Schichtdicken. Abbildung 6.10b stellt die Messung der nominell 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht vergrößert dar.

Die Hauptkomponente der O 1s Emissionslinie (I) bildet die zur ZnO-Gitterstruktur gehörende O<sup>2-</sup> Spezies bei 531,2 eV. Darüber hinaus sind zwei weitere Nebenkomponten nachweisbar. Wie in Abschnitt 6.1.1 dargestellt, können den Nebenkomponten der O 1s Emissionslinie mehreren Spezies zugeordnet werden (vergleiche Tabelle 6.1).

Die Asymmetrie der O1s Emission und damit die Anteile von OH und Wasser an der Schicht sind neben der Schichtdicke auch stark von den Depositionsparametern (Temperatur [101], Sauerstofffluss [81]), der Dotierung [159] und etwaiger Nachbehandlung (Reinigung, Plasmabehandlung, Ar-Sputtern) [36] abhängig. Ein Heizen der Proben reduziert im Allgemeinen die zusätzlichen Komponenten [101, 119]. Für das Auftreten von OH-Gruppen auf der Oberfläche spielen Defekte eine Rolle. So ist die Oberfläche von gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten nicht atomar glatt. Poren, Stufen oder andere Oberflächendefekte können die Dissoziation von Wasser und damit die Terminierung der Oberfläche mit Hydroxidgruppen begünstigen [113].

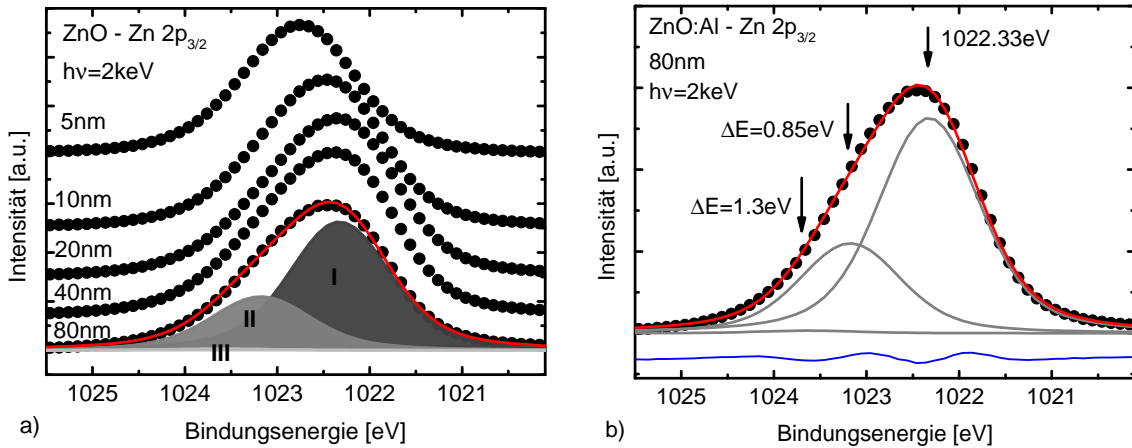


**Abbildung 6.10:** a) HAXPES-Spektren der O 1s Emissionslinie ( $h\nu = 2 \text{ keV}$ ) der in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al-Schichten. Die Anpassung der Emissionslinie enthält drei Beiträge: (I)  $\text{O}^{2-}$  der ZnO-Gitterstruktur, (II) Beitrag aufgrund von OH-Bindungen und (II) zusätzliche Komponente (siehe Diskussion im Text). b) Vergrößerte Darstellung der O 1s Emissionslinie einer nominell 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht mit der Angabe der chemischen Verschiebung für die Komponenten (II) und (III).

Unter Einbeziehung der Ergebnisse, die sich aus der Untersuchung von auf (i)a-Si:H abgeschiedenen ALD-ZnO ergeben, wird die folgende Zuordnung vorgenommen (vergleiche Tabelle 6.1): Die Nebenkompenten (II) der O 1s Emissionslinie mit einer chemischen Verschiebung  $\Delta E$  von 1,0 eV entspricht einer an der Oberfläche lokalisierten OH-Bindung. Die Nebenkompente (III) der O 1s Emissionslinie, mit einer chemischen Verschiebung  $\Delta E$  von 2,0 eV entspricht Wasser oder einer Mischung aus Wasser und OH-Gruppen an der Oberfläche [120, 113]. Mit einer chemischen Verschiebung von etwa 1,5 eV kommen auch  $\text{O}_2^{2-}$  Defekte in Frage [75]. Für Schichtdicken größer der inelastischen freien Weglänge der Photoelektronen (d.h. ohne Messsignal der angrenzenden Siliziumschichten), treten keine weitere Spezies auf. Im Vergleich zu ALD-ZnO Schichten ist die Asymmetrie stärker ausgeprägt.

Abbildung 6.11a zeigt die Spektren der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie für alle untersuchten ZnO:Al-Schichtdicken. Abbildung 6.11b zeigt die Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie der nominell 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht in der vergrößerten Darstellung.

Die Emission von Zn  $2p_{3/2}$  zeigt eine chemische Verschiebung von 0,7 eV zu elementarem Zink. Die Hauptkomponente (I) kann dem  $\text{Zn}^{2+}$  Kation aus der ZnO-Wurtzit Struktur zugeordnet werden (1022,3 eV). Die Asymmetrie der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie wird durch die Bindung von hauptsächlich an der Oberfläche lokalisierten OH-Gruppen an Zink verursacht. In Übereinstimmung mit den an ALD-ZnO gewonnen Erkenntnissen führt die Anpassung der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie zu einer chemischen Verschiebung der oberflächennahen OH-Gruppen von 0,85 eV (Komponente (II)). Wie nachfolgend ausgeführt wird, tritt mit einer Erhöhung der Anregungsenergie und damit der Informationstiefe eine zusätzliche Emission mit einer chemischen Verschiebung von 1,3 eV auf. Die Intensität dieser



**Abbildung 6.11:** a) HAXPES-Spektren der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie ( $h\nu = 2$  keV) der in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al-Schichten. Die Anpassung der Emissionslinie enthält drei Beiträge: (I)  $Zn^{2+}$  der ZnO-Gitterstruktur, (II) Beitrag der OH-Bindungen und (III) eine zusätzliche Komponente, die für höhere Anregungsenergien dominant wird (siehe Text). b) Vergrößerte Darstellung der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie einer nominell 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht mit der Angabe der chemischen Verschiebung für die Komponente (II) und (III).

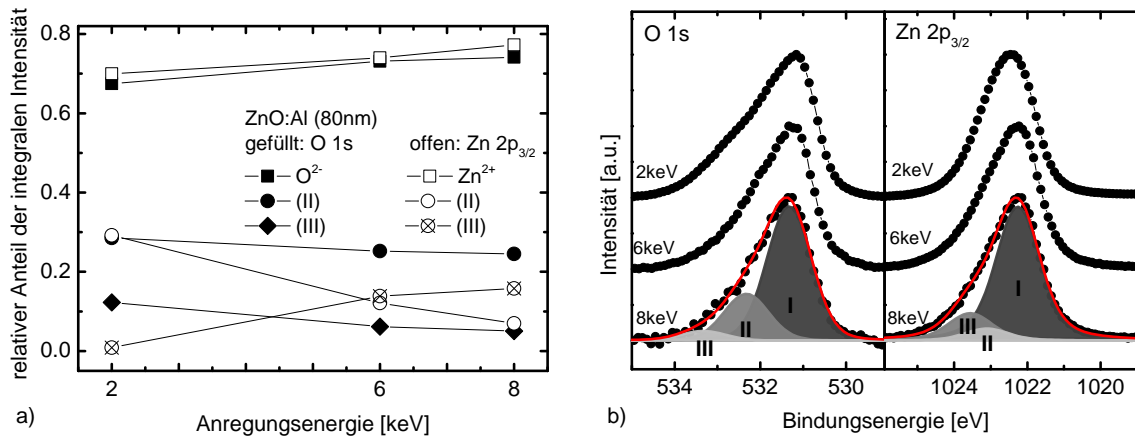
Komponente (III) ist für Messungen mit einer Anregungsenergie von 2 keV für alle hier untersuchten Schichtdicken vernachlässigbar klein.

### Anregungsenergie-abhängige Charakterisierung dicker ZnO:Al-Schichten

Inwieweit es sich bei den Nebengruppen der O 1s und Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinien um Oberflächenspezies handelt kann mit einer Variation der Anregungsenergie  $h\nu$  überprüft werden.

Die Erhöhung der Anregungsenergie geht einher mit einer Erhöhung der inelastischen mittleren freien Weglänge und damit der Informationstiefe (vergleiche Abschnitt 3.3). Diese Variation wurde im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurden die entsprechenden Rumpfniveaus zusätzlich zur Anregung von 2 keV mit einer Anregung von 6 keV und 8 keV vermessen. Abbildung 6.12a zeigt als Ergebnis der Anpassung der Emissionslinien die relativen Anteile der Nebenkomponten (II) und (III) der O 1s und Zn  $2p_{3/2}$  Rumpfniveaus als Funktion der Anregungsenergie.

Die relativen Anteile der Nebenkomponten der O 1s Emissionslinie (II) und (III) sinken mit zunehmender Informationstiefe leicht von 29 % auf 24 % bzw. von 12 % auf 5 %. Gleichzeitig steigt der der O-Zn Bindung zugeordnete Anteil (I) von 67 % auf 74 %. Die Trends gleichen denen der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie. Die relative Intensität der Hauptkomponente (I) steigt hier von 70 % auf 77 %. Darüber hinaus ist eine Besonderheit zu beobachten: Für eine höhere Anregungsenergie kommt es zu einer Verschiebung der Nebenkomponten (II) bzw. zu einer Abnahme der Komponente (II) mit  $\Delta E = 0,85$  eV und dem Zuwachs der Komponente (III) mit  $\Delta E = 1,3$  eV. Die Summe aus beiden Beiträgen fällt von 30 % auf 23 %.



**Abbildung 6.12:** a) Relativer Anteil der Nebenkomponente an der integralen Intensität der O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie als Funktion der Anregung für eine nominell 80 nm dicke ZnO:Al-Schicht. Der Anteil der Hauptkomponente (I) der O 1s Emissionslinie bezieht sich auf die O 1s Gesamtintensität abzüglich der Nebenkomponente (III). b) HAXPES Spektren der O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Rumpfniveaus der nominell 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht für unterschiedliche Anregungsenergien.

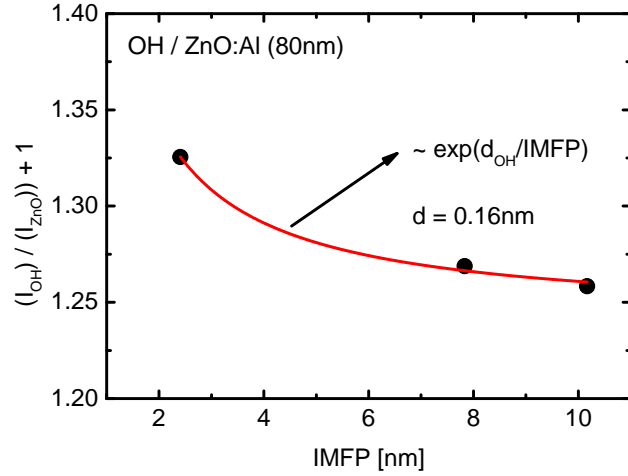
Der Anteil der OH-Gruppen an der integralen Intensität in der O 1s Emissionslinie (d.h. (II)<sub>O1s</sub>) und Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie (d.h. [(II)+(III)]<sub>Zn2p</sub>) sind nahezu identisch. Für die Anregungsenergie von 2 keV und 8 keV beträgt das Verhältnis der Anteile jeweils 1:1 und 1:1,1. Für ALD-ZnO wurde ein vergleichbares Verhältnis von Sauerstoff zu Zink an der Oberfläche im Hydroxid-Bindungszustand von 1:1,2 bestimmt. Je nach Kristalloberfläche sind andere Bindungskonfigurationen möglich [208].

Neben den verschiedenen Verhältnissen von Sauerstoff zu Zink, die eine Bindung zum Hydroxid aufweisen, variieren auch ihre Bindungslängen und Bindungswinkel zueinander [116], was einen direkten Einfluss auf die Ladungsverteilung und damit auf die energetischen Lagen der Emissionslinien hat. Das Auftreten einer weiteren Emissionslinie mit einer chemischen Verschiebung von  $\Delta E = 1,3\text{eV}$  für höhere kinetische Energien im Spektrum des Zn 2p<sub>3/2</sub> Rumpfniveaus könnte hierin begründet sein. Hydroxidgruppen im ZnO-Volumen sind in Korngrenzregionen an Zink gebunden. Untersuchungen zeigen in der Tat eine Korrelation des Anteils der OH-Komponente mit der Dichte an Korngrenzen im ZnO-Volumen [118].

Die Untersuchung der ZnO:Al-Oberfläche einer 80 nm dicken ZnO:Al-Probe mit verschiedenen Anregungsenergien zeigt die Konzentration einer OH-Komponente an der Oberfläche. Im Rahmen eines Zwei-Schichtmodells (OH auf ZnO:Al) soll die Ausdehnung der Hydroxid-Bedeckung abgeschätzt werden. Hierfür kann die exponentielle Dämpfung einer Emissionslinie mit der Tiefe des Emissionsorts der Probe nach Gleichung (6.1) genutzt werden.

Der Quotient aus der integralen Intensität der OH-Oberflächenkomponente  $I_{\text{OH}} = I_{(\text{II})}$  und des Sauerstoffs des ZnO:Al-Gitters  $I_{\text{ZnO}} = I_{(\text{I})}$  ergibt sich zu (vergleiche [207]):

**Abbildung 6.13:** Graphische Darstellung des Intensitätsverhältnisses von Gleichung (6.5) als Funktion der inelastischen mittleren freien Weglänge (IMFP). Verwendung fand das Intensitätsverhältnis der O 1s Emissionslinie. Über eine Anpassung ist der Parameter Dicke der Hydroxidschicht  $d_{\text{OH}}$  auf der Probenoberfläche zugänglich.



$$\frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{ZnO}}} \propto \frac{\int_{d_{\text{OH}}}^0 \exp\left(\frac{-x}{\text{IMFP}}\right) dx}{\int_{d_{\text{ZnO}}}^0 \exp\left(\frac{-x}{\text{IMFP}}\right) dx}, \quad (6.4)$$

mit der Ausdehnung der OH-Terminierung  $d_{\text{OH}}$  und der inelastischen freien Weglänge der Photoelektronen IMFP. Für die Bedingung, dass kein Einfluss einer eventuellen ZnO:Al/a-Si:H Grenzfläche vorhanden ist (d.h. die ZnO:Al Dicke  $d_{\text{ZnO}} = \infty$ ), was für eine ZnO:Al Dicke von 80 nm gegeben ist, gilt:

$$\frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{ZnO}}} \propto \exp\left(\frac{d_{\text{OH}}}{\text{IMFP}}\right) - 1. \quad (6.5)$$

Abbildung 6.13 stellt das Verhältnis  $I_{\text{OH}}/I_{\text{ZnO}}$  als Funktion der inelastischen freien Weglänge graphisch dar. Mit Gleichung (6.5) ist eine Anpassung der Daten und damit die Bestimmung der Ausdehnung der OH-Terminierung an der Oberfläche möglich.

Die Anpassung der anteiligen Intensitäten aus der O 1s Emissionslinie liefert eine OH-Schichtdicke von  $0,16 \pm 0,01$  nm und ist vergleichbar mit dem atomaren Abstand zwischen Zn und OH auf der Oberfläche [116]. Wie die anregungsenergieabhängige Untersuchung zeigt, stabilisiert sich der Hydroxid-Anteil für tieferen Schichten bei etwa 24 %.

### Zink $L_3M_{45}M_{45}$ Auger-Emission

Zusätzliche Informationen zur lokalen chemischen Umgebung lassen sich durch die Analyse der Zink  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Spektren erhalten. Die chemische Verschiebung ist hier vergleichsweise groß, was den Nachweis von Spezies insbesondere im Vergleich zur Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie erleichtern könnte. Darüber hinaus ist ein eindeutiger Nachweis von elementarem Zink ( $\text{Zn}^0$ ) möglich [119].

Für die Identifikation der chemischen Spezies kann auf die Analyse des Auger Parameters (AP) zurückgegriffen werden. Der AP, als die Summe der aus dem Rumpfniveau



bestimmten Bindungsenergie und der kinetischen Energie der Auger-Emission, lässt eine eindeutige Zuordnung der Spezies zu, die unabhängig von auftretenden Bandverbiegungen im System ist [202]. Tabelle 6.3 fasst die Bindungsenergien und kinetische Energien sowie die entsprechenden Auger-Parameter der Rumpf- und Auger-Emission für typische auftretende Zn-Spezies zusammen.

**Tabelle 6.3:** Übersicht über die in der Literatur angegebenen Bindungsenergien (BE) der Zn  $2p_{3/2}$  Emission, der kinetischen Energie (KE) der Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission und der resultierenden Auger-Parameter (AP) typischer Zink-Spezies [134, 164, 27].

Spezies	BE (Zn $2p_{3/2}$ ) [eV]	KE (Zn $L_3M_{45}M_{45}$ ) [eV]	AP [eV]
ZnO	1021.2-1022.5	987.7-988.9	2009.5-2011.0
Zn	1020.8-1022.1	991.8-992.5	2013.4-2014.4
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1022.4-1022.8	986.6-987.0	2009.4
Zn(OH) <sub>2</sub>	1022.6-1022.8	986.4-986.6	2009.2

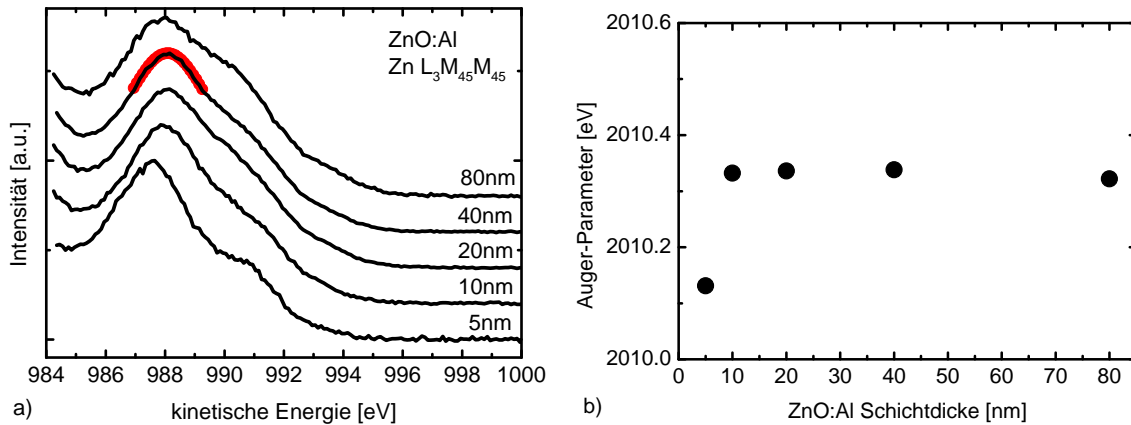
Abbildung 6.14a zeigt gegenüberstellend die Auger-Spektren der untersuchten ZnO:Al Schichten. Für die Bestimmung der kinetischen Energie der Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Emission wurden die Spektren mit einer einfachen Gauß-Funktion angepasst. Abbildung 6.14b) zeigt den Auger-Parameter als Funktion der Schichtdicke.

Für eine Schichtdicke von 10 nm beträgt der Auger-Parameter 2010,3 eV, mit einer kinetischen Energie der Auger-Emission von  $E_{\text{kin}} = 987.97$  eV und einer Bindungsenergie des Zn  $2p_{3/2}$  Rumpfniveaus von  $E_{\text{bind}} = 1022,36$  eV. Dieser Wert stimmt mit den für ZnO in der Literatur angegebenen Auger-Parameter von etwa 2009,9 eV bis 2011,0 eV überein [134]. Für die in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al Schichten höherer Dicke bleibt der AP konstant. Auch die Form der Auger-Spektren zeigt für Schichtdicken größer 10 nm keine Änderung.

Die Auger-Emission für die geringste hier untersuchte Schichtdicke von 5 nm zeigt ein gegenüber höheren Schichtdicken zu geringeren kinetischen Energien verschobenes Maximum ( $E_{\text{kin}} = 987.51$  eV). Mit der um 0,26 eV verschobenen Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie wird ein AP von 2010,1 eV ermittelt. Damit liegt auch dieser Auger-Parameter in einem für ZnO typischen Wertebereich.

Wie der Vergleich der Auger-Spektren und der Auger-Parameter zeigen, unterscheidet sich die Messung der 5 nm dicken ZnO:Al-Schicht von allen anderen Schichtdicken. So erscheint das Spektrum der 5 nm dicken Schicht schmaler mit einer ausgeprägteren Struktur bei etwa  $E_{\text{kin}} = 991$  eV.

In der Literatur wurde beschrieben, dass Auger-Spektren entartet dotierter ZnO:Al-Schichten im Vergleich zu undotierten ZnO Schichten strukturloser und verbreitert sind [42]. Dieses „Ausschmieren“ wird erklärt durch die hohe Dichte freier Elektronen, welche eine Abschirmung des Photoelektronenlochs sowie die inelastische Streuung des Photoelektrons (Anregung von Plasmonen) zur Folge hat [38, 24]. Dies führt zu einer zusätzlichen



**Abbildung 6.14:** a) Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission für alle in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al Schichtdicken. Die Anpassung des Maximums mit einer einfachen Gauß-Funktion ist angedeutet (rote Einfärbung). b) Aus der Lage der Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission und der Zn  $2p_{2/3}$  Emissionslinie ermittelte Auger-Parameter als Funktion der ZnO:Al-Schichtdicke.

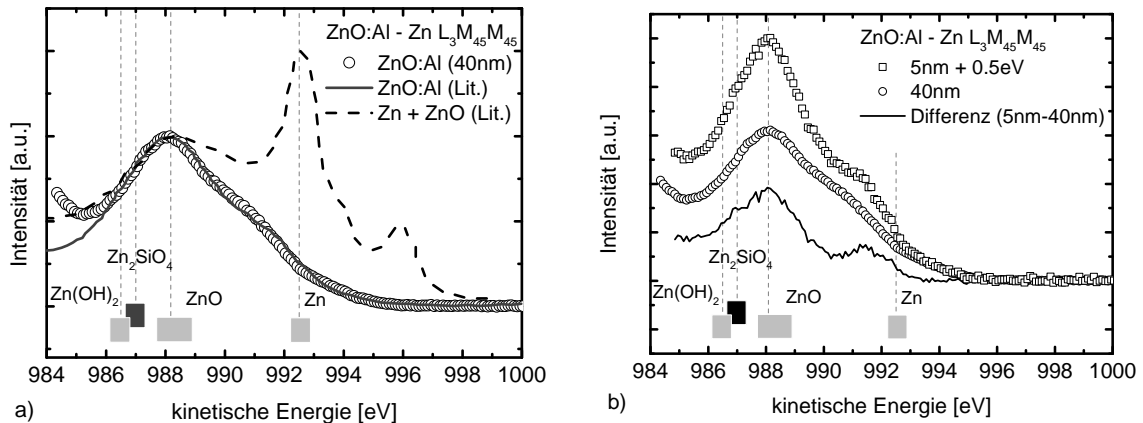
Emission auf Seiten höherer kinetischer Energien im Auger-Spektrum [38]. Für den Fall des in Abbildung 6.14 gezeigten Vergleichs hieße das, dass die geringere Breite der Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission der 5 nm ZnO:Al Schicht in einer geringeren Ladungsträgerdichte begründet ist. In der Tat zeigen Hall Messungen, dass mit einer Verringerung der Schichtdicke eine Verringerung in der freien Ladungsträgerdichte einhergeht (vergleiche Abbildung 4.2).

Eine weitere Möglichkeit für die Unterschiede in den Auger-Spektren zwischen der dünnsten ZnO:Al-Schicht und Schichten höherer Dicke, kann in dem Einfluss zusätzlicher Spezies für die dünnste ZnO:Al-Schicht begründet liegen.

Abbildung 6.15 zeigt beispielhaft die Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission für die untersuchte ZnO:Al-Schicht mit einer Schichtdicke von 40 nm sowie Referenzspektren für Zinkoxid [60] und ZnO mit elementarem Zink [164]. Darüber hinaus ist die Lage weiterer in der Literatur diskutierter Spezies (Zn(OH)<sub>2</sub> und Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [27]) gekennzeichnet. Der Vergleich des gemessenen Spektrums mit den Literaturdaten zeigt eine gute Übereinstimmung mit Aluminium dotiertem Zinkoxid. Elementares Zink ist in der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie nicht nachweisbar.

Von Interesse ist der Vergleich der Spektren einer ZnO:Al-Schicht mit und ohne Einfluss der ZnO:Al/(p)a-Si:H Grenzfläche. Abbildung 6.15b zeigt hierfür die Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission für die untersuchten ZnO:Al Schichten mit einer Dicke von 5 nm und 40 nm sowie deren Differenzspektrum ( $I(5\text{ nm}) - I(40\text{ nm})$ ). Für die Differenzbildung wurden die Lagen der Maxima in Übereinstimmung gebracht.

Dieser direkte Vergleich der beiden Spektren zeigt eine geringfügige Veränderung der Form, was auf die Existenz verschiedener Spezies deutet, deren Anteile sich mit der Schichtdicke ändern. Darüber hinaus kann die Veränderung der Form, wie oben genannt, auch mit einer unterschiedlichen Ladungsträgerdichten erklärt werden.



**Abbildung 6.15:** a) Zn  $L_{3}M_{45}M_{45}$  Auger-Emission einer nominell 40 nm dicken ZnO:Al Schicht sowie Referenzspektren für ZnO [60] und ZnO+elementares Zink [164]. Entsprechende Positionen einschließlich derer von  $Zn_2SiO_4$  und  $Zn(OH)_2$  sind dargestellt [27]. b) Zn  $L_{3}M_{45}M_{45}$  Auger-Emission einer 40 nm und 5 nm dicken ZnO:Al Schicht. Für den Vergleich wurde das Spektrum der 5 nm ZnO:Al Schicht auf das Maximum der 40 nm ZnO:Al Schicht verschoben. Darüber hinaus abgebildet ist das Differenzspektrum.

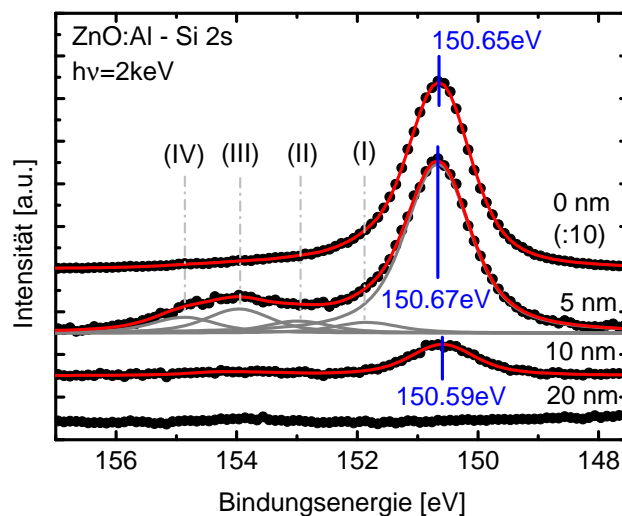
Die 40 nm dicke ZnO:Al-Schicht wird von der ZnO Phase ( $E_{kin} = 988,5$  eV) dominiert. Darüber hinaus zeigt die 5 nm dicke Schicht zusätzliche Beiträge bei geringeren kinetischen Energien ( $E_{kin} \approx 987,0$  eV), was als eine abweichende Stöchiometrie der Schicht aufgrund von Grenz- bzw. Oberflächenspezies gedeutet werden kann. Ein Vergleich mit Literaturdaten legt die Möglichkeit des Vorhandenseins von  $Zn(OH)_2$  und/oder  $Zn_2SiO_4$  nahe [27]. Die hohe Linienbreite der Auger-Emission und die komplexe Emissionsform macht eine einfache Anpassung kaum möglich. Eine Quantifizierung wäre daher stark fehlerbehaftet. In der Tat zeigt die später diskutierte Analyse der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie für eine Schichtdicke von 5 nm einen Anteil von Fremdphasen von nur 4 % an der Schichtzusammensetzung.

Abbildung 6.15b gibt darüber hinaus keine eindeutigen Hinweise auf das Vorhandensein von  $Zn^0$  Spezies, wie es in anderen Untersuchungen beobachtet wurde [118]. Es besteht die Möglichkeit, dass eventuell vorhandenes  $Zn^0$  an der ZnO:Al/a-Si:H Grenzfläche mit zunehmender Beschichtungsdauer durch den Eintrag von Sauerstoff oxidiert [118].

## 6.2.2 Initiales Wachstum von ZnO:Al

### Silizium 2s Emission

Für eine ZnO:Al Schichtdicke von 10 nm oder geringer kann die 2s Emissionslinie des Siliziums detektiert werden. Dabei handelt es sich um das Signal der auf dem c-Si Wafer abgeschiedenen (p)a-Si:H Schicht. Abbildung 6.16 zeigt die entsprechenden Si 2s Emissionslinien der unbeschichteten (p)a-Si:H Schicht, sowie der mit 5 nm bis 20 nm ZnO:Al beschichteten (p)a-Si:H Schicht.



**Abbildung 6.16:** HAXPES-Messung der Silizium 2s Emissionslinien der unbeschichteten sowie mit gesputtertem ZnO:Al beschichteten (p)a-Si:H Schicht. Die ZnO:Al-Schichtdicke beträgt 5 nm bis 20 nm. Die Anpassung zeigt neben der Si-Si Emission bei etwa 150,6 eV auch Anteile von  $\text{SiO}_x$  verschiedenster Oxidationsstufen. Die Oxidationsstufen von Silizium und die entsprechenden Lagen sind angedeutet.

Für das unbeschichtete a-Si:H kann die Lage der Si 2s Emissionslinie zu 150,65 eV bestimmt werden. Mit der Deposition von 5 nm ZnO:Al sind neben der Emissionslinie der Si-Si Bindung (150,67 eV) Komponenten bei höheren Bindungsenergien nachweisbar. Diesen können verschiedenen Oxidationsstufen des Siliziums zugeordnet werden: Es kommt mit der Abscheidung der ZnO:Al Schicht zu einer Oxidation der (p)a-Si:H Oberfläche. In der Literatur werden die Oxidationsformen  $\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$  und das stöchiometrische Oxid  $\text{SiO}_2$  mit ihren entsprechenden Werten für die chemische Verschiebung von  $\Delta E = 1,0 \text{ eV}$ ,  $1,9 \text{ eV}$ ,  $2,8 \text{ eV}$  und  $3,7 \text{ eV}$  für oxidierte c-Si Wafer genannt [10]. Die Anpassung der Si 2s Emissionslinie liefert wesentliche Beiträge für die Oxidationsform  $\text{Si}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , weniger stark auch Beiträge von  $\text{Si}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}$  (siehe entsprechende Spektren in Abbildung 6.16). Die chemischen Verschiebungen zeigen mit  $\Delta E = 1,2 \text{ eV}$ ,  $2,3 \text{ eV}$ ,  $3,3 \text{ eV}$  und  $4,2 \text{ eV}$  eine Abweichung zu den Literaturdaten, liegen jedoch im Bereich sinnvoller Werte [188].

Die Oxidation der Siliziumoberfläche verwundert nicht, da die entsprechende Reaktion des Sauerstoffs mit Silizium gegenüber der Reaktion mit Zink energetisch bevorzugt ist. Ein Vergleich der Bindungsenthalpien für die Oxidation zeigt einen doppelt so hohen Wert für Silizium im Vergleich zu Zink [118]. Darüber hinaus kommt es bei der Abscheidung der hier untersuchten ZnO:Al Schichten mit einem reaktiven DC-Sputterprozess zu einem Beschuss mit negativ geladenen Sauerstoffionen (vergleiche Abschnitt 5.1). Es ist davon auszugehen, dass damit die Oxidation der (p)a-Si:H Schicht begünstigt wird.

Das Auftreten einer Siliziumoxidphase an einer TCO/Si-Grenzfläche ist dabei nicht auf ZnO:Al beschränkt: So wurde auch beim Sputtern von ITO Schichten (vergleiche Kapitel 6.2.5 und [148, 172]) eine  $\text{SiO}_x$  Phase nachgewiesen. Ein Beitrag der Oxidation

der Siliziumoberfläche vor der Beschichtung mit ZnO:Al wurde durch die Behandlung des Wafers mit einprozentiger Fluorwasserstofflösung minimiert.

Meier *et al.* finden mit der Anpassung der Si 2p Emissionslinie neben den oben genannten  $\text{SiO}_x$  Spezies noch eine weitere Spezies [119]: XPS-Untersuchungen von gesputterten ZnO-Schichten auf einem oxidierten Wafer legen aufgrund der Durchmischung von ZnO und  $\text{SiO}_2$  die Vermutung einer Mischphase in Form von  $\text{Zn}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  nahe. Wahrscheinlich ist die Bildung einer Zinksilikat-ähnlichen Phase wie z.B.  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Bei der Untersuchung dieser  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  Phase wurde eine chemische Verschiebung der Si 2p Emissionslinie in Bezug zu  $\text{Si}^0$  von  $\Delta E = 3,22 \text{ eV}$  bestimmt [119].

Da es für die Si 2s Emissionslinie keine Literaturdaten bezüglich des Materials  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  gibt, ist eine Identifikation erschwert. Jedoch gilt, dass die Anzahl an Si-O-Si Bindungen die chemische Verschiebung beeinflusst [171]. Für die Silikatstruktur ist daher der Haupteinflussfaktor auf die Ladungsverteilung - und damit auf die Si 2s Bindungsenergie - die Anzahl an gebundenen  $\text{Si}^{4+}$  Ionen an einem gegebenen  $\text{SiO}_4^{4-}$  Tetraeder [188].

In  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ist jedes  $\text{SiO}_4$  Tetraeder mit einem Zn-Atom verbunden, womit ein Zn-O-Si Netzwerk gebildet wird [84]. Damit wäre eine Bindungsenergie von etwa  $152,8 \text{ eV}$  ( $\Delta E = 2,4 \text{ eV}$  zu  $\text{Si}^0$ ) gegeben [188], was zu einer Überlagerung mit der Oxidationsform SiO des Siliziums führen würde. Für die Form  $\text{ZnSiO}_3$  wäre eine Bindungsenergie von etwa  $153,4 \text{ eV}$  ( $\Delta E = 3,0 \text{ eV}$ ) gegeben [188], was zu einer Überlagerung mit der Oxidationsform  $\text{Si}_2\text{O}_3$  führen würde. Dies gilt jedoch nur für stöchiometrische Verbindungen, über Mischformen kann keine Aussage getroffen werden. In dem hier vorliegenden Fall kann daher keine eindeutige Aussage über das Vorhandensein einer Zinksilikatphase getroffen werden.

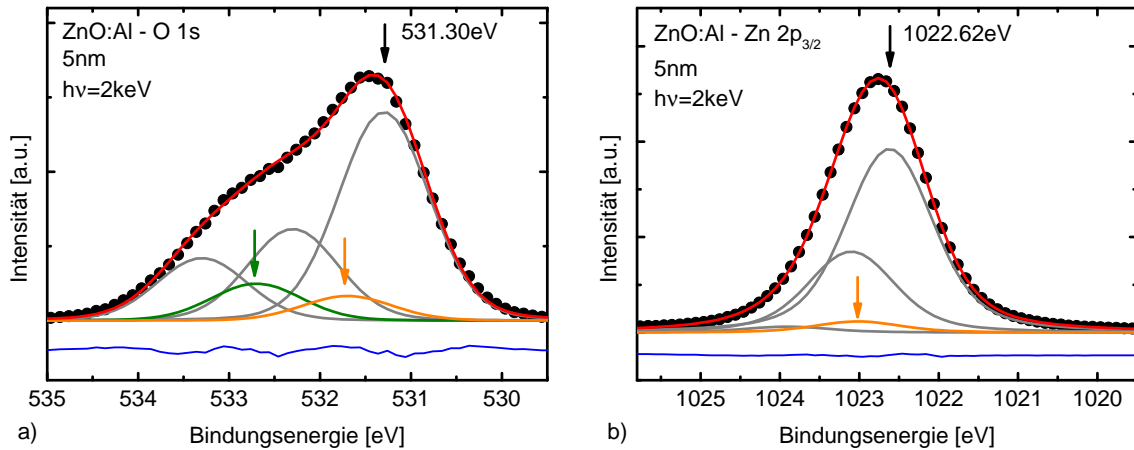
Der Vergleich der energetischen Lage der Si 2s Emissionslinie für die Si-Si Bindung zeigt für eine zunehmende ZnO:Al-Schichtdicke (von 5 nm auf 10 nm) eine Verschiebung von  $< 0,1 \text{ eV}$  hin zu geringeren Bindungsenergien. Eine Bandverbiegung im (p)a-Si:H ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachweisbar. Für Schichtdicken größer 10 nm kann weder Silizium noch  $\text{SiO}_x$  mit Sicherheit nachgewiesen werden.

## Sauerstoff 1s Emission

Unter Einbeziehung der gewonnenen Erkenntnisse für die Schichtzusammensetzung dicker ZnO:Al Schichten soll hier ein umfassendes Bild der O 1s und Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinien für die 5 nm dicke ZnO:Al Schicht erstellt werden. Neben den bereits für die O 1s Emission gefundenen Komponenten höherer Schichtdicken ( $\text{O}^{2-}$ , (II) und (III)), muss auch die nachgewiesene Siliziumoxidphase (vergleiche Abbildung 6.16) einbezogen werden. Darüber hinaus ist, angelehnt an die Diskussion zur Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission, sowie dem experimentellen Nachweis einer Zinksilikatphase für sehr dünne ZnO-Schichten [119], das Auftreten einer zusätzlichen Phase (Durchmischung von ZnO und SiO) wahrscheinlich.

Die Anpassung der O 1s Emissionslinie der 5 nm dicken ZnO:Al-Schicht zeigt eine zusätzliche  $\text{SiO}_x$  Phase eine zusätzliche Komponente mit einer chemischen Verschiebung von  $0,4 \text{ eV}$ . Für den Ursprung dieser Komponente soll von einer Durchmischung von ZnO -  $\text{SiO}_2$

## 6 Photoelektronenspektroskopie der TCO/a-Si:H Grenzfläche

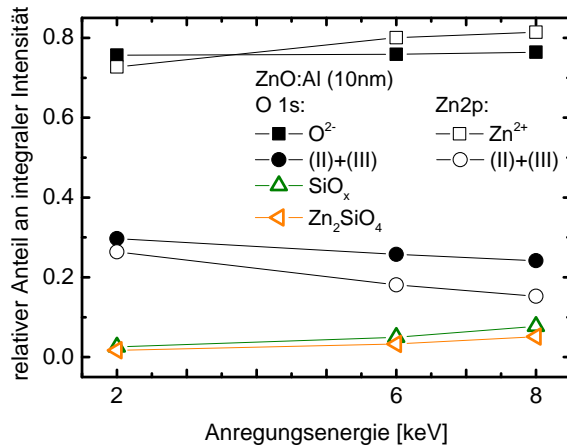


**Abbildung 6.17:** HAXPES-Messung der a) O 1s und b) Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie einer 5 nm dicken ZnO:Al-Schicht. Für die hier untersuchte Schichtdicke ist ein Einfluss der ZnO:Al/(p)a-Si:H Grenzfläche zu beobachten und äußert sich in der Beobachtung einer Siliziumoxidphase (grüne Einfärbung) und einer Zink-Silikatphase (orange Einfärbung).

(z.B. in Form eines Zinksilikats, wie  $Zn_2SiO_4$  [119]) ausgegangen werden. Die Existenz einer solchen Grenzflächenphase könnte die Verschiebung der Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission in Richtung geringerer kinetischer Energien erklären (vergleiche Abbildung 6.14). Neben dem Eintrag von Zn bzw. ZnO in die wachsende Schicht durch den Sputterprozess, sind auch Diffusionsprozesse von Zink an der ZnO:Al/(p)a-Si:H Grenzfläche denkbar. Heizexperimente an gesputterten ZnO/c-Si Schichtsystemen zeigen, dass sich bei relativ hohen Temperaturen von 400 °C bevorzugt  $Zn_2SiO_4$  bildet [209, 210, 114].

Abbildung 6.17a zeigt die O 1s Emissionslinie einer 5 nm dicken reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schicht mit den fünf genannten Komponenten. Die chemischen Verschiebungen der Komponenten (II) und (III) betragen  $\Delta E = 1,0\text{ eV}$  und  $\Delta E = 2,0\text{ eV}$ . Die Lage der Siliziumoxidphase bezüglich der  $O^{2-}$  Emissionslinie beträgt  $\Delta E = 1,4\text{ eV}$  [119]. Eine ZnO-SiO<sub>2</sub> Mischphase ist mit einer chemischen Verschiebung von  $\Delta E = 0,4\text{ eV}$  bei einer Bindungsenergie von 531,7 eV nachweisbar.

Gleichermaßen kann die Schichtzusammensetzung für die Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie gefunden werden. Das Verhältnis von Zn  $2p_{3/2}$  zur ZnO-SiO<sub>2</sub>-Mischphase in der Zinkemissionslinie ergibt sich aus dem Verhältnis von  $O^{2-}$  zur ZnO-SiO<sub>2</sub>-Mischphase in der Sauerstoffemissionslinie (da Zn:O = 1:2 in  $Zn_2SiO_4$ ). Für das Zinksilikat wurde eine Bindungsenergie von 1023,0 eV und damit eine chemische Verschiebung von 0,4 eV gefunden. In Übereinstimmung mit der Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Emission wurde für die Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie auch für die hier untersuchte geringste Schichtdicke kein  $Zn^0$  gefunden. Abbildung 6.17b stellt das Ergebnis der Anpassung graphisch dar.

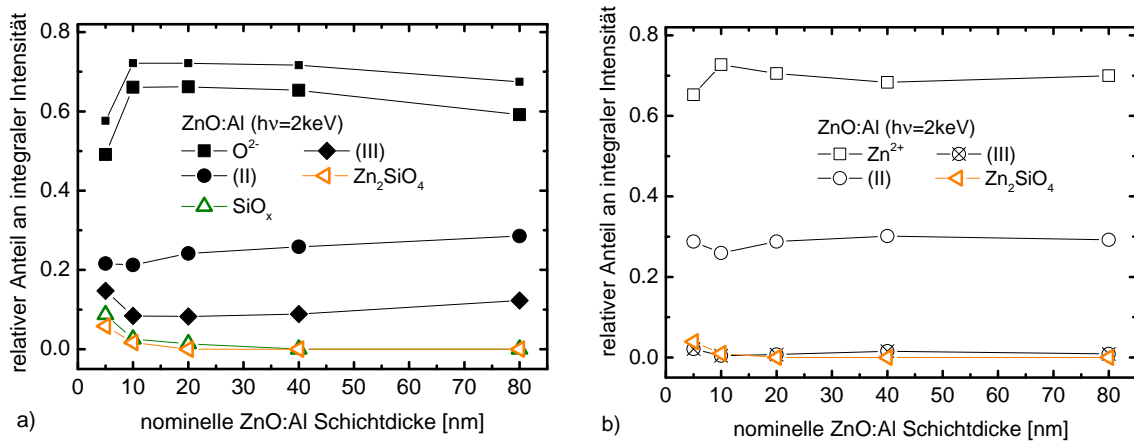


**Abbildung 6.18:** Relative Anteile der Spezies an der integralen Intensität der O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie einer 10 nm dicken ZnO:Al-Schicht (für O<sup>2-</sup> bezogen auf die Gesamtintensität ohne (III), SiO<sub>x</sub> und Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

### Anregungsenergie-abhängige Charakterisierung dünner ZnO:Al-Schichten

Für eine tiefenaufgelöste Analyse der Schichtzusammensetzung wurde, wie bereits bei dicken ZnO:Al-Schichten beschrieben, die Anregungsenergie zwischen 2 keV, 6 keV und 8 keV für eine 10 nm dicke ZnO:Al-Schicht variiert. Abbildung 6.18 zeigt die relativen Anteile der Komponenten an der integralen Intensität der O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie. Gemäß den Erkenntnissen aus der Analyse für dicke ZnO:Al-Schichten (vergleiche Abbildung 6.12) wird eine Reduktion der Summe der Nebenkomponten (II) und (III) für beide Rumpfniveaus beobachtet. Gleichzeitig steigt der Anteil der ZnO:Al/(p)a-Si:H Grenzflächenphase zugeordneten SiO<sub>x</sub> und Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Emission an der Gesamtsignalstärke.

Für den in Abbildung 6.12 gezeigten Vergleich bezieht sich der relative Anteil der O<sup>2-</sup> Komponente auf die Gesamtintensität der O 1s Emissionslinie abzüglich der Komponenten (III), SiO<sub>x</sub> und Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, um einen Vergleich mit der Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie zu ermöglichen. Der Verlauf der Anteile der Hauptkomponente O<sup>2-</sup> aus der O 1s Emission mit der Hauptkomponente Zn<sup>2+</sup> aus der Zn 2p<sub>3/2</sub> Emission zeigen eine mit größerer Anregungsenergie größer werdende Diskrepanz. Während der relative Anteil für die O 1s Emissionslinie mit der Anregungsenergie nahezu konstant bleibt, steigt er für die Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie mit der Anregungsenergie. Dies weist auf eine sich verändernde Stöchiometrie direkt an der ZnO:Al/(p)a-Si:H Grenzfläche, die nicht vollständig mit dem hier gewählten Modell der Schichtzusammensetzung beschrieben werden kann. Der Unterschied in der kinetischen Energie der O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Photoelektronen führt zumindest für die geringeren Anregungsenergien zu abweichenden Informationstiefen, die bei der hier untersuchten relativ geringen Schichtdicke und der chemischen Veränderung mit der Tiefe zu einer Abweichung beiträgt.



**Abbildung 6.19:** Entwicklung der relativen Anteile der Komponenten an der a) O 1s und b) Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie als Funktion der Schichtdicke. In a) ist der relative Anteil der O<sup>2-</sup> Komponente bezogen auf die O 1s Gesamtfläche (große Quadrate) sowie auf die O 1s Gesamtfläche ohne die Komponente (III) (kleine Quadrate) angegeben.

### 6.2.3 Schichtdickenabhängige Untersuchung von ZnO:Al

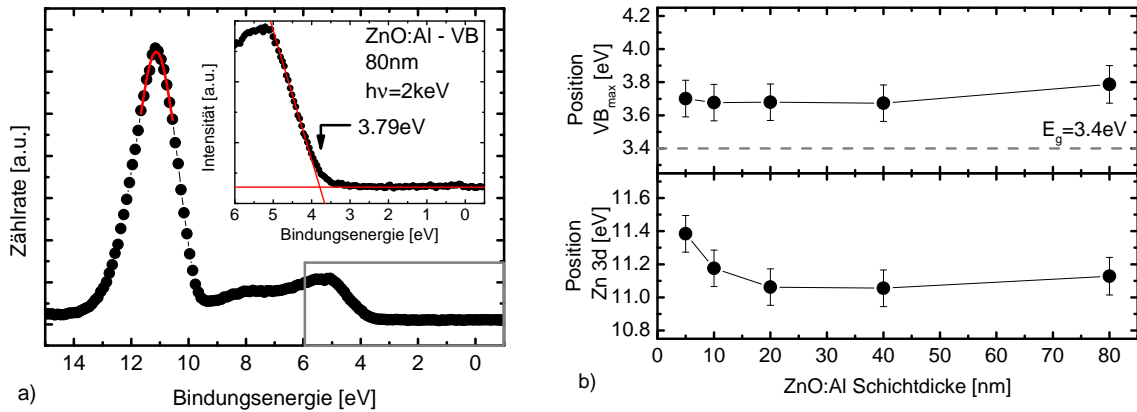
In den vorherigen Abschnitten wurde die Untersuchung von 5 nm, 10 nm und 80 nm dicken ZnO:Al-Schichten vorgestellt. Nun soll zusammenfassend die Entwicklung der diskutierten chemischen Spezies als Funktion der Schichtdicke dargestellt werden.

Für 5 nm dicke gesputterte ZnO:Al-Schichten tritt sowohl eine SiO<sub>x</sub>-Phase als auch eine Zinksilikatphase auf, die im PES-Spektrum der O 1s Emission einen Intensitätsanteil von zusammen 15 % aufweisen. Verschiedene Autoren sprechen von der Existenz einer amorphen SiO<sub>x</sub>-Phase an der Grenzfläche von auf c-Si gesputterten ZnO:Al-Schichten. So geben Sieber *et al.* basierend auf TEM Untersuchungen hierfür eine Dicke von 4 – 6 nm an [173]. Darauf wächst ein feinkristalliner (wenige nm) ZnO:Al-Film, dessen Zusammensetzung variiert. Entsprechende Untersuchungen mit Hilfe von TEM und konvergenter Elektronenbeugung (Convergent Beam Electron Diffraction, CBED) deuten auf die Existenz von Zn-Al-O Phasen verschiedenster Zusammensetzung [173]. Ein erhöhter Aluminiumgehalt verzögert die Bildung von Körnern und das Wachstum unter einer Vorzugsorientierung. Dieser Mechanismus wird jedoch erst ab einer Aluminiumdotierung von 4,4 at. % dominant. Für geringere Dotierungen, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, wurden ein geringer Anteil feinkristalliner Körner auf der c-Si Oberfläche nachgewiesen [173]. Entsprechend finden Gabás *et al.* für auf c-Si gesputterte undotierte ZnO-Schichten eine amorphe SiO<sub>x</sub>-Phase mit einer geringeren Schichtdicke (2 nm) [48].

Abbildung 6.19a und 6.19b fassen die Entwicklung der relativen Anteile der Schichtspezies resultierend aus der Anpassung der O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinien als Funktion der ZnO:Al-Schichtdicke zusammen.

Der relative Anteil der O<sup>2-</sup> Komponente der O 1s Emissionslinie bezogen auf die O 1s Gesamtfläche ohne Komponente (III) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem





**Abbildung 6.20:** a) HAXPES-Messung des Valenzbandes einer auf (p)a-Si:H gesputterten nominell 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht. b) Position des Valenzbandmaximums und Lage des Zink 3d Rumpfniveaus, als Ergebnis der Anpassung mit einer Gauß-Funktion (siehe entsprechende Markierung in a)), in Abhängigkeit der ZnO:Al-Schichtdicke.

entsprechenden Anteil von  $\text{Zn}^{2+}$  der Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie. In Abbildung 6.19a ist daher darüber hinaus der Anteil der  $\text{O}^{2-}$  Spezies an der O 1s Gesamtintensität ohne (III) dargestellt.

Für beide Emissionslinien gilt: Für eine Schichtdicke von 5 nm weichen die Anteile des in der Probe vorliegenden Sauerstoffs im  $\text{O}^{2-}$  bzw. Zinks im  $\text{Zn}^{2+}$  Bindungszustand, von dem höherer Schichtdicken ab. Der Anteil entspricht hier 58 % für  $\text{O}^{2-}$  bzw. 65 % für  $\text{Zn}^{2+}$ . Der Anteil von (II) beträgt 22 % für die O 1s und 28 % für die Zn  $2p_{3/2}$  Emissionslinie.

Für eine Schichtdicke von 10 nm ändern sich diese Verhältnisse und bleiben für höhere Schichtdicken konstant. Die Anteile an Sauerstoff und Zink im  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  Bindungszustand sättigen auf einen Wert von etwa 72 % für beide Spezies. Die in dieser Arbeit untersuchte ZnO:Al-Probe mit der höchsten Schichtdicke weist einen leicht verringerten  $\text{O}^{2-}$ -Anteil auf. Da diese Probe einer längeren Zeit der Luft ausgesetzt war, kann von einer erhöhten Adsorption von Wasser ausgegangen werden, wie auch der Anstieg der Nebenkomponten (II) und (III) zu erkennen gibt. Suboxide des Siliziums und eine vorhandene Zinksilikatphase tragen, bezogen auf die O 1s Emissionslinie, für eine 10 nm ZnO:Al Schicht anteilig nur zu 3 % der Gesamtintensität bei.

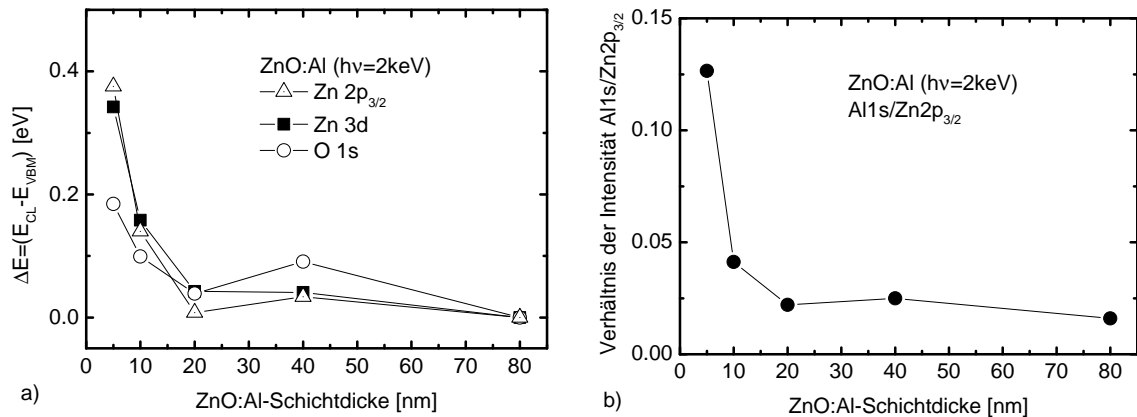
### 6.2.4 Positionen ausgewählter Energieniveaus von ZnO:Al

In Abbildung 6.20a ist das Valenzband einer auf a-Si:H abgeschiedenen 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht gezeigt. Die Struktur wird durch die Emission des Zn 3d Rumpfniveaus bei einer Bindungsenergie von etwa 11,1 eV dominiert [108]. Weitere Beiträge liefern die elektrischen Zustände des O 2p Orbitals bei etwa 5 eV und der Mischung der O 2p und Zn 4s Orbitale für den Bereich bei etwa 8 eV [152].

Das Valenzbandmaximum ist in Abbildung 6.20a vergrößert dargestellt. Der Ansatz der Valenzbandkante zeigt eine zusätzliche Verbreiterung. Für diese zusätzliche Emission gibt es in der Literatur verschiedene Erklärungsansätze: Zum einen können strukturelle Defekte an der Oberfläche zu (besetzten) Zuständen in der Bandlücke führen. Hamberg *et al.* halten ionisierte Defekte für wahrscheinlich [59]. Auch die Terminierung der Oberfläche mit Adsorbaten, wie sie in den Spektren des Sauerstoffs und Zinks nachgewiesen wurden, kann zu einer Beeinflussung der Valenzbandkante führen. Dieser Einfluss ist von äußeren Faktoren, wie der Dauer der Probenlagerung an Luft abhängig. Für die Bestimmung des Valenzbandmaximums wurde daher der Schnittpunkt einer linearen Anpassung der Kante selbst mit einem konstantem Untergrund gewählt. Für alle folgenden Berechnungen soll dieser Schnittpunkt als Valenzbandmaximum genutzt werden. Abbildung 6.20b zeigt die aus der Anpassung resultierende Position des Valenzbandmaximums als Funktion der ZnO:Al-Schichtdicke. Für eine 80 nm dicke ZnO:Al-Schicht beträgt das Valenzbandmaximum 3,8 eV und fällt leicht auf 3,7 eV für geringere ZnO:Al-Schichtdicken. Der Vergleich mit der Bandlücke von undotiertem ZnO ( $E_g = 3,4$  eV [79]) führt zu der Annahme, dass alle hier untersuchten Schichtdicken entartet dotiert sind. Eine Bestätigung einer Entartung liefert die Beobachtung einer zusätzlichen Emission am Fermi-niveau (Bindungsenergie nahe null), wie sie bei allen Proben auftaucht. Diese ist auf die Besetzung von Leitungsbandzuständen am Fermi-niveau durch Elektronen zurückzuführen.

Die Zn 3d Emissionslinie bei etwa 11,1 eV beinhaltet das Emissions-Dublett der Spin-Bahn-aufgespalteten 3d-Linie. Für die Bestimmung der relativen Verschiebung dieser Emissionslinie soll hier die Anpassung des Maximums mit einer einfachen Gauß-Funktion genutzt werden [156] (vergleiche Markierung in Abbildung 6.20a). Die so ermittelten Lagen zeigen im Vergleich zum Valenzbandmaximum einen anderen Trend. Ausgehend von hohen Schichtdicken kommt es zu einer Verschiebung der Zn 3d Emissionslinie um +0,4 eV bei der hier untersuchten geringsten ZnO:Al-Schichtdicke. Eine Änderung in dieser Größenordnung ist für dicke ZnO:Al-Schichten nicht ungewöhnlich und wird in der Literatur durch die Verschiebung des Fermi-niveaus, einschließlich der entsprechenden Verschiebung der Valenzbandkante, für eine zunehmende Dotierung erklärt [156]. Da die Lage der Valenzbandkante keine solche Verschiebung aufweist, wirken womöglich andere Mechanismen, die im Folgenden kurz benannt werden sollen.

Abbildung 6.21a zeigt die Änderung der reduzierten Bindungsenergie  $\Delta E = E_{CL} - E_{VBM}$  der Rumpfniveaus O 1s, Zn 2p<sub>3/2</sub> und Zn 3d. Die Werte sind auf den entsprechenden Wert der 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht bezogen. Wie bereits für die Zn 3d Emissionslinie dargestellt, zeigt sich auch für die O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Rumpfniveaus eine Verschiebung ihrer energetischen Lage für aufgrund des konstanten Werts für das Valenzbandmaximum. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung für die Verschiebung der Rumpfniveaus Zn 2p<sub>3/2</sub> und Zn 3d. Die Rumpfniveaus dünner Schichten zeigen eine Verschiebung um 0,4 eV zu höheren Bindungsenergien. Für das O 1s Rumpfniveau ist dieser Unterschied weniger



**Abbildung 6.21:** a) Relative Verschiebung der Rumpfniveaus Zn 2p<sub>3/2</sub>, O 1s und Zn 3d in Bezug auf die Lage des Valenzbandmaximums als Funktion der ZnO:Al-Schichtdicke. b) Verhältnis der integralen Intensität der Emissionslinien Al 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> als Funktion der ZnO:Al-Schichtdicke.

stark ausgeprägt. Hier beträgt die Verschiebung maximal 0,2 eV. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für ITO-Schichten beobachtet (vergleiche Abschnitt 6.2.5 und [50]).

Sowohl für dotierte als auch für undotierte Zinkoxid-Schichten wurde der Einfluss der Depositionsparameter auf die reduzierte Bindungsenergie untersucht [159]. Sowohl die Variation des Sauerstoffpartialdrucks als auch der Temperatur während der Abscheidung führt zu einer Verschiebung der Emissionslinien von bis zu 0,5 eV. Folgende Mechanismen könnten eine Veränderung der energetischen Lage der Emissionslinien erklären:

- Eine geringe Ladungsträgerkonzentration,
- eine hohe Dichte an kristallographischen Defekten,
- eine oberflächennahe Bandverbiegung und
- eine Variation der Stöchiometrie.

Im ersten Fall resultiert die Erhöhung der Bindungsenergie mit fallender Ladungsträgerkonzentration aus einer reduzierten Abschirmung des bei der Photoemission gebildeten Photoelektronenlochs [50]. Im zweiten Fall kommt es durch eine hohe Dichte an kristallographischen Defekten zu einer Störung der Symmetrie und damit zu einer Veränderung der elektronischen Struktur. Dies führt zu einer stärkeren Lokalisierung elektronischer Zustände. In deren Folge kommt es zu einer reduzierten Abschirmung des Photoelektronenlochs.

Eine geringe Ladungsträgerdichte und erhöhte Defektdichte ist für geringe ZnO:Al-Schichten wahrscheinlich und kann für die Verringerung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus verantwortlich sein. Eine sinkende Ladungsträgerdichte mit Abnahme der Schichtdicke wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al-Schichten nachgewiesen (vergleiche Abbildung 4.2). Darüber hinaus weist insbesondere die Nukleationsphase von ZnO:Al-Schichten eine hohe Dichte an strukturellen Defekten auf (vergleiche Abschnitt 4.2.1 und [44, 154]).

Weiterhin soll die Möglichkeit einer oberflächennahen Bandverbiegung als Ursache der starken Verschiebung der Rumpfniveaus genannt werden. Aufgrund der Unterschiede in der Tiefeninformation unterschiedlicher Rumpfniveaus wäre die Auswirkung einer Bandverbiegung auf die Rumpfniveaus O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> unterschiedlich. Dies wäre auch mit dem konstanten Wert des Valenzbandmaximums vereinbar. Jedoch haben Photoelektronen des Zn 3d Rumpfniveaus und der Valenzbandkante nahezu die gleiche kinetische Energie und damit Informationstiefe. Da das Zn 3d und Zn 2p<sub>3/2</sub> Rumpfniveau übereinstimmende Verschiebungen der Rumpfniveaus aufweisen, ist eine sehr oberflächennahe Verbiegung der Bänder nicht wahrscheinlich.

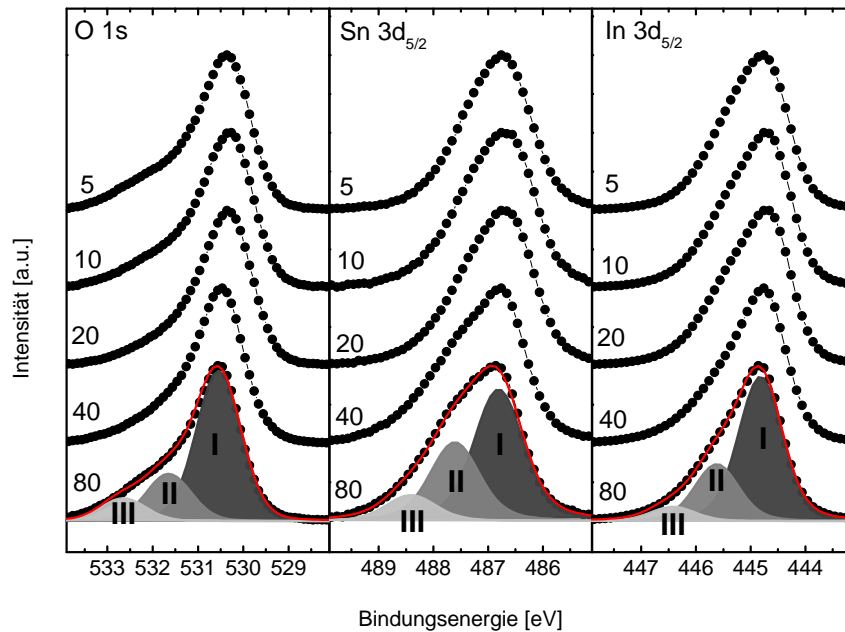
Als letzte Möglichkeit für die Ursache einer Verschiebung der energetischen Lage der Rumpfniveaus mit der ZnO:Al-Schichtdicke soll die Veränderung der Stöchiometrie genannt werden. Bei der Untersuchung des O 1s Rumpfniveaus wurden für geringe Schichtdicken weitere Spezies beobachtet (vergleiche Abbildung 6.19). Darüber hinaus beeinflusst Aluminium als Dotant von ZnO die optischen und elektrischen Eigenschaften, sowie auch die strukturellen Eigenschaften der Schicht, insbesondere für geringe Dicken [173].

Abbildung 6.21b zeigt das Verhältnis der integralen Intensität der Rumpfniveaus Al 1s zu Zn 2p<sub>3/2</sub> als Funktion der ZnO:Al-Schichtdicke. Der Beginn des Schichtwachstums ist gekennzeichnet durch eine Anreicherung von Aluminium an der ZnO:Al/(p)a-Si:H Grenzfläche. Das Al:Zn Verhältnis fällt mit zunehmender Schichtdicke von 0,13 (5 nm) auf 0,02 (20 nm). Ab einer Schichtdicke von 20 nm bleibt das Al/Zn Verhältnis im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

Diese Beobachtung korreliert, genauso wie das nachgewiesene Auftreten von Grenzflächenphasen (SiO<sub>x</sub>, Zinksilikat) für dünne ZnO:Al-Schichten ( $\leq 10$  nm), mit der Verschiebung der energetischen Lage der Rumpfniveaus. Insofern scheint es wahrscheinlich, dass die Veränderung der Stöchiometrie zu der beobachteten Verschiebung der energetischen Lage der Rumpfniveaus führt.

### 6.2.5 ITO mit bauteilrelevanter Schichtdicke

Im Folgenden soll ein Überblick über die untersuchten HAXPES-Spektralbereiche der ITO-Schichten gegeben werden. Ziel ist es die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung als Funktion der Schichtdicke darzustellen und im Vergleich zu den untersuchten ZnO:Al-Schichten zu diskutieren. Insbesondere die Untersuchung dünner ITO-Schichten ( $< 20$  nm) soll später als Ausgangspunkt für die Analyse der ITO/(p)a-Si:H Bandanpassung genutzt werden. Abbildung 6.22 zeigt die Emissionslinien der Rumpfniveaus O 1s, In 3d<sub>5/2</sub> und Sn 3d<sub>5/2</sub> für alle untersuchten auf (p)a-Si:H gesputterten ITO-Schichtdicken. An den Spektren der 80 nm dicken ITO-Schicht sind exemplarisch die jeweiligen Anpassungen gezeigt, die im Folgenden näher diskutiert wird.



**Abbildung 6.22:** HAXPES-vermessene Emissionslinien für die O 1s, In  $3d_{5/2}$  und Sn  $3d_{5/2}$  Rumpfniveaus der untersuchten ITO-Schichten mit einer Schichtdicke von 5 nm bis 80 nm. Die Schichtdicke entspricht der Markierung in nm. Die hier untersuchte dickste Schicht zeigt die gewählte Anpassung mit der Hauptkomponente (I) und den zwei Nebenkompente (II) und (III) (siehe Diskussion im Text). Die Anregungsenergie beträgt in allen Fällen 2 keV.

### Sauerstoff 1s Emission

Wie schon für dotierte Zinkoxidschichten zeigt die O 1s Emissionslinie bei ITO-Schichten eine starke Asymmetrie. Für den Ursprung dieser Asymmetrie gibt es in der Literatur unterschiedliche Erklärungsansätze [50, 195, 148]. Die Anpassung der Spektren zeigt drei Beiträge, wobei die intensivitätsstärkste Emission bei etwa 530,6 eV liegt (siehe Abbildung 6.22). Diese kann dem Sauerstoff in der  $\text{In}_2\text{O}_3$  Matrix zugeordnet werden [142, 148]. Es gibt keinen Unterschied in der energetischen Lage der Bindungsenergie von Sauerstoff für die Bindung zu Indium oder Zinn [109].

Darüber hinaus sind zwei weitere Nebenkompente (II) und (III) mit einer chemischen Verschiebung von  $\Delta E = 1,1$  eV und  $\Delta E = 2,1$  eV zu unterscheiden. Hier sind die Parallelen zur O 1s Emission von Zinkoxidschichten zu sehen (vergleiche Tabelle 6.1). Als Ursprung der Nebenkompente der O 1s Emission von ITO-Schichten werden in der Literatur Oberflächen mit adsorbierten Hydroxid- oder Oxy-Hydroxidgruppen genannt, welche mittels Referenzmessungen an  $\text{In}(\text{OH})_3$  und  $\text{InOOH}$  verifiziert werden konnten [36, 148]. Andere Arbeiten begründen das Auftreten einer Asymmetrie in der O 1s Emissionslinie mit dem Vorhandensein von amorphen ITO-Phasen neben der kristallinen ITO-Kristallstruktur, welche zu einer zusätzlichen Emission bei höheren Bindungsenergien führt [28, 90, 195]. Der Anteil der Nebenkompente an der Gesamtintensität der O 1s Emissionslinie wurde daher als der Anteil an Sauerstoff, gebunden in einer amorphen Matrix,

diskutiert. Dieser Anteil korreliert mit der mit Hilfe von Röntgenbeugung ermittelten Kristallinität und Kristallgröße [90].

**Tabelle 6.4:** Übersicht der in der Literatur diskutierten chemischen Spezies als Komponente der O 1s Emissionslinie von ITO Schichten mit ihren chemischen Verschiebungen  $\Delta E_{\text{ITO}}$  zur jeweils in der Arbeit angegebenen Hauptemissionslinie ( $\text{O}^{2-}$ ).

Spezies	Position [eV]	$\Delta E_{\text{ITO}}$ [eV]	Referenz
$\text{O}^{2-}$	530,1	0	[28]
	530,2	0	[142]
	530,5	0	[195]
$\text{ITO}_{\text{amorph}}$	531,4	1,3	[28]
	532,4	1,8	[71]
$\text{O}^{2-}_{\text{defizit}}$	531,8	1,3	[195]
	531,5	1,3	[88]
$\text{OH}^-$	530,4	1,0	[25]
	531,7	1,5	[142]
	532,6	2,5	[28]
	532,6	1,1	[25]
$\text{O}_{2,\text{ads}}$	533,5	1,8	[80]
	532,7	2,5	[142]
	533,0	2,8	[88]
	532,0	1,8	[109]

In einigen Arbeiten wird die Komponente höherer Bindungsenergie Bereichen mit Sauerstoffleerstellen zugeordnet. So ordnen Kim *et al.* der Nebenkomponente mit einer chemischen Verschiebung von  $\Delta E = 1,3\text{eV}$  einem solchen Bereich zu [88]. Bereichen mit Sauerstoffleerstellen sind dann vorhanden, wenn ein Indiumatom nicht vollständig, d.h. sechsfach mit  $\text{O}^{2-}$ -Ionen koordiniert ist [45]. Aktuellere Arbeiten gehen von  $\text{O}^{2-}$ -Fehlstellen als alleinige Ursache für die Asymmetrie der O 1s Emissionslinien aus [195]. Das Verhältnis der Hauptemissionslinie zur nächstgelegenen Nebenkomponente kann demnach als Verhältnis von stöchiometrischem ITO zu solchem mit einer Sauerstoffverarmung im Material genutzt werden [88]. Tabelle 6.4 fasst die in der Literatur als Ursache für die chemischen Verschiebungen diskutierten Spezies für die O 1s Emissionslinie von ITO zusammen.

Neben der chemischen Verschiebung durch die Variation der elektronischen Umgebung des Sauerstoffatoms wird auch die plasmonische Anregung des freien Elektronengases und der damit verbundene Verlust an kinetischer Energie der Photoelektronen als Grund für die Asymmetrie der O 1s Emission genannt [24, 50]. Als Ursache hierfür wird die hohe Ladungsträgerdichte der ITO Schicht von bis zu  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  angeführt. Die Anregung des quasi-freien Elektronengases (Plasmonen) durch Photoelektronen ist mit inelastischen Verlusten verbunden, die sich in charakteristischen Emissionslinien nahe der  $\text{O}^{2-}$  Hauptemission niederschlägt. Die im Vergleich zu Metallen relativ geringe Elektronendichte bedingt eine geringere Plasmonenfrequenz ( $< 1\text{eV}$ ) [59]. Es kommt daher nicht zur Ausbildung se-

parierter Satelliten, sondern zu der bekannten Asymmetrie. Neben der O 1s Emission sind hiervon auch die Emissionslinien In 3d und Sn 3d betroffen [50]. Die mit der Abscheidung unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck verbundene Verringerung der Ladungsträgerdichte und die damit einhergehende Reduktion der Asymmetrie unterstützen die Vermutung der plasmonischen Anregung [49]. Die Anwesenheit von Adsorbaten wie z.B. Hydroxid wird in den entsprechenden Arbeiten ausgeschlossen, da Abscheidung und Messung *in-situ* erfolgten.

Der Verlust der Asymmetrie bei der Abscheidung von ITO-Schichten unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck kann jedoch auch im Rahmen der oben genannten Erklärung der Asymmetrie durch Sauerstofffehlstellen begründet werden. So führen Jung *et al.* an, dass der erhöhte Einbau von Sauerstoff in die Schicht auch zu einer Reduktion der Sauerstofffehlstellen und damit der beobachteten Asymmetrie führt [81].

Da die hier untersuchten Schichten nicht *in-situ* vermessen werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass zumindest eine Komponente dem Signal von Adsorbaten zuzuordnen ist. Anhand der Ergebnisse, die sich aus der Abhängigkeit der Nebenkomponten von der Schichtdicke und der Anregungsenergie ergeben, wird folgende Zuordnung vorgenommen: Die Nebenkomponten mit einer chemischen Verschiebung von 2,1 eV entspricht einer Oberflächenkomponente, wie zum Beispiel Hydroxid oder Wasser. Die Nebenkomponten mit einer chemischen Verschiebung von 1,1 eV kann entweder Bereichen mit einem Sauerstoffdefizit zugeordnet werden, oder in dem Vorhandensein einer amorphen Matrix begründet sein.

### Indium 3d<sub>5/2</sub> und Zinn 3d<sub>5/2</sub> Emissionslinie

Wie in Abbildung 6.22 zu sehen, zeigen auch die Emissionen der In 3d<sub>5/2</sub> und Sn 3d<sub>5/2</sub> Rumpfniveaus eine starke Asymmetrie. Die Hauptkomponente entspricht der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bei 444,8 eV) bzw. der SnO<sub>2</sub> (bei 486,8 eV) Phase. Dem Ansatz der O 1s Emission folgend, sollten die Nebenkomponten der In 3d<sub>5/2</sub> Emissionslinie Phasen mit einem Sauerstoffdefizit bzw. amorphen Anteilen und einer Hydroxid- bzw. Wasserkomponten auf der Oberfläche entsprechen. Für die Sn 3d<sub>5/2</sub> Emissionslinie ist neben der Sn<sup>4+</sup> Spezies auch die Emission der reduzierten Phase SnO möglich, wie der Vergleich der Literaturdaten zeigt (siehe Tabelle 6.5).

Das von einigen Autoren gefundene metallische Indium bzw. Zinn konnte in den hier untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden [148, 195]. Tabelle 6.5 fasst die in Frage kommenden Spezies und ihre Positionen zusammen.

### Anregungsenergie-abhängige Messung der Sauerstoff 1s und Indium 3d Emissionslinien

Eine nähere Analyse der O 1s Emissionslinie für 80 nm dicke ITO-Schichten ist durch die Variation der Anregungsenergie ( $h\nu = 2 - 8 \text{ keV}$ ) möglich und soll hier durchgeführt

**Tabelle 6.5:** Übersicht der in der Literatur diskutierten chemischen Spezies als Komponente der In  $3d_{5/2}$  und Sn  $3d_{5/2}$  Emissionslinien, sowie der entsprechenden In und Sn  $L_4M_{45}M_{45}$  Auger-Emission für ITO-Schichten. Angegeben ist jeweils die energetische Lage der Bindungsenergie (BE) der Rumpfniveaus und der kinetischen Energie (KE) der Auger-Emission.

	In	In <sub>ITO</sub>	In(OH) <sub>x</sub>	Sn	SnO	SnO <sub>2</sub>
BE Rumpfniveau [eV]	443,6	444,5	446,0	484,5	486,2	487,1
Referenz	[109]	[109]	[28]	[109]	[28]	[28]
KE Auger-Emission [eV]	410,3	406,4	405,0	437,6	432,6	434,1
Referenz	[202]	[14]	[201]	[202]	[109]	[183]

werden, um zwischen der Zusammensetzung an der Oberfläche und den darunter liegenden Schichten zu unterscheiden. Abbildung 6.23a zeigt die integralen Flächenanteile der O 1s Emissionslinie als Funktion der Anregungsenergie für die untersuchte 80 nm dicke ITO-Schicht.

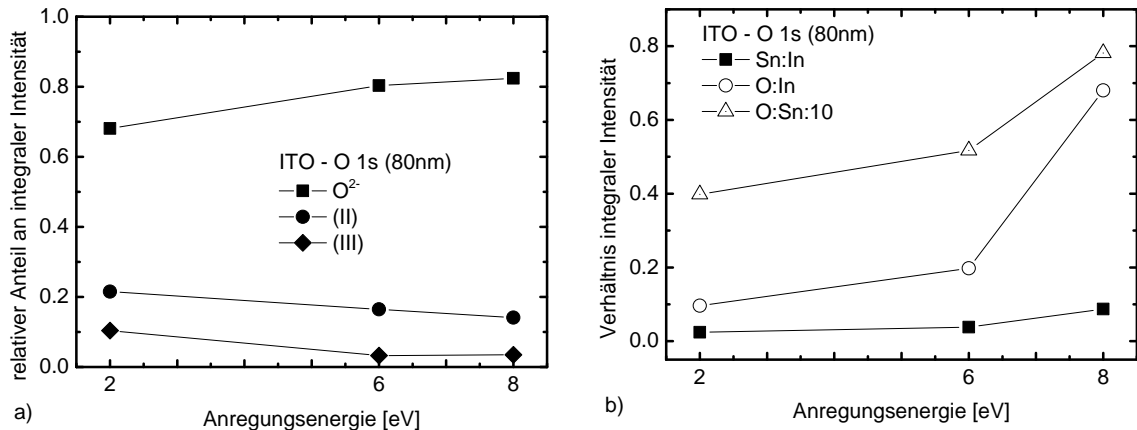
Der für die oberflächensensitivste Messung ( $h\nu = 2 \text{ keV}$ ) ermittelte relative Anteil von  $\text{O}^{2-}$  an der Gesamtintensität beträgt 68 %. Mit zunehmender Informationstiefe steigt dieser Wert auf 82 % ( $h\nu = 8 \text{ keV}$ ), während die Anteile der Komponente (II) bzw. (III) auf 14 % bzw. 3 % sinken. Bei den Nebenkomponten handelt es sich offenbar um eine an der Oberfläche lokalisierte Spezies oder um eine strukturelle Variation der Bindungszustände (z.B. Sauerstoffdefizit). Die chemische Verschiebung weist darauf hin, dass es sich bei der Komponente (III) um OH-Gruppen oder adsorbierter Sauerstoff (Wasser) handeln kann [142, 25].

Die Komponente (II) kann, wie bereits erwähnt, Bereichen mit Sauerstoffdefizit [88, 195] zugeordnet werden. Das Flächenverhältnis zwischen Komponente (II) und der O 1s Hauptkomponente fällt mit zunehmender Anregungsenergie von 0,32 auf 0,17. Diese Werte sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur (0,2) für ITO-Schichten, die unter ähnlichen Bedingung abgeschieden wurden und ist ein Hinweis auf eine oberflächennahe  $\text{O}^{2-}$  Verarmung [195].

Die In  $3d_{3/2}$  Emissionslinie zeigt, wenngleich abgeschwächt, den gleichen Trend (nicht dargestellt). Die Anteile ändern sich nur geringfügig mit Zunahme der Anregungsenergie für die jeweiligen Komponenten: (I) von 67 % auf 70 %, (II) von 26 % auf 23 % und (III) konstant 7 %. Der Trend ähnelt dem der Sn  $3d_{3/2}$  Emissionslinie. Dabei ändern sich die Anteil der Komponente wie folgt: (I) von 55 % auf 60 %, (II) von 33 % auf 32 % und (III) von 11 % auf 8 %.

Neben den relativen Anteilen integraler Intensitäten der Spezies einer Emissionslinie ändern sich auch die absoluten Intensitäten relativ zueinander, wie Abbildung 6.23b zeigt. Ausgehend von der oberflächensensitivsten Messung (2 keV) zeigt das Sn:In Verhältnis den geringsten Wert von 2 %. Mit Zunahme der Anregungsenergie auf 8 keV steigt dieser Wert auf 9 %. Dieser Unterschied deutet auf eine Anreicherung von Indium unmittelbar an der Oberfläche der ITO Schicht.





**Abbildung 6.23:** a) Relative Anteile der Einzelkomponenten an der integralen Intensität der O 1s Emissionslinie einer nominell 80 nm dicken ITO-Schicht als Funktion der Anregungsenergie. b) Verhältnis der integralen Intensität der O 1s, In  $3d_{5/2}$  und Sn  $3d_{5/2}$  Emissionslinien zueinander als Funktion der Anregungsenergie.

Das O:In Verhältnis zeigt ebenso einen starken Anstieg von 10 % (oberflächennah) auf 68 %. Grund hierfür ist gleichermaßen die Abnahme der Indiumkonzentration mit der Tiefe. Ein ähnlicher Verlauf kann für das O:Sn Verhältnis beobachtet werden.

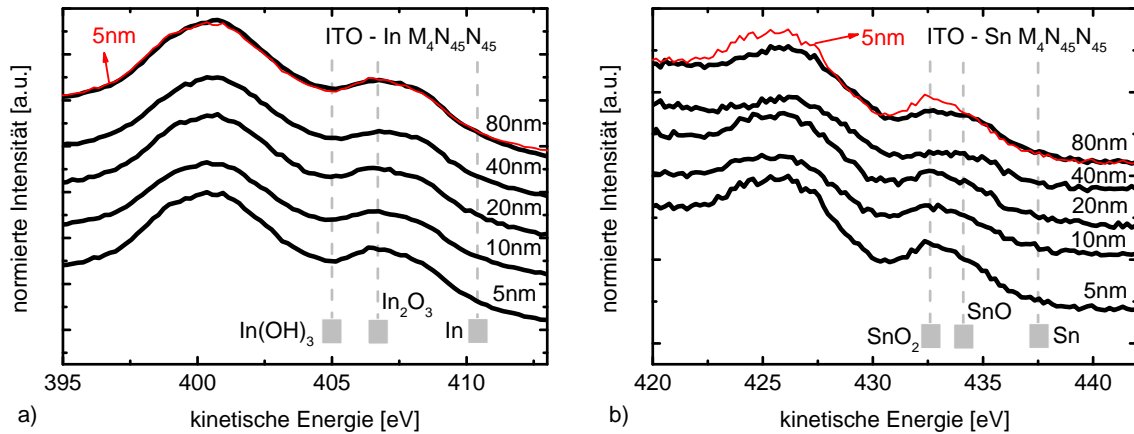
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ITO oberflächennah eine vom Volumen abweichende chemische Zusammensetzung aufweist. Dabei handelt es sich um eine mit OH- bzw.  $H_2O$  Gruppen terminierte Oberfläche, die durch eine indiumreiche und sauerstoffdefizitäre Kristallstruktur charakterisiert ist.

### Indium $M_4N_{45}N_{45}$ und Zinn $M_4N_{45}N_{45}$ Auger-Emission

Für den Nachweis chemischer Spezies in den untersuchten ITO-Schichten soll zusätzlich zu den Rumpfniveaus die Betrachtung der Indium und Zinn  $M_4N_{45}N_{45}$  Auger-Emission hinzugezogen werden. Abbildung 6.24 zeigt die auf das Maximum normierten Auger-Spektren der Indium und Zinn Übergänge für die untersuchten Schichtdicken. Die Form der Spektren für beide Metalle wird vorgegeben durch die beiden Übergänge  $M_5N_{45}N_{45}$  (geringe kinetische Energien) und  $M_4N_{45}N_{45}$  (höhere kinetische Energien) [109].

Die Auger-Spektren liefern einen Hinweis auf die auftretenden Phasen und deren Entwicklung über der Schichtdicke. Für Indium zeigt sich keine Änderung der Spektrenform mit zunehmender Schichtdicke (vergleiche Abbildung 6.24a). Dies wird nochmal beim direkten Vergleich der Auger-Spektren einer 5 nm und 80 nm dicken ITO-Schicht, wie sie in Abbildung 6.24a) gegeben ist, deutlich. Beide Auger-Spektren sind deckungsgleich.

Dem gegenüber zeigen die Auger-Spektren des Zinns eine Veränderung mit zunehmender Schichtdicke (vergleiche Abbildung 6.24b). Während für eine Schichtdicke von 5 nm die Oxidationsform  $SnO_2$  dominant ist, nimmt der Anteil der  $SnO$ -Phase für höhere Schichtdicken zu. Auch hier ist ein direkter Vergleich der Auger-Spektren einer 5 nm



**Abbildung 6.24:**  $M_4N_{45}N_{45}$  Auger-Emission für Indium und Zinn für ITO-Schichtdicken von 5 – 80 nm. Markiert sind die energetischen Lagen von möglichen auftretenden Spezies (vergleiche Tabelle 6.5). Für einen direkten Vergleich ist neben den Auger-Spektren für die jeweils gekennzeichnete Schichtdicke, das Spektrum der 5 nm dicken ITO-Schicht nochmals über das Spektrum der 80 nm dicken ITO-Schicht verschoben dargestellt.

und 80 nm dicken ITO-Schicht in Abbildung 6.24b gezeigt. Beide Auger-Spektren zeigen Unterschiede für den bei einer der  $\text{SnO}_2$  Phase zugeordneten kinetischen Energie von 432,5 eV.

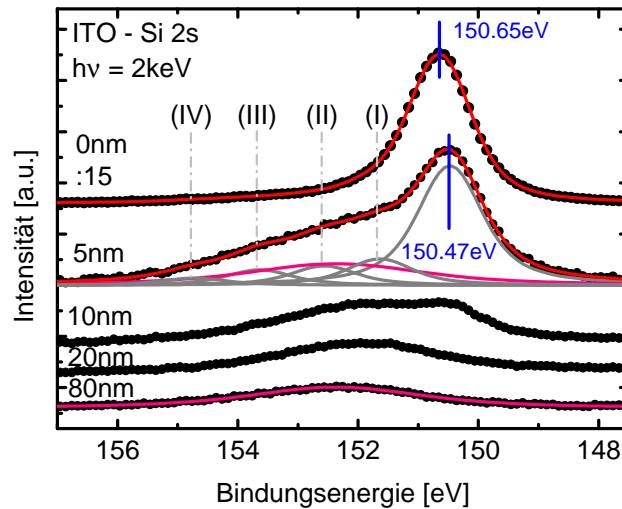
Elementares Indium und Zinn kann für keine der untersuchten Schichtdicken nachgewiesen werden, was die Analyse der  $\text{In } 3d_{5/2}$  und  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  Rumpfniveaus bestätigt.

## 6.2.6 Initiales Wachstums von ITO

### Silizium 2s Emission

Wie bereits bei den gesputterten  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Schichten gesehen, kann bei ITO-Schichtdicken  $\leq 10$  nm die Emissionslinie des Si 2s Rumpfniveaus detektiert werden. Für den Fall des hier untersuchten ITOs ist der Nachweis des Si 2s Signals erschwert. Aufgrund der Anregung einer höheren Ordnung der  $\text{Sn } 2p_{1/2}$  Emissionslinie kommt es zur Überlappung. Abbildung 6.25 zeigt die gemessenen Spektren der unbeschichteten (p)*a*-Si:H Schicht sowie der auf (p)*a*-Si:H gesputterten ITO-Schichten mit einer Schichtdicke von 5 nm bis 20 nm sowie 80 nm

Für eine ITO-Schichtdicke von 5 nm ist das Si 2s Spektrum dominiert vom Signal der Si-Si Emissionslinie (150,5 eV). Die Anteile einer  $\text{SiO}_x$ -Phase werden von der  $\text{Sn } 2p_{1/2}$  Emissionslinie überlagert. Trotz der eingeschränkten Aussagekraft über eine mögliche Oxidation an der Grenzfläche soll hier eine Abschätzung des Oxidgehalts versucht werden. Hierfür wurde die Si 2s Emissionslinie der 5 nm dicken ITO-Probe angepasst. Ausgangspunkt für die Intensität der signalüberlagernden  $\text{Sn } 2p_{1/2}$  Emissionslinie ist die Anpassung dieser Emissionslinie einer 80 nm dicken ITO-Schicht. Bei dieser Schichtdicke ist die

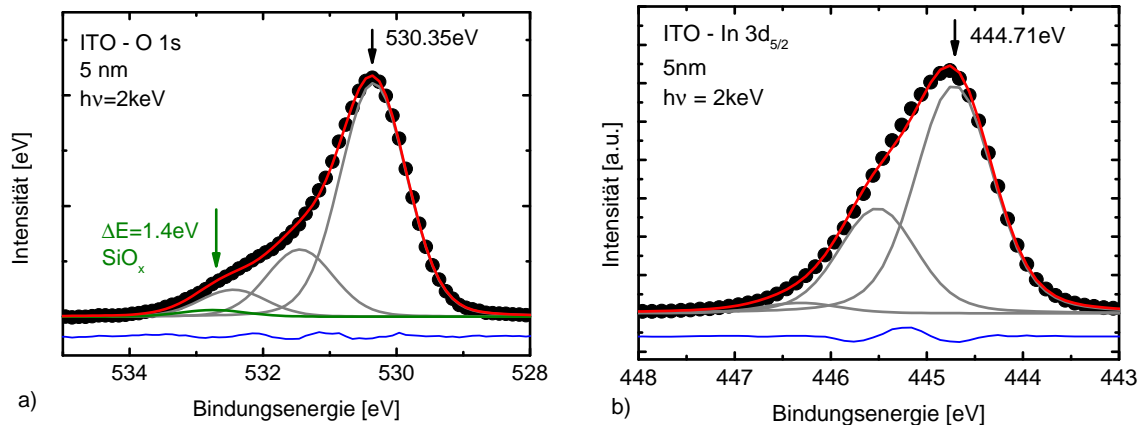


**Abbildung 6.25:** HAXPES-Messung der Silizium 2s Emissionslinien der unbeschichteten sowie mit gesputtertem ITO beschichteten (p)a-Si:H Schicht. Die ITO-Schichtdicken sind angegeben. Die Anpassung zeigt neben der Si-Si Emission bei etwa 150,5 eV auch Anteile von  $\text{SiO}_x$  verschiedenster Oxidationsstufen. Die Oxidationsstufen von Silizium und die entsprechenden Lagen sind angedeutet. Durch die Anregung einer höheren Ordnung kommt es zu einer Überlagerung der Sn  $2p_{1/2}$  Emission (rosa Einfärbung) mit den Emissionen der Si-Si und Si- $\text{O}_x$  Bindungen.

Grenzfläche und damit etwaige Oxidanteile nicht detektierbar. Die ermittelte Position sowie Intensität wurde für die Anpassung der 5 nm dicken ITO-Probe genutzt.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Bemessung der Intensität der Sn  $2p_{1/2}$  Emission fehlerbehaftet sein kann. Der Vergleich mit der integralen Intensität der Sn  $3d_{5/2}$  Emissionslinie weist eine geringe Schwankung ( $< 10\%$ ) als Funktion der Schichtdicke auf. Die Variation der Intensität der Sn  $2p_{1/2}$  Emissionslinie in dieser Größenordnung für die Anpassung der 5 nm dicken ITO-Schicht, hat weder einen Einfluss auf die Lage der Emissionslinie der Si-Si Bindung, noch auf die Verteilung der Oxidationsstufen.

Die Annahme der Position der  $\text{SiO}_x$  Spezies orientiert sich an der Auswertung der 5 nm dicken ZnO:Al Schicht (vergleiche Abbildung 6.16). Es treten Oxidationsformen des Silizium der Art  $\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  auf [10]. Die chemischen Verschiebungen zeigen mit  $\Delta E = 1,2\text{ eV}$ ,  $2,1\text{ eV}$ ,  $3,2\text{ eV}$  bzw.  $4,2\text{ eV}$  eine gute Übereinstimmung mit den bei ZnO:Al gefundenen Positionen. Ein wesentlicher Unterschied zur Untersuchung an ZnO:Al-Schichten ist jedoch die Dominanz der Oxidationsstufen  $\text{Si}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}$  sowie ein geringer Anteil der Oxidationsstufen  $\text{Si}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Arbeiten von Rein *et al.*, in denen ähnlich prozessierte Schichten hergestellt wurden [148]. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 6.25 dargestellt.



**Abbildung 6.26:** Mittels HAXPES vermessene Emissionslinien der a) O 1s und b) In  $3d_{5/2}$  Rumpfniveaus einer 5 nm dicken ITO-Schicht. Die für diese Schichtdicke auftretende  $\text{SiO}_x$ -Phase zeigt eine chemische Verschiebung von 1,4 eV zur O 1s Hauptemissionslinie (grüne Einfärbung).

### Sauerstoff 1s und Indium $3d_{5/2}$ Emission

Mit Hilfe der aus den Si 2s Emissionslinien gewonnenen Erkenntnisse, sowie dem Wissen über die Schichtzusammensetzung für dicke ITO-Schichten lässt sich die O 1s Emissionslinie für die in dieser Arbeit untersuchten 5 nm dicke ITO-Schicht anpassen.

Abbildung 6.26a zeigt die Emissionslinie des O 1s Rumpfniveaus. Neben der Hauptkomponente (530,35 eV) und den Nebenkompenten (II) und (III) mit einer chemischen Verschiebung von  $\Delta E = 1,1$  eV und  $\Delta E = 2,1$  eV kann eine zusätzliche Spezies beobachtet werden.

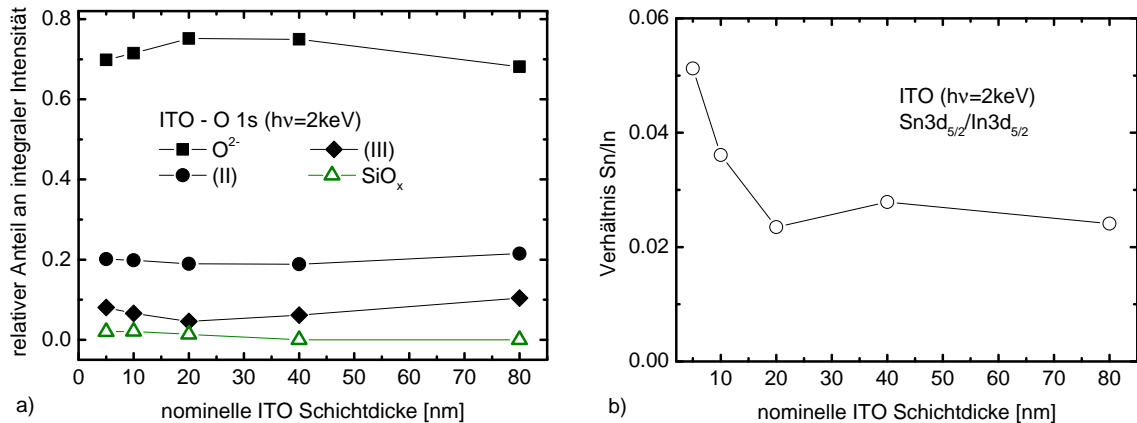
Mit einer chemischen Verschiebung von  $\Delta E = 2,4$  eV zur Hauptkomponente kann  $\text{SiO}_x$  nachgewiesen werden (532,75 eV). Dieser Wert entspricht in guter Übereinstimmung dem entsprechenden Wert anderer Arbeiten [195, 148]. Mit 533,1 eV hat  $\text{SiO}_2$  eine höhere Bindungsenergie und trägt nicht wesentlich zur Siliziumoxidphase bei [195]. Der Anteil an der Gesamtemission von  $\text{SiO}_x$  in der O 1s Emissionslinie entspricht weniger als 2%. Dies ist insbesondere im Vergleich zu gesputterten ZnO:Al Schichten, welche einen Anteil von 9% aufweisen, gering (vergleiche Abbildung 6.17 und 6.19).

Abbildung 6.26b zeigt die für die 5 nm dicken ITO-Schicht entsprechende In  $3d_{5/2}$  Emissionslinie. Die Emissionslinie zeigt keine zusätzliche Grenzflächenphase.

### 6.2.7 Schichtdickenabhängige Untersuchung von ITO

Analog zur Untersuchung der ZnO:Al Schichten soll im Folgenden die relativen Anteile der Spezies in ITO-Schichten als Funktion ihrer Dicke zusammengefasst werden.

Für dünne ITO-Schichten wurde das Auftreten einer  $\text{SiO}_x$  Phase nachgewiesen. Der Anteil an der O 1s Signalintensität beträgt 2%. Darüber hinaus wurden Adsorbate (Ne-



**Abbildung 6.27:** a) Relative Anteile der Komponenten der O 1s Emissionslinie als Funktion der ITO-Schichtdicke. b) Verhältnis der integralen Intensität der Sn  $3d_{5/2}$  und In  $3d_{5/2}$  Emissionslinien als Funktion der ITO-Schichtdicke.

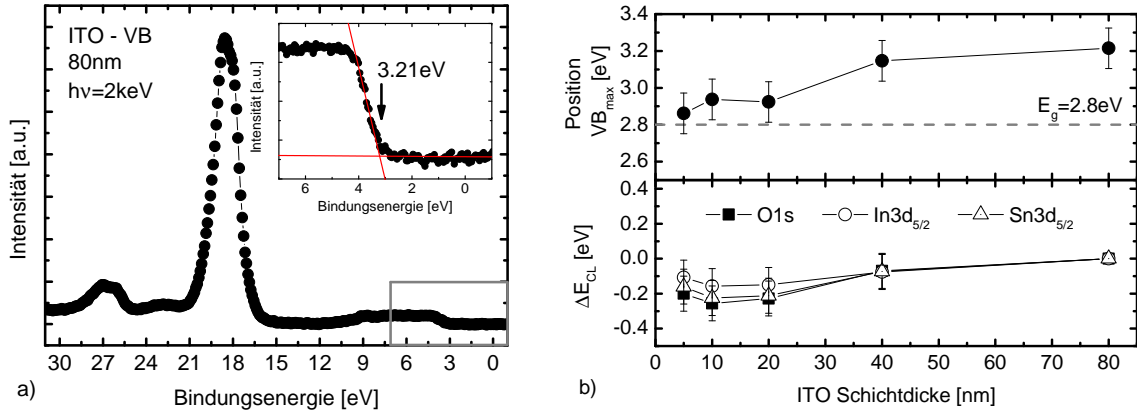
benkomponente (III) der O 1s Emissionslinie) auf der Oberfläche nachgewiesen, welche ca. 5 % bis 10 % der integralen Intensität ausmachen. Der Verlauf der Hauptkomponente und der Nebenkompente (II) der Sauerstoffemissionslinie zeigen entsprechend der geringen Anteile der Adsorbate und der  $SiO_x$ -Phase nur eine geringfügige Änderung mit der Schichtdicke. Zusammenfassend ist der Verlauf der relativen Anteile ( $O^{2-}$ , Nebenkompente (II) und (III),  $SiO_x$ ) als Ergebnis der Anpassung der O 1s Emissionslinie in Abbildung 6.27a dargestellt. Auch hier wird, wie schon für ZnO:Al Schichten beobachtet (vergleiche Abbildung 6.19), für eine ITO-Schichtdicke von 80 nm eine Verringerung des relativen  $O^{2-}$  Anteils festgestellt. Dies kann mit der im Vergleich zu anderen Schichtdicken, erhöhten Lagerdauer der Proben an Luft und der damit verbundenen verstärkten Adsorption von z.B. Wasser, erklärt werden.

Abbildung 6.27b zeigt das Verhältnis der integralen Intensitäten der Sn  $3d_{5/2}$  und In  $3d_{5/2}$  Emissionslinien als Funktion der ITO-Schichtdicke. Für eine Schichtdicke von  $> 20$  nm wird ein Wert von etwa 0,025 erreicht. Für geringere Schichtdicken ist ein Anstieg zu beobachten, der in der Abnahme des Indium Intensität begründet liegt. Für eine ITO-Schichtdicke von 5 nm wird ein Sn/In-Verhältnis von 0,05 erreicht. Dieser Verlauf deutet auf eine erhöhte Sn-Konzentration an der ITO/(p)a-Si:H Grenzfläche.

### 6.2.8 Positionen ausgewählter Energieniveaus von ITO

Abbildung 6.28 die HAXPES-Messung der Valenzbandes einer 80 nm dicken ITO-Schicht, sowie vergrößert dargestellt, die Valenzbandkante. Die intensitätsstärksten Strukturen bilden die zur Bindung beitragenden Valenzorbitale In 4d und Sn 4d bei etwa 18,5 eV und 26,5 eV. Der Bereich des oberen Valenzbandes zwischen 4 und 9 eV wird durch O 2p und In 4d Zustände dominiert [131].

## 6 Photoelektronenspektroskopie der TCO/*a*-Si:H Grenzfläche



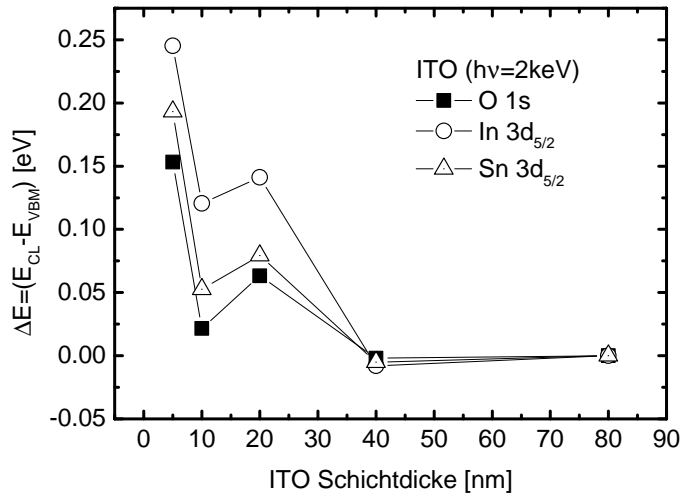
**Abbildung 6.28:** a) Mittels HAXPES vermessenes Valenzband einer auf (p)a-Si:H gesputterten nominell 80 nm dicken ITO-Schicht. Vergrößert dargestellt ist die Valenzbandkante. b) Position des Valenzbandmaximums und Verschiebung der Lage der O 1s, In 3d<sub>5/2</sub> und Sn 3d<sub>5/2</sub> Rumpfniveaus in Abhängigkeit der ITO-Schichtdicke, bezogen auf die nominell 80 nm dicke ITO-Schicht.

Das Valenzbandmaximums wurde für die 80 nm dicke ITO-Schicht zu 3,8 eV bestimmt. Ausgehend von hohen hin zu geringeren Schichtdicken kann eine Reduktion des Abstands zwischen dem Fermi-niveau und dem Valenzbandmaximum beobachtet werden. Für Schichtdicken unter 20 nm beträgt der Abstand 2,9 eV. Abbildung 6.28b fasst die Positionen der Valenzbandmaxima für alle untersuchten Schichtdicken zusammen.

Abbildung 6.28b zeigt darüber hinaus die Änderung der energetischen Lage der O 1s, In 3d<sub>5/2</sub> und Sn 3d<sub>5/2</sub> Rumpfniveaus bezogen auf den jeweiligen Wert für die 80 nm dicke ITO-Schicht. Ausgehend von hohen ITO-Schichtdicken ist eine Verschiebung der Position der Rumpfniveaus zu geringeren Bindungsenergien beobachtbar. Dabei zeigt O 1s die größte Verschiebung mit  $\Delta E = 0,25$  eV und In 3d<sub>3/2</sub> die geringste Verschiebung mit  $\Delta E = 0,15$  eV.

Im Allgemeinen korreliert die Verschiebung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus mit der Lage des Fermi-niveaus. Für ITO-Schichten gilt dieser Zusammenhang nur für schwache Dotierungen. Für einen Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau von  $\leq 2,9$  eV führt eine Verschiebung der Valenzbandkante in gleichem Ausmaß zu einer Verschiebung der Rumpfniveaus [50]. Beträgt die energetische Lage des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau  $\geq 2,9$  eV, so ist die Position des Valenzbandmaximums von der energetischen Lage der Rumpfniveaus entkoppelt. Eine Verschiebung des Valenzbandmaximums bezüglich des Fermi-niveaus zieht eine nur geringe Variation der Lagen der Rumpfniveaus mit sich. Als Grund für dieses Verhalten wurde in [50] die veränderte Wirkung der Abschirmung des Photoelektronenlochs für hochdotierte ITO-Schichten diskutiert.

Wird die Verschiebung der Rumpfniveaus (vergleiche Abbildung 6.28b) um die Verschiebung der Valenzbandkante korrigiert so zeigt sich ein anderes Bild (siehe Abbildung 6.29). Das In 3d Rumpfniveau zeigt mit 0,25 eV die größte Verschiebung für die gering-



**Abbildung 6.29:** Die um die Änderung des Valenzbandmaximums korrigierte Verschiebung der O 1s, In 3d<sub>5/2</sub> und Sn 3d<sub>5/2</sub> Rumpfniveaus (reduzierte Bindungsenergie) bezogen auf die dickste hier untersuchte ITO-Schicht (80 nm) als Funktion der Schichtdicke.

ste ITO-Schichtdicke (5 nm). Die Verschiebung der O 1s Emissionslinie beträgt maximal 0,15 eV. Hierin stimmt der Trend mit dem für dünne ZnO:Al-Schichten gefundenen überein (vergleiche Abbildung 6.21). Die dort diskutierten Ursachen gelten auch für die hier untersuchten ITO-Schichten. Demnach ist eine Verschiebung der Rumpfniveaus aufgrund der veränderten Stöchiometrie an der ITO/(p)a-Si:H Grenzfläche wahrscheinlich.

### 6.3 Zwischenfazit und Vergleich des Wachstums von TCO-Schichten

In den vorherigen Abschnitten wurde die Zusammensetzung der ZnO:Al und ITO-Schichten als Funktion der Schichtdicke anhand von HAXPES-Untersuchungen dargestellt. Beide TCOs wurden über einen Sputterprozess auf eine (p)a-Si:H Schicht, welche als Emitter in einer a-Si:H/c-Si Heterostruktursolarzelle fungiert, abgeschieden. Die HAXPES-Analyse zeigt asymmetrische Linienformen für alle untersuchten Rumpfniveaus. Diese Asymmetrie ist im Vorhandensein chemisorbierter Spezies, wie Hydroxid oder der Mischung aus Hydroxid und Wasser, begründet und ist besonders für ZnO:Al-Schichten ausgeprägt. Für ITO-Schichten sind darüber hinaus Bereiche mit Sauerstoffleerstellen oder einer amorphen Matrix für die Asymmetrie verantwortlich. Für TCO-Schichtdicken von 10 nm oder geringer konnten zusätzliche Intensitäten in der O 1s Emissionslinie nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um SiO<sub>x</sub>, das durch die Reaktion der (p)a-Si:H-Schicht mit dem beim Sputtern vorhandenen Sauerstoff gebildet wird. Für ZnO:Al-Schichten wurden darüber hinaus Hinweise für die Bildung einer Zinksilikat-Phase gefunden. Dabei beträgt der Anteil einer solchen Grenzflächenphase (d.h. SiO<sub>x</sub> und Zinksilikat) an der Gesamtemission des O 1s Signals etwa 9 % für ZnO:Al und 2 % für ITO.

Die Untersuchung von mittels ALD abgeschiedenen ZnO-Schichten zeigt, dass auch hier eine geringfügige Oxidation der Siliziumoberfläche vorhanden ist. Da diese weit weniger stark ausgeprägt ist, kann die Annahme gemacht werden, dass die Beschichtung

mittels Sputtern die Bildung von  $\text{SiO}_x$  begünstigt und auch die Bildung von Zinksilikat ermöglicht.

In früheren Arbeiten wurden die Unterschiede einer mittels metallorganischer Molekularstrahlepitaxie (*metal organic molecular beam epitaxy*, MOMBE) und mittels eines RF-Sputterprozesses abgeschiedenen ZnO-Schicht untersucht [118, 119]. Bei letzterer konnte eine signifikante Oxidation des Siliziums beobachtet werden, während die Abscheidung mittels MOMBE zu keiner Oxidation des Siliziums führte. Die in dieser Arbeit verwendete ALD-ZnO Abscheidung ist damit vergleichbar mit einer MOMBE Abscheidung.

Der Verlauf relativer Anteile der Sauerstoffspezies als Funktion der Schichtdicke für die Materialien ZnO:Al (Abbildung 6.19) und ITO (Abbildung 6.27) zeigt einen wesentlichen Unterschied: ITO weist für eine Schichtdicke von 5 nm nur eine geringe Variation ( $\leq 5\%$ ) der relativen Anteile der Spezies  $\text{O}^{2-}$ , (II) und (III) auf. Dagegen zeigt ZnO:Al für eine Schichtdicke von 5 nm eine große Abweichung ( $\leq 15\%$ ) im Vergleich zu Schichten höherer Dicke. Für Schichtdicken größer 10 nm ändern sich die relativen Anteile unwesentlich.

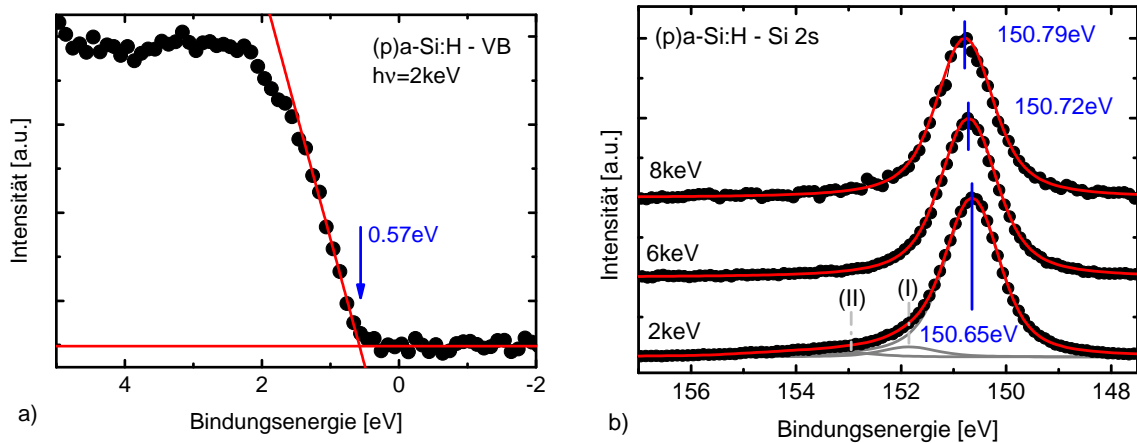
Für beide TCOs (ZnO:Al und ITO) konnte eine Erhöhung der Konzentration an Dotanten (Al bzw. Sn) an der TCO/a-Si:H Grenzfläche festgestellt werden (vergleiche Abbildungen 6.21b und 6.27b). Dieser Anteil stabilisiert sich für Schichtdicken größer 10 nm. Elementares Metall (Zn bzw. In) konnten, anders in der berichtet [119, 195], nicht beobachtet werden.

Grenzflächennah kommt es für ZnO:Al und ITO-Schichten zu einer Verschiebung der energetischen Lage der reduzierten Bindungsenergien hin zu höheren Werten. Diese Beobachtung kann in einer hohen Anzahl an strukturellen Defekten, einer geringen Anzahl an freien Ladungsträgern im Vergleich zu dicken TCO Schichten, oder in der sich zur TCO/a-Si:H Grenzfläche verändernden Stöchiometrie begründet sein.

Die Abweichung der chemischen als auch elektrischen Eigenschaften der TCOs für Schichtdicken kleiner als 10 nm weist auf eine „Inkubationsschicht“ zu Beginn ihres Wachstums. Die Abweichung dieser Eigenschaften im Vergleich zu 80 nm dicken TCO-Schichten ist für ZnO:Al stärker ausgeprägt als für ITO.

Die Position des Valenzbandmaximums für eine 5 nm dicke ZnO:Al-Schicht beträgt 3,7 eV. Diese Position ändert sich mit Zunahme der ZnO:Al-Schichtdicke unwesentlich auf 3,8 eV für eine 80 nm dicke ZnO:Al-Schicht. Der entsprechende Wert für eine ITO-Schichtdicke von 5 nm beträgt 2,9 eV. Im Gegensatz zu ZnO:Al steigt der Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau mit zunehmender Schichtdicke auf 3,2 eV für ein 80 nm dicke ITO-Schicht. Im Folgenden soll aus den energetischen Lagen der Rumpfniveaus sowie der Valenzbandmaxima die Valenzbanddiskontinuitäten der beiden TCOs zu (p)a-Si:H bestimmt werden.





**Abbildung 6.30:** Mittels HAXPES vermessene: a) Valenzbandkante einer (p)a-Si:H Schicht als oberste Schicht einer a-Si:H/c-Si Heterostruktur. b) Si 2s Emissionslinien sowie die entsprechende Anpassung der in a) gezeigten (p)a-Si:H Schicht für unterschiedliche Anregungsenergie.

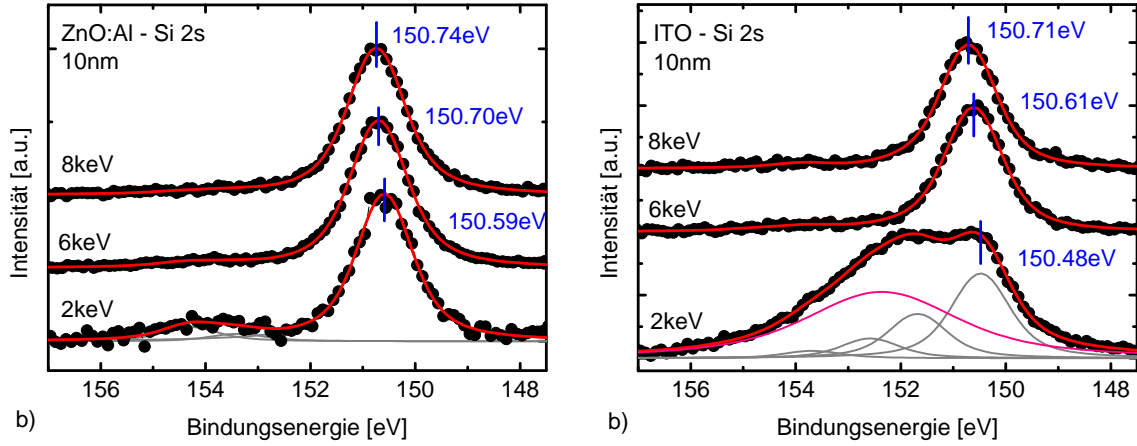
## 6.4 Elektronische Struktur des TCO/(p)a-Si:H Kontakts

Der Kontakt der untersuchten TCOs (ZnO:Al und ITO) zu (p)a-Si:H soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Hierfür werden die energetischen Lagen einzelner Emissionslinien und die Lage der Valenzbandmaxima von (p)a-Si:H und ZnO:Al bzw. ITO miteinander verglichen. Daraus abgeleitet soll im Folgenden die Bandanpassung zwischen dem amorphen Silizium und dem darauf aufgebracht ZnO:Al bzw. ITO dargestellt werden.

### Bandanpassung von ZnO:Al und ITO zu (p)a-Si:H

Abbildung 6.30a zeigt die Valenzbandkante der (p)a-Si:H Schicht einer (p)a-Si:H/(i)a-Si:H/c-Si Emittierstruktur. Das Valenzbandmaximum dieser (p)a-Si:H Schicht wurde zu  $0,57 \pm 0,1$  eV bestimmt.

Für die Diskussion einer Bandverbiegung im (p)a-Si:H durch die Beschichtung mit einem TCO soll hier die energetische Lage des Si 2s Rumpfniveaus bestimmt werden. Die entsprechenden Anpassungen für die Messung mit Anregungsenergien  $h\nu$  von 2 keV bis 8 keV sind in Abbildung 6.30b dargestellt. Die Position der Si-Si Emission des Si 2s Rumpfniveaus ( $h\nu = 2$  keV) wurden zu 155,65 eV bestimmt. Neben der Emission der Si-Si Bindung sind geringe Anteile von  $\text{SiO}_x$  der Oxidationsformen  $\text{Si}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}$  mit chemischen Verschiebungen von  $\Delta E = 1,2$  eV bzw. 2,3 eV vorhanden. Die chemischen Verschiebungen stimmen mit den entsprechenden Positionen der Anpassung der Si 2s Emissionslinie einer 5 nm dicken ZnO:Al Schicht überein (vergleiche Abbildung 6.16 und [10]). Für eine höhere Anregungsenergie, d.h. einer erhöhten Informationstiefe, kann eine Verschiebung der Si 2s Emissionslinie um 0,14 eV in Richtung höherer Bindungsenergien beobachtet werden.



**Abbildung 6.31:** Auf das Maximum normierte HAXPES-Spektren der Si 2s Rumpfniveaus für eine auf (p)a-Si:H abgeschiedene 10 nm dicke a) ZnO:Al-Schicht und b) ITO-Schicht. Die Messung der ITO-Schicht mit einer Anregungsenergie von 2 keV zeigt einen Beitrag der Sn  $2p_{1/2}$  Emissionslinie durch die Anregung einer höheren Ordnung (rosa Einfärbung, vergleiche Abbildung 6.25).

Die Si 2s Emissionslinie der (p)a-Si:H Schicht ist auch durch eine nominell 10 nm dicke TCO-Schicht detektierbar. Die Abbildungen 6.31a und 6.31b zeigen die Spektren der ZnO:Al bzw. ITO/(p)a-Si:H Schichtstapel mit einer nominellen TCO-Schichtdicke von 10 nm für Anregungsenergien von 2 keV bis 8 keV. Für beide TCOs ist eine Verschiebung der energetische Lage des Si 2s Signals im Vergleich zum unbeschichteten (p)a-Si:H zu beobachten. Während die Lage der Si-Si Emissionslinie bei einer Anregungsenergie von 2 keV für ZnO:Al bei 150,6 eV liegt, kann im Fall von ITO ein Wert von 150,5 eV bestimmt werden. Für eine Anregungsenergie von 8 keV kann eine Position von 150,7 eV gleichermaßen für ZnO:Al und ITO bestimmt werden.

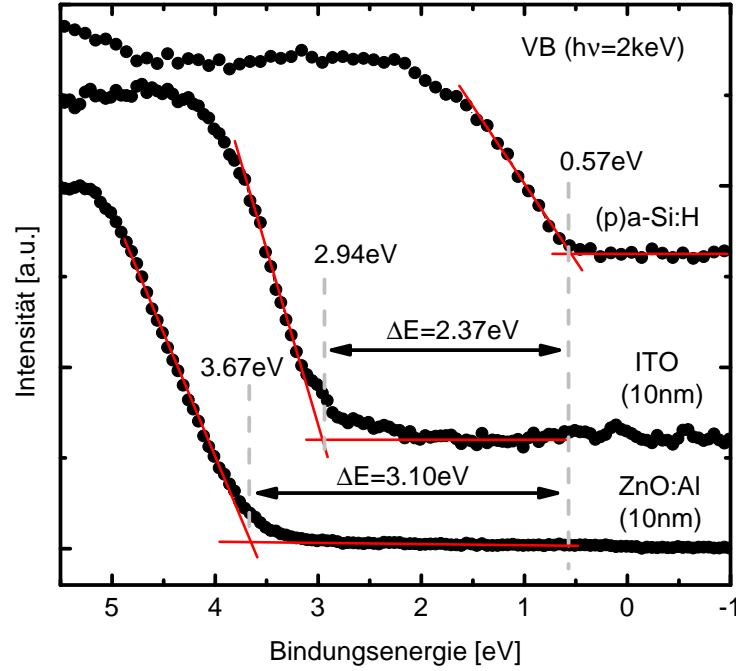
Eine Abschätzung der Valenzbanddiskontinuität zwischen der TCO und der (p)a-Si:H Schicht ergibt sich direkt aus der Differenz der Valenzbandmaxima beider Materialien. Abbildung 6.32 zeigt die Valenzbandkanten von (p)a-Si:H sowie der auf (p)a-Si:H gesputterten TCOs ZnO:Al und ITO (Schichtdicken jeweils = 10 nm). Der Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau beträgt für ZnO:Al  $E_{\text{VBM}} = 3,67 \pm 0,1$  eV und für ITO  $E_{\text{VBM}} = 2,94 \pm 0,1$  eV.

Für die Beschichtung der (p)a-Si:H Schicht mit ZnO:Al beträgt die Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{\text{VBM,ZnO:Al}}$

$$\Delta E_{\text{VBM,ZnO:Al}} = 3,67 \text{ eV} - 0,57 \text{ eV} = 3,10 \pm 0,15 \text{ eV}.$$

Für die Beschichtung der (p)a-Si:H Schicht mit ITO beträgt die Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{\text{VBM,ITO}}$

$$\Delta E_{\text{VBM,ITO}} = 2,94 \text{ eV} - 0,57 \text{ eV} = 2,37 \pm 0,15 \text{ eV}.$$



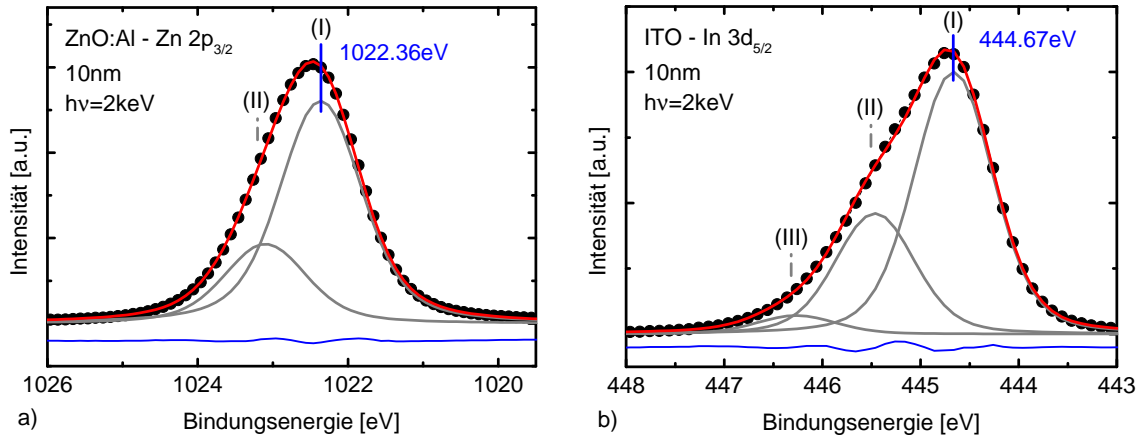
**Abbildung 6.32:** Mittels HAXPES vermessene Valenzbandkanten der (p)a-Si:H Schicht sowie der auf (p)a-Si:H abgeschiedenen 10 nm dicken ITO-Schicht und ZnO:Al-Schicht.

In einer zweiten Abschätzung soll der Einfluss der grenzflächeninduzierte Bandverbiegung (*interface induced band bending*, IIBB) mit einbezogen werden [6]. Die IIBB bestimmt sich für das ZnO:Al/(p)a-Si:H Schichtsystem aus der Differenz zweier Beiträge: 1. Dem energetischen Abstand der Zn  $2p_{3/2}$  und Si  $2s$  Rumpfniveaus für die 10 nm dicke ZnO:Al Schicht ( $E_{\text{Zn } 2p_{3/2}, 10\text{nm}} - E_{\text{Si } 2s, 10\text{nm}}$ ) und 2. dem energetischen Abstand der Zn  $2p_{3/2}$  und Si  $2s$  Rumpfniveaus für die 80 nm dicke ZnO:Al-Schicht und dem Substrat ( $E_{\text{Zn } 2p_{3/2}, 80\text{nm}} - E_{\text{Si } 2s, \text{substrat}}$ ). Die IIBB für das ITO/(p)a-Si:H Schichtsystem bestimmt sich mit dem In  $3d_{5/2}$  Rumpfniveau analog. Entsprechend kann für ZnO:Al (vergleiche Abbildungen 6.33a und 6.11b) und ITO (vergleiche Abbildungen 6.33b und 6.22) berechnet werden:

$$\text{IIBB}_{\text{ZnO:Al,(p)a-Si:H}} = (1022,36 - 150,59) \text{ eV} - (1022,33 - 150,65) \text{ eV} = 0,09 \pm 0,2 \text{ eV}$$

$$\text{IIBB}_{\text{ITO,(p)a-Si:H}} = (444,67 - 150,48) \text{ eV} - (444,82 - 150,65) \text{ eV} = 0,02 \pm 0,2 \text{ eV}$$

Nach abziehen der IIBB von der Differenz der Valenzbandmaxima von Substrat und ZnO:Al bzw. ITO kann die Valenzbanddiskontinuität bestimmt werden. Für ZnO:Al/(p)a-Si:H ist  $\Delta E_{\text{VBM,ZnO:Al}} = 3,01 \pm 0,25 \text{ eV}$ , für ITO/(p)a-Si:H ist  $\Delta E_{\text{VBM,ITO}} = 2,35 \pm 0,25 \text{ eV}$ . Die Bandanpassung zwischen ZnO:Al bzw. ITO zu (p)a-Si:H ist zusammenfassend in Abbildung 6.34 dargestellt.

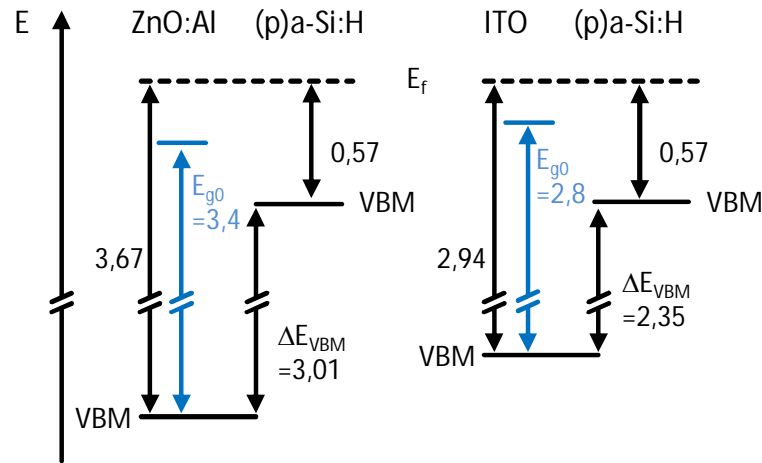


**Abbildung 6.33:** HAXPES-Spektren der a) Zn 2p<sub>1/2</sub> Emissionslinie einer 10 nm dicken ZnO:Al-Schicht und der b) In 3d<sub>5/2</sub> Emissionslinie einer 10 nm dicken ITO-Schicht.

Über die energetische Lage des Leitungsbandminimums kann mit den hier verwendeten Methoden keine direkte Aussage gemacht werden. Eine Abschätzung kann jedoch mit Hilfe der Lage des Valenzbandmaximums und einer Volumenbandlücke getroffen werden.

Als direkte Bandlücke von undotiertem Zinkoxid wird ein Wert von 3,4 eV angegeben [79]. Für Indiumoxid wird ein Wert für den Ansatz starker optischer Absorption von 3,65 – 3,70 eV angegeben [91]. Aktuellere theoretische Arbeiten haben den direkten Abstand zwischen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum zu 2,8 eV bestimmt. Der resultierende Unterschied von ca. 0,9 eV entsteht aus der Tatsache, dass die optischen Übergänge von den höchsten Valenzbändern in das Leitungsband nicht erlaubt sind [91, 204]. Mit der Dotierung dieser Materialien kommt es zu mehreren physikalischen Mechanismen, die die optischen Eigenschaften beeinflussen (vergleiche Gleichung 2.10). Der Burstein-Moss-Effekt führt zu einer Vergrößerung der optischen Bandlücke durch die Besetzung von Zuständen im Leitungsband [20, 129]. Vielteilcheneffekte führen zu einer Verringerung des Abstands zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Leitungsbandminimum [59, 79]. Die optische Bandlücke variiert demnach stark als Funktion der Dotierung. So wurde für ZnO:Al mit Zunahme der Dotierung ein Anstieg der optischen Bandlücke von bis zu 0,6 eV [156], für ITO ein Anstieg von bis zu 0,8 eV [59, 96] beobachtet.

Als optische Bandlücke soll im Folgenden die aus der Anpassung einer spektralen Ellipsometriemessung (SE) bestimmte optische Bandlücke  $E_{g,\text{opt,SE}}$  genutzt werden. Hierbei handelt es sich um Messungen an TCO-Schichten, die gleichzeitig mit den PES-Proben prozessiert und direkt auf einem Siliziumwafer abgeschieden wurden. Informationen zur Prozedur der Anpassung und zu den verwendeten Modellen sind in Abschnitt 3.2 gegeben. Die so ermittelte optische Bandlücke entspricht, wie ausgeführt, nicht dem energetischen Unterschied zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Leitungsbandminimum. Abbildung 6.35 zeigt die optische Bandlücke als Funktion der ZnO:Al bzw. ITO-Schichtdicke.



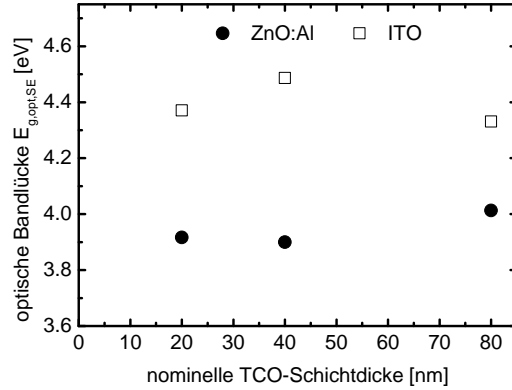
**Abbildung 6.34:** Energetische Lagen der Valenzbandmaxima für den ZnO:Al/(p)a-Si:H (links) und ITO/(p)a-Si:H Kontakt (rechts) als Resultat von HAXPES-Messungen. Die Bandlücken für undotiertes Zinkoxid [79] und Indiumoxid [91] sind angedeutet (blau). Alle Angaben sind in eV. Der Abstand des Leitungsbandminimums zum Valenzbandmaximum für die hier untersuchten ZnO:Al und ITO-Schichten wird im Text diskutiert.

Die Werte für  $E_{g,opt,SE}$  liegen mit 4,0 eV bzw. 4,3 eV für 80 nm dicke ZnO:Al bzw. ITO-Schichten am oberen Rand der Literaturdaten für hochdotierte Schichten [50, 59, 96, 156]. Für geringe TCO-Schichtdicken ( $< 20$  nm) konnte keine ausreichend gute Anpassung der optischen Daten gefunden werden. Aufgrund der Variation der Schichtzusammensetzung, für die TCO-Schichten von unter 20 nm Dicke, kann nicht von einem homogenen Material ausgegangen werden. Insbesondere das Auftreten von Suboxiden und Silikaten an der TCO/(p)a-Si:H Grenzfläche erschwert die Auswertung der optischen Messung. Darüber hinaus beschränkt die geringe Absorption solch geringer Schichtdicken die Aussagekraft.

Mit dem Vergleich der energetischen Lage des Valenzbandmaximums  $E_{VBM}$  mit der optischen Bandlücke  $E_{g,opt,SE}$  für ZnO:Al bzw. ITO-Schichten mit einer Dicke von 80 nm kann festgestellt werden: Der Unterschied beträgt für ZnO:Al  $4,0 \text{ eV} - 3,67 \text{ eV} = 0,33 \text{ eV}$  und für ITO  $4,3 \text{ eV} - 2,94 \text{ eV} = 1,36 \text{ eV}$ . Für beide TCOs liegt eine entartete Dotierung vor. Dabei fällt der relativ hohe Wert für ITO auf, der selbst mit einer starken Burstein-Moss-Verschiebung nicht zu erklären ist. Ähnlich hohe Werte wurden bereits früher beobachtet [50, 91]. Als Erklärungsansatz wurde das Vorhandensein einer Bandverbiegung, d.h. eine Ladungsträgerverarmung an der ITO-Oberfläche diskutiert [50]. Wie oben angegeben zeigen theoretische Arbeiten, dass der Abstand des Leitungsbandminimums zum Valenzbandmaximum für ITO 2,8 eV beträgt [91, 204]. Die optische Anregung erfolgt aus einem tiefergelegenen Valenzband, womit die Diskrepanz erklärt werden kann.

Im Folgenden soll die energetische Lage des Leitungsbandminimums in der ZnO:Al bzw. ITO-Schicht abgeschätzt werden. Die Aufweitung der optischen Bandlücke aufgrund

**Abbildung 6.35:** Optische Bandlücke der untersuchten ZnO:Al und ITO Schichten als Funktion der Schichtdicke.



des Burstein-Moss-Effekts  $\Delta E_{BM}$  kann mit  $\Delta E_{BM} = \hbar^2(3\pi^2 N_e)^{2/3}/2m_{eh}^*$  bestimmt werden. Dabei ist  $\hbar$  das reduzierten Planckschen Wirkungsquantum,  $N_e$  die Elektronendichte und  $m_{eh}^* = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$  die reduzierte effektive Masse. Für ZnO:Al berechnet sich  $\Delta E_{BM}$  zu 1,36 eV ( $m_{eh}^* = 0,19m_0$  [169],  $N_e = 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Für ITO berechnet sich  $\Delta E_{BM}$  zu 0,74 eV ( $m_{eh}^* = 0,22m_0$  [59],  $N_e = 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Ladungsträgerdichten  $N_e$  wurden Abbildung 4.2 für eine Schichtdicke von 20 nm entnommen.

Der Beitrag der Bandlückenverringering aufgrund von Vielteilcheneffekte  $\Delta E_{VTE}$  berechnet sich aus dem Unterschied zwischen der gemessenen optischen Bandlücke  $E_{g,opt,SE}$  sowie der Summe aus der Bandlücke des undotierter TCOs (ZnO bzw.  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) und  $\Delta E_{BM}$ . Dieser Beitrag beträgt für ZnO:Al  $\Delta E_{VTE,ZnO:Al} = (3,4 \text{ eV} + 1,36 \text{ eV}) - 4,0 \text{ eV} = 0,76 \text{ eV}$  und für ITO  $\Delta E_{VTE,ITO} = (3,7 \text{ eV} + 0,74 \text{ eV}) - 4,3 \text{ eV} = 0,14 \text{ eV}$ . Wird  $\Delta E_{VTE}$  von der Bandlücke undotierter Zinkoxid bzw. Indiumoxid abgezogen, kann der Abstand des Valenzbandmaximums zum Leitungsbandminimum bestimmt werden. Dieser Abstand beträgt für ZnO:Al 2,64 eV und für ITO 2,66 eV.

Das Resultat kann nur als grobe Abschätzung dienen, da Angaben in der Literatur insbesondere für die reduzierte effektive Masse streuen. Die berechneten Werte für die Verringerung der Bandlücke aufgrund von Vielteilcheneffekte zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit entsprechenden Arbeiten für dotiertes Zinkoxid [156] und Indiumoxid [76].

## Diskussion

Literaturdaten zur Bandanpassung zwischen Silizium und ZnO:Al bzw. ITO sind nur eingeschränkt vorhanden. Eine Übersicht über Banddiskontinuitäten zwischen kristallinem Silizium und verschiedenen TCOs ist beispielsweise in [65] zu finden. So wurde eine Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{VBM}$  zwischen c-Si und Zinkoxid von 2,55 eV gefunden [65]. Meier *et al.* geben einen Wert von 2,78 eV für auf c-Si gesputterte ZnO-Schichten an [119]. Für die Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{VBM}$  zwischen kristallinem Silizium und gesputtertem Indiumoxid wird ein Wert von 2,85 eV [65] bzw. 2,6 eV [162] angegeben.

Für den Kontakt zwischen dotiertem ZnO:Al und einer darauf aufgebracht (p)a-SiO<sub>x</sub>:H Schicht wurde eine Valenzbanddiskontinuität von  $\Delta E_{\text{VBM}} = 2,87 \pm 0,27 \text{ eV}$  bestimmt [52]. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Reihenfolge der Abscheidung der Materialien einen Einfluss auf den Kontakt hat. So führt z.B. der bei der Plasma-Abscheidung von a-Si:H auftretende elementare Wasserstoff, zu einer Beeinflussung der ZnO:Al Oberfläche durch die Reduzierung von Zink [98].

Es ist davon auszugehen, dass die Abscheidung eines TCOs auf a-Si:H mit einem Sputterprozesse durch die Bildung von Grenzflächenphasen (wie SiO<sub>x</sub>) zu einer Modifikation der Bandanpassung führt. Zudem kann die Existenz eines Dipols an der TCO/a-Si:H Grenzfläche die Ionisationsenergie und die Elektronenaffinität und damit die Bandanpassung beeinflussen. Insbesondere für ionische Materialien wie ZnO:Al hat die Oberflächenorientierung einen Einfluss auf die Bandanpassung [64]. Der etwaiger Grenzflächendipol kann die Valenzbanddiskontinuität um bis zu 30 % beeinflussen [65].

Für die in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al bzw. ITO-Schichten wurde eine Valenzbanddiskontinuität zu (p)a-Si:H von  $3,01 \pm 0,25 \text{ eV}$  bzw.  $2,35 \pm 0,25 \text{ eV}$  bestimmt. Der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum wurde für ZnO:Al bzw. ITO auf  $2,64 \text{ eV}$  bzw.  $2,66 \text{ eV}$  abgeschätzt. Dieser, nur als grobe Abschätzung zu verstehende Abstand, deutet darauf hin, dass das Leitungsbandminimum für ZnO:Al unter, für ITO über dem Valenzbandmaximum der (p)a-Si:H Schicht liegt.

Anregungsenergieabhängige Messungen zeigen eine tiefenabhängige Verschiebung der Si 2s Emissionslinie für die unbeschichtete (p)a-Si:H Schicht (vergleiche Abbildungen 6.30b) sowie für die mit ZnO:Al bzw. ITO beschichtete (p)a-Si:H Schicht (Vergleiche Abbildung 6.31). Die mit Zunahme der Informationstiefe zunehmende Bindungsenergie der Si 2s Emissionslinie könnte dem Einfluss der a-Si:H/c-Si Heterostruktur geschuldet sein. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um diese Beobachtung zu verifizieren.

## 6.5 Zusammenfassung

Dieses Kapitel zeigt die dickenabhängige Analyse von gesputterten ZnO:Al- bzw. ITO-Schichten sowie ihrer Grenzfläche zu (p)a-Si:H mittels HAXPES. Eine mittels Atomlagenabscheidung auf (i)a-Si:H deponierte und *in-situ* mittels XPS vermessene ZnO-Schicht wurde als Vergleichssystem für die Zuordnung chemischer Spezies genutzt.

Die O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinien von ALD-ZnO zeigen eine asymmetrische Linienform, was auf das Vorhandensein auf der Oberfläche gebundener Spezies wie Hydroxid, oder der Mischung aus Hydroxid und Wasser zurückgeführt werden konnte. Gesputterte ZnO:Al-Schichten zeigen im Vergleich zu ALD-ZnO einen ausgeprägtere Asymmetrie in den O 1s und Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinien. Dies kann durch eine höheren Bedeckungsgrad der Proben mit den gleichen Adsorbaten erklärt werden. Eine asymmetrische Linienform der O 1s und In 3d<sub>5/2</sub> Emissionslinie wurde auch für gesputterte ITO-Schichten gefunden. Neben an der Oberfläche gebundenen Spezies, wie z.B. Hydroxid, kann für ITO auch eine

sauerstoffdefizitäre oder amorphe Oberflächenstruktur für die Asymmetrie verantwortlich sein.

An dünnen ( $\leq 10$  nm) auf (p)a-Si:H gesputterten ZnO:Al- und ITO-Schichten wurde das initiale Wachstum untersucht. Für beide TCOs lassen sich Phasen eines Siliziumoxids ( $\text{SiO}_x$ ) nachweisen. Für ZnO:Al-Schichten wurden darüber hinaus Hinweise auf die Bildung einer Zinksilikatphase gefunden. Als Ursache für das Entstehen von  $\text{SiO}_x$  kommt die Reaktion des Siliziums mit dem beim Sputtern vorhandenen Sauerstoff, sowie der Beschuss der (p)a-Si:H Oberfläche mit negativ geladenen Sauerstoffionen während des Sputterprozesses in Frage. Der Anteil dieser Grenzflächenphase (d.h.  $\text{SiO}_x$  und Zinksilikat) an der Gesamtemission des O 1s Signals 5 nm dicker Schichten beträgt etwa 9% für ZnO:Al und 2% für ITO. Für ALD-ZnO ist der entsprechende Anteil einer Grenzflächenphase nahe der Nachweisgrenze ( $< 1\%$  Anteil an der O 1s Emissionslinie) und damit deutlich geringer. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung von  $\text{SiO}_x$  durch den Sputterprozess begünstigt wird. Ferner konnte für gesputterte ZnO:Al bzw. ITO-Schichten eine Variation des Verhältnisses von  $\text{Al}1s/\text{Zn}2p_{3/2}$  bzw.  $\text{Sn}3d_{5/2}/\text{In}3d_{5/2}$ , bestimmt aus den integralen Intensitäten der jeweiligen Emissionslinien beobachtet werden. Mit abnehmender TCO-Schichtdicke ( $< 10$  nm) nimmt dieses Verhältnis im Vergleich zu dicken Schichten (80 nm) zu. Für die gesputterten ZnO:Al- und ITO-Schichten korreliert das Auftreten einer solchen „Inkubationsschicht“, also die Abweichung der chemischen Zusammensetzung an der TCO/(p)a-Si:H Grenzfläche vom Volumenmaterial dicker TCO-Schichten, mit der Verschiebung der energetischen Lage der Rumpfniveaus. Diese Verschiebung ist bei einer Schichtdicke von 5 nm für ZnO:Al (Zn 2p Emissionslinie: 0,4 eV) im Vergleich zu ITO (In 3d Emissionslinie: 0,25 eV) stärker ausgeprägt.

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie konnte die Bandanpassung zwischen den gesputterten TCOs und der a-Si:H Schicht bestimmt werden. Für das Kontaktsystem ZnO:Al/(p)a-Si:H wurde eine Valenzbanddiskontinuität von  $3,01 \pm 0,25$  eV, für das Kontaktsystem ITO/(p)a-Si:H ein Wert von  $2,37 \pm 0,25$  eV bestimmt. Als grenzflächeninduzierte Bandverbiegung wurde für die Beschichtung mit ZnO:Al  $\text{IIBB}_{\text{ZnO:Al,(p)a-Si:H}} = 0,9 \pm 0,2$  eV bzw. für ITO  $\text{IIBB}_{\text{ITO,(p)a-Si:H}} = 0,02 \pm 0,2$  eV bestimmt. Für das mittels ALD aufgebrachte ZnO wurde am Kontaktsystem ALD-ZnO/(i)a-Si:H eine Valenzbanddiskontinuität von  $2,62 \pm 0,1$  eV bestimmt.



## 7 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel vier bis sechs zusammenhängend dargestellt und diskutiert.

In Kapitel 4 wurden die elektrischen Parameter der in dieser Arbeit untersuchten gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten dargestellt. Der spezifische Widerstand beträgt für eine Schichtdicke von 80 nm  $\rho = 4,3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  für ITO und  $\rho = 6,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  für ZnO:Al. Der erhöhte spezifische Widerstand von ZnO:Al ist einer geringeren Ladungsträgermobilität geschuldet. Bei der Verwendung dieser TCOs in a-Si:H/c-Si Solarzellen wurde gezeigt, dass die offene Klemmspannung nicht von der Wahl des TCOs abhängt (vergleiche Abschnitt 4.2.2). Die offene Klemmspannung kann dagegen durch den Teilchenbeschuss und die damit verbundene Bildung rekombinationsaktiver Defekte an der a-Si:H/c-Si Grenzfläche beim TCO-Beschichtungsprozess beeinflusst werden (vergleiche Abschnitt 5.1). Für alle untersuchten Beschichtungsprozesse (RF, DC, HIPIMS) konnte bei einer a-Si:H Schichtdicke von 5 nm ein Einfluss auf die a-Si:H/c-Si Heterogrenzfläche und damit auf das beschichtete a-Si:H nachgewiesen werden.

Der Füllfaktor der in Kapitel 4 mit ZnO:Al und ITO-Schichten prozessierte a-Si:H/c-Si Solarzellen zeigt keinen eindeutigen Trend bezüglich des eingesetzten TCOs. Suns $V_{oc}$ -Messungen zeigten dagegen, dass die Verwendung von ITO im Vergleich zu ZnO:Al zu einem geringfügig höheren pseudo-Füllfaktor führt. Dies gilt auch unter Anwendung eines ZnO:Al/ITO-Schichtstapels, wobei das ITO Kontakt zum (p)a-Si:H hat.

Abschnitt 5.2 befasst sich näher mit dem Einfluss des TCO/(p)a-Si:H Kontakts auf den Füllfaktor. Ergebnisse numerischer Simulationen haben gezeigt, dass die TCO-Austrittsarbeit einen Einfluss auf den Füllfaktor von a-Si:H/c-Si Solarzellen hat [83, 212, 21]. Darüber hinaus konnte in dieser Arbeit dargelegt werden, dass das Aufbringen einer ZnO:Al-Schicht auf symmetrische a-Si:H/c-Si Probenstrukturen zu einer Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer im Niedriginjektionsbereich führt (vergleiche Abschnitt 5.3). Die Berechnung von impliziten Strom-Spannungs-Kennlinien aus den Daten der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer zeigt, dass damit ein Verlust im impliziten Füllfaktor verbunden ist.

Durch Anpassung der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven mit Hilfe eines Computermodells zur Beschreibung der Rekombination konnte die Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer mit einer Reduzierung der Feldeffektpassivierung erklärt werden. Anhand numerischer Simulatio-

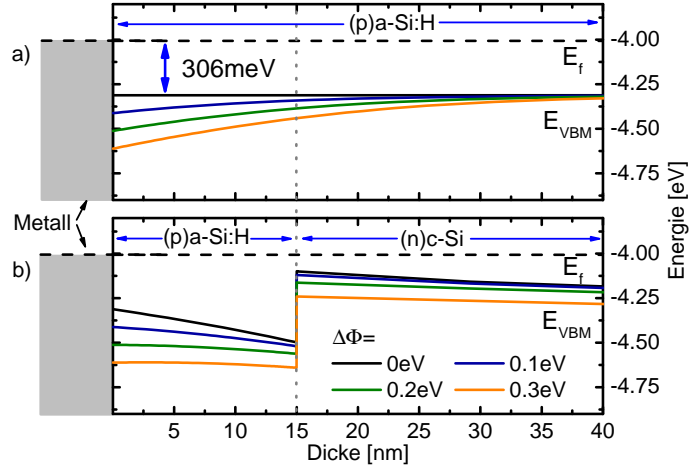
nen konnte gezeigt werden, dass der zugrunde liegende Mechanismus der Reduktion der Feldeffektpassivierung am a-Si:H/c-Si Kontakt, eine am TCO/a-Si:H Kontakt induzierte Verarmung an Ladungsträgern ist (vergleiche Abschnitt 5.3). Ursache für diese Verarmungsrandschicht ist der Unterschied in den Austrittsarbeiten  $\Delta\Phi$  von TCO und a-Si:H.

Die Verwendung von TCOs mit hoher Austrittsarbeit trägt zu einer Erhöhung des Füllfaktors für (p)a-Si:H/(n)c-Si Solarzellen bei. Die TCO-Austrittsarbeit ist eine Funktion der Lage des Fermi-niveaus (d.h. der Dotierung) und des Ionisationspotentials (d.h. der Kristallorientierung). Für entartet dotiertes ZnO:Al werden Austrittsarbeiten zwischen 3,5 eV und 4,5 eV [91, 78], für ITO Austrittsarbeiten zwischen 4,0 eV und 4,8 eV [91, 138, 158] angegeben. Damit ist ITO tendenziell geeigneter für den Kontakt zum (p)a-Si:H, was sich positiv auf den Füllfaktor auswirken könnte. Es sei angemerkt, dass der TCO/(p)a-Si:H in den diskutierten Simulationen mit dem Schottky-Modell genähert wurde. Das Schottky-Modell ist jedoch nur eine grobe Näherung (vergleiche Abschnitt 5.2.1) [127]. So können z.B. Dipoleffekte einen Einfluss auf die Banddiskontinuitäten haben und so die Bandanpassung im Vergleich zur Simulation modifizieren [65]. Eine Korrelation zwischen einer hohen Austrittsarbeit des Kontaktmaterials zum (p)a-Si:H und einem hohen Füllfaktor wurde von Bivour *et al.* gezeigt [18]. Dabei fiel der Füllfaktorverlust für geringere (p)a-Si:H Emitterdotierungen stärker aus.

Mittels HAXPES wurde die elektronische Struktur der ZnO:Al und ITO/(p)a-Si:H Schichtsysteme aufgeklärt. Hierfür wurden gesputterte, entartet dotierte ZnO:Al und ITO-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke auf (p)a-Si:H abgeschieden. Eine mittels Atomlagenabscheidung deponierte und *in-situ* mittels XPS vermessene ZnO-Schicht wurde als Vergleichssystem für die Zuordnung chemischer Spezies genutzt.

Die Untersuchung der gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten liefert folgende Ergebnisse: 5 nm dicke Schichten zeigen abweichende chemische und elektronische Oberflächeneigenschaften („Inkubationsschicht“) im Vergleich zu dicken TCO-Schichten (80 nm). Für beide TCOs wurde eine SiO<sub>x</sub>-Phase und für ZnO:Al Hinweise auf eine Zinksilikatphase gefunden. Der Anteil der Grenzflächenphase (d.h. SiO<sub>x</sub> und Zinksilikat) 5 nm dicker Schichten am Gesamtsignal der O 1s Emissionslinie beträgt etwa 9 % für ZnO:Al und 2 % für ITO. Das Auftreten einer Grenzflächenphase korreliert mit der Erhöhung des energetischen Abstands zwischen Rumpfniveau und Valenzbandmaximum und beträgt für die Zn 2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie  $\Delta E = 0,4$  eV bzw. für die In 3d<sub>5/2</sub> Emissionslinie  $\Delta E = 0,25$  eV. Darüber hinaus konnte eine Veränderung der Verhältnisse von Aluminium/Zink bzw. Sauerstoff/Indium für ZnO:Al bzw. ITO an der TCO/(p)a-Si:H Grenzfläche im Vergleich zu dicken TCO-Schichten (80 nm) gefunden werden. Diese Veränderungen des Abstands könnten die Folge der veränderten chemischen Zusammensetzung sein. Für ALD-ZnO ist eine entsprechende oxidische Grenzflächenphase mit einem Anteil an der O 1s Emissionslinie von < 1 % deutlich weniger stark ausgeprägt.

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie wurde die Bandanpassung von ZnO:Al bzw. ITO zu (p)a-Si:H bestimmt. Für das Kontaktsystem ZnO:Al/(p)a-Si:H beträgt die Valenzbanddiskontinuität  $3,01 \pm 0,25$  eV, für ITO/(p)a-Si:H  $2,35 \pm 0,25$  eV. Die Bandver-



**Abbildung 7.1:** a) Numerische Simulation des TCO/(p)a-Si:H Kontakts (Schottky-Kontakt) ohne angrenzendem a-Si:H/c-Si Heterokontakt im unbeleuchteten Zustand. Bei einer gegebenen Differenz der Austrittsarbeiten  $\Delta\Phi$  zwischen Metall und Halbleiter kommt es zur Ausbildung einer Löcher-verarmten Raumladungszone mit einer Breite von über 15 nm. b) Simulation des gleichen TCO/(p)a-Si:H Kontakts mit angrenzendem a-Si:H/c-Si Heterokontakt. Für  $\Delta\Phi \geq 0,2$  eV ist keine Bandverbiegung im (p)a-Si:H vorhanden.

biegung an der Grenzfläche beträgt für die Beschichtung mit  $\text{ZnO:Al}$   $\text{IIBB}_{\text{ZnO:Al,(p)a-Si:H}} = 0,9 \pm 0,2$  eV bzw. für  $\text{ITO}$   $\text{IIBB}_{\text{ITO,(p)a-Si:H}} = 0,02 \pm 0,2$  eV. Eine ausgeprägte Verarmungsrandschicht, wie sie die numerischen Simulationen aufgrund der Differenz der Austrittsarbeiten zwischen TCO und (p)a-Si:H nahelegen, konnte damit in den HAXPES-Untersuchungen für keines der beiden TCOs eindeutig festgestellt werden.

Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Simulation (vergleiche Abschnitt 5.2) und der photoelektroskopischen Untersuchung (vergleiche Abschnitt 6.4) sollen an folgendem Beispiel diskutiert werden. Abbildung 7.1a zeigt eine numerische Simulation für einen TCO/(p)a-Si:H Kontakt, *ohne* angrenzende a-Si:H/c-Si Grenzfläche. Verwendet wurden die Parameter, wie sie für die Simulation der  $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven zum Einsatz kamen (vergleiche Tabelle 5.2). Der Abstand des Ferminiveaus zum Valenzbandmaximum beträgt  $(E_f - E_{\text{VBM}})/e = 306$  mV. Die Differenz der Austrittsarbeiten von TCO und (p)a-Si:H führt zu einer Verarmungszone, deren Weite die Schichtdicke der in Solarzellen eingesetzten Emitterschicht (üblicherweise  $\approx 15$  nm) erreicht.

Wird die Verarmungszone im (p)a-Si:H aufgrund des a-Si:H/c-Si Heterokontakts mit in die Betrachtung einbezogen, kommt es in diesem Beispiel zu einer weiten Verarmung der Emitterschicht. Wie Abbildung 7.1b zeigt führt bereits eine Differenz in den Austrittsarbeiten von  $\Delta\Phi = 0,2$  eV zwischen TCO und (p)a-Si:H zu flachen Bändern im (p)a-Si:H. Die Lage des Ferminiveaus in Bezug zum Valenzbandmaximum weicht von der entsprechenden Lage für eine (p)a-Si:H Schicht im Volumenmaterial ab (vergleiche Abbildung 7.1a mit 7.1b). Als Folge ist die Verarmungsrandschicht am TCO/(p)a-Si:H Kontakt nicht mehr als solche detektierbar. Die Details der sich einstellenden Bandanpassung der kom-

pletten TCO/a-Si:H/c-Si Emitterstruktur hängen, neben der Differenz der Austrittsarbeiten zwischen TCO und (p)a-Si:H, von der Dotierung der (p)a-Si:H Schicht ab. Eine hohe Dotierung verringert die Weite der Verarmungsrandschicht [83]. Eng mit der Dotierung verknüpft sind die Details der Defektverteilung in der (p)a-Si:H Schicht (vergleiche Defekt-Pool-Modell [143, 144]). In diesem Zusammenhang weisen Varache *et al.* darauf hin, dass eine hohe (p)a-Si:H Defektdichte die Weite der Verarmungsrandschicht am TCO/(p)a-Si:H Kontakt bei einer gegebenen (p)a-Si:H Dotierung und  $\Delta\Phi$  zusätzlich verringert [199].

Die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie stimmen mit den Ergebnis der numerischen Simulation für den Fall einer Verarmung an Ladungsträgern in der (p)a-Si:H-Schicht überein: Die energetische Lage des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum ( $E_f - E_{VBM}$ ) in der (p)a-Si:H Schicht beträgt für die unbeschichtete Oberfläche 0,57 eV. Als Abschätzung der Lage des Fermi-niveaus in der eingesetzten (p)a-Si:H Schicht soll die Leitfähigkeitsmessung an einer dicken Schicht (200 nm) genutzt werden. Der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum beträgt 0,42 eV <sup>1</sup>. Der Unterschied zur HAXPES-Messung kann mit der Ladungsbilanz am a-Si:H/c-Si Heterokontakt und der geringen Dicke der (p)a-Si:H Schicht erklärt werden. Die (p)a-Si:H verarmt an Ladungsträgern aufgrund des p/n Heterokontakts und des TCO/(p)a-Si:H Kontakts. Dies verhindert eine Lage des Fermi-niveaus, wie sie für dicke (p)a-Si:H Schichten bestimmt wurde. Eine hohe Zustandsdichte an der Oberfläche kann zusätzlichen Einfluss auf die Lage des Fermi-niveaus ausüben (Fermi-level-pinning). Die numerische Simulation bestätigt diesen Mechanismus: für den (p)a-Si:H/c-Si Kontakt (d.h. ohne TCO; Isolatorrandbedingung) wird eine Lage des Fermi-niveaus relativ zum Valenzbandmaximum von 0,53 eV berechnet.

Der Einfluss des TCO/(p)a-Si:H Kontakts auf die Parameter offene Klemmspannung und Füllfaktor lässt sich wie folgt zusammenfassen: Kommt es zu einer Verarmung an Ladungsträgern am TCO/(p)a-Si:H Kontakt, so kann dieser Kontakt als eine dem a-Si:H/c-Si Heterokontakt entgegengerichtete Schottky-Diode betrachtet werden (vergleiche Abbildung 5.9a. Ein vom a-Si:H/c-Si Kontakt unabhängiger TCO/a-Si:H Kontakt führt zu einem dem p/n Heterokontakt entgegengerichteten elektrischen Feld, welches den Strom bei steigender Spannung begrenzt. Dieser zu S-förmigen Strom-Spannungs-Kennlinien führender Mechanismus kann auch anhand von analytischen Gleichungen beschrieben werden (vergleiche Abschnitt 5.9b). Dagegen führt eine Überlagerung der Raumladungszonen der Kontakte TCO/(p)a-Si:H und a-Si:H/c-Si zu einer Verarmung an Ladungsträgern über die gesamte (p)a-Si:H Emitterschichtdicke. Dies kann durch eine zu geringe (p)a-Si:H Schichtdicke, geringe Dotierung, oder eine geringen Defektdichte begünstigt werden. Dieser Mechanismus hat einen Einfluss auf die Diffusionsspannung am a-Si:H/c-Si Kontakt und damit auf die Rekombinationscharakteristik. Die Folge ist ein verringerter Füllfaktor und für eine starke Verarmung auch eine verringerte offene Klemmspannung.

<sup>1</sup>Die Lage des Fermi-niveaus  $E_f - E_{VBM}$  kann über die Leitfähigkeit bestimmt werden:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-(E_{VBM} - E_f/kT))$ . Mit  $\sigma_0 = 150 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ,  $\sigma = 10^5 \Omega\text{cm}$  und  $T = 298 \text{ K}$  ist  $E_f - E_{VBM} = 0,42 \text{ eV}$ . [186]

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden transparente leitfähige Oxide (*transparent conductive oxide*, TCO), wie sie als Vorderseitenkontakt in a-Si:H/c-Si Solarzellen zum Einsatz kommen, hinsichtlich ihres Einflusses auf die Funktion der Solarzellen untersucht. Der Schwerpunkt liegt hierbei in der Untersuchung des Kontakts zwischen dem transparenten leitfähigen Oxid und der als Emitterschicht eingesetzten p-dotierten amorphen Siliziumschicht ((p)a-Si:H) sowie des Einflusses auf den angrenzenden amorph-kristallinen Silizium (a-Si:H/c-Si)-Heterokontakt. Hierfür wurden aluminiumdotierte Zinkoxidschichten (ZnO:Al), zinn-dotierte Indiumoxidschichten (ITO) und mittels Atomlagenabscheidung hergestellte undotierte Zinkoxidschichten auf a-Si:H analysiert.

Die in dieser Arbeit angewendete experimentelle Methodik umfasst Messungen der transienten Photoleitfähigkeit (*photoconductance decay*, PCD) zur Bestimmung der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer, sowie Messungen der Oberflächenphotospannung (*surface photovoltage*, SPV) zur Bestimmung der Dunkelbandverbiegung im kristallinen Silizium. Für die Verifizierung der erzielten experimentellen Ergebnisse wurden numerische Simulationen mit der Software *AFORS-HET* durchgeführt. Die Materialeigenschaften der eingesetzten ZnO:Al und ITO-Schichten wurden mit Hilfe von optischer Spektrometrie und Hall-Messungen analysiert. Die Auswirkung des Sputterprozesses auf die a-Si:H/c-Si Grenzflächenpassivierung wurde durch die Untersuchung verschiedener Arten der Plasmaanregung untersucht. Für die Bestimmung der chemischen und elektronischen TCO-Oberflächeneigenschaften als Funktion der Schichtdicke, sowie der Bandanpassung zum a-Si:H erfolgten Untersuchungen mittels der Photoelektronenspektroskopie (PES). Die PES-Untersuchung von vergrabenen Grenzflächen erfolgt mit harten Röntgenstrahlen der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II. Die untersuchten ZnO:Al und ITO-Schichten wurden in a-Si:H/c-Si Solarzellen eingesetzt.

Die elektrischen Parameter von gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten zeigen eine klare Schichtdickenabhängigkeit. Bei Zunahme der Schichtdicke sinkt der spezifische Widerstand für beide Materialien und erreicht für 80 nm einen Wert von  $\rho = 4,3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  bzw.  $\rho = 6,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  für ITO bzw. ZnO:Al. Der Unterschied ist in einer höheren Ladungsträgermobilität von ITO begründet. Bei der Verwendung dieser TCOs in a-Si:H/c-Si Solarzellen wurde festgestellt, dass die Wahl des TCO-Materials keinen Einfluss auf die offene Klemmspannung der Solarzelle hat. Bezüglich dem Einfluss der Wahl des TCO-Materials auf den Füllfaktor wurde kein eindeutiger Trend gefunden. Stromlose  $\text{Suns}V_{\text{oc}}$ -

Messungen lieferten jedoch einen erhöhten pseudo-Füllfaktor bei der Kontaktierung des (p)a-Si:H Emitters mit ITO. Hierfür genügte bereits die Verwendung einer 5 nm dicken ITO-Schicht für die Kontaktierung zum (p)a-Si:H Emitter.

Es wurde gezeigt, dass durch die Wahl der Abscheidemethode für ein TCO ein Einfluss auf die a-Si:H/c-Si Grenzflächenqualität und damit auf die offene Klemmspannung ausgeübt werden kann. Die Auswirkung verschiedener Anregungsformen für Sputterprozesse (Radio Frequency, Direct Current und High Power Impuls Magnetron Sputtering) wurde durch die Messung der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer von symmetrisch aufgebauten a-Si:H/c-Si Probenstrukturen verglichen. Der Teilchenbeschuss beim Sputterprozess kann in Abhängigkeit der a-Si:H Schichtdicke zur Bildung rekombinationsaktiver Defekte an der a-Si:H/c-Si Heterogrenzfläche führen. Die dadurch reduzierte implizite offene Klemmspannung zeigt eine Korrelation mit der am Sputtertarget anliegenden Spannung. Die geringste Degradation konnte bei einem RF-Sputterprozess, der sich damit für die Beschichtung von a-Si:H/c-Si Solarzellen besonders eignet, festgestellt werden. Eine erhöhte Schädigung wurde beim DC-Sputterprozess, die höchste Schädigung beim HIPIMS-Sputterprozess gefunden, der die a-Si:H/c-Si Passivierung bis zu einer a-Si:H Dicke von mindestens 15 nm negativ beeinflusst. Eine mittels Atomlagenabscheidung (*atomic layer deposition*, ALD) abgeschiedene ZnO-Schicht kann die durch das DC-Sputtern entstehende Schädigung verringern. Damit bietet sich eine ALD-abgeschiedene TCO-Schicht für den Einsatz in a-Si:H/c-Si Solarzellen mit dünnen a-Si:H Schichten an. Unabhängig vom verwendeten Sputterprozess konnte ein Einfluss des Sputterns auf die mit einer 5 nm dicken a-Si:H Schicht bedeckten a-Si:H/c-Si Grenzfläche beobachtet werden. Die Anwendung solcher dünner Emitterschichten in a-Si:H/c-Si Solarzellen ist für die hier untersuchten Sputterprozesse nicht möglich.

Messungen der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer von symmetrisch aufgebauten a-Si:H/c-Si Probenstrukturen zeigen eine mit der Beschichtung von ZnO:Al einhergehende Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer im Niedriginjektionsbereich. Die Berechnung der impliziten Strom-Spannungs-Kennlinien aus der Messung der Ladungsträgerlebensdauer zeigt, dass die Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer im Niedriginjektionsbereich durch die Beschichtung mit ZnO:Al zu einer Verringerung des impliziten Füllfaktors führt. Durch das Entfernen der ZnO:Al-Schicht konnte der Ausgangszustand wiederhergestellt werden. Durch Anpassung der PCD-Messung mit Hilfe eines Computermodells zur Beschreibung der Rekombination wurde gezeigt, dass die Beobachtung einer reduzierten Ladungsträgerlebensdauer mit einer Reduzierung der Feldeffektpassivierung erklärt werden kann. Mit Hilfe von SPV-Messungen wurde gezeigt, dass die Beschichtung der a-Si:H/c-Si Struktur mit ZnO:Al zu einer Reduktion der c-Si Dunkelbandverbiegung führt.

Numerische Simulationen der injektionsabhängigen Ladungsträgerlebensdauer symmetrischer (p)a-Si:H/c-Si Strukturen mit und ohne TCO wurden durchgeführt, um den der Reduzierung der Feldeffektpassivierung zugrunde liegenden Mechanismus zu verstehen. Hierfür wurden Isolatorrandbedingungen (Neumann-Randbedingungen) für die Simulation

vor (d.h. ohne TCO) und die Simulation eines TCO/(p)a-Si:H Schottky-Kontakts (d.h. mit TCO; Dirichlet-Randbedingungen) miteinander verglichen. Im Fall des Schottky-Kontakts wurde die Austrittsarbeit des TCOs variiert. Die experimentell beobachtete Verringerung der Niedriginjektionslebensdauer und c-Si Dunkelbandverbiegung konnte im Rahmen dieser Simulationen auf den Unterschied in der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi = \Phi_{\text{a-Si}} - \Phi_{\text{TCO}}$  zwischen ZnO:Al und (p)a-Si:H zurückgeführt werden. Ein vergleichsweise geringer Unterschied ( $\Delta\Phi = 0,1 \text{ eV}$ ) führt zu einer Verarmung an Löchern am TCO/(p)a-Si:H Kontakt und zieht eine Reduktion der c-Si Dunkelbandverbiegung nach sich. Die damit einhergehende Reduktion in der Feldeffektpassivierung unter Beleuchtung führt in erster Linie zu einem reduzierten impliziten Füllfaktor und damit auch zu einer Reduktion des Füllfaktors der Solarzelle. Die implizite offene Klemmspannung bleibt dagegen unverändert. Diese Beobachtung kann folgendermaßen zusammengefasst werden: Die Passivierung der a-Si:H/c-Si Grenzflächen bestimmt in Hochinjektion, d.h. für hohe Beleuchtungsintensitäten, die offene Klemmspannung. Davon ausgehend hin zu geringeren Injektionsdichten (d.h. entlang einer impliziten I-U-Kurve zu geringeren Spannungen) steigt der Einfluss der Feldeffektpassivierung. Ist diese durch das Aufbringen einer ZnO:Al Schicht und die damit einhergehende Verringerung der c-Si Bandverbiegung reduziert, ist ein Verlust im (impliziten) Füllfaktor nachweisbar. Ein erhöhter Wert für  $\Delta\Phi > 0,2 \text{ eV}$  führt zu einer stärker ausgeprägten Verarmung an Ladungsträgern in der (p)a-Si:H Schicht, in deren Folge auch die (implizite) offene Klemmspannung sinkt. Für einen hohen Füllfaktor in Solarzellen sollte damit die Verarmung an Ladungsträgern im (p)a-Si:H verringert werden. Eine geringe Differenz der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  ist hierfür förderlich. Neben der Austrittsarbeit ist eine möglichst hohe Zustandsdichte in der (p)a-Si:H Schicht günstig um die Weite der Verarmungszone zu verringern.

Für die schichtdickenabhängige Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften der ZnO:Al und ITO-Schichten wurde die Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II eingesetzt. Darüber hinaus wurde der Kontakt zwischen ZnO:Al bzw. ITO und (p)a-Si:H analysiert. Ein auf (i)a-Si:H mittels Atomlagenabscheidung (*atomic layer deposition*, ALD) *in-situ* abgeschiedenes undotiertes Zinkoxid wurde als Vergleich für die Bestimmung der chemischen Spezies herangezogen.

Für gesputterte ZnO:Al und ITO-Schichten mit einer Schichtdicke von 10 nm oder geringer konnte das Vorhandensein von Suboxiden ( $\text{SiO}_x$ ) nachgewiesen werden. Als Ursache für die Entstehung von  $\text{SiO}_x$  kommt die Reaktion des Siliziums mit dem beim Sputtern vorhandenen Sauerstoff, sowie der Beschuss der (p)a-Si:H Oberfläche mit negativ geladenen Sauerstoffionen während des Sputterprozesses in Frage. Für ZnO:Al-Schichten wurden darüber hinaus Hinweise auf die Bildung einer Zinksilikatphase gefunden. Dabei beträgt der Anteil einer solchen Grenzflächenphase (d.h.  $\text{SiO}_x$  und Zinksilikat) an der Gesamtemission des O 1s Signals etwa 9 % für ZnO:Al und 2 % für ITO. Für ALD-ZnO ist der entsprechende Anteil nahe der Nachweisgrenze ( $< 1 \%$ ) und damit deutlich geringer. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung von  $\text{SiO}_x$  durch den Sputterprozess begünstigt wird.

Für die gesputterten ZnO:Al und ITO-Schichten korreliert das Auftreten einer „Inkubationsschicht“, also die Abweichung der chemischen und elektronischen Oberflächeneigenschaften an der TCO/(p)a-Si:H Grenzfläche von der dicker TCO-Schichten, mit der Verschiebung der energetischen Lage der Rumpfniveaus. Diese Verschiebung ist bei einer Schichtdicke von 5 nm für ZnO:Al (Zn 2p Emissionslinie: 0,4 eV) stärker ausgeprägt als für ITO (In 3d Emissionslinie: 0,25 eV).

Für das Kontaktsystem ZnO:Al/(p)a-Si:H wurde eine Valenzbanddiskontinuität von  $3,01 \pm 0,15$  eV, für ITO/(p)a-Si:H ein Wert von  $2,35 \pm 0,25$  eV ermittelt. Als grenzflächeninduzierte Bandverbiegung wurde für die Beschichtung mit ZnO:Al  $IIBB_{\text{ZnO:Al,(p)a-Si:H}} = 0,9 \pm 0,2$  eV bzw. für ITO  $IIBB_{\text{ITO,(p)a-Si:H}} = 0,02 \pm 0,2$  eV bestimmt. Für das mittels ALD aufgebraute ZnO wurde am Kontaktsystem ALD-ZnO/(i)a-Si:H eine Valenzbanddiskontinuität von  $2,62 \pm 0,1$  eV bestimmt.

Eine Verarmungsrandschicht am TCO/(p)a-Si:H Kontakt, wie sie nach der numerischen Simulationen zu erwarten wäre, wurde nicht eindeutig nachgewiesen. Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Simulation und der Untersuchung mittels der Photoelektronenspektroskopie kann mit einer weiten Ladungsträgerverarmung der (p)a-Si:H Emitter-schicht erklärt werden. Diese ist eine Folge der Überlagerung der Raumladungszone des TCO/(p)a-Si:H Kontakts mit der des a-Si:H/c-Si Heterokontakts. Damit einher geht die Vergrößerung des Abstands zwischen dem Fermi-niveau und dem Valenzbandmaximum für die gesamte Breite der (p)a-Si:H Schicht im Vergleich zur Lage des Fermi-niveaus in entsprechend dicken (p)a-Si:H Schichten.

## Ausblick

Sowohl experimentelle Befunde als auch numerische Simulationen zeigen einen Einfluss der in a-Si:H/c-Si Solarzellen verwendeten transparenten leitfähigen Oxide auf den Wirkungsgrad der Solarzellen. Eine Degradation der offenen Klemmspannung kann durch die Anwendung geeigneter Sputterprozesse vermieden werden. Werden geringe a-Si:H Schichtdicken verwendet, ist der Einsatz von ALD-abgeschiedenen ZnO-Zwischenschichten vorteilhaft. Darüber hinaus wurde der Einfluss transparenter leitfähiger Oxide auf den Füllfaktor der Solarzelle diskutiert. In der Optimierung des TCO/(p)a-Si:H Schichtstapels liegt Potential für das Erreichen höherer Füllfaktoren von a-Si:H/c-Si Solarzellen. Hierfür ist eine hohe TCO-Austrittsarbeit sowie eine hohe (p)a-Si:H-Dotierung förderlich. In welchem Maße der Füllfaktor quantitativ beeinflusst werden kann, bleibt offen. Hierfür sind experimentelle Untersuchungen unter Variation der Emitter- und TCO-Eigenschaften notwendig. Die weite Variabilität der Eigenschaften ternärer TCO-Materialsysteme, bieten einen interessanten Ansatz für den Einsatz in a-Si:H/c-Si Solarzellen.

An dieser Stelle wäre die Verwendung von TCO- bzw. (p)a-Si:H Schichtsysteme angebracht, deren Ziel die Einstellung optimaler Grenzflächeneigenschaften ist. Im optimalen Fall wäre eine defektreiche, stark dotierte (p)a-Si:H Schicht in der Lage die Kon-



taktierung zum TCO herzustellen, ohne die offene Klemmspannung durch die Bildung rekombinationsaktiver Defekte zu senken. Zusätzlich ist die Implementierung einer TCO-Zwischenschicht mit hoher Austrittsarbeit, die zu einer Reduktion der Löcherverarmung im (p)a-Si:H führt, von Vorteil. Ziel zukünftiger Arbeiten sollte darüber hinaus die Untersuchung der Verwendung von Zwischenschichten aus Metall sein. Eine solche Metallschicht, eingesetzt zwischen TCO und (p)a-Si:H könnte dafür genutzt werden gezielt Grenzflächeneigenschaften einzustellen. Erste Arbeiten zum Einsatz von TCO-Schichtsystemen und von metallischen Zwischenschichten zeigen, dass ein Einfluss auf den Füllfaktor und auf die Dunkelbandverbiegung im kristallinen Silizium genommen werden kann.

Die in dieser Arbeit vorgestellten numerischen Simulationen basieren auf der Näherung des TCO/(p)a-Si:H Kontakts mit dem Schottky-Modell. Dies lässt nur die Möglichkeit der Variation der TCO-Austrittsarbeit zu. Dagegen wäre es mit der Simulation des TCOs als Halbleiter möglich, Eigenschaften, wie die Lage des Fermi-niveaus oder die Bandlücke (und damit die Lage des Leitungsbandminimums) zu variieren. Dies ließe ein umfassenderes Bild über die Zusammenhänge des TCO/(p)a-Si:H Kontakts zu.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau und Bändermodell einer a-Si:H/c-Si Solarzelle. . . . .	6
2.2	Schematische Darstellung der Banddiagramme für ein Metall bzw. TCO und einem Halbleiter. . . . .	14
3.1	Schematische Darstellung der Potentialverteilung einer DC (direct current)-Plasma Entladung und auftretenden Spezies. . . . .	18
3.2	Inelastische mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Zinkoxid und Indiumoxid als Funktion ihrer kinetischen Energie. . . . .	25
3.3	Beispiel einer im Rahmen dieser Arbeit mittels UPS vermessenen ZnO-Schicht. . . . .	27
3.4	Darstellung der experimentellen Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität $\Delta E_{\text{VBM}}$ zwischen dem Substrat und dem darauf aufwachsenden Film. . . . .	29
4.1	Spezifischer Kontaktwiderstand $\rho_c$ für verschiedene Metalle bzw. Metallkombinationen auf ITO, sowie für den Al-ZnO:Al Kontakt als Ergebnis von TLM-Messungen. . . . .	37
4.2	Spezifischer Widerstand, Ladungsträgerdichte und Ladungsträgermobilität von ZnO:Al und ITO-Schichten, bestimmt mit Hall-Messungen, als Funktion ihrer Schichtdicke. . . . .	38
4.3	Vergleich der I-U-Kennlinien, EQE und Reflexion von zwei nominell gleich prozessierten a-Si:H/c-Si Solarzellen auf polierten (100)-Wafern unter Verwendung einer ZnO:Al bzw. ITO-Schicht als transparenten Vorderseitenkontakt. . . . .	40
5.1	Implizite offene Klemmspannung von symmetrisch prozessierten a-Si:H/c-Si Proben vor und nach der TCO Deposition in Abhängigkeit der a-Si:H Schichtdicke. . . . .	47
5.2	Einfluss einer ALD-ZnO Schicht als Zwischenschicht zwischen dem (i)a-Si:H und der gesputterten ZnO:Al Schicht. . . . .	48
5.3	Einfluss der beim Sputtern auftretenden Bogenentladungen (Arcs) auf $V_{\text{oc,impl}}$ von symmetrisch prozessierten (i)a-Si:H/c-Si Probenstrukturen mit einer (i)a-Si:H Schichtdicke von 5 nm bzw. 10 nm. . . . .	49

5.4	Effektive Ladungsträgerlebensdauer als Funktion der Ladungsträgerdichte für eine mit ITO bei Raumtemperatur beschichtete symmetrische a-Si:H/c-Si Probenstruktur . . . . .	50
5.5	Schematische Darstellung des TCO/(p)a-Si:H/(n)c-Si Kontakts als Ergebnis einer numerischen Simulation im unbeleuchteten Zustand. . . . .	54
5.6	Offene Klemmspannung $V_{oc}$ , Füllfaktor und Serienwiderstand $R_s$ als Ergebnis der Anpassung von I-U-Kennlinien von vollflächig metallisierte a-Si:H/c-Si Diodenstrukturen. . . . .	55
5.7	Numerisch simulierte I-U-Kennlinien unter AM1.5 Beleuchtung für verschiedene Unterschiede in der Austrittsarbeit zwischen TCO und Emitter $\Delta\Phi$ . . . . .	56
5.8	Bandverbiegung im kristallinen Silizium als Funktion der (p)a-Si:H Schichtdicke für verschiedene Kontaktpotentiale an der TCO/(p)a-Si:H Grenzfläche resultierend aus einer Differenz in der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ zwischen TCO und (p)a-Si:H. . . . .	58
5.9	Ersatzschaltbild des TCO/a-Si:H Kontakts. . . . .	59
5.10	Injektionsabhängige effektive Ladungsträgerlebensdauer ( $\tau_{eff}(\Delta n)$ ) einer symmetrischen a-Si:H/c-Si Probestruktur mit einer (p)a-Si:H Dotierung und Dicke von 1 kppm und 10 nm. . . . .	61
5.11	Grenzflächendefektdichte $D_{it}$ und effektive Festladung $Q_i$ als Ergebnis der Anpassung von $\tau_{eff}(\Delta n)$ -Kurven verschiedene (p)a-Si:H Dotierungen und Schichtdicken. . . . .	62
5.12	Aus SPV-Messungen bestimmte c-Si Dunkelbandverbiegung für verschiedene (p)a-Si:H Dotierungen und Schichtdicken. . . . .	63
5.13	Aus $\tau_{eff}(\Delta n)$ -Kurven symmetrischer a-Si:H/c-Si Proben bestimmte implizite offene Klemmspannung und Ladungsträgerlebensdauer im Niedriginjektionsbereich ( $\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) und als Funktion der (n)a-Si:H Dotierung. . . . .	64
5.14	Effektive Ladungsträgerlebensdauer als Funktion der Injektionsdichte sowie die entsprechende numerische Simulation einer symmetrischen piN-Probe ohne und mit ZnO:Al. . . . .	67
6.1	Graphische Darstellung der Bindungsenergieskala für die O 1s Emissionslinie und die energetische Lage möglicher chemischen Spezies. . . . .	71
6.2	XPS-Übersichtsspektrum (Anregung: Al $K_{\alpha 1}$ ) des mit (i)a-Si:H (20 nm) beschichteten (n)c-Si Wafers sowie vergrößert dargestellt die Valenzbandkante. . . . .	72
6.3	Verlauf der auf das Maximum normierten, integralen Intensität der Emissionslinien von a-Si:H (Si 2p) und ZnO (Zn 2p, O 1s) als Funktion der ALD-Zyklenanzahl. Aus der Dämpfung der Si 2p Emissionslinie abgeleitete Verlauf der Schichtdicke mit der ALD-Zyklenzahl. . . . .	73
6.4	Entwicklung der O 1s Emissionslinie mit Zunahme der Anzahl an ALD-Zyklen. . . . .	74

6.5	Entwicklung der der Zn 2p Emissionslinie mit Zunahme der Anzahl an ALD Zyklen. . . . .	75
6.6	Entwicklung der relativen Anteile der Nebengruppen an der integralen Intensität der Emissionslinie mit zunehmender ALD Zyklenzahl. . . . .	76
6.7	Lage des Valenzbandmaximums sowie Verlauf der aus der UPS (He I)-Spektren berechneten Austrittsarbeit als Funktion der ALD-Zyklenzahl. . .	77
6.8	Vergleich der C 1s Emissionslinie nach 0, 5 und 24 ALD-Zyklen. . . . .	78
6.9	Schematische Darstellung der Bandanpassung zwischen ALD-ZnO und (i)a-Si:H. . . . .	79
6.10	HAXPES-Spektren der O 1s Emissionslinie der in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al Schichten. . . . .	81
6.11	HAXPES-Spektren der Zn 2p <sub>3/2</sub> Emissionslinie der in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al Schichten. . . . .	82
6.12	Relativer Anteil der Nebenkomponente an der integralen Intensität der O 1s und Zn 2p <sub>3/2</sub> Emissionslinie als Funktion der Anregung für eine nominell 80 nm dicke ZnO:Al Schicht. . . . .	83
6.13	Graphische Darstellung des Intensitätsverhältnisses von Gleichung (6.5) als Funktion der inelastischen mittleren freien Weglänge. Verwendung fand das Intensitätsverhältniss der O 1s Emissionslinie. . . . .	84
6.14	Zn L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub> Auger-Emission für alle in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al Schichtdicken. . . . .	86
6.15	Zn L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub> Auger-Emission einer nominell 40 nm dicken ZnO:Al Schicht sowie Referenzspektren für ZnO [60] und ZnO+elementares Zink [164]. . . .	87
6.16	HAXPES-Messung der Silizium 2s Emissionslinien der unbeschichteten sowie mit gesputtertem ZnO:Al beschichteten (p)a-Si:H Schicht. . . . .	88
6.17	HAXPES-Messung der O 1s und Zn 2p <sub>3/2</sub> Emissionslinie einer 5 nm dicken ZnO:Al-Schicht. . . . .	90
6.18	Relative Anteile der Spezies an der integralen Intensität der O 1s und Zn 2p <sub>3/2</sub> Emissionslinie einer 10 nm dicken ZnO:Al-Schicht. . . . .	91
6.19	Entwicklung der relativen Anteile der Komponenten an der a) O 1s und b) Zn 2p <sub>3/2</sub> Emissionslinie als Funktion der Schichtdicke. . . . .	92
6.20	HAXPES-Messung des Valenzbandes einer auf (p)a-Si:H gesputterten nominell 80 nm dicken ZnO:Al-Schicht. Position des Valenzbandmaximums und Lage des Zink 3d Rumpfniveaus. . . . .	93
6.21	Relative Verschiebung der Rumpfniveaus Zn 2p <sub>3/2</sub> , O 1s und Zn 3d in Bezug auf das Valenzbandmaximum als Funktion der ZnO:Al-Schichtdicke. Verhältnis der integralen Intensität der Emissionslinien Al 1s und Zn 2p <sub>3/2</sub> als Funktion der ZnO:Al-Schichtdicke. . . . .	95
6.22	HAXPES-vermessene Emissionslinien für die O 1s, In 3d <sub>5/2</sub> und Sn 3d <sub>5/2</sub> Rumpfniveaus der untersuchten ITO-Schichten mit einer Schichtdicke von 5 nm bis 80 nm. . . . .	97

6.23	Relative Anteile der Einzelkomponenten an der integralen Intensität der O 1s Emissionslinie einer nominell 80 nm dicken ITO-Schicht als Funktion der Anregungsenergie. . . . .	101
6.24	M <sub>4</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub> Auger-Emission für Indium und Zinn für ITO-Schichtdicken von 5 – 80 nm. . . . .	102
6.25	Si 2s Emissionslinien der unbeschichteten (p)a-Si:H Schicht sowie der auf (p)a-Si:H gesputterten ITO-Schichten mit einer Schichtdicke von 5 nm bis 20 nm sowie 80 nm. . . . .	103
6.26	Mittels HAXPES vermessene Emissionslinien der a) O 1s und b) In 3d <sub>5/2</sub> Rumpfniveaus einer 5 nm dicken ITO-Schicht. . . . .	104
6.27	Relative Anteile der Komponenten der O 1s Emissionslinie als Funktion der ITO-Schichtdicke. Verhältnis der integralen Intensität der Sn 3d <sub>5/2</sub> und In 3d <sub>5/2</sub> Emissionslinien als Funktion der Schichtdicke. . . . .	105
6.28	Position des Valenzbandmaximums und Verschiebung der Lage der O 1s, In 3d <sub>5/2</sub> und Sn 3d <sub>5/2</sub> Rumpfniveaus, bezogen auf die nominell 80 nm dicke ITO-Schicht, in Abhängigkeit der ITO-Schichtdicke. . . . .	106
6.29	Die um die Änderung des Valenzbandmaximums korrigierte Verschiebung der O 1s, In 3d <sub>5/2</sub> und Sn 3d <sub>5/2</sub> Rumpfniveaus (reduzierte Bindungsenergie) bezogen auf die dickste hier untersuchte ITO-Schicht (80 nm) als Funktion der Schichtdicke. . . . .	107
6.30	Valenzbandkante einer (p)a-Si:H Schicht als oberste Schicht einer a-Si:H/c-Si Heterostruktur sowie Si 2s Emissionslinien mit der entsprechenden Anpassung. . . . .	109
6.31	Auf das Maximum normierte HAXPES-Spektren der Si 2s Rumpfniveaus für eine auf (p)a-Si:H abgeschiedene 10 nm dicke a) ZnO:Al-Schicht und b) ITO-Schicht. . . . .	110
6.32	Valenzbandkanten der (p)a-Si:H Schicht sowie der auf (p)a-Si:H abgeschiedenen 10 nm dicken ITO-Schicht und ZnO:Al-Schicht. . . . .	111
6.33	HAXPES-Spektren der Zn 2p <sub>1/2</sub> Emissionslinie einer 10 nm dicken ZnO:Al-Schicht und der In 3d <sub>5/2</sub> Emissionslinie einer 10 nm dicken ITO-Schicht. . . . .	112
6.34	Energetische Lagen der Valenzbandmaxima für den ZnO:Al/(p)a-Si:H und ITO/(p)a-Si:H Kontakt. . . . .	113
6.35	Optische Bandlücke der untersuchten ZnO:Al und ITO Schichten als Funktion der Schichtdicke. . . . .	114
7.1	TCO/(p)a-Si:H Kontakt als Ergebnis einer numerischen Simulation im un- beleuchteten Zustand. . . . .	119

# Tabellenverzeichnis

3.1	Die in dieser Arbeit untersuchten und für den Einsatz in a-Si:H/c-Si Solarzellen verwendeten ZnO:Al und ITO-Schichten sowie Details des Sputterprozesses. . . . .	20
3.2	Verwendete Parameter für die computergestützte Analyse der mit PCD ermittelten $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ -Kurven. . . . .	32
4.1	Übersicht über die aus der beleuchteten I-U-Kennlinie ermittelten Parameter der mit ZnO:Al und ITO prozessierten a-Si:H/c-Si Solarzellen. . . . .	41
5.1	Spezifika der untersuchten Sputterprozesse. . . . .	46
5.2	Übersicht über die in der numerischen Simulation verwendeten Werte für die Parametrisierung von a-Si:H Schichten. . . . .	57
6.1	Auswahl der in der Literatur diskutierten chemischen Spezies als Komponente der Sauerstoff O 1s Emissionslinie von ZnO Schichten. . . . .	70
6.2	Ausgangswerte für die Berechnung der Valenzbanddiskontinuität zwischen einer (i)a-Si:H und ZnO-Schicht. . . . .	78
6.3	Übersicht über den Bereich der in der Literatur angegeben Bindungsenergien der Zn 2p <sub>3/2</sub> Emission, der kinetischen Energie der L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub> Auger-Emission und der resultierenden Auger-Parameter typischer Zink-Spezies. . . . .	85
6.4	Übersicht der in der Literatur diskutierten chemischen Spezies als Komponente der O 1s Emissionslinie von ITO Schichten. . . . .	98
6.5	Übersicht der in der Literatur diskutierten chemischen Spezies als Komponente der In 3d <sub>5/2</sub> und Sn 3d <sub>5/2</sub> Emissionslinien, sowie der entsprechenden In und Sn L <sub>4</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub> Auger-Emission für ITO-Schichten. . . . .	100





# Literaturverzeichnis

- [1] Aberle, A. G., Robinson, S. J., Wang, A., Zhao, J., Wenham, S. R., and Green, M. A. (1993). High-efficiency silicon solar cells: Full factor limitations and non-ideal diode behaviour due to voltage-dependent rear surface recombination velocity. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 1:133–143.
- [2] Angermann, H., Henrion, W., Rebien, M., and Röseler, A. (2004). Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces. *Applied Surface Science*, 235:322–39.
- [3] Argile, C. and Rhead, G. (1989). Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy. *Surface Science Reports*, 10:277–356.
- [4] Baccarani, G., Ricco, B., and Spadini, G. (1978). Transport properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, 49:5565–5570.
- [5] Balestrieri, M., Pysch, D., Becker, J.-P., Hermle, M., Warta, W., and Glunz, S. (2011). Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8):2390–2399.
- [6] Bar, M., Schubert, B.-A., Marsen, B., Wilks, R. G., Pookpanratana, S., Blum, M., Krause, S., Unold, T., Yang, W., Weinhardt, L., Heske, C., and Schock, H.-W. (2011). Cliff-like conduction band offset and KCN-induced recombination barrier enhancement at the CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin-film solar cell heterojunction. *Applied Physics Letters*, 99:222105.
- [7] Barnes, T. M., Reese, M. O., Bergeson, J. D., Larsen, B. A., Blackburn, J. L., Beard, M. C., Bult, J., and van de Lagemaat, J. (2012). Comparing the fundamental physics and device performance of transparent, conductive nanostructured networks with conventional transparent conducting oxides. *Advanced Energy Materials*, 2(3):353–360.
- [8] Batyrev, E. D. and van den Heuvel, J. C. (2011). Modification of the ZnO(0001)-Zn surface under reducing conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(28):13127–34.
- [9] Becker, T., Kunat, M., Boas, C., Burghaus, U., and Woll, C. (2000). Adsorption dynamics of CO on the polar surfaces of ZnO. *The Journal of Chemical Physics*, 113(15):6334.
- [10] Bekkay, T., Sacher, E., and Yelon, A. (1989). Surface reaction during the argon ion sputter cleaning of surface oxidized crystalline silicon (111). *Surface Science*, 217:377–381.

- [11] Bellingham, J., Phillips, W., and Adkins, C. (1992). Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides. *Journal of Materials Science Letters*, 11(5):263–265.
- [12] Berg, S. and Nyberg, T. (2005). Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, 476(2):215–230.
- [13] Berger, H. H. (1972). Contact resistance and contact resistivity. *Journal of the Electrochemical Society*, 119:507–514.
- [14] Bertrand, P. A. (1981). XPS study of chemically etched GaAs and InP. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18:28.
- [15] Biesinger, M. C., Lau, L. W., Gerson, A. R., and Smart, R. S. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3):887–898.
- [16] Biron, R., Pahud, C., Haug, F.-J., Escarré, J., Söderström, K., and Ballif, C. (2011). Window layer with p doped silicon oxide for high  $V_{oc}$  thin-film silicon n-i-p solar cells. *Journal of Applied Physics*, 110(12):124511.
- [17] Bivour, M., Meinhardt, C., Pysch, D., Reichel, C., Ritzau, K.-U., Hermle, M., and Glunz, S. W. (2010). N-Type Silicon Solar Cells With Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunction Rear Emitter. *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 001304–001308.
- [18] Bivour, M., Reichel, C., Hermle, M., and Glunz, S. W. (2012). Improving the a-Si:H(p) rear emitter contact of n-type silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 106:11–16.
- [19] Brooks, H. (1955). Theory of the electrical properties of germanium and silicon. volume 7 of *Advances in Electronics and Electron Physics*, pages 85 – 182. Academic Press.
- [20] Burstein, E. (1954). Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, pages 2–3.
- [21] Centurioni, E. and Iencinella, D. (2003). Role of front contact work function on amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cell performance. *IEEE Electron Device Letters*, 24(3):177–179.
- [22] Chang, P.-K., Tsai, F.-J., Lu, C.-H., Yeh, C.-H., Wang, N.-F., and Hounq, M.-P. (2012). Improvement of AZO/p-a-SiC:H contact by the p- $\mu$ c-Si:H insertion layer and its application to a-Si:H solar cells. *Solid-State Electronics*, 72:48–51.
- [23] Chen, M., Wang, X., Yu, Y., Pei, Z., Bai, X., Sun, C., Huang, R., and Wen, L. (2000). X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 158(1-2):134–140.
- [24] Christou, V., Etchells, M., Renault, O., Dobson, P. J., Salata, O. V., Beamson, G., and Egdell, R. G. (2000). High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium-tin-oxide thin film surfaces. *Journal of Applied Physics*, 88(9):5180.

- [25] Chuang, M. (2010). ITO films prepared by long-throw magnetron sputtering without oxygen partial pressure. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(7):577–583.
- [26] Conwell, E. and Weisskopf, V. F. (1950). Theory of impurity scattering in semiconductors. *Physical Review*, 77:388–390.
- [27] Dake, L., Baer, D., and Zachara, J. (1989). Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment. *Surface and Interface Analysis*, 14:71–75.
- [28] de Carvalho, C. N., do Rego, A. B., Amaral, A., Brogueira, P., and Lavareda, G. (2000). Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium-tin oxide films. *Surface and Coatings Technology*, 124:70–75.
- [29] De Wolf, S., Ballif, C., and Kondo, M. (2012a). Kinetics of *a*-Si:H bulk defect and *a*-Si:H/*c*-Si interface-state reduction. *Physical Review B*, 85:113302.
- [30] De Wolf, S., Descoedres, A., Holman, Z. C., and Ballif, C. (2012b). High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review. *Green*, 2:1–18.
- [31] De Wolf, S. and Kondo, M. (2007). Boron-doped *a*-Si:H/*c*-Si interface passivation: Degradation mechanism. *Applied Physics Letters*, 91:112109.
- [32] De Wolf, S., Olibet, S., and Ballif, C. (2008). Stretched-exponential *a*-Si:H/*c*-Si interface recombination decay. *Applied Physics Letters*, 93:032101.
- [33] Demareux, B., Wolf, S. D., Descoedres, A., Holman, Z. C., and Ballif, C. (2012). Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering. *Applied Physics Letters*, 101:171604.
- [34] Descoedres, A., Holman, Z. C., Barraud, L., Morel, S., De Wolf, S., and Ballif, C. (2013). >21% efficient silicon heterojunction solar cells on *n*- and *p*-type wafers compared. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3:83–89.
- [35] Dingle, R. (1955). XCIV. Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors. *Philosophical Magazine Series 7*, 46(379):831–840.
- [36] Donley, C., Dunphy, D., Paine, D., Carter, C., Nebesny, K., Lee, P., Alloway, D., and Armstrong, N. R. (2002). Characterization of indium-tin oxide interfaces using x-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: Effect of surface pretreatment conditions. *Langmuir*, 18(16):450–457.
- [37] Dupin, J.-C., Gonbeau, D., Vinatier, P., and Levasseur, A. (2000). Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:1319–1324.
- [38] Egdell, R. G., Rebane, J., Walker, T. J., and Law, D. S. L. (1999). Competition between initial- and final-state effects in valence- and core-level x-ray photoemission of Sb-doped SnO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 59(3):1792–1799.
- [39] Ellmer, K. (2000). Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33:17–32.

- [40] Ellmer, K. (2001). Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34:3097–3108.
- [41] Ellmer, K. (2012). Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6.
- [42] Ellmer, K., Klein, A., and Rech, B., editors (2008). *Transparent Conducting Zinc Oxide - Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer Series in Material Science.
- [43] Ellmer, K. and Mientus, R. (2008a). Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries. *Thin Solid Films*, 516:5829–5835.
- [44] Ellmer, K. and Mientus, R. (2008b). Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin Solid Films*, 516:4620–4627.
- [45] Fan, J. C. C. and Goodenough, J. B. (1977). X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films. *Journal of Applied Physics*, 48:3524.
- [46] Favier, A., Muñoz, D., Martin de Nicolas, S., and Ribeyron, P.-J. (2011). Boron-doped zinc oxide layers grown by metal-organic CVD for silicon heterojunction solar cells applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(4):1057 – 1061.
- [47] Fujiwara, H. and Kondo, M. (2007). Effects of a-Si:H layer thicknesses on the performance of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 101(5):054516.
- [48] Gabás, M., Díaz-Carrasco, P., Agulló-Rueda, F., Herrero, P., a.R. Landa-Cánovas, and Ramos-Barrado, J. (2011). High quality ZnO and Ga:ZnO thin films grown onto crystalline Si (100) by RF magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8):2327–2334.
- [49] Gassenbauer, Y. (2007). *Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indium-Oxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [50] Gassenbauer, Y., Schafranek, R., Klein, A., Zafeiratos, S., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., and Schlögl, R. (2006). Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 73(24):245312.
- [51] George, S. M. (2010). Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, 110(1):111–31.
- [52] Gerlach, D., Wilks, R. G., Wippler, D., Wimmer, M., Lozac’h, M., Felix, R., Muck, A., Meier, M., Ueda, S., Yoshikawa, H., Gorgoi, M., Lips, K., Rech, B., Sumiya, M., Hupkes, J., Kobayashi, K., and Bär, M. (2013). The silicon/zinc oxide interface in amorphous silicon-based thin-film solar cells: Understanding an empirically optimized contact. *Applied Physics Letters*, 103:023903.

- [53] Glunz, S. W., Nekarda, J., Mäckel, H., and Cuevas, A. (2007). Analyzing back contacts of silicon solar cells by Suns- $V_{oc}$ -measurements at high illumination densities. In *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 3.-7. September 2007, Milano*, pages 3–7.
- [54] Gordon, R. G. (2000). Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25:52–57.
- [55] Gorgoi, M., Svensson, S., Schäfers, F., Braun, W., and Eberhardt, W. (2009). Hard x-ray high kinetic energy photoelectron spectroscopy at the kmc-1 beamline at bessy. *The European Physical Journal Special Topics*, 169(1):221–225.
- [56] Gottardi, G., Bartali, R., Micheli, V., Laidani, N., and Avi, D. (2011). Role of hydrogen addition in the plasma phase in determining the structural and chemical properties of RF sputtered ZnO films. *Materials Chemistry and Physics*, 127(1-2):364–370.
- [57] Green, M. A. (1992). *Solar Cells - Operating Principles, Technology and System Application*. The University of New South Wales.
- [58] Haacke, G. (1977). Transparent conducting coatings. *Annual Review of Materials Science*, 7:73–93.
- [59] Hamberg, I. and Granqvist, C. (1986). Evaporated Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics*, 60:123–159.
- [60] Hammer, G. E. and Shemanski, R. M. (1983). The oxidation of zinc in air studied by XPS and AES. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1:1026.
- [61] Haug, F.-J., Biron, R., Kratzer, G., Leresche, F., Besuchet, J., Ballif, C., Dissel, M., Kretschmer, S., Soppe, W., Lippens, P., and Leitner, K. (2012). Improvement of the open circuit voltage by modifying the transparent indium–tin oxide front electrode in amorphous n–i–p solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20:727–734.
- [62] Heilig, K. (1978). Determination of doping factor, mobility ratio and excess concentration using photovoltages at extreme band bendings. *Solid-State Electronics*, 21:975–80.
- [63] Hendrichs, M. (2011). *Schichtentwicklung von transparenten leitfähigen Oxiden für Silizium-Heterostruktur-Solarzellen*. Masterarbeit, Technischen Universität Berlin/Helmholtz-Zentrum Berlin.
- [64] Höffling, B., Schleife, A., Fuchs, F., Rödl, C., and Bechstedt, F. (2010). Band lineup between silicon and transparent conducting oxides. *Applied Physics Letters*, 97(3):032116.
- [65] Höffling, B., Schleife, A., Rödl, C., and Bechstedt, F. (2012). Band discontinuities at Si-TCO interfaces from quasiparticle calculations: Comparison of two alignment approaches. *Physical Review B*, 85(3):035305.

- [66] Holman, Z., Descoeurdes, A., Barraud, L., Fernandez, F., Seif, J., De Wolf, S., and Ballif, C. (2012). Current losses at the front of silicon heterojunction solar cells. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 2:7–15.
- [67] Holman, Z., Filipic, M., Descoeurdes, A., De Wolf, S., Smole, F., Topic, M., and Ballif, C. (2013a). Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells. *Journal of Applied Physics*, 113:1–13.
- [68] Holman, Z. C., Filipic, M., Lipovsek, B., Wolf, S. D., Smole, F., Topic, M., and Ballif, C. (2013b). Parasitic absorption in the rear reflector of a silicon solar cell: Simulation and measurement of the sub-bandgap reflectance for common dielectric/metal reflectors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*.
- [69] Hwang, J.-H., Edwards, D., Kammler, D., and Mason, T. (2000). Point defects and electrical properties of Sn-doped In-based transparent conducting oxides. *Solid State Ionics*, 129:135–144.
- [70] Illiberi, A., Kudlacek, P., Smets, A. H. M., Creatore, M., and van de Sanden, M. C. M. (2011). Effect of ion bombardment on the a-Si:H based surface passivation of c-Si surfaces. *Applied Physics Letters*, 98:242115.
- [71] Ishida, T., Kobayashi, H., and Nakato, Y. (1993). Structures and properties of electron-beam-evaporated indium tin oxide films as studied by x-ray photoelectron spectroscopy and work-function measurements. *Journal of Applied Physics*, 73(9):4344–4350.
- [72] Islam, M. N., Ghosh, T., Chopra, K., and Acharya, H. (1996). XPS and x-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films. *Thin Solid Films*, 280(1-2):20–25.
- [73] Jacobi, K., Zwicker, G., and Gutmann, A. (1984). Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces. *Surface Science*, 141:109–125.
- [74] Janocha, E. (2011). *Electronic Properties of ALD Zinc Oxide Interfaces and its Implication for Chalcopyrite Absorber Materials*. Dissertation, Technischen Universität Berlin.
- [75] Janocha, E. and Pettenkofer, C. (2011). ALD of ZnO using diethylzinc as metal-precursor and oxygen as oxidizing agent. *Applied Surface Science*, 257(23):10031–10035.
- [76] Jia, J., Oka, N., and Shigesato, Y. (2013). Direct observation of the band gap shrinkage in amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 113:163702.
- [77] Jia, J., Takasaki, A., Oka, N., and Shigesato, Y. (2012). Experimental observation on the Fermi level shift in polycrystalline Al-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 112:013718.
- [78] Jiang, X., Wong, F. L., Fung, M. K., and Lee, S. T. (2003). Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 83:1875.
- [79] Jin, Z.-C., Hamberg, I., and Granqvist, C. G. (1988). Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films. *Journal of Applied Physics*, 64(10):5117.

- [80] Jung, M., Ha, S., Oh, S., Koo, J., Kim, J., Kobayashi, K., Murakami, Y., Jeon, T.-I., Yao, T., and Chang, J. (2009). Investigation on the electronic state of In-doped ZnO nanocrystals by hard X-ray photoemission spectroscopy. *Current Applied Physics*, 9:e165 – e168.
- [81] Jung, Y. S., Seo, J. Y., Lee, D. W., and Jeon, D. Y. (2003). Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film. *Thin Solid Films*, 445(1):63–71.
- [82] Kamiya, T., Nakahata, K., Tan, Y. T., Durrani, Z. A. K., and Shimizu, I. (2001). Growth, structure, and transport properties of thin (>10 nm) n-type microcrystalline silicon prepared on silicon oxide and its application to single-electron transistor. *Journal of Applied Physics*, 89(11):6265–6271.
- [83] Kanevce, A. and Metzger, W. K. (2009). The role of amorphous silicon and tunneling in heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cells. *Journal of Applied Physics*, 105(9):094507.
- [84] Karazhanov, S. Z., Ravindran, P., Fjellvåg, H., and Svensson, B. G. (2009). Electronic structure and optical properties of ZnSiO<sub>3</sub> and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Journal of Applied Physics*, 106:1–7.
- [85] Kegel, J. (2013). Optimierte präparation und passivierung texturierter amorph-kristalliner silizium-heterosolarzellen. Masterarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin.
- [86] Kern, W. (1990). The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of the Electrochemical Society*, 137:1887–92.
- [87] Kessels, W. M. M., Marra, D. C., van de Sanden, M. C. M., and Aydil, E. S. (2002). In situ probing of surface hydrides on hydrogenated amorphous silicon using attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 20(3):781–789.
- [88] Kim, J., Ho, P., Thomas, D., Friend, R., Cacialli, F., Bao, G.-W., and Li, S. (1999). X-ray photoelectron spectroscopy of surface-treated indium-tin oxide thin films. *Chemical Physics Letters*, 315(December):307–312.
- [89] Kim, Y. H., Lee, K. S., Lee, T. S., Cheong, B., Seong, T., and Kim, W. M. (2009). Effects of substrate temperature and Zn addition on the properties of Al-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 255:7251–7256.
- [90] Kim, Y.-S., Park, Y.-C., Ansari, S., Lee, B.-S., and Shin, H.-S. (2003). Effect of substrate temperature on the bonded states of indium tin oxide thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 426:124–131.
- [91] Klein, A., Körber, C., Wachau, A., Säuberlich, F., Gassenbauer, Y., Harvey, S. P., Proffit, D. E., and Mason, T. O. (2010). Transparent conducting oxides for photovoltaics: Manipulation of fermi level, work function and energy band alignment. *Materials*, 3(11):4892–4914.

- [92] Klein, A., Körber, C., Wachau, A., Säuberlich, F., Gassenbauer, Y., Schafranek, R., Harvey, S., and Mason, T. (2009). Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides. *Thin Solid Films*, 518(4):1197–1203.
- [93] Kämpfer, S. (2012). *Optimierung von transparenten leitfähigen Oxiden für amorph/kristalline Siliziumsolarzellen*. Masterarbeit, Technische Universität Berlin/Helmholtz-Zentrum Berlin.
- [94] Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D., and Van de Walle, C. G. (2000). First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61:15019–15027.
- [95] Koida, T., Fujiwara, H., and Kondo, M. (2009). High-mobility hydrogen-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent conductive oxide for a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):851–854.
- [96] Körber, C., Krishnakumar, V., Klein, A., Panaccione, G., Torelli, P., Walsh, A., Da Silva, J. L. F., Wei, S.-H., Egdell, R. G., and Payne, D. J. (2010). Electronic structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by hard x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 81:165207.
- [97] Kouznetsov, V., Macak, K., Schneider, J. M., Helmersson, U., and Petrov, I. (1999). A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surface and Coatings Technology*, 122:290–293.
- [98] Kubon, M., Boehmer, E., Siebke, F., Rech, B., Beneking, C., and Wagner, H. (1996). Solution of the ZnO/p contact problem in a-Si:H solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-42:485–492.
- [99] Kunat, M., Girol, S. G., Burghaus, U., and Wöll, C. (2003). The interaction of water with the oxygen-terminated, polar surface of zno. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107:14350–14356.
- [100] Lachaume, R., Favre, W., Scheiblin, P., Garros, X., Nguyen, N., Coignus, J., Munoz, D., and Reibold, G. (2013). Influence of a-Si:H/ITO Interface Properties on Performance of Heterojunction Solar Cells. *Energy Procedia*, 38:770–776.
- [101] Lauritsen, J. V., Porsgaard, S., Rasmussen, M. K., Jensen, M. C. R., Bechstein, R., Meinander, K., Clausen, B. S., Helveg, S., Wahl, R., Kresse, G., and Besenbacher, F. (2011). Stabilization principles for polar surfaces of ZnO. *American Chemical Society Nano*, 5(7):5987–5994.
- [102] Lee, J. C., Dutta, V., Yoo, J., Yi, J., Song, J., and Yoon, K. H. (2007). Superstrate pin a-Si: H solar cells on textured ZnO:Al front transparent conduction oxide. *Superlattices and Microstructures*, 42:369–374.
- [103] Lee, J. E., Park, J. H., Cho, J.-S., Chung, J.-W., Song, J., Kim, D., and Lee, J. C. (2012). Analysis on the interfacial properties of transparent conducting oxide and hydrogenated p-type amorphous silicon carbide layers in p-i-n amorphous silicon thin film solar cell structure. *Thin Solid Films*, 520:6007–6011.



- [104] Lee, K. E., Wang, M., Kim, E. J., and Hahn, S. H. (2009). Structural, electrical and optical properties of sol-gel AZO thin films. *Current Applied Physics*, 9:683–687.
- [105] Leendertz, C. (2013). *Effizienzlimitierende Rekombinationsprozesse in amorph/kristallinen und polykristallinen Siliziumsolarzellen*. Dissertation, Technische Universität Berlin/Helmholtz-Zentrum Berlin.
- [106] Leendertz, C., Mingirulli, N., Schulze, T. F., Kleider, J. P., Rech, B., and Korte, L. (2011). Discerning passivation mechanisms at a-Si:H/c-Si interfaces by means of photoconductance measurements. *Applied Physics Letters*, 98:202108.
- [107] Leng, J., Opsal, J., Chu, H., Senko, M., and Aspnes, D. (1998). Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling. *Thin Solid Films*, 313-314:132 – 136.
- [108] Ley, L., Pollak, R., and McFeely, F. (1974). Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 9:600–621.
- [109] Lin, A. W. C., Armstrong, N. R., and Kuwana, T. (1977). X-ray photoelectron/Auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides. *Analytical Chemistry*, 49:1228–1235.
- [110] Look, D. C., Hemsley, J. W., and Sizelove, J. R. (1999). Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Physical Review Letters*, 82:2552–2555.
- [111] Look, D. C., Leedy, K. D., Kiefer, A., Claflin, B., Itagaki, N., Matsushima, K., and Suhariadi, I. (2013). Model for thickness dependence of mobility and concentration in highly conductive ZnO. In *Proc. SPIE 8626, Oxide-based Materials and Devices IV, 862602 (March 18, 2013)*, volume 8626, pages 862602–862602–9.
- [112] Lu, M., Bowden, S., Das, U., and Birkmire, R. (2007). Interdigitated back contact silicon heterojunction solar cell and the effect of front surface passivation. *Applied Physics Letters*, 91(6):063507.
- [113] Lu, Y. F., Ni, H. Q., Mai, Z. H., and Ren, Z. M. (2000). The effects of thermal annealing on ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 88(1):498.
- [114] Ma, J. G., Liu, Y. C., Xu, C. S., Liu, Y. X., Shao, C. L., Xu, H. Y., Zhang, J. Y., Lu, Y. M., Shen, D. Z., and Fan, X. W. (2005). Preparation and characterization of ZnO particles embedded in SiO<sub>2</sub> matrix by reactive magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 97:103509.
- [115] Martín de Nicolás, S., Coignus, J., Favre, W., Kleider, J., and Muñoz, D. (2013). n-type a-Si:H layers applied to the back side of heterojunction solar cells: Experimental and simulation analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115:129–137.
- [116] Martins, J. B. L., Andrés, J., Longo, E., and Taft, C. A. (1996). H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> interaction with ZnO surfaces: A MNDO, AM1, and PM3 theoretical study with large cluster models. *International journal of Quantum Chemistry*, 57(57):861–870.

- [117] Mattox, D. M. (1989). Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(3):1105–1114.
- [118] Meier, U. (2004). *Grenzflächenverhalten und Morphologie des ZnO/Si-Heterokontaktes: Eine Photoemissionsstudie*. Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus/Helmholtz-Zentrum Berlin.
- [119] Meier, U. and Pettenkofer, C. (2005). Morphology of the Si-ZnO interface. *Applied Surface Science*, 252(4):1139–1146.
- [120] Meng, L., de Sá, C. M., and Santos, M. D. (1994). Study of the structural properties of ZnO thin films by x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 78:57–61.
- [121] Mews, M. (2012). *Plasmabehandlungen von Passivierschichten für amorph-kristalline Silizium-Heterosolarzellen*. Masterarbeit, Freie Universität Berlin.
- [122] Mientus, R. and Ellmer, K. (2001). Reactive magnetron sputtering of tin-doped indium oxide (ITO): influence of argon pressure and plasma excitation mode. *Surface and Coatings Technology*, 142-144:748–754.
- [123] Minami, T. (2000). New n-type transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, 25:38–44.
- [124] Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4):S35–S44.
- [125] Minami, T., Tsukada, S., Minamino, Y., and Miyata, T. (2005). Preparation of transparent and conductive multicomponent Zn-In-Sn oxide thin films by vacuum arc plasma evaporation. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 23:1128.
- [126] Mirica, E., Kowach, G., Evans, P., and Du, H. (2004). Morphological Evolution of ZnO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering. *Crystal Growth & Design*, 4:147–156.
- [127] Mönch, W. (2004). *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*. Springer Series in Surface Sciences. Springer, Berlin.
- [128] Moormann, H., Kohl, D., and Heiland, G. (1979). Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces. *Surface Science*, 80:261–264.
- [129] Moss, T. (1954). The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society, Section B*, 10:775 – 782.
- [130] Mraz, S. and Schneider, J. M. (2006). Influence of the negative oxygen ions on the structure evolution of transition metal oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 100(2):023503.
- [131] Mryasov, O. N. and Freeman, A. J. (2001). Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior. *Physical Review B*, 64:233111.

- [132] Muñoz, D., Favier, A., Ozanne, A., Denis, C., and Ribeyron, P. (2010). Analysis of O<sub>2</sub> content in front ITO layers for a-Si: H/c-Si heterojunction solar cells. *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 2255–2258.
- [133] Nicolás, S. M. D., Muñoz, D., Ozanne, A., Nguyen, N., and Ribeyron, P. (2011). Optimisation of doped amorphous silicon layers applied to heterojunction solar cells. *Energy Procedia*, 8:226–231.
- [134] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (2013). National institute of standards and technology (measurement services division), <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [135] Olibet, S., Vallat-Sauvain, E., Fesquet, L., Monachon, C., Hessler-Wyser, A., Damon-Lacoste, J., De Wolf, S., and Ballif, C. (2010). Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions. *Physica Status Solidi (A)*, 207:651–656.
- [136] Orton, J. W. and Powell, M. J. (1980). The hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Reports on Progress in Physics*, 43:1263.
- [137] Panasonic (2013). Panasonic HIT solar cell achieves world’s highest conversion efficiency of 24.7% at research level. Pressemitteilung, Panasonic, <http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2013/02/en130212-7/en130212-7.html>. 12.02.2013.
- [138] Park, Y., Choong, V., Gao, Y., Hsieh, B. R., and Tang, C. W. (1996). Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 68:2699.
- [139] Pauw, L. (1958). A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, 20:220–224.
- [140] Pflug, A., Sittinger, V., Ruske, F., Szyszka, B., and Dittmar, G. (2004). Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories. *Thin Solid Films*, 455-456:201–206.
- [141] Piller, H. (1985). Amorphous silicon (a-si). In Palik, E. D., editor, *Handbook of Optical Constants of Solids*, pages 571–86. Academic Press, Inc., Orlando.
- [142] Pla, J., Tamasi, M., Rizzoli, R., Losurdo, M., Centurioni, E., Summonte, C., and Rubinelli, F. (2003). Optimization of ITO layers for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 425:185–192.
- [143] Powell, M. and Deane, S. (1993). Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon. *Physical Review B*, 48(15):10815.
- [144] Powell, M. and Deane, S. (1996). Defect-pool model and the hydrogen density of states in hydrogenated amorphous silicon. *Physical Review B*, 53(15):10121–10132.
- [145] Puurunen, R. L. (2003). Growth per cycle in atomic layer deposition: Real application examples of a theoretical model. *Chemical Vapor Deposition*, 9(6):327–332.
- [146] Puurunen, R. L. (2005). Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 97(12):121301.

- [147] Rached, D. and Mostefaoui, R. (2008). Influence of the front contact barrier height on the Indium Tin Oxide/hydrogenated p-doped amorphous silicon heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 516(15):5087–5092.
- [148] Rein, M. H., Hohmann, M. V., Thogersen, A., Mayandi, J., Holt, A. O., Klein, A., and Monakhov, E. V. (2013). An in situ x-ray photoelectron spectroscopy study of the initial stages of rf magnetron sputter deposition of indium tin oxide on p-type Si substrate. *Applied Physics Letters*, 102(2):021606.
- [149] Rein, S. (2005). *Lifetime Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg New York.
- [150] Rößler, R. (2010). *Entwicklung von mikrokristallinen Silizium-Emitterschichten für waferbasierte Heterostruktursolarzellen*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt/Helmholtz-Zentrum Berlin.
- [151] Rubinelli, F., Arch, J., and Fonash, S. (1992). Effect of contact barrier heights on a-Si: H p-i-n detector and solar-cell performance. *Journal of Applied Physics*, 72(4):1621–1630.
- [152] Ruckh, M., Schmid, D., and Schock, H. W. (1994). Photoemission studies of the ZnO/CdS interface. *Journal of Applied Physics*, 76(10):5945.
- [153] Ruske, F. (2011). *Deposition and Properties of TCOs*, chapter 9, pages 301–330. Engineering Materials. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [154] Ruske, F., Rößler, R., Wimmer, M., Schönau, S., Kämpfer, S., Hendrichs, M., Neubert, S., Korte, L., and Rech, B. (2013). ZnO:Al with tuned properties for photovoltaic applications: thin layers and high mobility material. In *Proceedings SPIE 8626, Oxide-based Materials and Devices IV, 86260Y (March 18, 2013)*, volume 8626, pages 86260Y–86260Y–9.
- [155] Sánchez Sinencio, F. and Williams, R. (1983). Barrier at the interface between amorphous silicon and transparent conducting oxides and its influence on solar cell performance. *Journal of Applied Physics*, 08540:2757–2760.
- [156] Sans, J., Sánchez-Royo, J., Segura, A., Tobias, G., and Canadell, E. (2009). Chemical effects on the optical band-gap of heavily doped ZnO:M<sub>III</sub> (M=Al,Ga,In): An investigation by means of photoelectron spectroscopy, optical measurements under pressure, and band structure calculations. *Physical Review B*, 79(19):1–9.
- [157] Sark, W. G. J. H. M. v., Korte, L., and Roca, F., editors (2012). *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*. Springer, 2012 edition.
- [158] Sato, Y., Ashida, T., Oka, N., and Shigesato, Y. (2010). Carrier density dependence of optical band gap and work function in Sn-doped in<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Applied Physics Express*, 3:061101.
- [159] Säuberlich, F. (2006). *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*. Mensch & Buch Verlag.

- [160] Schade, H. and Smith, Z. (1986). Contact resistance measurements for hydrogenated amorphous silicon solar cell structures. *Journal of applied physics*, 08540:1682–1687.
- [161] Schaefers, F., Mertin, M., and Gorgoi, M. (2007). KMC-1: A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY. *Review of Scientific Instruments*, 78(12):123102.
- [162] Schmidt, M., Angermann, H., Conrad, E., Korte, L., Laades, A., v. Maydell, K., Schaffarzik, D., Schöpke, A., Schubert, C., and Stangl, R. (2007). *Grundlagen und Technologie von Solarzellen auf Basis von a-Si:H/c-Si-Heterostrukturen*. Mensch & Buch Verlag.
- [163] Schmidt, M., Froitzheim, A., Stangl, R., Elstner, L., Kliefoth, K., Füßel, W., and Fuhs, W. (2001). Photocurrent analysis in TCO/a-Si: H/c-Si solar cell structures. *Proc. 17th PVSEC, München, Germany*, 855:1383–1386.
- [164] Schön, G. (1973). Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2:75–86.
- [165] Schubert, C. (2007). Der SPV-Meßplatz - Wissenschaftliche und technische Dokumentation. Report, Hahn-Meitner-Institut Berlin.
- [166] Schulze, T., Korte, L., Ruske, F., and Rech, B. (2011). Band lineup in amorphous/crystalline silicon heterojunctions and the impact of hydrogen microstructure and topological disorder. *Physical Review B*, 83(16):165314.
- [167] Schulze, T. F. (2011). *Structural, electronic and transport properties of amorphous/crystalline silicon heterojunctions*. Dissertation, Technische Universität Berlin/Helmholtz-Zentrum Berlin.
- [168] Schulze, T. F., Korte, L., Conrad, E., Schmidt, M., and Rech, B. (2010). Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 107:023711.
- [169] Sernelius, B. E., Berggren, K. F., Jin, Z. C., Hamberg, I., and Granqvist, C. (1988). Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Physical Review B*, 37:244–248.
- [170] Seto, J. Y. W. (1975). The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, 46:5247–5254.
- [171] Seyama, H. and Soma, M. (1985). Bonding-state characterization of the constituent elements of silicate minerals by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 81:485–495.
- [172] Sheng, S., Hao, H., Diao, H., Zeng, X., Xu, Y., Liao, X., and Monchesky, T. L. (2006). XPS depth profiling study of n/TCO interfaces for p-i-n amorphous silicon solar cells. *Applied Surface Science*, 253:1677–1682.
- [173] Sieber, I., Wanderka, N., Urban, I., Dörfel, I., Schierhorn, E., Fenske, F., and Fuhs, W. (1998). Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels. *Thin Solid Films*, 330:108–113.

- [174] Singh, A. V., Mehra, R. M., Yoshida, A., and Wakahara, A. (2004). Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films. *Journal of Applied Physics*, 95(7):3640–3643.
- [175] Sinton, R. and Cuevas, A. (2000). A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterisation. In *16th European Photovoltaics Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK*.
- [176] Sinton, R. A. and Cuevas, A. (1996). Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Applied Physics Letters*, 69:2510–2512.
- [177] Sittinger, V., Ruske, F., Werner, W., Jacobs, C., Szyszka, B., and Christie, D. (2008). High power pulsed magnetron sputtering of transparent conducting oxides. *Thin Solid Films*, 516:5847–5859.
- [178] Smets, A. H. M., Kessels, W. M. M., and van de Sanden, M. C. M. (2007). The effect of ion-surface and ion-bulk interactions during hydrogenated amorphous silicon deposition. *Journal of Applied Physics*, 102:073523.
- [179] Song, P. K., Shigesato, Y., Yasui, I., Ow-Yang, C. W., and Paine, D. C. (1998). Study on crystallinity of tin-doped indium oxide films deposited by dc magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37:1870–1876.
- [180] Staebler, D. L. and Wronski, C. R. (1977). Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous si. *Applied Physics Letters*, 31:292–294.
- [181] Stangl, R. and Leendertz, C. (2011). *General Principles of Solar Cell Simulation and Introduction to AFORS-HET*, chapter 13, pages 445–458. Engineering Materials. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [182] Steltenpool, M., Rutten, J., Tavakoliyaraki, A., de Groot, H., van der Hofstad, G., Vugts, W., van Erven, A., and Rajeswaran, G. (2012). High efficient commercial grade crystalline silicon solar cells with thin film amorphous silicon passivation. In *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 24.-28. September 2012, Frankfurt*.
- [183] Stranick, M. A. and Moskwa, A. (1993). SnO by XPS. *Surface Science Spectra*, 2:45–49.
- [184] Street, R. A. (1991). *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press.
- [185] Stucki, F., Brüesch, P., and Greuter, F. (1987). Electron spectroscopic studies of electrically active grain boundaries in ZnO. *Surface Science*, 190:294–299.
- [186] Stuke, J. (1987). Problems in the understanding of electronic properties of amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 97-98:1–14.
- [187] Stutzmann, M., Biegelsen, D., and Street, R. (1987). Detailed investigation of doping in hydrogenated amorphous silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 35:5666–701.
- [188] Swedlund, P. J., Sivaloganathan, S., Miskelly, G. M., and Waterhouse, G. I. (2011). Assessing the role of silicate polymerization on metal oxyhydroxide surfaces using X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Geology*, 285:62–69.

- [189] Sze, S. M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience, 2nd edition.
- [190] Szyszka, B. (1999). Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 351:164 – 169.
- [191] Tanaka, I., Tatsumi, K., Nakano, M., Adachi, H., and Oba, F. (2002). First-principles calculations of anion vacancies in oxides and nitrides. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(1):68–74.
- [192] Tanaka, M., Taguchi, M., Matsuyama, T., Sawada, T., Tsuda, S., Nakano, S., Hanafusa, H., and Kuwano, Y. (1992). Development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells: ACJ-HIT (artificially constructed junction-heterojunction with intrinsic thin-layer). *Japanese Journal of Applied Physics*, 31:3518–22.
- [193] Tanuma, S., Powell, C. J., and Penn, D. R. (1994). Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*, 21:165–176.
- [194] Tersoff, J. (1986). Calculation of schottky barrier heights from semiconductor band structures. *Surface Science*, 168:275–284.
- [195] Thogersen, A., Rein, M., Monakhov, E., Mayandi, J., and Diplas, S. (2011). Elemental distribution and oxygen deficiency of magnetron sputtered indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 109:113532.
- [196] Thornton, J. A. (1977). High Rate Thick Film Growth. *Annual Review of Materials Science*, 7:239–260.
- [197] Tominaga, K., Chong, M., and Shintani, Y. (1994). Energetic particles in the sputtering of an indium-tin oxide target. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12:1435.
- [198] Van De Walle, C. G. (2000). Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 85:1012–5.
- [199] Varache, R., Kleider, J., Gueunier-Farret, M., and Korte, L. (2013). Silicon heterojunction solar cells: Optimization of emitter and contact properties from analytical calculation and numerical simulation. *Materials Science and Engineering: B*, 178:593 – 598.
- [200] Vinnichenko, M., Gago, R., Cornelius, S., Shevchenko, N., Rogozin, A., Kolitsch, A., Munnik, F., and Möller, W. (2010). Establishing the mechanism of thermally induced degradation of ZnO:Al electrical properties using synchrotron radiation. *Applied Physics Letters*, 96(14):141907.
- [201] Wagner, C., Riggs, W., Davis, L., Moulder, J., and Muilenberg, G. (1979). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344.
- [202] Wagner, C. D. (1975). Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 60:291–300.

- [203] Waldrop, J. R. (1985). Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by x-ray photoemission spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3:835.
- [204] Walsh, A., Da Silva, J., Wei, S.-H., Körber, C., Klein, A., Piper, L., DeMasi, A., Smith, K., Panaccione, G., Torelli, P., Payne, D., Bourlange, A., and Egdell, R. (2008). Nature of the band gap of  $\text{In}_2\text{O}_3$  revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy. *Physical Review Letters*, 100:2–5.
- [205] Wander, A. and Harrison, N. M. (2001). The stability of polar oxide surfaces: The interaction of  $\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{ZnO}(0001)$  and  $\text{ZnO}(000\bar{1})$ . *The Journal of Chemical Physics*, 115:2312.
- [206] Welzel, T. and Ellmer, K. (2013). Comparison of ion energies and fluxes at the substrate during magnetron sputtering of  $\text{ZnO}:\text{Al}$  for dc and rf discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46:315202.
- [207] Wimmer, M., Bär, M., Gerlach, D., Wilks, R. G., Scherf, S., Lupulescu, C., Ruske, F., Félix, R., Hüpkens, J., Gavrilă, G., Gorgoi, M., Lips, K., Eberhardt, W., and Rech, B. (2011). Hard x-ray photoelectron spectroscopy study of the buried Si/ $\text{ZnO}$  thin-film solar cell interface: Direct evidence for the formation of Si–O at the expense of Zn–O bonds. *Applied Physics Letters*, 99:152104.
- [208] Woell, C. (2007). The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in Surface Science*, 82(82):55 – 120.
- [209] Xu, X., Guo, C., Qi, Z., Liu, H., Xu, J., Shi, C., Chong, C., Huang, W., Zhou, Y., and Xu, C. (2002). Annealing effect for surface morphology and luminescence of  $\text{ZnO}$  film on silicon. *Chemical Physics Letters*, 364:57–63.
- [210] Xu, X., Wang, P., Qi, Z., Ming, H., Xu, J., Liu, H., Shi, C., Lu, G., and Ge, W. (2003). Formation mechanism of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  crystal and amorphous  $\text{SiO}_2$  in  $\text{ZnO}/\text{Si}$  system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:607–613.
- [211] Zhang, D., Tavakoliyaraki, A., Wu, Y., van Swaaij, R., and Zeman, M. (2011). Influence of ITO deposition and post annealing on HIT solar cell structures. *Energy Procedia*, 8:207–213.
- [212] Zhao, L., Zhou, C. L., Li, H. L., Diao, H. W., and Wang, W. J. (2008). Role of the work function of transparent conductive oxide on the performance of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells studied by computer simulation. *Physica Status Solidi (a)*, 205:1215–1221.



# Publikationsliste

**Rößler, R.**, Leendertz, C., Korte, L., Mingirulli, N. & Rech, B.: Impact of the transparent conductive oxide work function on injection-dependent a-Si:H/c-Si band bending and solar cell parameters. *Journal of Applied Physics* 113 , p. 144513 doi: DOI:10.1063/1.4799042

**Rößler, R.**, Korte, L., Leendertz, C., Mingirulli, N., El Mhamdi, M. & Rech, B.: ZnO:Al/(p)a-Si:H contact formation and its influence on charge carrier lifetime measurements In: Nowak, S. [Ed.] : 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition ; Frankfurt, Main: EU PVSEC ; 24.9.2012-28.9.2012. München: WIP, 2012. - ISBN 3-936338-28-0, p. 1443-1447

Ruske, F., **Rößler, R.**, Wimmer, M., Schönau, S., Kämpfer, S., Hendrichs, M., Neubert, S., Korte, L. & Rech, B.: ZnO:Al with tuned properties for photovoltaic applications: thin layers and high mobility material Proc. SPIE, Proceedings SPIE 8626, Oxide-based Materials and Devices IV, 86260Y (March 18, 2013), 2013, 8626, 86260Y-86260Y-9

Mingirulli, N., Haschke, J., Gogolin, R., Schulze, T.F., **Rößler, R.**, Düsterhöft, J., Ferré, R., Meyer, R., Moschner, J., Plagwitz, H., Wagner, T., Harder, N.P., Korte, L., Brendel, R., Rech, B.: Application of amorphous silicon buffer layers to interdigitated back contacted silicon heterojunction solar cells. In: Ossenbrink, H. [u.a.] [Eds.] : 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference 5 - 9 September, Hamburg, Germany. München: WIP, 2011. - ISBN 3-936338-27-2, p. 999-1003



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Bernd Rech für die Möglichkeit, am Institut für Silizium-Photovoltaik des Helmholtz-Zentrums Berlin eine Doktorarbeit anfertigen zu können. Besonderer Dank gilt auch Dr. Lars Korte für die wissenschaftliche Betreuung und die fachliche Unterstützung in allen Belangen der Doktorarbeit. Herzlichen Dank auch für die zahlreichen wertvollen Ideen und Ratschläge in der gesamten Zeit.

Bei Prof. Dr. Bernd Szyszka und Prof. Dr. Marcus Bär bedanke ich mich sehr für die freundliche Übernahme der Begutachtung der vorliegenden Arbeit. Herrn Prof. Dr. Marcus Bär möchte ich darüber hinaus herzlich für die Ermöglichung der Messung synchrotronbasierter Photoelektronenspektroskopie und die Unterstützung bei der Auswertung der schier endlosen Datenmengen danken.

Dr. Florian Ruske danke ich für die Unterstützung in allen Fragen rund um TCOs, den optischen Simulationen und den vielen Ideen für die Auswertung der Daten.

Dr. Caspar Leendertz danke ich für die Unterstützung bei der Simulation mit AFORS-HET, der Auswertung der PCD-Messungen sowie der Hilfe bei der Interpretation der Daten.

Prof. Dr. Christian Pettenkofer danke ich für die Ermöglichung der Herstellung und Analyse der ALD-ZnO Schichten und der Diskussion der Daten.

Dr. Volker Sittering danke ich für die Ermöglichung der Sputter-Experimente am Fraunhofer IST Braunschweig. In diesem Zusammenhang danke ich Sebastian Jung, Chris Britze und Sanjeev Gurram für die Unterstützung bei der Probenherstellung zur Untersuchung des Sputtereinflusses.

Dr. Regan Wilks und Jan Alsmeier danke ich bei der Unterstützung der HAXPES-Messungen und der Hilfe bei der Auswertung.

Ganz herzlich möchte ich mich bei der a-Si:H/c-Si Gruppe im Allgemeinen und bei Dr. Lars Korte, Jan Haschke, Dr. Tim Schulze, Mathias Mews, Dr. Nicola Mingirulli im Speziellen bedanken, die bei jeglichen auftretenden fachlichen Fragen kompetente Ansprechpartner waren.

## *Literaturverzeichnis*

Ganz herzlich bedanke ich mich auch bei den beiden Masterstudenten Stefan Kämpfer und Max Hendrichs, die ich im Rahmen dieser Arbeit betreut habe und die mit der Entwicklung der ZnO:Al und ITO-Schichten sowie experimentellen Unterstützung eine große Hilfe waren.

Ich möchte mich sehr herzlich bei den vielen Mitarbeiter des Instituts bedanken, die mit ihrer Arbeit viel zum reibungslosen Ablauf und zum Gelingen der Experimente beigetragen haben. Für die Reinigung und Prozessierung von Proben sowie Hilfe bei anlagenbezogenen Problemstellungen danke ich Erhard Conrad, Kerstin Jacob, Martin Muske, Paul Plocica, Thomas Lußky, Martin Reiche, Carola Klimm und Thorsten Seefeld. Besonderen Dank gilt auch Marion Krusche sowie Andreas von Koszierowski für die Bewältigung aller organisatorischen Fragen.

Ganz herzlich bedanke ich mich für das kritische Lesen der Doktorarbeit bei Dr. Lars Korte, Ruben Bischler, Dr. Florian Ruske, Stefanie Stuckenholz und Alexandra Rößler.

Ganz besonders bedanke ich mich bei den Mitarbeitern am Institut für Silizium-Photovoltaik, die zu der angenehmen und freundlichen Atmosphäre beigetragen haben, sowie bei den Kollegen Simon Steffens, Stefanie Greil, Maurizio Roczen, Gerald Troppenz und Amaru Töfflinger für die vielen freudigen Stunden im Institut.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern, Geschwistern und Freunde für die immerwährende Unterstützung, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt und durch meine Unterschrift, dass die vorliegende Dissertation von mir selbstständig, ohne fremde Hilfe angefertigt worden ist. Inhalte, die aus fremden Quellen stammen, wurden als solche kenntlich gemacht. Ferner versichere ich, dass ich keine andere, außer der im Literaturverzeichnis angegebenen Literatur verwendet habe.

Ort, Datum & Unterschrift