

Deposition von transparenten leitfähigen Oxiden mit hoher
Ladungsträgermobilität bei niedriger Prozesstemperatur und
deren Integration in Photovoltaik-Zellen.
Numerische Simulation der physikalischen und chemischen
Vorgänge während der Deposition

vorgelegt von

M.Sc.

Harald Scherg-Kurmes

geboren in Kronstadt

von der Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Christian Boit

Gutachter: Prof. Dr. Bernd Szyszka

Prof. Dr. Bernd Rech

Prof. Dr.-Ing. Michael Powalla

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07. Juni 2016

Berlin, 2017

Inhalt

1	Einleitung	9
1.1	Allgemein	9
1.2	Motivation	9
1.3	Übersicht über den Inhalt dieser Arbeit	11
1.4	Bisherige Veröffentlichungen	11
1.4.1	Publikationen	11
1.4.2	Vorträge	12
1.4.3	Poster	13
2	Theoretische Grundlagen	14
2.1	TCOs	14
2.1.1	Optische Eigenschaften	14
2.1.2	Elektrische Eigenschaften	15
2.1.3	Morphologische Eigenschaften	18
2.1.4	Kristallstruktur von ZnO	19
2.1.5	Kristallstruktur von In ₂ O ₃	19
2.2	Solarzellen	20
2.2.1	Solarzellaufbau	20
2.2.2	Solarzellenparameter	22
2.2.3	Lichtmanagement und Quanteneffizienz	24
2.2.4	Einfluss der Passivierung auf die Solarzelleneigenschaften	27
2.2.5	Einfluss des TCO/Emitter-Kontakts auf die Solarzelleneigenschaften	28
2.2.6	Einfluss der TCO-Leitfähigkeit und –Transparenz auf die Solarzelle	31
2.3	Keramisches Magnetron-Sputtern	32
2.3.1	Grundlagen	32
2.3.2	Plasmadamage	34
3	Experimentelle Details	36
3.1	Probenherstellung	36
3.1.1	Inline-Sputteranlage	36
3.1.2	Batch-Sputteranlage	36
3.1.3	a-Si:H/ μ c-Si:H und CIGS Fertigungslinien des PVcomB	38
3.1.4	a-Si:H/c-Si Heterostruktur-Zellprozessierung	39
3.2	TCO Charakterisierung	40
3.2.1	Optische Charakterisierung	40
3.2.2	Elektronische Charakterisierung	41
3.2.3	Strukturelle Charakterisierung	43

3.3	Solarzellencharakterisierung	45
3.3.1	Strom-Spannungskennlinie und EQE Messung	45
3.3.2	Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer in a-Si:H/c-Si Heterostrukturen....	45
3.3.3	Oberflächenphotospannung für a-Si:H/c-Si Heterostrukturen.....	46
4	Wasserstoffdotiertes Indiumoxid	47
4.1	Stand der Technik	47
4.1.1	Entwicklung und Analyse von IOH	47
4.1.2	IOH als Kontaktschicht in Solarzellen.....	49
4.2	Depositionsparameter.....	50
4.3	Materialeigenschaften von IOH	51
4.3.1	Analyse der strukturellen, elektrischen und optischen Materialeigenschaften ...	51
4.3.2	Bestimmung der Austrittsarbeit und des indirekten Bandübergangs von IOH...	58
4.3.3	Optimierung des Temperprozesses von IOH	60
4.4	IOH im Vergleich mit ITO und AZO	66
4.5	IOH als Frontkontakt in a-Si:H/c-Si HS-Zellen.....	69
4.5.1	Messreihe 1: a-Si:H/c-Si HS-Zellen mit IOH/ITO-Doppelschicht-Frontkontakt im Vergleich mit dem Standard-ITO Frontkontakt.....	69
4.5.2	Messreihe 2: a-Si:H/c-Si HS-Zellen mit reinem IOH-Frontkontakt im Vergleich mit dem Standard-ITO Frontkontakt.....	74
4.6	IOH als Frontkontakt in CIGS Zellen	77
4.6.1	Messreihe 1: CIGS-Zellen mit CdS-Puffer.....	77
4.6.2	Messreihe 2: CIGS-Zellen mit Zn(O,S)-Puffer.....	78
4.7	IOH als silberfreier Rückkontakt in a-Si:H/ μ c-Si:H Tandemzellen	80
4.8	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse für wasserstoffdotiertes Indiumoxid	82
5	Verminderung von Plasmadamage durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer	84
5.1	Stand der Technik	84
5.2	Einfluss des negativ vorgespannten Gitters auf Plasmadamage in der Batch-Anlage	85
5.2.1	Einfluss des Gitters auf die Materialeigenschaften von IOH.....	85
5.3	Simulationsergebnisse.....	89
5.3.1	Modellerstellung	89
5.3.2	Modell der Batch-Anlage ohne Gitter.....	92
5.3.3	Modell der Batch-Anlage mit Gitter	97
5.4	Diskussion der Ergebnisse zur Verminderung von Plasmadamage durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer	103
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verminderung von Plasmadamage durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer	105

6	Diskussion.....	107
7	Zusammenfassung und Ausblick	111
7.1	Ausblick	112
8	Anhang.....	114
8.1	Silberfreier Rückkontakt für a-Si:H/ μ c-Si:H Tandemzellen	114
8.1.1	Stand der Technik	114
8.1.2	Depositionsparameter.....	117
8.1.3	Optimierung der AZO-Schichteigenschaften.....	117
8.1.4	Vergleich der Rückreflektoren.....	118
8.1.5	Zusammenfassung.....	121
8.2	Der TFD-Simulations-Cluster.....	122
8.2.1	Allgemein.....	122
8.2.2	System-Setup	122
8.2.3	Simulationsalgorithmus	122
8.2.4	Anpassung der Parameterdatei.....	123
9	Abbildungsverzeichnis	125
10	Tabellenverzeichnis	130
11	Literaturverzeichnis	131
12	Danksagung.....	140

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

$\mu\text{c-Si:H}$	Mikrokristallines Silizium mit Wasserstoffpassivierung
Ag	Silber
Al	Aluminium
a-Si:H	Amorphes Silizium mit Wasserstoffpassivierung
AZO	Aluminiumdotiertes Zinkoxid, ZnO:Al
BSF	Back-Surface-Field
CdS	Cadmiumsulfid
CIGS	CuInGaSe ₂
EBS	Elektronenrückstreubeugung (<i>engl. Electron backscatter diffraction</i>)
EPMA	Elektronenstrahlmikroanalyse (<i>engl. Electron Probe Micro Analysis</i>)
EQE	Externe Quanteneffizienz
FSF	Front-Surface-Field
FTO	fluordotiertes Zinnoxid, SnO ₂ :F
H	Wasserstoff
HF	Flusssäure
HS-Zellen	Heterostrukturzellen
In	Indium
IOH	Wasserstoffdotiertes Indiumoxid, In ₂ O ₃ :H
MPP	Maximum Power Point
Na	Natrium
NIR	Nahes Infrarotspektrum (780 – 3000 nm Wellenlänge)
O	Sauerstoff
OLED	Organische Leuchtdiode
PCD	<i>Photo Conductance Decay</i> Messung
PICMC	Particle-in-Cell Monte Carlo
RTP	Rapid Thermal Processing
Si	Silizium
SPV	Oberflächenphotospannung (Surface Photo Voltage)
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid (<i>engl. transparent conductive oxide</i>)
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
Zn	Zink
Zn(O,S)	Zinkoxisulfid

Formelzeichen

d	Schichtdicke
e	Elektronenladung
E _F	Fermi-Energie
E _{LBM}	Energielevel des Leitungsbandminimums
E _{VBM}	Energielevel des Valenzbandmaximums
FF	Füllfaktor
h, \hbar	Planck'sches Wirkungsquantum, reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
i	Imaginäre Zahl
I	Strom
I ₀	Ursprüngliche Lichtintensität
j, \vec{j}	Stromdichte
j ₀	Sperrstromdichte

j_{MPP}	Stromdichte am Maximum Peak Point
j_{PH}	Photostromdichte
j_{SC}	Kurzschlussstromdichte (<i>engl. Short Circuit Current Density</i>)
k	Absorptionsindex
k	Boltzmann-Konstante
m_e	Ruhemasse eines Elektrons
m_{eff}	Effektive Masse
n	Brechungsindex
n^*	Komplexer Brechungsindex
N_a	Dichte der Elektronenakzeptoren
N_d	Dichte der Elektronendonatoren
n_e	Ladungsträgerdichte
P	Leistung
p_{H2O}	Wasserdampfpartialdruck
p_{in}	Eingestrahlte Leistungsdichte
p_{MPP}	Leistungsdichte am Maximum Peak Point
p_{O2}	Sauerstoffpartialdruck
p_{tot}	Gesamtdruck
r_s, r_p	Fresnel-Reflexionskoeffizienten
R_{SH}	Schichtwiderstand (Flächenwiderstand)
T	Temperatur
t_a	Dauer des Temperprozesses
T_e	Elektronentemperatur
T_{sub}	Substrattemperatur
V, U	Spannung
V_{MPP}	Spannung am Maximum Peak Point
V_{OC}	Leerlaufspannung (<i>engl. Open Circuit Voltage</i>)
W_p	Watt Peak
x	Eindringtiefe ins Material
Z	Ladung ionisierter Störstellen
α	Absorptionskoeffizient
Δ	Weglänge
ϵ^*	Komplexe dielektrische Funktion
ϵ^*_{BL}	Komplexe dielektrische Funktion, verursacht von der Bandlücke
ϵ^*_{FL}	Komplexe dielektrische Funktion, verursacht von den freien Ladungsträgern
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
ϵ_1	Realteil der dielektrischen Funktion
ϵ_2	Imaginärteil der dielektrischen Funktion
ϵ_∞	Frequenzunabhängige dielektrische Funktion
μ	Ladungsträgermobilität
μ_r	Magnetische Permeabilität
η	Wirkungsgrad
θ	Einfallswinkel der Strahlung bei XRD Messung
λ	Wellenlänge
λ_D	Debye-Länge
λ_{mfw}	Mittlere freie Weglänge
ν	Frequenz
ρ	Spezifischer Widerstand (Resistivität)
σ	Leitfähigkeit
τ	Relaxationszeit
Φ	Austrittsarbeit

ω, ν	Frequenz
ω_p	Plasmafrequenz
ω_τ	Dämpfung
\vec{v}_d	Driftgeschwindigkeit
\vec{E}	Elektrisches Feld
\vec{x}	Ortsvektor

1 Einleitung

1.1 Allgemein

Transparente leitfähige Materialien kombinieren elektrische Leitfähigkeit mit optischer Transparenz. Dadurch ergeben sich vielfältige Anwendungsgebiete wie zum Beispiel wärme-reflektierende Schichten auf Architekturglas und transparente Kontaktschichten für optoelektronische Anwendungen wie Flachbildschirme, Displays, organische Leuchtdioden (OLEDs) oder Photovoltaikmodule. Verschiedene Materialien eignen sich zur Herstellung transparenter leitfähiger Schichten. Sie können aus wenigen Nanometern dicken Metallschichten, Geflech-ten von Nanodrähten oder aus einigen Monolagen Graphen erzeugt werden. Metalloxide mit einer Bandlücke > 3 eV wie z.B. ZnO, SnO₂ und In₂O₃ eignen sich ebenfalls als transparente leitfähige Schichten und heißen transparente leitfähige Oxide (engl. transparent conductive oxide, TCO). TCOs zeichnen sich gegenüber dünnen Metall- und Graphen Schichten durch eine geringere optische Absorption aus. Diese Eigenschaft ist wichtig für Fensterschichten in Dünnschichtsolarzellen, um einen möglichst großen Anteil des einfallenden Lichtes zum Ab-sorber der Zelle zu transmittieren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung der TCOs ZnO:Al (AZO) und In₂O₃:H (IOH) für den Einsatz als transparente Kontaktschicht in Dünnschichtsolarzellen. Es ist das Ziel, TCOs mit möglichst hoher Transparenz bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit zu entwickeln. Durch eine hohe Dotierung kann in TCOs eine hohe Leitfähigkeit bei hoher Transparenz im sichtbaren Spektrum und im UV-Spektrum erreicht werden, allerdings verur-sacht hier die freie Ladungsträgerabsorption im nahen Infrarotspektrum (NIR) parasitäre Ab-sorption. Hohe Transparenz vom UV- bis zum NIR-Spektrum bei gleichzeitig hoher Leitfä-higkeit können am besten von TCOs mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit erreicht werden.

Die Deposition der TCOs erfolgt auf temperatursensitiven Dünnschichtsolarzellen, die bei Temperaturen von $T_{\text{sub}} > 200$ °C degradieren. Daher werden bei der Entwicklung der Deposi-tionsprozesse in dieser Arbeit nur Prozesse mit niedrigen Substrattemperaturen $T_{\text{sub}} \leq 200$ °C in Betracht gezogen. Die Materialeigenschaften von TCOs sind vom Substrat abhängig. Falls raue Substrate wie z.B. CIGS-Absorber benutzt werden, ist mit zusätzlichen Versetzun-gen in der TCO-Struktur zu rechnen, die zu einer Reduzierung der Mobilität führen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die numerische Simulation der physikalischen und chemi-schen Vorgänge während des Depositionsprozesses mittels *Particle-In-Cell Monte-Carlo* Si-mulationen, um diese Vorgänge besser zu verstehen und sie im Hinblick auf bessere Schicht-eigenschaften optimieren zu können.

1.2 Motivation

Die Aufgabe der TCO-Schicht in Dünnschichtsolarzellen ist sowohl der laterale Stromtrans-Port zu den Metallkontakten als auch die Transmission elektromagnetischer Strahlung zum Solarzellenabsorber. Daher muss die TCO-Schicht nicht nur eine gute elektrische Leitfähig-keit aufweisen, sondern auch eine hohe optische Transparenz.

Die elektrische Leitfähigkeit in einem TCO lässt sich mit folgender Formel berechnen [1]:

$$\sigma = n_e e \mu \quad (1.1)$$

wobei n_e die freie Ladungsträgerdichte symbolisiert, e die Elektronenladung und μ die Mobilität der Ladungsträger. Aus der Formel wird ersichtlich, dass eine hohe elektrische Leitfähigkeit entweder durch eine hohe Ladungsträgerdichte oder durch eine hohe Mobilität erreicht werden kann. In der Literatur wurde gezeigt, dass für $n_e > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ die Absorption eines TCOs für konstante Wellenlängen im nahen Infrarotspektrum (NIR) proportional zur n_e ist [2] (siehe Abb. 1).

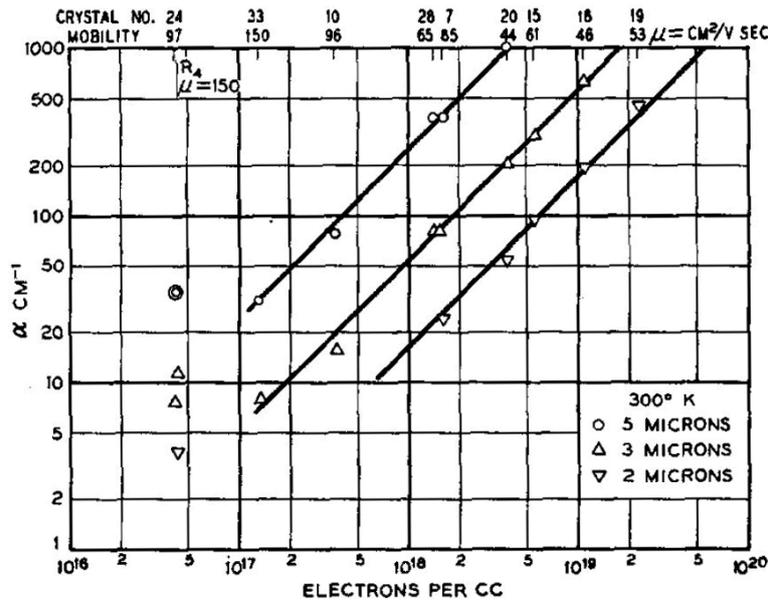


Abb. 1: Absorptionsmessung an ZnO-Kristallen mit 3 verschiedenen konstanten Wellenlänge im NIR Spektrum in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte. Der Absorptionskoeffizient α ist proportional zur Ladungsträgerdichte. Sammlung [2].

Daher muss die Mobilität des Materials so hoch wie möglich sein, um eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine geringe Absorption zu erreichen. Der Einfluss der freien Ladungsträger auf die optischen Eigenschaften eines TCOs kann annäherungsweise vom Drude-Modell beschrieben werden, wie in Kap.2.1.1 gezeigt wird. Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von hochbeweglichen (engl. high mobility) TCOs und deren Integration in Dünnschichtszellen.

Für a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen wird als Standardrückkontakt und Rückreflektor Silber benutzt. In der Literatur wurde gezeigt, dass dieser kostenintensive Silberrückkontakt durch einen Rückkontakt aus einer TCO-Schicht und kommerziell erhältlicher TiO₂-basierter weißer Farbe ersetzt werden kann [3]. Ziel dabei ist es die Kosten zu reduzieren und potentiell plasmonische Absorption am Silber zu verhindern. In dieser Arbeit wurde ein experimenteller Rückkontakt aus 600 nm bei 180 °C deponiertem AZO und kommerziell erhältlicher weißer Farbe entwickelt und mit dem Standardrückkontakt verglichen.

In der Literatur wurden für IOH Mobilitäten von 130 cm²/Vs, Ladungsträgerdichten von 1,8x10²⁰ cm⁻³ und eine Resistivität von 270 $\mu\Omega$ cm bei einer Prozesstemperatur < 200 °C gezeigt [4]. Damit stellt IOH ein vielversprechendes TCO für die Verwendung als Kontaktschicht in Dünnschichtszellen dar, da es sowohl niedrige optische Absorption und gleichzeitig hohe elektrische Leitfähigkeit bei Substrattemperaturen $T_{\text{sub}} < 200$ °C bietet. Des Weiteren hat IOH eine gute Strukturierbarkeit im amorphen Zustand und hohe chemische und

thermische Stabilität in polykristallinem Zustand. Daher wurde in dieser Arbeit ein Depositionsprozess für IOH entwickelt und optimiert.

Durch Integration von IOH als Kontaktschicht in Dünnschichtsolarzellen lässt sich die Effizienz der Zellen steigern, wodurch die Herstellungskosten pro Watt peak (W_p) sinken [5]. In dieser Arbeit wird die Integration von IOH als Frontkontakt in a-Si:H/c-Si Heterostrukturzellen und in CuInGaSe₂-Zellen sowie als Rückkontakt in μ c-Si:H-Zellen untersucht.

Als Abscheidetechnik wurde in dieser Arbeit die Kathodenzerstäubung (engl. sputtering) verwendet. Um diese Depositionsmethode besser zu verstehen und sie zu optimieren, wurden auf einem Linux-Simulationscluster Particle-in-Cell Monte Carlo (PICMC)-Simulationen des Plasmaprozesses durchgeführt. Dadurch konnten wichtige Prozessparameter wie die Elektrodendichte und die Ionenenergien im Plasma eingehend untersucht werden. Aus diesen Simulationen können Erkenntnisse gewonnen werden, an welcher Stelle durch gezielte Anpassung dieser Größen im Plasmaprozess die Qualität der abgeschiedenen Schicht verbessert werden kann. So konnte durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer ein sanfter Depositionsprozess entwickelt werden, in dem durch hochenergetische Partikel verursachtes Plasdamage am Substrat reduziert wurde.

1.3 Übersicht über den Inhalt dieser Arbeit

Dieser Abschnitt bietet einen kurzen Überblick über die inhaltliche Struktur dieser Arbeit.

In Kap. 2 und Kap. 3 werden die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen physikalischen Grundlagen, Modelle und Fachbegriffe erläutert, sowie die technologischen Details zur Probenherstellung, zur Analytik und zum Anlagenaufbau zusammengefasst.

Kap. 4 konzentriert sich auf die Forschungsergebnisse aus den mit dem Material IOH durchgeführten Experimenten. Gezeigt werden hier die Materialeigenschaften, das Kristallisationsverhalten, die Ergebnisse von a-Si:H/c-Si- und CIGS-Solarzellen mit IOH-Frontkontakt, sowie μ c-Si:H-Zellen mit silberfreiem IOH-Rückkontakt.

Die Versuchsergebnisse zur Entwicklung eines sanften Depositionsprozesses für IOH mittels Einführung eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputteranlage werden in Kap. 5 erläutert. Die Auswirkungen des eingeführten Gitters auf den Plasmaprozess werden detailliert mit Monte-Carlo-Simulationen untersucht und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit sowie einen Ausblick auf zukünftige Anwendungsmöglichkeiten und weiterführende Experimente befinden sich in Kap. 6.

1.4 Bisherige Veröffentlichungen

1.4.1 Publikationen

Wagner, A.; Scherg-Kurmes, H.; Waag, A.; Bakin, A.; "Vapour phase epitaxy of Cu₂O on a-plane Al₂O₃." physica status solidi (c) 10.10 (2013): 1284-1287.

Scherg-Kurmes, H.; Ring, S.; Calnan, S.; Stannowski, B.; Szyszka, B.; Schlatmann, R. & Rech, B.; Comparative study of backside reflectors on a-Si:H/ μ c-Si:H thin film solar cells; *physica status solidi (a)*, 2014, 211, 2078-81

Scherg-Kurmes, H.; Koerner, S.; Ruske, F.; Wolf, C.; Muydinov, R.; Schlatmann, R. & Szyszka, B.; High Mobility InOx:H Transparent Conductive Oxide for Thin Film Solar Cells; 10th International Conference on Coatings on Glass and Plastics, 2014, 381-384

Scherg-Kurmes, H.; Koerner, S.; Ring, S.; Klaus, M.; Korte, L.; Ruske, F.; Schlatmann, R.; Rech, B. & Szyszka, B. High mobility In₂O₃:H as contact layer for a-Si:H/c-Si heterojunction and mc-Si:H thin film solar cells; *Thin Solid Films*, 2015, 594, 316-22

Scherg-Kurmes, H.; Seeger, S.; Körner, S.; Schlatmann, R.; Rech, B. & Szyszka, B. Optimization of the post-deposition annealing process of high mobility In₂O₃:H for photovoltaic applications; *Thin Solid Films*, 2016, 599, 78-83

Scherg-Kurmes, H.; Hafez, A.; Siemers, M.; Pflug, A.; Schlatmann, R.; Rech, B. & Szyszka, B. Improvement of the homogeneity of high mobility In₂O₃:H films by sputtering through a mesh electrode studied by Monte Carlo simulation and thin film analysis; *physica status solidi (a)*, 2016, 213, 2310-2316

Steigert, A.; Lauermann, I.; Niesen, T.; Dalibor, T.; Palm, J.; Körner, S.; Scherg-Kurmes, H.; Muydinov, R.; Szyszka, B. & Klenk, R. Sputtered Zn(O,S)/In₂O₃:H window layers for enhanced blue response of chalcopyrite solar cells; *Physica Status Solidi (RRL)*, 2015, 9, 627-630

Kirner, S.; Hartig, M.; Mazzarella, L.; Korte, L.; Frijnts, T.; Scherg-Kurmes, H.; Ring, S.; Stannowski, B.; Rech, B. & Schlatmann, R. The Influence of ITO Dopant Density on J-V Characteristics of Silicon Heterojunction Solar Cells: Experiments and Simulations *Energy Procedia*, 2015, 77, 725-732

1.4.2 Vorträge

Scherg-Kurmes, H.; Ring, S.; Calnan, S.; Stannowski, B.; Szyszka, B.; Schlatmann, R. & Rech, B.; Comparative study of backside reflectors on a-Si:H/ μ c-Si:H thin film solar cells; in E-MRS Fall Meeting (Polen, Warschau, 19.09.2013)

Scherg-Kurmes, H.; Koerner, S.; Ring, S.; Klaus, M.; Korte, L.; Ruske, F.; Schlatmann, R.; Rech, B. & Szyszka, B.; High mobility In₂O₃:H as contact layer for a-Si:H/c-Si heterojunction and mc-Si:H thin film solar cells; in TCM 2014 (Griechenland, Chania, 13.10.2014)

Scherg-Kurmes, H.; Hafez, A.; Siemers, M.; Pflug, A.; Schlatmann, R.; Rech, B.; Szyszka, B.; Improvement of the homogeneity of high mobility In₂O₃:H films by sputtering through a mesh electrode studied by Monte Carlo simulation and thin film analysis; in E-MRS Fall Meeting (Polen, Warschau, Sep. 2015)

1.4.3 Poster

Scherg-Kurmes, H.; Koerner, S.; Ruske, F.; Wolf, C.; Muydinov, R.; Schlatmann, R. & Szyszka, B.; High Mobility InOx:H Transparent Conductive Oxide for Thin Film Solar Cells; in 10th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (Deutschland, Dresden, 23.06.2014)

2 Theoretische Grundlagen

2.1 TCOs

2.1.1 Optische Eigenschaften

Die Interaktion eines Materials mit elektromagnetischen Wellen wird durch den komplexen Brechungsindex $n^* = n + ik$ beschrieben, der sich aus dem Brechungsindex n im Realteil und dem Absorptionsindex k im Imaginärteil zusammensetzt.

Licht, das in ein Material eindringt, wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit absorbiert. Das Lambert-Beer-Gesetz beschreibt diese Wahrscheinlichkeit als Verhältnis zwischen der ursprünglichen Lichtintensität I_0 und der reduzierten Lichtintensität $I(\lambda, x)$:

$$I(\lambda, x) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (2.1)$$

wobei λ die Wellenlänge des Lichts darstellt, x die Eindringtiefe in das Material und $\alpha(\lambda)$ den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten des Materials.

Der Absorptionskoeffizient α und der Absorptionsindex k stehen in folgendem Verhältnis:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.2)$$

Die Relation zwischen der komplexen dielektrische Funktion $\varepsilon^* = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ des Materials und dem komplexen Brechungsindex n^* für nicht-magnetische Materialien mit einer magnetischen Permeabilität $\mu_r = 1$ ist mit folgender Formel definiert:

$$n^* = \sqrt{\varepsilon^*} \quad (2.3)$$

Die Absorption von Licht in einem TCO findet sowohl im UV-Spektrum statt, da hier die Energie des Lichts größer als die Bandlücke des TCOs ist und durch Fundamentalabsorption absorbiert wird, als auch im NIR-Spektrum aufgrund der freien Ladungsträgerabsorption [2].

Die dielektrische Funktion eines TCOs $\varepsilon_{TCO}^*(\omega)$, hier abhängig von der Frequenz ω des Lichts dargestellt, kann nach Pflug *et al.* [6] in 3 Bereiche aufgeteilt werden:

$$\varepsilon_{TCO}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{BL}^*(\omega) + \varepsilon_{FL}^*(\omega) \quad (2.4)$$

wobei ε_∞ der frequenzunabhängige Teil der dielektrischen Funktion ist, $\varepsilon_{BL}^*(\omega)$ der von der Bandlücke beeinflusste Teil, und $\varepsilon_{FL}^*(\omega)$ der von den freien Ladungsträgern beeinflusste Teil. Die dielektrische Funktion der freien Ladungsträger beeinflusst die der Bandlücke über die Burstein-Moss-Verschiebung [7]. Diese Verschiebung wird in Kap.2.1.2 näher erläutert.

Die Interaktion von Lichtwellen mit den Ladungsträgern im TCO kann mit guter Näherung mit aus der Mechanik übernommenen Oszillatormodellen beschrieben werden. Das Ziel der optischen Modellierung besteht darin, ein Oszillatormodell so an die gemessenen optischen Spektren anzupassen, dass beide soweit wie möglich übereinstimmen. Aus dem korrekt parametrisierten Oszillatormodell können dann Materialeigenschaften des untersuchten TCOs abgeleitet werden, wie z.B. Schichtdicke, Ladungsträgerdichte und Brechungsindex. So lassen sich Materialparameter durch nicht destruktive Analyseverfahren ermitteln.

Für die Beschreibung des Einflusses der Valenzelektronen auf die optischen Eigenschaften von TCOs an der Bandkante wird in dieser Arbeit das Oszillatormodell nach Leng eingesetzt. Details zu diesem Oszillator können in der Literatur nachgeschlagen werden [8].

Für die optischen Eigenschaften von TCOs ist der Einfluss von freien Ladungsträgern auf die Dispersion des Materials von besonderem Interesse. Dieser Einfluss kann durch den Drude-Relaxator beschrieben werden:

$$\varepsilon_{FL}^*(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \quad (2.5)$$

wobei ω_p die Plasmafrequenz bezeichnet, und ω_τ die Dämpfung der Schwingung. Es besteht die Möglichkeit, die konstante Dämpfung ω_τ durch eine frequenzabhängige Dämpfung $\omega_\tau(\omega)$ zu ersetzen, um den Fehler des Modells im Infrarot-Spektrum zu minimieren, wie in der Literatur gezeigt wurde [6].

2.1.2 Elektrische Eigenschaften

Die folgenden Erläuterungen sind frei nach dem Lehrbuch von Ginley *et al.* [9] ausgeführt.

a) Drude-Modell

Die Bewegung von Elektronen durch Metalle wird vereinfacht vom Drude-Modell beschrieben [10]. Da TCOs durch ihre Dotierung eine große Anzahl von freien Ladungsträgern besitzen, haben sie elektrisch gesehen quasi metallische Eigenschaften. Deswegen kann mit dem Drude-Modell gut das Verhalten von Elektronen in TCOs beschrieben werden. Dieses Modell ist angelehnt an die Bewegung von Gasteilchen in der kinetischen Gastheorie. Deshalb werden die Elektronen im Metallgitter in diesem Modell als Elektronengas beschrieben, in dem sich die Elektronen durch Diffusion fortbewegen. Sie werden dabei von einem externen elektrischen Feld \vec{E} beschleunigt, und durch Stöße, z.B. an Fremdatomen im Kristall, abgebremst.

In der durchschnittlichen Relaxationszeit τ zwischen zwei Streuereignissen werden die Elektronen vom externen elektrischen Feld \vec{E} beschleunigt. Um die Bewegung der Elektronen im Kristallgitter mit klassischen Bewegungsgleichungen freier Elektronen näherungsweise beschreiben zu können, wird ihnen eine materialabhängige effektive Masse m_{eff} zugewiesen (für IOH: $m_{eff} = 0,3 m_e$ nach [11]), die invers proportional zur Bandkrümmung des Materials ist. Dabei steht m_e für die Elektronenmasse. Die Anzahl der freien Elektronen pro Volumen im Material wird als Ladungsträgerdichte n_e bezeichnet.

Der Ortsvektor \vec{x} eines Elektrons im Kristallgitter ist definiert mit der Elementarladung e durch

$$m_{eff} \frac{d^2\vec{x}}{dt^2} + \frac{m_{eff}}{\tau} \frac{d\vec{x}}{dt} = -e\vec{E} \quad (2.6)$$

Für den Fall, dass sich die Elektronen mit der konstanten Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_d = d\vec{x}/dt$ bewegen, gilt

$$\vec{v}_d = -\frac{e\tau}{m_{eff}} \vec{E} = -\mu\vec{E} \quad (2.7)$$

wobei hier die Beweglichkeit $\mu = e\tau/m_{eff}$ eingeführt wurde. Durch die gemeinsame Bewegung der Elektronen durch das Material entsteht die Stromdichte \vec{j} , mit

$$\vec{j} = -n_e e \mu \vec{E} \quad (2.8)$$

Aus dem Verhältnis von Stromdichte zu elektrischem Feld lässt sich die Leitfähigkeit σ des Materials bestimmen:

$$\sigma = \frac{|\vec{j}|}{|\vec{E}|} = n_e e \mu = \frac{1}{\rho} \quad (2.9)$$

wobei ρ den spezifischen Widerstand bezeichnet. Der Schichtwiderstand R_{sh} einer Schicht nimmt mit zunehmender Schichtdicke d ab und kann durch eine Vierpunktmessung direkt gemessen werden. Es gilt:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d} \quad (2.10)$$

b) Streumechanismen

Wie oben schon erwähnt, wird die Mobilität von Elektronen in einem TCO begrenzt durch mehrere Streumechanismen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Streuung an ionisierten Störstellen, Streuung an Korngrenzen und Phononenstreuung. Um eine hohe Mobilität und dadurch eine gute Leitfähigkeit zu erreichen, muss die Streuung soweit wie möglich reduziert werden.

Streuung an ionisierten Störstellen tritt vor Allem in durch Fremdatome oder Sauerstofffehlstellen dotierten TCOs mit $n_e > 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf [12], [13]. An jeder Stelle im Kristallgitter, an der ein Elektron ins Leitungsband angehoben wird, bleibt eine positiv geladene Störstelle zurück. Dies ist z.B. bei ins ZnO Gitter eingebauten Al Atomen der Fall. Durch das elektrische Feld der positiven Ladung wird die Mobilität der Ladungsträger beeinträchtigt. Durch Reduzierung der Ladungsträgerdichte und damit der Dotierung des TCOs kann die Wahrscheinlichkeit dieser Streuung verringert werden.

Da die meisten TCOs polykristallin abgeschieden werden, tritt an den Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten Streuung auf [14]. An den Korngrenzen können durch Versetzungen, Defekte, oder Anlagerung von Fremdatomen Potentialbarrieren entstehen, die die Mobilität freier Ladungsträger reduzieren. Zur Bewertung der Relevanz der Streuung an Korngrenzen muss die freie Weglänge der Ladungsträger in Betracht gezogen werden. Die mittlere freie Weglänge eines Elektrons berechnet sich nach der Formel

$$\lambda_{mfw} = \frac{\hbar\mu}{e} (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad (2.11)$$

wobei $\hbar = h/2\pi$ das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum bezeichnet. In IOH mit $n_e = 1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $\mu = 130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beträgt die mittlere freie Weglänge eines Elektrons 14 nm. Für IOH mit großen lateralen Korngrößen $> 500 \text{ nm}$ spielt die Streuung an Korngrenzen folglich eine untergeordnete Rolle. Für ZnO:Al dagegen ist dieser Streumechanismus aufgrund der Bildung von Energiebarrieren an den Korngrenzen ein dominanter Faktor [15].

Gitterschwingungen des Atomgitters, auch Phononen genannt, sind proportional zur Temperatur des Materials. Auch sie verursachen Streuung. Bei optimierten TCOs wie kristallisiertem IOH, bei denen durch geringe n_e und große Kristallitausdehnung die anderen Streumechanismen nur begrenzt eine Rolle spielen, ist ein ausgeprägter Einfluss der Phononenstreuung

nachweisbar, und es kann bei steigender Temperatur eine sinkende Ladungsträgermobilität beobachtet werden [4].

Neutrale Störstellen im Atomgitter verursachen ebenfalls Streuung. Sie treten dort auf, wo im Kristallgitter nicht dotierende Verunreinigungen eingebaut werden. Auch die Oxidation von Dotanden, wie z.B. Al zu Al_2O_3 in AZO, verursacht neutrale Störstellen. Bei den Ladungsträgerdichten $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ der in dieser Arbeit verwendeten Schichten ist die Art der Streuung jedoch vergleichsweise gering und kann vernachlässigt werden [13].

Auch Versetzungen im Material verursachen Streueignisse, spielen jedoch der Literatur nach eine untergeordnete Rolle und werden in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet [13].

Durch numerische Lösung der Boltzmann-Transport-Gleichung kann die Mobilität in TCOs abhängig von Materialparametern wie effektiver Masse, Anzahl und Ladung der ionisierten Störstellen und Phonon-Moden modelliert werden, wie in Kap. 3 im Buch von Ginley *et al.* gezeigt wird [9]. Dies wurde von Preissler *et al.* für In_2O_3 -Kristalle durchgeführt [16]. Die Ergebnisse werden in Kap. 4.1 erläutert.

Nach der Matthiessen-Regel können die durch die verschiedenen Streumechanismen begrenzten Mobilitäten getrennt berechnet und folgendermaßen addiert werden:

$$\frac{1}{\mu_{ges}} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \dots + \frac{1}{\mu_n} \quad (2.12)$$

wobei μ_{ges} die Gesamtmobilität eines Materials darstellt, und $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ die durch die verschiedenen Streumechanismen wie z.B. Streuung durch ionisierte Störstellen und Streuung durch Phononen begrenzten Mobilitäten darstellen.

c) Dotierung von TCOs

Intrinsische TCOs, die stöchiometrisch aufgewachsen wurden, verhalten sich wie klassische Halbleiter. Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Elektronen im Valenzband und können nicht zur elektrischen Leitfähigkeit des Materials beitragen. Deswegen haben intrinsische TCOs einen hohen Widerstand und sind ungeeignet zum lateralen Stromtransport in Solarzellen. Durch Dotierung kann die Ladungsträgerdichte im TCO erhöht werden, um so eine ausreichende Leitfähigkeit für den Einsatz als leitende Fensterschicht in Dünnschichtsolarellen zu ermöglichen.

Es gibt verschiedene Methoden, eine Dotierung in TCOs zu erzeugen, um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern.

Bei der intrinsischen Dotierung wird bei der Deposition durch Verknappung des Sauerstoffangebots im Prozessgas unterstöchiometrisches Wachstum herbeigeführt. Dadurch bilden sich Sauerstofffehlstellen im TCO. An jeder dieser Fehlstellen werden zwei Ladungsträger freigesetzt, die unter stöchiometrischen Verhältnissen von Sauerstoff gebunden wären.

Bei der Dotierung durch Fremdatome werden in das Metalloxidgitter des TCOs Atome eingebracht, die eine höhere Anzahl ungesättigter Bindungen besitzen als die Metallatome im Gitter. Dadurch werden zusätzliche Elektronen ins Gitter eingebracht. Ein Beispiel hierfür ist die Dotierung von Zinkoxid (ZnO) mit Aluminium. Da Zink zweiwertig ist und Sauerstoff als elektronegatives Atom zwei Elektronen bindet, kommen Zink und Sauerstoff in stöchiometrischen ZnO im Verhältnis 1:1 vor. Wird nun ein zweiwertiges Zinkatom durch ein dreiwertiges Aluminiumatom ersetzt, steht ein zusätzliches Elektron zur Verfügung, das die Ladungsträgerdichte erhöht und die Leitfähigkeit verbessert.

Auch Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen kann als Elektronendonator fungieren [17]. In IOH sind H^+ Ionen auf Zwischengitterplätzen die Hauptquelle von freien Elektronen [4].

Durch die Erhöhung der Dotierung von TCOs erhöht sich auch deren Bandlücke. Dies geschieht dadurch, dass im Leitungsband die niedrigsten Energieniveaus bereits besetzt sind. Wenn also neue Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt werden, müssen diese nach dem Pauli-Prinzip auf ein höheres Energieniveau springen, so dass sich die Energiedifferenz zwischen Valenzband und dem niedrigsten verfügbaren Energieniveau im Vergleich zu einem niedrig dotierten TCO vergrößert. Dieser Effekt heißt Burstein-Moss-Effekt [7].

Die Austrittsarbeit der Ladungsträger eines TCOs ist u.a. ebenfalls abhängig von der Ladungsträgerdichte des Materials. Grundsätzlich kann angenommen werden, dass die Austrittsarbeit umso größer wird, je weniger freie Ladungsträger sich im TCO befinden [18].

2.1.3 Morphologische Eigenschaften

Die morphologischen Eigenschaften von gesputterten Schichten sind von der Energie der während dem Wachstum am Substrat auftreffenden Atome und der Beschaffenheit der Substratoberfläche abhängig. Um eine qualitativ hochwertige Schicht zu erzeugen, müssen die auftreffenden Atome ausreichend kinetische Energie besitzen, um auf der Substratoberfläche an eine energetisch günstige Position zu diffundieren. Dies kann auch durch eine erhöhte Substrattemperatur erreicht werden. Ist die Energie der auftreffenden Atome zu niedrig, können sie sich nicht von energetisch ungünstigen Positionen wegbewegen, so dass die Dichte der wachsenden Schicht abnimmt. Bei zu hohen Partikelenergien am Substrat kann es zu Plasma-damage kommen (siehe Kap. 2.3.2).

Thornton *et al.* haben ein Modell entwickelt, in dem die morphologischen Schichteigenschaften von gesputterten Metallschichten abhängig von den Sputterparametern vorherbestimmt werden können [19]. Die Erkenntnisse dieses Modells lassen sich auch auf das Wachstum von TCO-Schichten übertragen. Die Kristallinität und Dichte der Schicht wird abhängig vom Prozessgasdruck und dem Verhältnis von Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des Materials vorhergesagt (siehe Abb. 2).

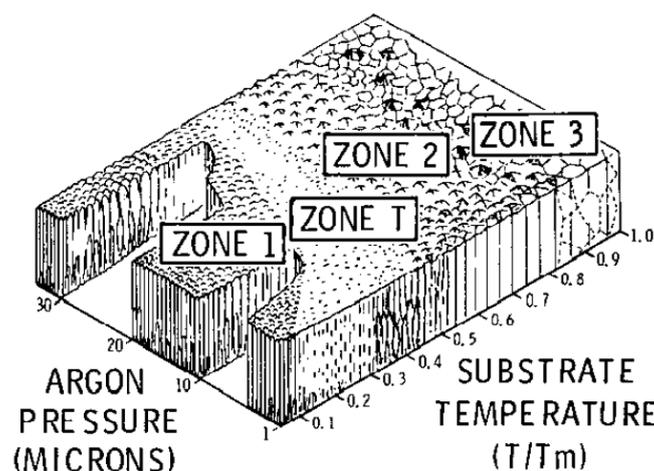


Abb. 2: Thornton Modell zum Einfluss der Sputterparameter auf die morphologischen Eigenschaften der wachsenden Schicht. Sammlung [19].

Im Thornton-Modell wird das Schichtwachstum in drei Zonen unterteilt. In Zone 1, bei hohem Prozessgasdruck und niedriger Substrattemperatur, ist die kinetische Energie der auftref-

fenden Teilchen zu niedrig, um Oberflächendiffusion zu ermöglichen, was zu einer geringen Kristallinität, geringen Dichte und hohen Oberflächenrauigkeit der wachsenden Schicht führt. In Zone 2, bei erhöhter Substrattemperatur und verringertem Prozessgasdruck, haben die auftreffenden Atome ausreichend kinetische Energie, um Oberflächendiffusion zu ermöglichen. Die Kristallinität und die Dichte der wachsenden Schicht erhöhen sich und es kommt verstärkt zu kollumnaem Wachstum. Der Einfluss des Prozessgasdrucks lässt sich einfach durch die höhere freie Weglänge der Atome auf dem Weg vom Target zum Substrat bei geringerem Prozessgasdruck erklären. Zone T bildet einen Übergangsbereich zwischen Zone 1 und 2. In Zone 3 wurde die Substrattemperatur bis an den Schmelzpunkt des Materials erhöht. Durch die stark vergrößerte Diffusionslänge der Atome in der wachsenden Schicht nehmen die Größe der wachsenden Kristallite und die Dichte der Schicht weiter zu.

Eine weitere Möglichkeit, beim Sputtern die kinetische Energie der am Substrat auftreffenden Atome zu kontrollieren, ist die Regelung der Entladungsspannung. Je höher die Entladungsspannung ist, desto mehr werden positive Ionen zum Substrat hin beschleunigt, und desto höher ist die Energie, die sie am Substrat abgeben.

Um bei TCO-Depositionen eine gute elektrische Leitfähigkeit bei hoher optischer Transparenz zu erreichen ist es grundsätzlich wünschenswert, eine hohe Kristallinität der Schicht zu erzeugen. Je nach Anwendungsgebiet des TCOs werden jedoch teilweise zusätzliche Anforderungen gestellt. Das Front-TCO von a-Si:H/ μ c-Si:H-Zellen muss beispielsweise durch anisotropes Ätzen gut texturierbar sein, um gutes Light-Trapping zu ermöglichen. Weitere Anforderungen umfassen die chemische Stabilität des TCOs unter heißen, feuchten Umgebungsbedingungen im Hinblick auf eine langfristige Nutzung in Solarzellen, die Strukturierbarkeit des TCOs zur monolithischen Verschaltung der einzelnen Zellen auf Photovoltaikmodulen sowie die mechanische Stabilität für die Verwendung in flexibler Elektronik. Bei der TCO-Optimierung für Solarzellen muss auch die finanzielle Wirtschaftlichkeit beachtet werden, so dass sich durch Einsatz des optimierten TCOs die Produktionskosten der jeweiligen Solarzelle pro W_p verringern.

2.1.4 Kristallstruktur von ZnO

ZnO kristallisiert in einer hexagonalen Wurtzit-Struktur. Dabei bilden jeweils zwei Moleküle eine Einheitszelle. Das Material ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von ca. 3,2 eV [13]. Die Gitterkonstanten betragen $a_0 = 0,325$ nm und $c_0 = 0,521$ nm bei Raumtemperatur [13].

Zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte und Verbesserung der Leitfähigkeit wird ZnO oft mit Al dotiert, so dass ZnO:Al (AZO) entsteht. Dabei wird jeweils ein Zn-Atom durch ein Al-Atom ersetzt, so dass ein freier Ladungsträger und eine einfach ionisierte Störstelle entstehen.

Die Austrittsarbeit von leicht entarteten AZO-Schichten, deren Fermi-niveau im Leitungsband liegt, beträgt je nach Dotierung zwischen 3,9 eV und 4,2 eV [18]. Im Allgemeinen sinkt die Austrittsarbeit bei zunehmender Dotierung [18].

2.1.5 Kristallstruktur von In₂O₃

In₂O₃ wird in undotiertem Zustand bei Sputterprozessen polykristallin abgeschieden und kristallisiert in der kubischen Bixbyit Struktur. Die Einheitszelle besteht aus 16 In₂O₃-Molekülen, und die Gitterkonstante beträgt 1,0117 nm [9]. In₂O₃ ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3,75 eV und einer indirekten, verbotenen Bandlücke von 2,619 eV [20], [21]. In optischen Messungen kommt nur die direkte Bandlücke zum Tragen. In₂O₃ wird zur Verbesserung der Leitfähigkeit häufig mit Sn zu In₂O₃:Sn (ITO) dotiert. Da Sn 4-wertig und In 3-

wertig ist, wird beim Ersetzen eines In-Atoms durch ein Sn-Atom ein Ladungsträger freigesetzt und es entsteht eine einfach positiv geladene Störstelle.

Die Austrittsarbeit von leicht entarteten ITO-Schichten, die an Luft getempert wurden, beträgt je nach Dotierung zwischen 4,6 und 5,0 eV [18].

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ (IOH). Dieses Material wird anders als herkömmliches ITO durch Zugabe geringer Mengen Wasserdampf während der Deposition mit Wasserstoff dotiert. Dadurch wird zunächst durch Bildung von $\text{In}(\text{OH})_3$ kristallines Wachstum unterdrückt, wobei In-O-Bindungen durch OH-Gruppen verhindert werden [17], [22], [23]. Durch einen Temperprozess nach der Deposition werden die OH-Gruppen aufgebrochen, und In_2O_3 -Kristallite können sich bilden. Durch das entspannte Kristallitwachstum aus der amorphen Phase können sich verhältnismäßig große Kristallite von bis zu 500 nm bilden. Der Wasserstoff verbleibt größtenteils nach dem Tempersschritt auf Zwischengitterplätzen und fungiert als Elektronendonator, wobei ein Ladungsträger frei wird und ein H^+ Ion zurückbleibt [17], [24].

Bei Temperaturen < 80 K tritt H^+ im In_2O_3 -Gitter nicht mehr als Donator auf, sondern passiviert Sauerstofffehlstellen [25].

2.2 Solarzellen

2.2.1 Solarzellaufbau

In dieser Arbeit wurde mit drei Solarzell-Architekturen gearbeitet: a-Si:H / $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemzellen, a-Si:H/c-Si-Heterostrukturzellen, sowie CIGS-Zellen. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser drei Zellarchitekturen werden in diesem Kapitel erläutert. Die Tandem- und CIGS-Zellen wurden unter standardisierten Bedingungen mit hoher Reproduzierbarkeit auf der für $30 \times 30 \text{ cm}^2$ ausgelegten Fertigungslinie des Kompetenzzentrum Dünnschicht- und Nanotechnologie für Photovoltaik Berlin (PVcomB) hergestellt, so dass einzelne Schichten variiert und die Auswirkungen auf die Zellperformanz bewertet werden können.

Der Aufbau der a-Si:H / $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemzellen ist in Abb. 3a abgebildet. Diese Zellen werden in Superstratkonfiguration hergestellt. In dieser Konfiguration werden die einzelnen Schichten der Solarzelle auf dem Frontglas deponiert, beginnend mit dem Front-TCO, gefolgt von den beiden p-n-Übergängen und dem Rückkontakt. Der auf der lichtzugewandten Seite der Zelle liegende a-Si:H p-n-Übergang absorbiert die höherenergetische Strahlung im blauen bis grünen Spektralbereich, während der auf der lichtabgewandten Seite liegende $\mu\text{c-Si:H}$ p-n-Übergang die niederenergetischere Strahlung im roten bis NIR-Spektrum absorbiert. TCO-Schichten befinden sich sowohl zwischen dem Frontglas und der a-Si:H(p)-Schicht, als auch zwischen dem Rückkontakt und der $\mu\text{c-Si:H}$ (n)-Schicht. Die unter dem Frontglas liegende TCO-Schicht dient als Frontkontakt, während die am Rückkontakt liegende die Wachstumsbedingungen des Ag-Rückseitenkontaktes und -reflektors verbessert, sowie die Reflexion optimiert. Das Frontkontakt-TCO besteht standardmäßig aus $\text{SnO}_2\text{:F}$. Der Standardrückkontakt ist aus 70 nm AZO sowie 200 nm Ag aufgebaut und wird bei Raumtemperatur gesputtert.

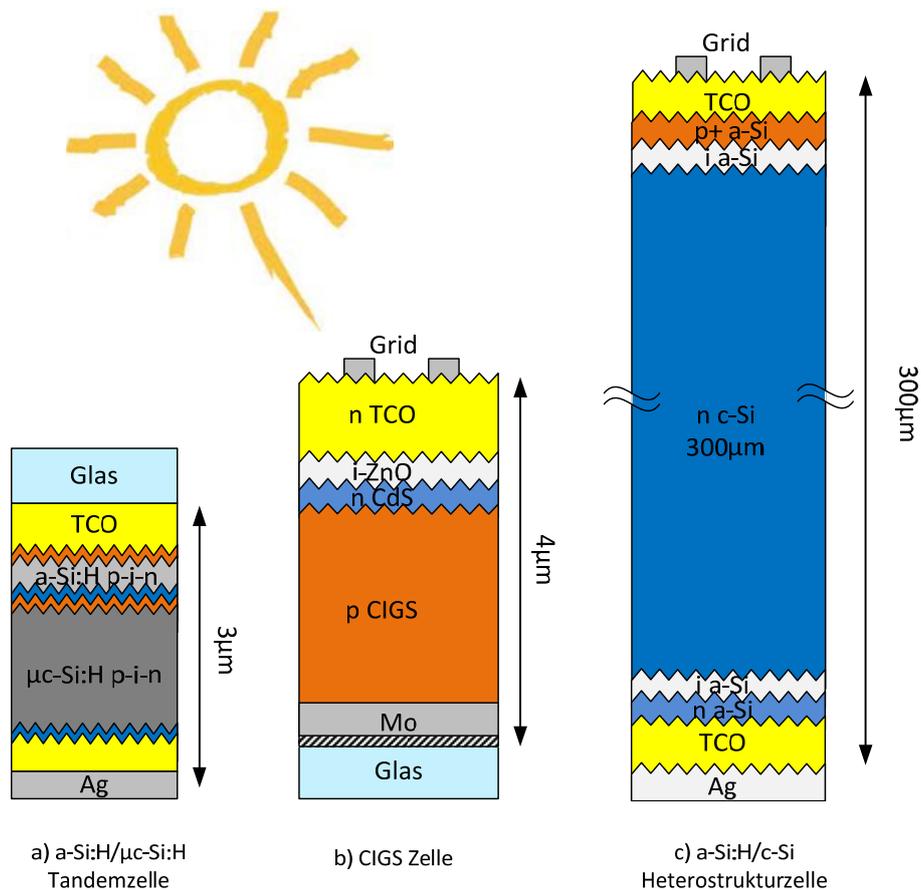


Abb. 3: Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Solarzellen: a) a-Si:H/μc-Si:H Tandemzelle, b) CIGS Zelle, c) a-Si:H/c-Si Heterostrukturzelle.

In Abb. 3b ist der Aufbau der am PVcomB produzierten CIGS-Zellen dargestellt. Diese Zellen werden in Substratkonfiguration hergestellt. Auf das Glassubstrat wird zuerst eine Barrierschicht aus SiO_xN_y aufgebracht, um die Na-Diffusion aus dem Glas in den CIGS-Absorber zu unterbinden. Auf den Mo-Rückkontakt wird eine natriumdotierte Mo-Schicht gesputtert, die einen kontrollierten Na-Eintrag in den CIGS-Absorber ermöglicht. Der Absorber selbst wird in 2 Schritten hergestellt: zuerst wird der CuInGa-Präkursor abgeschieden. Danach wird der Präkursor in Selen-Atmosphäre erhitzt, so dass Selen im Rapid Thermal Processing (RTP)-Schritt in das Material eingebunden wird. Der CIGS-Absorber ist p-dotiert, und der p-n-Übergang wird zur n-dotierten Pufferschicht (in der PVcomB-Fertigungslinie aus CdS) sowie zum n-dotierten TCO am Frontkontakt hin erzeugt. Zwischen Frontkontakt und Pufferschicht befindet sich noch eine intrinsische ZnO-Schicht, um durch kleine Löcher im Absorber (pinholes) entstandene Kurzschlüsse zu isolieren.

Die in Abb. 3c dargestellten a-Si:H/c-Si Heterostruktur (HS)-Zellen wurden am Institut für Siliziumphotovoltaik (EE-IS) des Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) hergestellt. Diese Technologie basiert auf kristallinen Siliziumwafern, die auf Vorder- und Rückseite mit amorphen Siliziumschichten passiviert werden. Zusätzlich wird der p-n-Übergang zwischen p-dotiertem a-Si:H-Emitter und n-dotiertem Wafer erzeugt. Als Frontkontakt dient standardmäßig eine Zinn-dotierte Indiumoxid (ITO)-Schicht, die durch ihre Schichtdicke von 75-80 nm gleichzeitig als Antireflexschicht fungiert. Ein aufgedampftes Metallgitter aus Ti/Ag unterstützt die TCO-Schicht beim lateralen Ladungstransport.

Um aus einzelnen Dünnschichtzellen Module herzustellen, werden Zellstreifen monolithisch in Serie geschaltet. Dies ist am Beispiel von CIGS-Zellen in Abb. 4 dargestellt. Der Rückkon-

takt des linken Zellstreifens ist mit dem Frontkontakt des rechten Zellstreifens verbunden, so dass sich die Spannung aller Zellstreifen über das Minimodul addiert. In Abb. 5 ist ein a-Si:H/ μ c-Si:H-Minimodul mit 8 in Serie geschalteten Zellstreifen zu sehen. Bei einer Zellstreifenbreite von 1 cm hat sich ein TCO-Schichtwiderstand R_{SH} von ca. 10Ω bewährt um sowohl den Serienwiderstand der Zellstreifen als auch die für das TCO benötigte Schichtdicke möglichst gering zu halten. Bei Verwendung von IOH mit $\rho \approx 300 \mu\Omega\text{cm}$ wird eine Schichtdicke von 300 nm benötigt, um einen Schichtwiderstand von 10Ω zu erreichen.

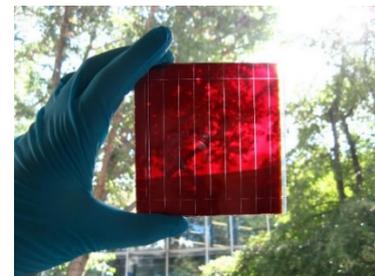
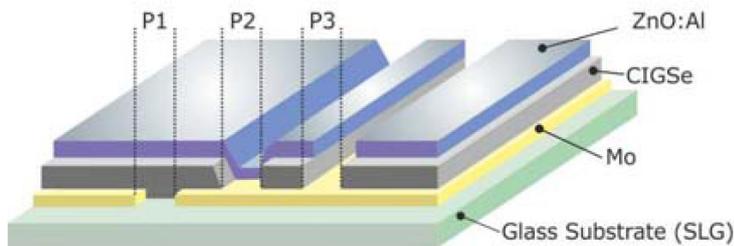


Abb. 4: Serienschaltung einzelner Zellstreifen zu Minimodulen für CIGS-Zellen [26]. Abb. 5: a-Si:H/ μ c-Si:H-Minimodul.

Die einzelnen Schichten werden jeweils vollflächig abgeschieden und nach der Deposition mit drei Laserschritten strukturiert. Der Laserschritt P1 trennt den Rückkontakt der Zellstreifen voneinander. Nach der Absorberbeschichtung wird der Absorber mit dem P2-Laserschritt getrennt. Das Front-TCO wird mit dem P3-Schritt getrennt. Folglich muss das verwendete TCO eine ausreichende Absorption bei der vom Laser verwendeten Wellenlänge aufweisen, um die Laserstrukturierung des Moduls zu ermöglichen.

2.2.2 Solarzellenparameter

Die Leistungsparameter einer Solarzelle werden von ihrer Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J-V-Kennlinie) abgeleitet. Da eine Solarzelle mit ihrem zentralen p-n-Übergang prinzipiell eine Diode darstellt, hat auch ihre Dunkelkennlinie vereinfacht betrachtet die klassische Diodenform. Die folgenden Erläuterungen sind frei nach dem Lehrbuch von *Sze et al.* [1] ausgeführt. In Abb. 6 sind die Hell- und Dunkelkennlinie einer PVcomB CIGS-Zelle abgebildet. Bei Beleuchtung der Zelle verschiebt sich die Kennlinie der Zelle näherungsweise um den Betrag der Photostromdichte j_{PH} von der Dunkel- zur Hellkennlinie. Wird die Solarzelle kurzgeschlossen ($V = 0$), liefert sie die Kurzschlussstromdichte (*engl. Short Circuit Current Density*, j_{sc}). An der unbelasteten Zelle ($j = 0$) kann die Leerlaufspannung (*engl. Open Circuit Voltage*, V_{oc}) gemessen werden. Der Arbeitspunkt der Solarzelle wird auf den Maximum Power Point (MPP) gelegt, an dem die Zelle die höchste Leistungsdichte liefert ($p_{MPP} = V_{MPP} \times j_{MPP}$).

Die j-V-Kennlinie kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$j(V) = j_0 \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right) - j_{PH} \quad (2.13)$$

wobei j_0 die Sperrstromdichte der Diode ist, e die Elektronenladung, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Die Leerlaufspannung der Zelle in stromlosem Zustand kann aus (2.13) durch Setzen von $j = 0$ wie folgt abgeleitet werden:

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{j_{PH}}{j_0} + 1 \right) \quad (2.14)$$

Der Füllfaktor kann auf Abb. 6 bezogen als Verhältnis der schraffierten Fläche, die von den Eckpunkten V_{MPP} und j_{MPP} aufgespannt wird, zur Fläche, die von V_{OC} und j_{SC} aufgespannt wird, berechnet werden. Er ist gegeben durch

$$FF = \frac{j_{MPP} V_{MPP}}{j_{SC} V_{OC}} \quad (2.15)$$

Ein guter Füllfaktor in der Praxis hat Werte von ca. 0,8.

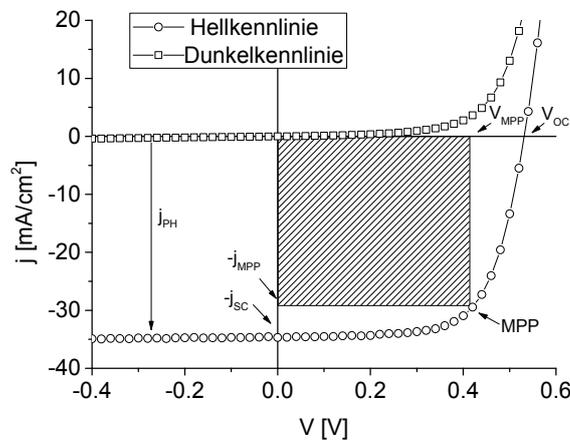


Abb. 6: j - V -Kennlinien einer PVcomB CIGS-Zelle. Folgende Punkte sind markiert: j_{SC} : Kurzschlussstromdichte; V_{OC} : Leerlaufspannung; MPP: Maximum Power Point; j_{MPP} : Stromdichte am MPP; V_{MPP} : Spannung am MPP.

Die ideale Effizienz der Solarzelle berechnet sich aus dem Verhältnis von eingestrahelter optischer Leistungsdichte p_{in} zu gewonnener elektrischer Leistungsdichte.

$$\eta = \frac{p_{MPP}}{p_{in}} = \frac{j_{MPP} V_{MPP}}{p_{in}} \quad (2.16)$$

In der Solarbranche wird das Sonnenspektrum nach Durchlaufen der 1,5-fachen Dicke der Erdatmosphäre (engl. *Air Mass 1,5*, AM1,5) als Einfallsspektrum zur Berechnung von Solarzellenparametern benutzt (siehe Abb. 7). Die einfallende Leistungsdichte dieses Spektrums beträgt nach ISO-Norm 9845-1 1000 W/m².

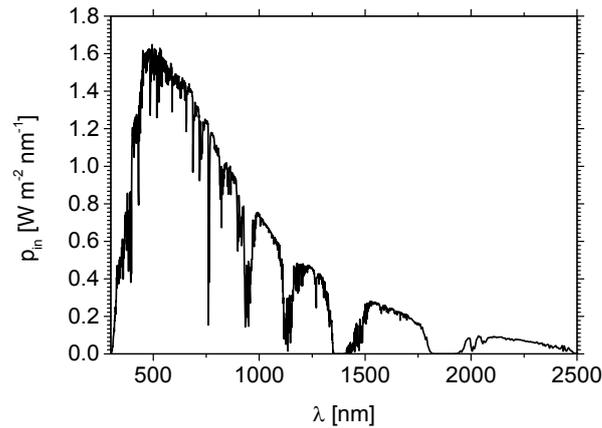


Abb. 7: Einfallende Leistungsdichte des AM1,5-Spektrums.

2.2.3 Lichtmanagement und Quanteneffizienz

Durch Lichtmanagement wird in Solarzellen versucht, einen möglichst großen Teil der einfallenden Photonen durch Absorption im Absorber in Elektron-Loch-Paare umzuwandeln, die zur Stromdichte der Solarzelle beitragen. Der Anteil der umgewandelten Photonen wird in der externen Quanteneffizienz (EQE) gemessen. Für den Idealfall, dass alle einfallenden Photonen in Elektron-Loch-Paare umgewandelt werden, beträgt die $EQE = 1$. In der Realität geht ein Teil der Photonen durch verschiedene Verlustmechanismen verloren. Die EQE-Kurve einer CIGS-Zelle ist in Abb. 8 dargestellt (aus [27]). Die durch Metallfinger-Abschattung verlorenen Photonen sind in Bereich a dargestellt. Die an der Oberfläche der Zelle reflektierten Photonen sind in der 1-Reflexion-Kurve zu sehen (Bereich b). Die blauen Bereiche c und d zwischen der 1-Reflexion-Kurve und der EQE-Kurve repräsentieren diejenigen Photonen, die durch parasitäre Absorption zwar in der Zelle absorbiert, aber nicht in Elektron-Loch-Paare umgewandelt werden. Um eine gute Zellperformanz zu erreichen, müssen die Abschattung, die Reflexion an der Frontseite sowie die parasitäre Absorption in der Zelle möglichst klein gehalten werden. Der Bereich der parasitären Absorption verteilt sich auf Absorption im TCO (Bereich c) und Absorption in der über dem Absorber gelegenen Emitterschicht (Bereich d, in diesem Beispiel CdS). Die Photonen aus dem Bereich e gehen aufgrund von ungenügender Absorption und Sammlung im Absorber verloren. Durch die Entwicklung von hochbeweglichen TCO-Schichten im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, die parasitäre Absorption im TCO im Bereich c zu minimieren, so die EQE der Solarzelle vor allem im NIR-Bereich zu verbessern, um dadurch die Kurzschlußstromdichte der Zelle zu erhöhen.

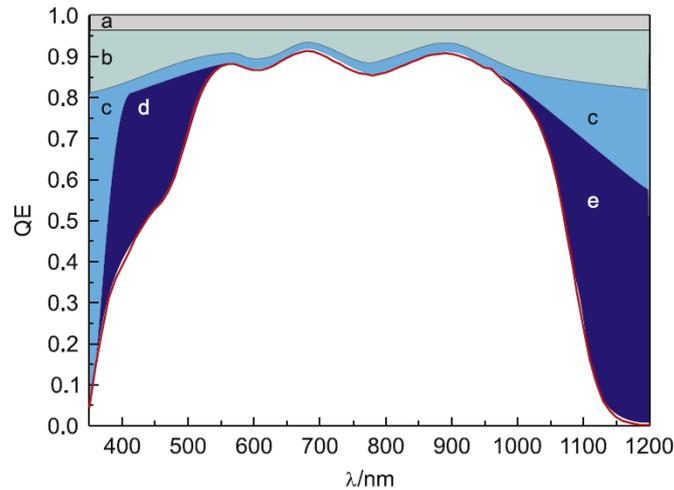


Abb. 8: EQE und 1-Reflexion CIGS-Zelle. Verlustflächen optischer Verluste und Sammlungsverluste sind skizziert: (a) Grid-Abschattung, (b) 1-Reflexion an der Oberfläche der Zelle, (c) TCO-Absorption, (d) Emitter-Absorption (CdS), (e) ungenügende Absorption und Sammlung. Sammlung [27].

Kristallines und mikrokristallines Silizium sind indirekte Halbleiter. Daher weisen diese Materialien einen relativ niedrigen Absorptionskoeffizienten auf, vor allem im NIR-Spektrum $< 1,7$ eV (siehe Abb. 9).

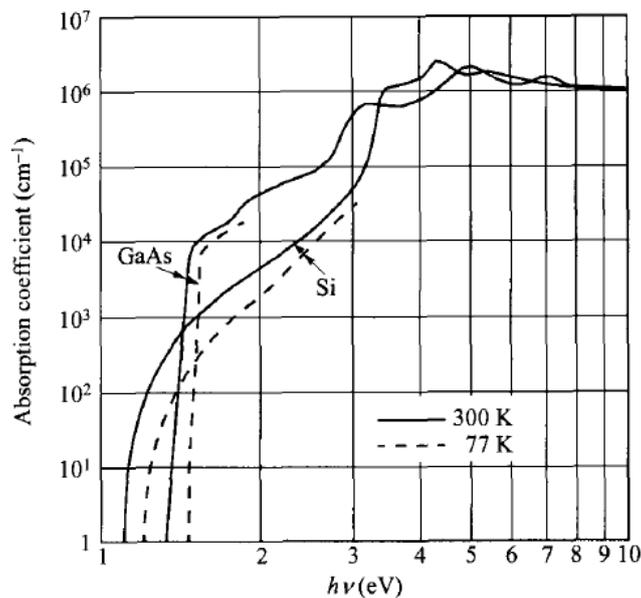


Abb. 9: Absorptionskoeffizienten von Si und GaAs bei 300K und 77K. Sammlung [1].

Um die Absorptionswahrscheinlichkeit von Photonen in Silizium zu erhöhen, muss eine möglichst große Weglänge der Photonen durch das Silizium erreicht werden. Dies kann durch Lichtstreuung an rauen Oberflächen erzielt werden. Das Front-TCO einer Solarzelle kann beispielsweise durch anisotropes Ätzen aufgeraut werden. Da Strahlung des NIR-Spektrums teilweise den Si-Absorber passiert ohne absorbiert zu werden und am Rückreflektor reflektiert wird, kann durch Lichtstreuung am Rückreflektor ebenfalls die Absorptionswahrscheinlichkeit erhöht werden.

Am Frontkontakt einer Solarzelle muss die Reflexion möglichst gering gehalten werden, um eine hohe Lichteinkopplung zu erreichen. Die Reflexion an der Grenzfläche zweier Materia-

lien wird von den Fresnel-Formeln beschrieben. Bei senkrechtem Lichteinfall lässt sich der Anteil der reflektierten Strahlung R wie folgt berechnen:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.17)$$

wobei n_1 und n_2 die Brechungsindizes des ersten und zweiten Materials sind. Für den speziellen Fall von HS-Solarzellen, bei denen das TCO gleichzeitig als Antireflexbeschichtung fungiert, muss die Schichtdicke d des TCOs so angepasst werden, dass für die Wellenlänge λ_0 der mit maximaler Intensität eintreffenden Strahlung (ca. 550 nm, grünes Licht, siehe Abb. 7) destruktive Interferenz entsteht (siehe Abb. 10). Um dies zu erfüllen, muss die Weglänge Δ des reflektierten Lichts im TCO

$$\Delta = \frac{k\lambda_0}{2} \quad (2.18)$$

betragen, mit $k = 1, 3, 5, \dots$. Für senkrechten Lichteinfall gilt zusätzlich:

$$\Delta = 2 d n_1 \quad (2.19)$$

Damit ergibt sich mit $k = 1$ als dünnstmögliche Antireflexbeschichtung für die TCO-Schichtdicke d :

$$d = \frac{\lambda_0}{4 n_1} \quad (2.20)$$

Setzt man für $\lambda_0 = 550$ nm und für n_1 den Brechungsindex von IOH bei 550 nm (2,05 [28]), so ergibt sich für die TCO-Schicht eine optimale Schichtdicke von 67 nm.

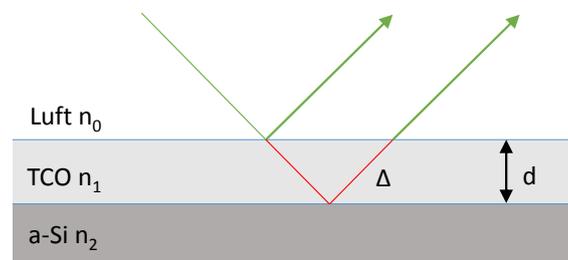


Abb. 10: TCO als Antireflexbeschichtung auf der a-Si:H- Schicht einer HS-Solarzelle. Die a-Si Schicht ist überproportional dick dargestellt. Wurde die TCO-Schichtdicke d richtig gewählt, so wird der Anteil an reflektierter Strahlung durch destruktive Interferenz minimiert.

Zur Verbesserung des Lighttrappings wird bei HS-Zellen die Oberfläche des kristallinen Siliziumwafers durch anisotropes Ätzen in Pyramidenform strukturiert, um die Reflexion weiter zu verringern. Die Photonen, die beim ersten Auftreffen auf die TCO-Oberfläche reflektiert werden, haben an der gegenüberliegenden Pyramidenwand nochmals die Chance, in das Material einzutreten. In Abb. 11 ist eine durch anisotropes Ätzen pyramidenförmig strukturierte Vorderseite einer HS-Zelle dargestellt [29]. Die a-Si Schicht ist nicht proportional dargestellt, aber die Winkel der Pyramiden entsprechen realistischen Strukturen, die durch anisotropes Ätzen mit Flusssäure (HF) entstehen. Das AM 1,5-Spektrum ist vereinfacht durch blaue, grüne und rote Photonen dargestellt. Hochenergetische Photonen (blau) werden in der TCO- oder a-Si:H-Schicht, oder nahe der Oberfläche der c-Si-Schicht absorbiert, während niederenergetischere Photonen (grün) tiefer in das c-Si-Material eindringen. Die Photonen des NIR-Spektrums (rot) werden aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten von Si im NIR-

Spektrum (siehe Abb. 9) erst tief im c-Si-Material absorbiert, oder dringen bis zum Rückreflektor vor, und werden dort reflektiert.

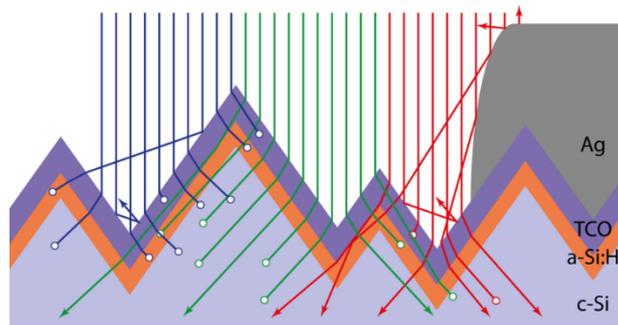


Abb. 11: Durch anisotropes Ätzen pyramidenförmig strukturierte Vorderseite einer HS-Zelle. Hochenergetische Photonen werden in der TCO- oder a-Si:H-Schicht, oder nahe der Oberfläche der c-Si-Schicht absorbiert, während niederenergetischere Photonen tiefer in das Material eindringen. Die a-Si:H-Schichtdicke ist nicht proportional dargestellt. Sammlung [29].

Für Dünnschichtsolarzellen mit glatten Oberflächen kann durch anisotropes Ätzen des TCO-Frontkontaktes eine Lighttrapping-Struktur erzeugt werden. Eine gute Ätzbarkeit ist daher unter Umständen eine wichtige Eigenschaft von TCOs. Für reaktiv gesputterte AZO-Schichten konnte dies durch Kontrolle der Terminierung der deponierten Schicht erreicht werden [30].

Amorphe TCOs bieten einige Vorteile gegenüber polykristallinen TCOs. Sie lassen sich grundsätzlich bei niedrigeren Substrattemperaturen deponieren [31], was sie interessant für Anwendungen auf temperatursensitiven Substraten macht. Amorphe TCOs haben keine Korngrenzen, und können gleichmäßiger auf großen Flächen deponiert [32] und geätzt [33] werden. Manche amorphen TCOs wie z.B. a-In-Ga-Zn-O haben eine geringere Wahrscheinlichkeit Frakturen auszubilden, was sie geeigneter für flexible Elektronik macht [32].

Für amorphe In_2O_3 und ITO-Schichten, die bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, konnten vergleichbar hohe Leitfähigkeiten und Transmissionswerte wie für polykristalline Schichten erreicht werden [34].

2.2.4 Einfluss der Passivierung auf die Solarzelleneigenschaften

In diesem Kapitel wird der Zusammenhang zwischen der V_{OC} einer Solarzelle und der Passivierung von ungesättigten Bindungen erläutert.

Am p-n-Übergang einer Solarzelle treffen ein p-dotierter und ein n-dotierter Halbleiter aufeinander. In jedem dieser Halbleiter existieren gleich viele freie Ladungsträger und ortsfeste Dotieratome entgegengesetzter Ladung, so dass sie insgesamt neutral sind. Durch die Verbindung der beiden Halbleiter kommt es zu einer Diffusion der freien Ladungsträger in das jeweils entgegengesetzt dotierte Material aufgrund der Konzentrationsdiffusion. Dort findet eine Rekombination zwischen den eindiffundierten Minoritätsladungsträgern und den bereits vorhandenen Majoritätsladungsträgern statt. Der Bereich am p-n-Übergang der beiden Halbleiter, in dem diese Diffusion stattfindet, wird Verarmungszone genannt. Durch das Fehlen der freien Ladungsträger dominiert nun nahe dem p-n-Übergang die Ladung der ortsfesten Dotieratome, so dass in der Verarmungszone ein elektrisches Feld entsteht [35].

In Solarzellen werden durch Photonabsorption Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband angehoben, so dass Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) entstehen. Durch das elektrische Feld am p-n-Übergang werden Elektronen und Löcher voneinander getrennt und zu entgegengesetzten Enden der Solarzelle zu den Metallkontakten bewegt, wo sie die Leerlaufspannung

der Zelle erzeugen (Elektronen auf die n-dotierte Seite und Löcher auf die p-dotierte Seite). Es besteht die Möglichkeit, dass ein Ladungsträger auf dem Weg zum Metallkontakt rekombiniert, bevor er den Kontakt erreichen kann. Diese Rekombination ist unerwünscht, da diese Ladungsträger nicht zur V_{OC} beitragen können. Eine Ausnahme stellen die Rekombinationskontakte dar, die in Kap. 2.2.5 beschrieben werden. Grundsätzlich ist also Rekombination in Solarzellen unerwünscht. In Halbleitern geschieht Rekombination bevorzugt an ungesättigten Bindungen. Diese entstehen häufig an Grenzflächen verschiedener Materialien (z.B. Silizium-Luft), an Verunreinigungen im Material, sowie an Defekten im Halbleiterkristall, die z.B. durch Korngrenzen oder Versetzungen hervorgerufen werden können.

In HS-Zellen wird auf dem kristallinen Siliziumwafer auf Vorder- und Rückseite eine a-Si:H(i)-Schicht deponiert. Dadurch werden die ungesättigten Bindungen an der Oberfläche des kristallinen Siliziums abgesättigt, und die Rekombinationsrate an der Oberfläche des Absorbers verringert sich. So lässt sich mit diesem Zellentyp eine hohe V_{OC} von > 740 mV erreichen [36].

Wenn ein Ladungsträger durch Zufall auf die falsche Seite der Solarzelle gelangt, z.B. ein Loch auf die n-dotierte Seite, dann rekombiniert dieser und verringert so die V_{OC} der Zelle. Um zu verhindern, dass ein Ladungsträger sich zur falschen Seite bewegt, wird die Feldefektpassivierung eingesetzt. Am Rückkontakt werden durch das *Back-Surface-Field* (BSF) Löcher abgestoßen, um Rekombination zu verhindern. In der HS-Zelle entsteht das BSF zwischen c-Si(n)- und a-Si:H(n⁺)-Schicht.

Das TCO wird üblicherweise durch Sputtern abgeschieden, wobei meist keramische Targets verwendet werden. Beim keramischen Sputterprozess können hochenergetische Partikel am Substrat auftreffen, die die wachsende Schicht sowie das darunterliegende Substrat schädigen. Diese Schädigung wird Plasmadamage genannt (genauere Erläuterungen dazu sind in Kap. 2.3.2 zu finden). Durch Plasmadamage können in der a-Si:H(i)-Schicht Defekte entstehen, wodurch die Passivierungswirkung beeinträchtigt wird und die V_{OC} der Zelle sinkt. Folglich ist es wichtig, den Depositionsprozess des TCOs möglichst schonend durchzuführen, und die an der a-Si:H(i)-Schicht entstandenen Defekte nach der TCO-Deposition durch Tempern wieder auszuheilen.

Durch Verwendung von hochdotierten TCOs am Frontkontakt kann die p-Dotierung der a-Si:H(p)-Schicht durch Diffusion von Ladungsträgern verringert werden. Dadurch wird die Feldeffektpassivierung beeinträchtigt, wodurch sich der FF der Solarzelle verschlechtern kann [37]. Dies wird in Kap. 2.2.5 genauer erklärt.

2.2.5 Einfluss des TCO/Emitter-Kontakts auf die Solarzelleneigenschaften

In diesem Kapitel wird der Einfluss des TCO/Emitter-Kontakts auf die Solarzelleneigenschaften am Beispiel einer HS-Zelle erläutert.

Die untersuchten HS-Zellen verwenden alle einen p-dotierten Emitter auf n-dotiertem Absorber-Material. Bei den in dieser Arbeit untersuchten TCOs handelt es sich um entartete n-Typ Halbleiter, so dass am TCO/Emitter-Übergang ein Tunnel- oder Rekombinationskontakt entsteht. Eine p-dotierte transparente Kontaktschicht für den a-Si:H(p)-Emitter wäre von der Bandanpassung und vom Kontaktwiderstand her günstiger als ein n-Typ TCO. Als Beispiele für solche Materialien wäre die Delafossite $CuCrO_2$ und $CuAlO_2$ zu nennen, die mittels Hohlkathoden-Gasfluss-Sputtern abgeschieden wurden [38], [39]. Allerdings sind die für diese Materialien erforderlichen Substrattemperaturen ≥ 400 °C zu hoch für die temperaturempfindlichen Emitterschichten, und die erreichte Transmission und Leitfähigkeit reicht noch nicht

aus, um eine hohe Solarzellenperformanz zu ermöglichen. Daher werden in dieser Arbeit n-Typ TCOs als Rekombinationskontakte für HS-Zellen verwendet.

In Abb. 12 ist eine HS-Zelle mit p-Typ-Emitter im Bänderdiagramm skizziert (nach [40]). Das Leitungsbandminimum ist blau dargestellt, das Valenzbandmaximum grün. Die Fermi-Energie E_F dient als Referenzniveau für die Energieniveaus aller Schichten. Links ist das n-dotierte Front-TCO zu sehen, und rechts davon das p-dotierte a-Si:H. Da die beiden Schichten unterschiedliche Dotierungen aufweisen, stellen sie einen Rekombinationskontakt dar: sie leiten Strom, indem Elektronen aus dem TCO und Löcher aus der a-Si:H-Schicht am Interface der beiden Schichten miteinander rekombinieren. Die Rekombination am TCO/a-Si:H(p)-Kontakt ist nicht mit der oben beschriebenen unerwünschten Rekombination im Absorber zu verwechseln. Rechts der a-Si:H(p)-Schicht folgen die restlichen Schichten der HS-Zelle: a-Si:H(i) / c-Si(n) / a-Si:H(i) / a-Si:H(n) / Metallrückkontakt. In Abb. 12 ist der TCO / a-Si:H(p)-Übergang ohne Bandverbiegung dargestellt. Dieser Sonderfall würde eintreten, falls die Austrittsarbeit der TCO-Schicht Φ_{TCO} gleich der Austrittsarbeit der a-Si:H(p)-Schicht $\Phi_{\text{a-Si}}$ ist.

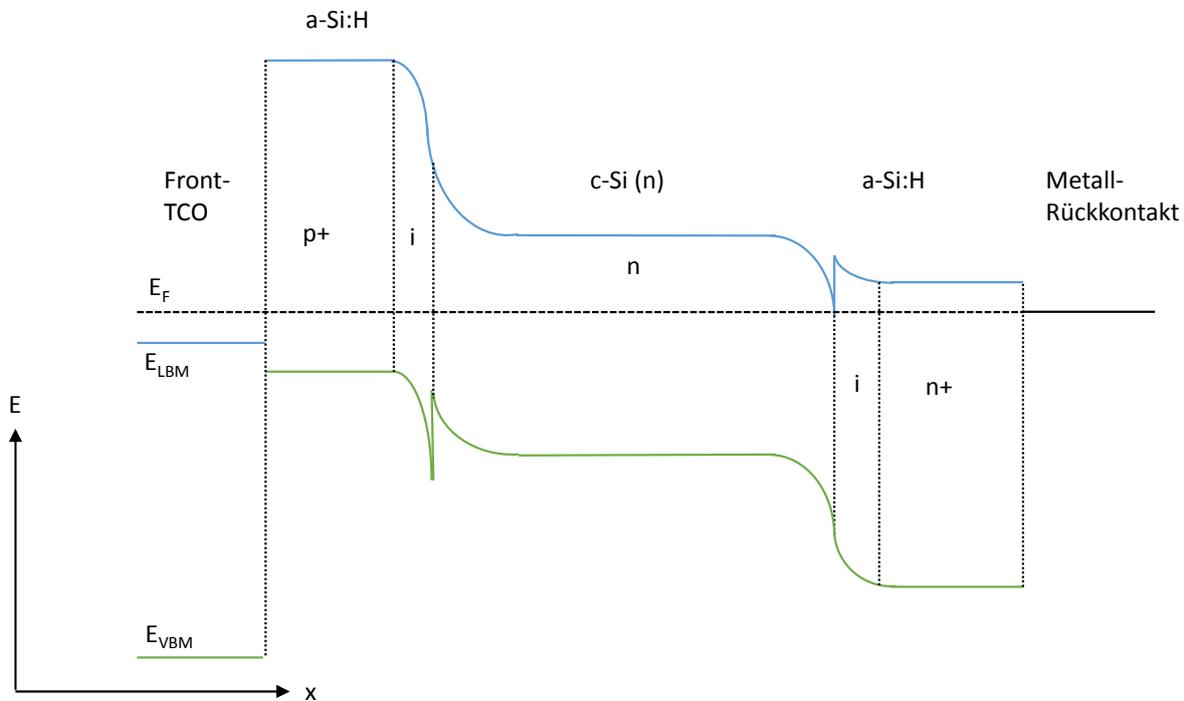


Abb. 12: Eine HS-Zelle mit p-Typ-Emitter im Bänderdiagramm skizziert. Das Leitungsbandminimum ist blau dargestellt, das Valenzbandmaximum grün. Nach [40].

Die elektrischen Eigenschaften des TCO/a-Si:H(p)-Kontaktes wurden in der Literatur mit numerischen Simulationen untersucht [41]–[43]. In diesen Publikationen wurden entartete TCOs wie Metalle behandelt, in denen keine Bandverbiegung auftritt. Alle genannten Publikationen kommen zu dem Ergebnis, dass mit einer hohen $\Phi_{\text{TCO}} > 4,8$ eV eine hohe Solarzelleneffizienz erreicht werden kann, während bei kleineren Φ_{TCO} mit Verlusten zu rechnen ist.

Kirner *et al.* haben einen alternativen Simulationsansatz gewählt, in dem das TCO statt als Metall als Halbleiter betrachtet wird, in dem Bandverbiegung auftreten kann [44]. Im folgenden Absatz wird der elektrische Einfluss der TCO-Eigenschaften auf diesen Übergang mit Bezug auf die Publikation von Kirner *et al.* beleuchtet. Die optischen Auswirkungen von Änderungen der TCO-Eigenschaften auf die Solarzellenperformanz werden in diesem Kapitel außer Acht gelassen und in Kap. 2.2.6 näher untersucht.

Für den wahrscheinlichen Fall, dass Φ_{TCO} kleiner als $\Phi_{\text{a-Si}}$ ist, kommt es zu einer Bandverbiegung wie in Abb. 13 gezeigt, und die Ladungsträger müssen vom Valenzband der a-Si:H(p)-Schicht zum Leitungsband der TCO-Schicht durch die Bandlücke tunneln, um miteinander zu rekombinieren. Der Abstand zwischen diesen beiden Bändern entspricht folglich dem Widerstand des Tunnelkontaktes und trägt zum Serienwiderstand der Solarzelle bei. Um in einer Solarzelle einen guten FF zu erreichen, ist unter anderem ein geringer Serienwiderstand erforderlich.

Durch Änderung der TCO- bzw. a-Si:H(p)-Eigenschaften kann der elektrische Kontakt zwischen den beiden Schichten beeinflusst werden. Die folgenden Erläuterungen basieren auf Simulationen und Experimenten von Kirner *et al.* [44].

Der Übergang zwischen TCO- und a-Si:H(p)-Schicht ist in Abb. 13 vergrößert und ohne die restlichen Schichten der HS-Zelle dargestellt, um die Auswirkungen verschiedener TCO-Dotierungen und Austrittsarbeiten auf die Bandverbiegung darzustellen. Für den Fall, dass die Austrittsarbeit der TCO-Schicht Φ_{TCO} gleich der Austrittsarbeit der a-Si:H(p)-Schicht $\Phi_{\text{a-Si}}$ ist, wird der Verlauf der Bänder durch schwarze durchgezogene Linien dargestellt.

Die Bandverbiegung für den Fall $\Phi_{\text{TCO}} < \Phi_{\text{a-Si}}$ bei geringer TCO-Dotierung (Ladungsträgerdichte im TCO $N_{\text{TCO}} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) ist rot dargestellt. Da in diesem Fall Elektronen aus dem TCO ins a-Si:H(p) diffundieren, verringert sich die Dotierung sowohl der TCO- als auch der a-Si:H(p)-Schicht am Übergang der beiden Materialien, wodurch sich die Bänder des TCO nach oben, und die des a-Si:H(p) nach unten biegen. Bei hoher TCO-Dotierung ($N_{\text{TCO}} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) verschieben sich die Bänder des TCO zu stärker negativen Energien (blau dargestellt). Gleichzeitig verringert sich die Bandverbiegung im TCO und vergrößert sich im a-Si:H(p). Der Widerstand des Tunnelkontaktes hängt vom Abstand zwischen dem Valenzbandmaximum der a-Si:H(p)-Schicht und dem Leitungsbandminimum der TCO-Schicht ab. Da dieser Abstand für eine höhere Dotierung der TCO-Schicht (Abb. 13, blaue Kurve) kleiner ist als für niedrige TCO-Dotierung, müsste eine hochdotierte TCO-Schicht nach diesen Überlegungen einen besseren Kontakt als eine niedrigdotierte ermöglichen [44].

Die Höhe der TCO-Dotierung muss jedoch auch in Bezug auf ihren Einfluss auf die Passivierung betrachtet werden. In der Literatur wurde gezeigt, dass eine hohe TCO-Dotierung bei HS-Zellen mit p-Typ-Emitter negativen Einfluss auf die Ladungsträgerlebensdauer haben kann, und so den FF negativ beeinflussen kann [37]. Auch die Austrittsarbeit des TCOs beeinflusst die Feldeffektpassivierung am a-Si:H/c-Si Heteroübergang [41], [42], [45]. Für den Fall $\Phi_{\text{TCO}} < \Phi_{\text{a-Si}}$ wurde in Simulationen gezeigt, dass das TCO eine Verarmung der a-Si:H(p)-Schicht verursacht und so die Feldeffektpassivierung des a-Si:H/c-Si Heteroübergangs verringert [46],[43]. Dies hat auch eine Verringerung des impliziten Füllfaktors zur Folge [37].

Diese Überlegungen legen nahe, dass bei der Optimierung der Dotierung der Kontaktschicht am TCO/a-Si:H(p)-Übergang ein Kompromiss zwischen guter Passivierung und einem geringen Kontaktwiderstand eingegangen werden muss. Der Unterschied zwischen der Austrittsarbeit von TCO und a-Si:H sollte möglichst gering sein, um eine gute Feldeffektpassivierung und einen niedrigen Kontaktwiderstand zu erreichen.

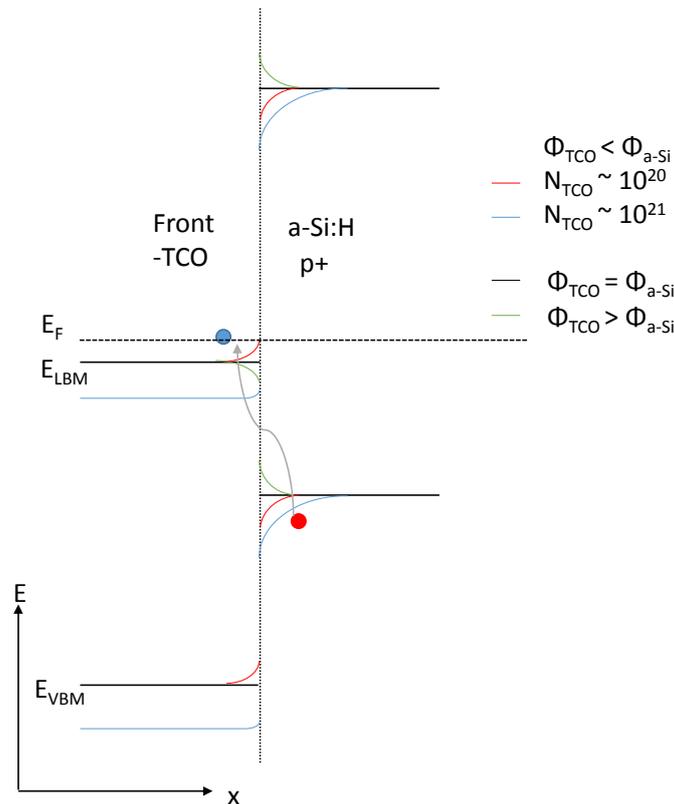


Abb. 13: Vergrößerte Darstellung des TCO/a-Si:H(p)-Übergangs. Die Löcher aus der a-Si:H(p)-Schicht rekombinieren mit Elektronen aus der TCO-Schicht. Die Bandverbiegung für den Fall, dass die Austrittsarbeit der TCO-Schicht Φ_{TCO} gleich der Austrittsarbeit der a-Si:H(p)-Schicht $\Phi_{\text{a-Si}}$ ist, wird durch schwarze Linien dargestellt. Bandverbiegung bei $\Phi_{\text{TCO}} < \Phi_{\text{a-Si}}$ bei geringer TCO-Dotierung (rot) und bei hoher TCO Dotierung (blau). Nach [44].

2.2.6 Einfluss der TCO-Leitfähigkeit und –Transparenz auf die Solarzelle

TCOs werden in Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt, in denen Materialien mit geringer lateraler Leitfähigkeit als Absorber oder Emitter zum Einsatz kommen, wie z.B. HS-Zellen mit a-Si:H-Emitter, CIGS- sowie CdTe-Zellen mit CdS-Emitter. Sie transportieren die Ladungsträger vom Ort ihrer Entstehung zum nächstliegenden Metallkontakt. Folglich ist es wichtig für eine gute Solarzellenperformanz, dass die TCO-Schicht eine ausreichende Leitfähigkeit besitzt. Je größer die Zellfläche ist und je weiter die Metallkontakte voneinander entfernt sind, desto leitfähiger muss das TCO sein. Zu niedrige TCO-Leitfähigkeit verursacht einen erhöhten Serienwiderstand und einen verringerten FF der Zelle.

Nur das Licht, das vom TCO transmittiert wird, kann auch vom Absorber der Solarzelle absorbiert werden. Eine niedrige Transmission des TCO kann durch verschiedene Faktoren verursacht werden: hohe Ladungsträgerdichte, eine kleine Bandlücke, falsche Schichtdicke oder Verunreinigungen im TCO. Eine schlechte optische Transmission des TCOs macht sich immer in einer verringerten j_{sc} der Solarzelle bemerkbar. Durch EQE-Messungen können die spektralen Bereiche identifiziert werden, in denen für das Transmissionsverhalten des TCOs Verbesserungspotential besteht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Optimierung einer TCO-Schicht für eine Solarzelle stets ein Kompromiss zwischen j_{sc} und FF eingegangen werden muss. Eine hohe TCO-Leitfähigkeit liefert einen hohen FF und eine niedrige j_{sc} . Wird die TCO-Leitfähigkeit

verringert, sinkt der FF und die j_{sc} steigt. So wird optimiert, bis der Punkt mit der höchsten Effizienz erreicht ist.

2.3 Keramisches Magnetron-Sputtern

In dieser Arbeit wurden die Schichtdeposition von keramischem Targets mittels Radiofrequenz (13,56 MHz, RF)- oder Gleichstrom (DC)-Magnetron-Sputtern realisiert. In diesem Kapitel werden diese beiden Verfahren erläutert.

2.3.1 Grundlagen

In Abb. 14 ist schematisch die Funktionsweise einer Sputteranlage abgebildet.

Die Depositionsmethode der Kathodenzerstäubung (*engl.* sputtering) basiert auf der Ionisation eines Prozessgases (meistens: Argon) durch Anlegen einer Spannung. An dem Metalloxid-Target, das an eine Kupferplatte gebondet ist, wird eine negative Gleichspannung oder eine RF-Wechselspannung angelegt, so dass das Target in der Anlage die Kathode, d.h. den negativen Pol, darstellt. Das Gehäuse der Sputterkammer ist geerdet und fungiert als Anode oder positiver Pol. Das Substrat ist bei den in dieser Arbeit gezeigten Versuchen stets auf schwebendem Potential.

Durch das angelegte elektrische Feld werden Elektronen beschleunigt, so dass sie ausreichend kinetische Energie haben, um aus der Elektronenhülle der Ar-Atome ein Elektron durch Stoßionisation herauszuschlagen. Bei diesem Prozess entstehen jeweils ein Ar^+ Ion und ein weiteres Elektron. Aufgrund der angelegten Spannung wird das Ar^+ Ion zum Target hin und die Elektronen davon weg beschleunigt. Durch die Beschleunigung der geladenen Teilchen werden wiederum weitere Ar-Atome ionisiert, so dass ein Lawineneffekt entsteht und sich ein Plasma in der Sputterkammer ausbildet. Am Target werden durch die Ar^+ Ionen Indium- und Sauerstoffatome sowie Metalloxid-Cluster und Elektronen aus dem Target herausgeschlagen. Zusätzlich bilden sich bei keramischen Targets negativ geladene O^- -Ionen, die im Kathodenfall zum Substrat hin beschleunigt werden. Die Metall- und O-Atome kondensieren auf allen Oberflächen in der Sputterkammer zu einem Metalloxid-Film, so dass auch auf dem Glassubstrat eine TCO-Schicht deponiert wird.

Bei RF-Anregung des Targets stellt sich eine negative Bias-Spannung des Targets gegenüber der geerdeten Kammerwand ein. Dies lässt sich durch die geringere Masse der Elektronen gegenüber den positiv geladenen Ar^+ -Ionen erklären [47]. Aufgrund der geringeren Masse sind Elektronen wesentlich mobiler als Ionen. Während der positiven Halbwelle der RF-Anregungsspannung wird ein großer Elektronenstrom vom Target angezogen. Der Strom der Ar^+ -Ionen, der während der negativen Halbwelle vom Target angezogen wird ist wesentlich kleiner. So ergibt sich über die Zeit gemittelt ein Strom ungleich Null. Da das Target über einen Koppelkondensator mit dem Generator verbunden ist, sammelt sich negative Ladung an und kann nicht abfließen. Sobald die negative Ladung des Targets so groß ist, dass die Ströme von Elektronen und Ar^+ -Ionen zum Target hin gleich groß sind, bleibt sie stabil.

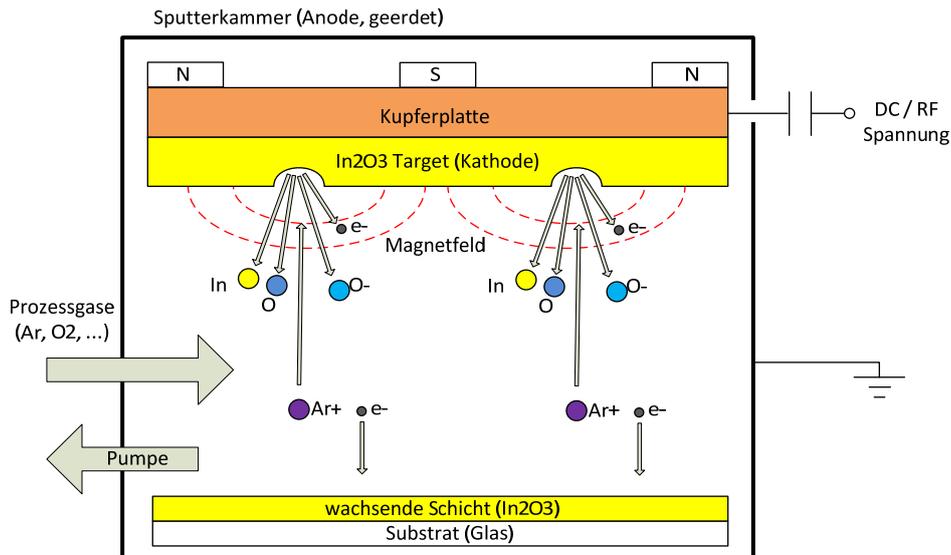


Abb. 14: Funktionsweise der Depositionsmethode Kathodenzerstäubung (Sputtern) am Beispiel eines Indiumoxid-Targets.

Beim Magnetronsputtern befindet sich hinter dem Target ein Magnet, der ein Magnetfeld in der Sputterkammer erzeugt (siehe Abb. 14). An den Stellen, an denen das Magnetfeld parallel zur Targetoberfläche verläuft, werden die Elektronen durch die Lorentzkraft ebenfalls parallel zur Targetoberfläche auf Kreisbahnen (bei runden Targets) abgelenkt, so dass an diesen Stellen eine besonders hohe Plasmadichte entsteht (siehe Abb. 15). Daher wird an diesen Stellen besonders viel Material vom Target abgetragen, so dass sich hier Vertiefungen bilden, die aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Rennbahnen Racetracks genannt werden. Der Grund für die Verwendung von Magnetrons ist der geringere Prozessdruck, der durch ihre Benutzung möglich wird. Ohne Magnetron benötigt das Plasma einen Prozessdruck von > 1 Pa, um stabil zu brennen. Wie in Kap. 2.1.3 gezeigt, verschlechtern sich die Schichteigenschaften bei höheren Prozessdrücken und die Depositionsraten sind gering. Da sich die Plasmadichte durch Verwendung eines Magnetrons erhöht, kann der Prozessdruck nun auf $< 0,1$ Pa gesenkt werden.

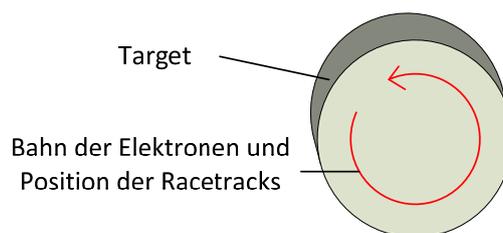


Abb. 15: Auswirkung des Magnetrons auf die Bahn der Elektronen und die Position der Racetracks.

In Abb. 16 sind ein neues und ein gebrauchtes In_2O_3 Target nach ca. 50 h Brenndauer mit 2-Zoll-Durchmesser abgebildet. Der Racetrack auf dem gebrauchten Target ist gut erkennbar. Hier wird auch die niedrige Materialausnutzung des Magnetronsputterns deutlich, die ein Nachteil dieser Technologie ist. Ein gebrauchtes Target muss gewechselt werden, da im Racetrack kein Material mehr vorhanden ist, obwohl sich auf dem Rest des Targets noch ausreichend Material befindet. Diesem Effekt kann z.B. mit beweglichen Magnetsätzen entgegengewirkt werden.



Abb. 16: Neues und gebrauchtes In_2O_3 -Target nach ca. 50 h Brenndauer (2"-Durchmesser).

2.3.2 Plasmadamage

Wenn hochenergetische Partikel während dem Plasma-Depositionsprozess die wachsende Schicht schädigen, bezeichnet man dies als Plasmadamage.

Wie oben bereits erwähnt werden aus keramischen Targets Sauerstoffionen herausgeschlagen, die teilweise aufgrund ihrer Elektronegativität freie Elektronen binden und so zu O^- Ionen werden [48]–[50]. In der Literatur wurde gezeigt, dass O^- Ionen bei Sputterprozessen weit häufiger gebildet werden als andere Sauerstoffionen [49]. Diese O^- Ionen werden im Kathodenfall je nach Entladespannung des Sputterprozesses auf mehrere hundert eV Energie in Richtung des Substrats beschleunigt [50]. Bei Prozessdrücken ≤ 3 Pa wurden mittlere freie Weglängen von mehreren cm für Sauerstoffatome gezeigt [51]. Diese Energie ist so hoch, dass die wachsende Schicht und ein empfindliches Substrat beschädigt werden können. Die Beschädigung äußert sich bei TCO-Schichten in lokal verminderter Kristallinität und erhöhtem Widerstand. Dies tritt bei rechteckigen Planartargets, wie sie in Inline-Anlagen verwendet werden, vor allem senkrecht unter den Racetracks auf [48], [52], [53]. Bei runden Planartargets, wie sie in dieser Arbeit für In_2O_3 verwendet wurden, tritt Plasmadamage an einem Punkt in der Mitte unter dem Target auf [54]. Plasmadamage wurde sowohl für keramische Targets als auch für metallische Targets mit oxidierte Oberfläche gezeigt [55]–[59].

In Abb. 17 ist auf der linken Seite der schematische Aufbau einer Sputteranlage im RF-Betrieb zu sehen. Auf der rechten Seite ist der Verlauf des über die Zeit gemittelten Potentials während des Plasmaprozesses über den Ort in der Anlage aufgetragen. Aufgrund der geringeren Elektronenmasse im Vergleich zur Masse der Prozessgas-Ionen (z.B. Ar^+) bildet sich an der Oberfläche des Targets eine negative Spannung aus. In der Mitte der Sputterkammer bildet sich ein positives Plasmapotential aus. Daher herrscht im Kathodenfall (*engl. plasma sheath*) eine Potentialdifferenz. Die an der Targetoberfläche erzeugten negativ geladenen Sauerstoffionen (in Abb. 17 als blaue Kugeln dargestellt) werden nun durch diese Potentialdifferenz zum Substrat hin beschleunigt. Durch die Racetracks kommt es bei kleinen zylindrischen Target, wie sie in der Batch-Anlage verwendet werden, zu einer Fokussierung der O^- -Ionen zum Bereich auf dem Substrat gegenüber des Targetzentrums, wie durch die fetten Pfeile in Abb. 17 angedeutet wird. An dieser Stelle kommt es in der wachsenden Schicht zu erhöhter Resistivität und verringerter Kristallinität.

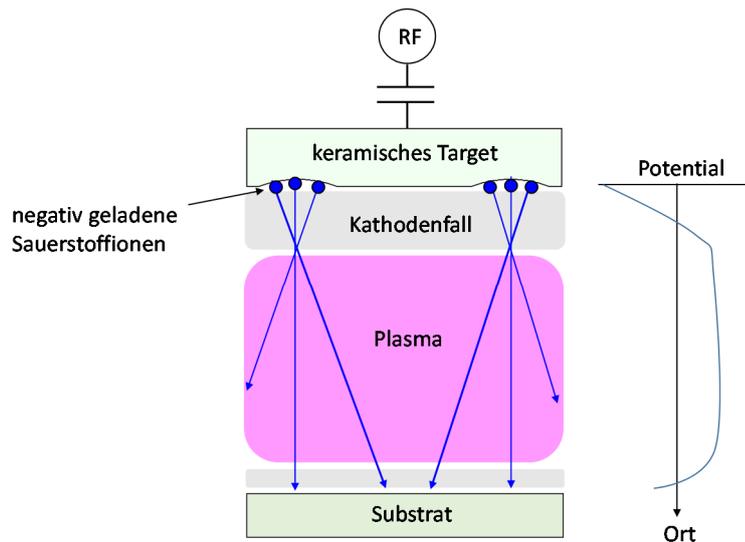


Abb. 17: Plasmadamage im RF-Sputterprozess.

Falls eine Solarzelle als Substrat dient, kann durch Plasmadamage die Defektdichte in der Zelle erhöht werden, so dass unerwünschte Effekte wie z.B. eine verminderte V_{oc} auftreten, die die Zellenperformanz verringern.

Plasmadamage kann auf verschiedene Arten reduziert werden. Wie bereits in Kap. 2.1.3 erwähnt, lassen sich Ionenergien durch Erhöhung des Prozessdrucks und durch Verringerung der Sputterleistung senken. Dewald *et al.* haben gezeigt, dass durch Verwendung von stärkeren Magneten Plasmadamage reduziert werden kann [53]. Bei rechteckigen Planartargets verringert sich das Plasmadamage auch mit zunehmender Tiefe der Racetracks, da die O^- Ionen durch die verstärkte Krümmung der Targetoberfläche in verschiedene Richtungen beschleunigt werden, und deshalb über eine größere Fläche auf dem Substrat verteilt auftreffen.

Für reaktives Magnetronsputtern im Mittelfrequenzbereich (mehrere 10 kHz) mit Doppelkathode konnte eine Verringerung des Plasmadamage durch Einlass des Reaktivgases O_2 an den Seiten der Sputterkammer erzielt werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ein geringerer Anteil des Reaktivgases in den Bereich hoher Plasmadichte vordringt und so weniger O^- Ionen entstehen, als wenn der Reaktivgaseinlass zwischen den beiden Kathoden angeordnet ist [60].

Yasui *et al.* haben gezeigt, dass durch Verwendung eines negativ vorgespannten Stahlgitters zwischen Target und Substrat Plasmadamage ebenfalls reduziert werden kann [54]. Die negativ geladenen Ionen werden durch die Coulomb-Kraft vom negativ vorgespannten Gitter abgestoßen und dadurch abgebremst oder komplett vom Substrat abgelenkt. Dieser Ansatz wurde auch in dieser Arbeit umgesetzt. Ein negativ vorgespanntes Stahlgitter wurde in die Sputteranlage integriert (siehe Abb. 20). Die Versuchsergebnisse zum Effekt des Gitters auf die Plasmaentladungscharakteristik und die Schichteigenschaften sind in Kap. 5 näher erläutert.

3 Experimentelle Details

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Inline-Sputteranlage

Die AZO-Schichten für die Versuche zum silberfreien Rückkontakt wurden in einer Leybold Optics A600V7 Sputteranlage am PVcomB deponiert. Auch der Standardrückkontakt, bestehend aus einer dünnen AZO- und einer Silberschicht, wurde an dieser Anlage abgeschieden. Eine genaue Versuchsbeschreibung dazu ist in Kap. 8.1.2 zu finden.

Inline-Anlagen sind prinzipiell für den Durchlaufbetrieb in industriellen Produktionslinien konzipiert. Die Anlage am PVcomB hat nur am einen Ende eine Schleuse, da es hier darum geht, die Machbarkeit von Depositionsprozessen auf großen Substraten in einer industriellen Umgebung zu zeigen, und nicht eine Massenproduktion aufzubauen. Der Carrier steht aufrecht, leicht geneigt in der Anlage und wird von einem automatisierten Transportsystem vor das gewünschte Target gefahren, wo er oszilliert bis die geforderte Schichtdicke erreicht ist.

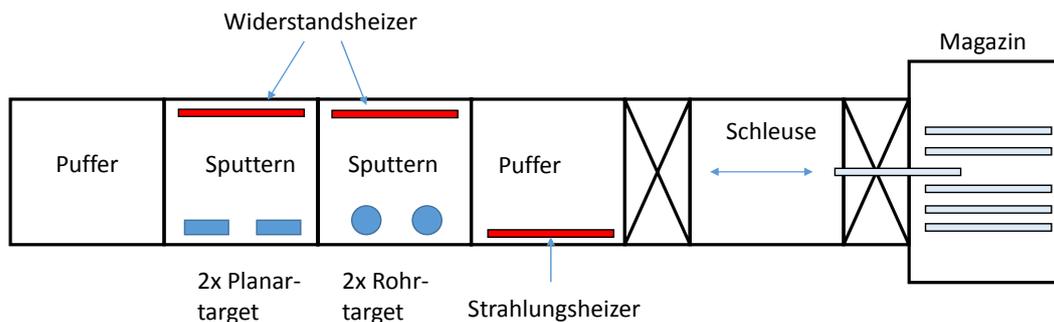


Abb. 18: Schemazeichnung der Inline-Sputteranlage.

In Abb. 18 ist die Inline-Anlage schematisch abgebildet. Aus dem Magazin werden die Proben auf einem Carrier über die Schleuse in die Anlage eingeschleust. Die Anlage verfügt über einen Strahlungsheizgerät in der Pufferkammer, der das Substrat von der Vorderseite heizen kann. Hier werden die Proben vor der Schichtdeposition auf die gewünschte Substrattemperatur gebracht. Während dem Depositionsprozess kann das Substrat in den beiden Prozesskammern von Widerstandsheizgeräten nur von der Rückseite geheizt werden. In den Prozesskammern befinden sich zwei Rohrtargets sowie zwei Planartargets. Bei Planartargets findet die Materialerosion hauptsächlich an den Racetracks statt, so dass nur ca. 25 % des Targetmaterials genutzt werden kann [61]. Rohrtargets drehen sich während der Deposition, so dass die Materialerosion über das ganze Target verteilt stattfinden kann und ein höherer Materialausnutzungsgrad zwischen 75 und 90 % erreicht wird [61]. Die Planartargets werden von Gleichspannungsgeneratoren versorgt. Die Rohrkathoden können wahlweise mit Gleichspannung oder gepulster Gleichspannung gespeist werden.

3.1.2 Batch-Sputteranlage

Die Batch-Sputteranlage am EE-IS Institut des HZB ist eine Laboranlage, die auf kleinskalige Experimente ausgelegt ist. Die Anlage verfügt über drei in derselben Sputterkammer untergebrachte Targetplätze. Jeweils ein Target gleichzeitig kann wahlweise von einem DC- oder

einem RF-Generator angesteuert werden. Bei den Targets handelt es sich um runde Planartargets mit einem Durchmesser von 46 mm (siehe Abb. 16). Das In_2O_3 -Target wird zur Herstellung der IOH Schichten genutzt. Außerdem befinden sich ein ITO- und ein Zn:Al-Target in der Anlage. Das ITO-Target wird zur Deposition der Standard-ITO-Frontkontakte für HS-Zellen benutzt (siehe Kap. 3.1.4). Eine schematische Schnittzeichnung der Anlage ist in Abb. 19 dargestellt. Die Gaseinlässe für Ar und Ar/O_2 Mischgas befinden sich neben der Oberfläche der Targets. Zum Einsputtern können Shutter vor die Targets geklappt werden. Das Substrat liegt auf einem rotierbaren Si-Carrier mit 8 Zoll Durchmesser. Das Substrat kann von unten auf maximal $180\text{ }^\circ\text{C}$ Substrattemperatur geheizt werden. Die Pumpleistung der Turbopumpe kann über einen Pendelschieber reguliert werden. Der Basisdruck der Anlage beträgt ca. 10^{-5} Pa.

Um die Wasserstoffdotierung des IOH zu realisieren wurde ein Reservoir mit deionisiertem Wasser über ein manuelles Nadel- und Sperr Ventil an den Rezipienten angeschlossen. In dem Reservoir bildet sich je nach Raumtemperatur ein bestimmter Dampfdruck aus. Über das Nadelventil kann kontrolliert ein definierter Wasserdampfpartialdruck in den evakuierten Rezipienten eingelassen werden. Über die Stellung des Nadelventils und den Wasserdampfpartialdruck kann so die Höhe der Wasserstoffdotierung der IOH Schicht gesteuert werden.

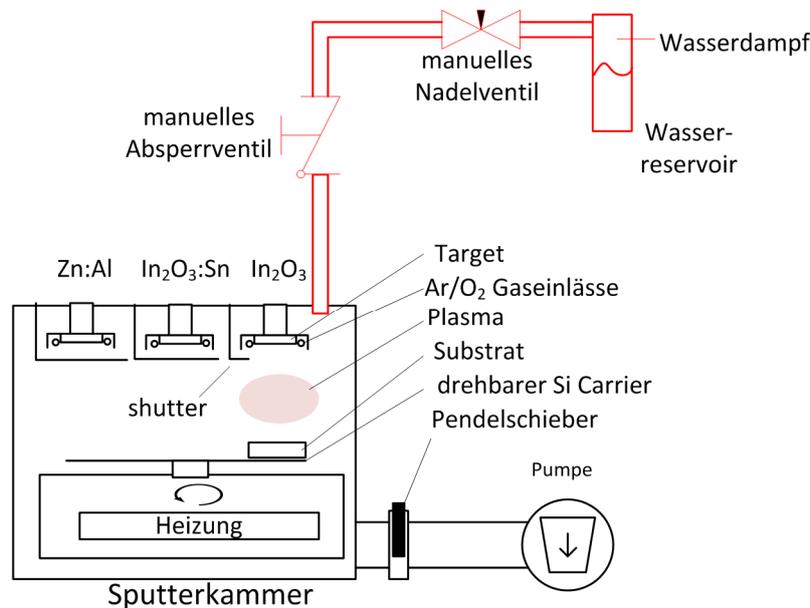


Abb. 19: Batch-Sputteranlage mit Wasserdampfzufuhr über ein Nadelventil. Nach [62].

Mit dem Ziel, einen sanften Depositionsprozess mit möglichst niedrigem Plasmadamage für IOH zu entwickeln, wurde der Shutter vor dem IOH Target durch ein Edelmetallgitter ersetzt (siehe Abb. 20). Das Gitter hat einen Drahtdurchmesser von $0,3\text{ mm}$ und einen Lochdurchmesser von $0,5\text{ mm}$. Es ist über eine isolierende Keramik am drehbaren Gestänge des Shutters befestigt, so dass mit oder ohne Gitter vor dem Target gesputtert werden kann. Über ein mit Kapton isoliertes Kabel ist das Gitter mit einem externen Gleichspannungsgenerator verbunden, so dass ein Potential angelegt werden kann.

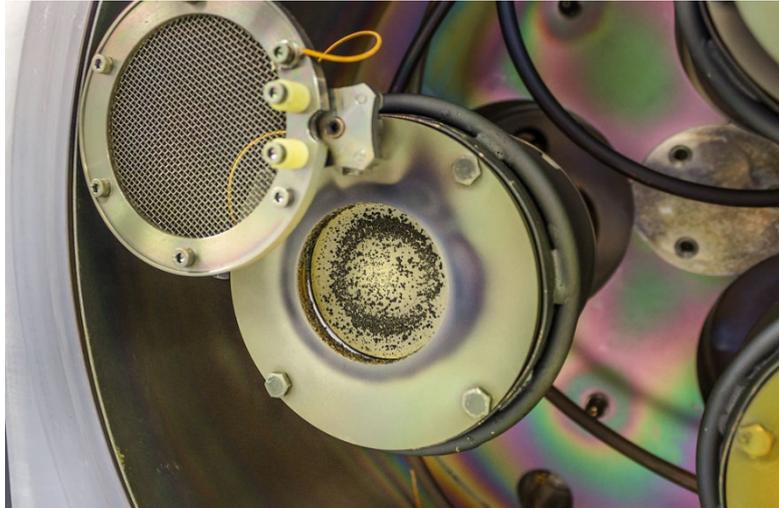


Abb. 20: Edelstahlgitter in der Batch-Anlage zur Vermeidung von Plasmadamage.

3.1.3 a-Si:H/ μ c-Si:H und CIGS Fertigungslinien des PVcomB

Am PVcomB können in zwei Fertigungslinien mit hoher Reproduzierbarkeit a-Si:H/ μ c-Si:H und CIGS-Module bis zu einer Größe von 30x30 cm² hergestellt werden. Das Ziel dieser Fertigungslinien ist es, Prozesse, die im Labormaßstab entwickelt wurden, für Industrieanwendungen aufzuskalieren.

Da die TCO-Beschichtung im Fall des Rückkontaktes für a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen als auch des Frontkontaktes für CIGS Zellen jeweils der letzte Prozessschritt ist, müssen alle vorherigen Prozessschritte mit einer hohen Reproduzierbarkeit durchgeführt werden, da sonst der Einfluss von Variationen im TCO-Prozess auf die Zellenperformanz von anderen Schwankungen maskiert wird. In Abb. 21 sind die einzelnen Prozessschritte der Si- und CIGS-Fertigungslinien des PVcomB abgebildet. Der TCO-Depositionsschritt, an dem in dieser Arbeit Entwicklung durchgeführt wurde, ist in der Abb. rechts unten blau markiert.

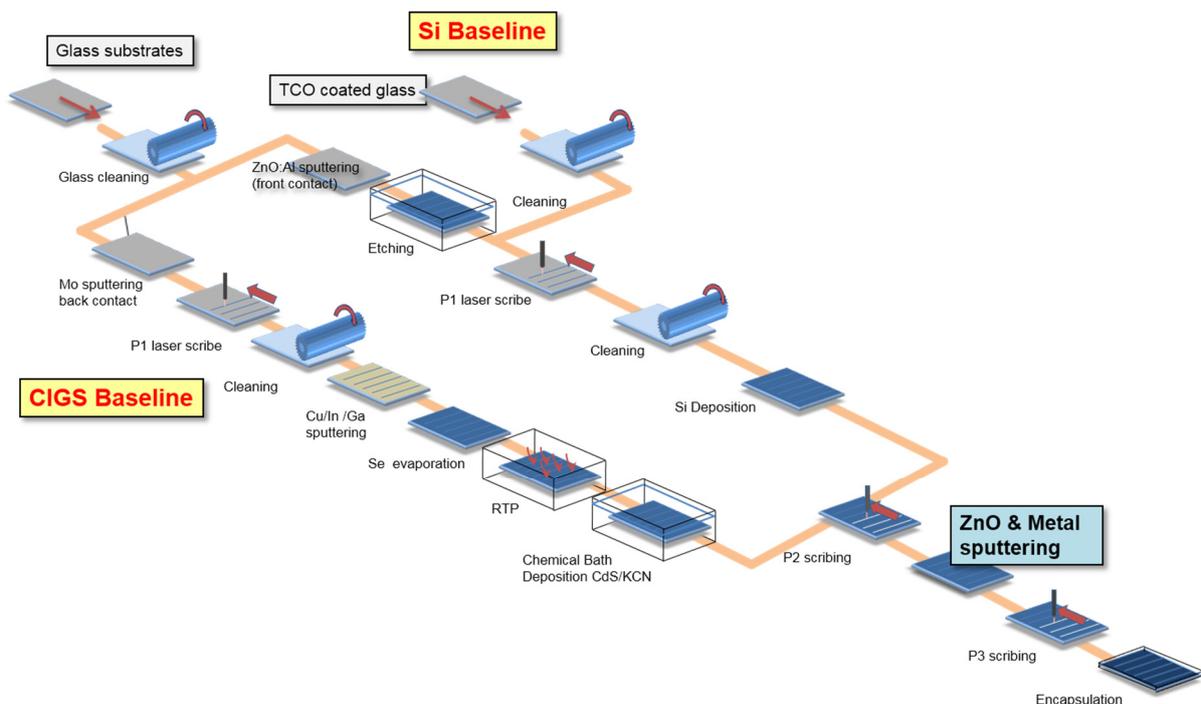


Abb. 21: PVcomB Si- und CIGS- Fertigungslinien. Sammlung [63].

Die in Kap. 8.1 gezeigten Ergebnisse wurden auf a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen in Minimodul-Layout erzielt. Dabei werden auf $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Modulen 1 cm breite Zellstreifen in Serie geschaltet und am ersten und letzten Zellstreifen kontaktiert. So kann das Verhalten von größeren Modulen ressourcenschonend nachgestellt werden. Die Verschaltung der einzelnen Zellstreifen wird analog zu dem in Kap. 2.2.1, Abb. 4 gezeigten Laserprozess durchgeführt. Da a-Si:H/ μ c-Si:H-Zellen in der Superstratkonfiguration deponiert werden, ändert sich die Reihenfolge der Laserschritte im Vergleich zu Abb. 4. Bei a-Si:H/ μ c-Si:H-Zellen wird mit dem P1-Schritt der Frontkontakt strukturiert, mit dem P2 Schritt der Absorber, und mit dem P3-Schritt der Rückkontakt. Da die verwendeten Minimodule aus in Serie geschalteten Zellstreifen bestehen, müssen Front- und Rückkontakt der einzelnen Zellstreifen die generierten Ladungsträger lateral über die gesamte Modulbreite transportieren. Daher sollten die im experimentellen Schichtstapelaufbau (siehe Kap. 8.1, Abb. 76b) als Front- und Rückkontakt verwendeten TCOs einen Schichtwiderstand von maximal 10Ω aufweisen, um einen geringen Serienwiderstand des Moduls zu ermöglichen.

3.1.4 a-Si:H/c-Si Heterostruktur-Zellprozessierung

a-Si:H/c-Si Heterostruktur-Zellen wurden am Institut für Siliziumphotovoltaik des HZB (EE-IS) hergestellt. Die zur Herstellung notwendigen Prozesse werden in diesem Kapitel erläutert.

Um das Lighttrapping der Zellen zu erhöhen wird zunächst die Oberfläche von ca. $200 \mu\text{m}$ dicken c-Si Wafern durch anisotropes Ätzen in zufällige Pyramiden strukturiert. Der strukturierte Wafer wird danach in einem durch *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* beidseitig mit a-Si:H(i) beschichtet. Danach folgen die a-Si:H(p) Beschichtung auf der Oberseite und die a-Si:H(n) Beschichtung auf der Unterseite. Der detaillierte Herstellungsprozess ist an anderer Stelle beschrieben [64]. Als Standardfrontkontakt wird für die HS-Zellen am EE-IS 75 nm ITO durch RF-Magnetronspütern bei Raumtemperatur deponiert, das gleichzeitig als Antireflexionsschicht fungiert. Nach der ITO Abscheidung werden die Zellen an Luft für 5 min bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert, um die Leitfähigkeit von ITO zu verbessern und die Passivierung der a-Si:H/c-Si-Grenzfläche wiederherzustellen, die während der Sputterdeposition von ITO verschlechtert wurde [65]. Auf die TCO-Schicht werden nun noch Metallkontaktfinger bestehend aus $1,5 \mu\text{m}$ Ag / 10 nm Ti aufgedampft, die zur Verbesserung der lateralen Leitfähigkeit des TCOs beitragen.

Die ITO-Schicht wurde durch einen experimentellen 65 nm IOH / 10 nm ITO-Doppelschicht Frontkontakt bzw. einen reinen IOH Frontkontakt ersetzt. Die 10 nm ITO in der Doppelschicht werden verwendet, um den Kontaktwiderstand zu den Metallkontaktfingern zu verbessern, wie von Barraud *et al.* [66] gezeigt wurde. Die detaillierten Depositionsparameter für ITO und IOH sind in Kap. 4.2 aufgeführt. Als Rückkontakt wurde der an der LOS-1-Anlage als Standard-Rückkontakt etablierte Schichtaufbau (70 nm AZO und 200 nm von Silber, gesputtert bei Raumtemperatur) für alle Zellen verwendet. Details über den AZO-Depositionsprozess sind in Kap. 8.1.2 zu finden.

Somit lautet der resultierende Schichtstapel für die HS-Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakt wie folgt von oben (beleuchtete Seite) nach unten: Metallkontaktfinger ($1,5 \mu\text{m}$ Ag / 10 nm Ti) / 10 nm ITO / 65 nm IOH / 9 nm a-Si (p) / 7 nm a-Si (i) / $200 \mu\text{m}$ c-Si (n) Wafer / 7 nm a-Si (i) / 8 nm a-Si (n) / 70 nm AZO / 200 nm Ag.

3.2 TCO Charakterisierung

3.2.1 Optische Charakterisierung

a) UVVIS Spektrometer

Das Reflexions – sowie Transmissionsspektrum der Proben wurde mit einem Perkin Elmer Lambda 1050 Spektrometer im Bereich von 250 nm bis 2450 nm aufgenommen. Aus diesen Spektren kann die Absorption einer Probe über $Absorption = 100\% - Reflexion - Transmission$ berechnet werden. Über das Fitten eines optischen Modells (siehe Kap. 2.1.1) an die gemessenen Spektren können auch weitere Materialeigenschaften wie Schichtdicke und Brechungsindex bestimmt werden.

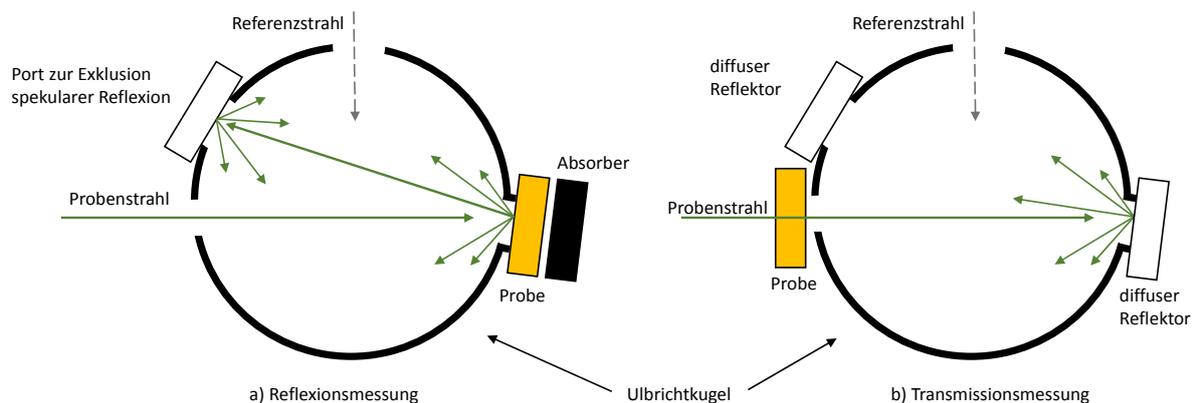


Abb. 22: a) Reflexionsmessung und b) Transmissionsmessung am UVVIS-Spektrometer mit Ulbricht-Kugel.

Das Spektrometer arbeitet mit einem Proben- und einem Referenzstrahl um Schwankungen im Lampenspektrum auszugleichen. Mit der hochreflektierenden Ulbrichtkugel wird auch diffuses Licht am Detektor gesammelt. Die Messkonfiguration für eine Reflexionsmessung ist in Abb. 22a dargestellt. In der hier gezeigten Konfiguration wird das gesamte, von der Probe reflektierte Licht zum Detektor geleitet. Der diffuse Reflektor im Port zur Exklusion spekularer Reflexion kann entfernt werden, um nur noch die diffus reflektierte Strahlung zu messen. In Abb. 22b die Messkonfiguration zur Messung der totalen Transmission dargestellt. Das Licht des Probenstrahlengangs muss die Probe passieren, bevor es in der Ulbrichtkugel auf einen hochreflektierenden diffusen Reflektor trifft und zum Detektor gelangt.

b) spektrale Ellipsometrie

Bei Messungen am Ellipsometer macht man sich die Tatsache zunutze, dass elektromagnetische Strahlung ihre Polarisation und Phase ändert, wenn sie an einer Oberfläche reflektiert wird. Der Messaufbau ist in Abb. 23 dargestellt.

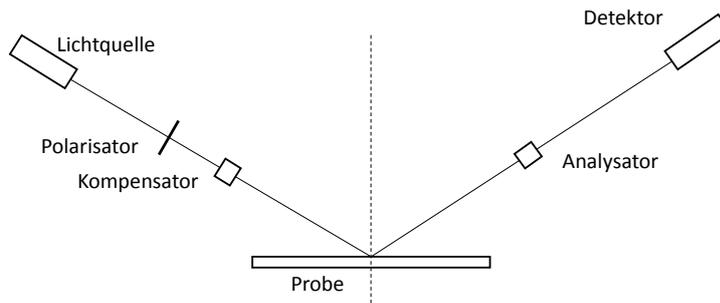


Abb. 23: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers.

Das zufällig polarisierte Licht einer Lichtquelle wird zunächst von einem Polarisator linear und danach von einem Kompensator zirkular polarisiert. Nach der Reflexion des polarisierten Lichtes an der Probenoberfläche werden mittels Analysator und Detektor die Amplituden der verschiedenen Polarisationskomponenten gemessen. Bei dem verwendeten spektralen Ellipsometer Sentech 850 konnte der Einfallswinkel verändert werden. Auch die Wellenlänge der Lichtquelle konnte von 250 ... 2500 nm variiert werden.

In der Grundgleichung der Ellipsometrie ist das Verhältnis der komplexen Fresnel-Reflexionskoeffizienten parallel (r_p) und senkrecht (r_s) zur Einfallsebene als ρ_F definiert.

$$\rho_F = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (3.1)$$

Als Ergebnis der Messung erhält man zunächst die Größen Ψ und Δ , wobei $\tan(\Psi)$ das Amplitudenverhältnis zwischen paralleler und senkrechter Komponente der reflektierten elektromagnetischen Welle ist, und Δ die Änderung der Phasendifferenz darstellt. Für die Interpretation der Messdaten sind nun der Aufbau und die Anpassung eines optischen Modells, bestehend aus Oszillatoren wie z.B. dem in Kap 2.1.1 erwähnten Drude-Oszillator, erforderlich. Durch Anpassung der Schichtdicken und der optischen Eigenschaften der Schichten des Modells, können die aus dem Modell gewonnenen Werte für Ψ und Δ an die gemessenen angepasst werden. Falls es gelingt, das Modell mit hoher Genauigkeit an die gemessenen Daten anzupassen, können aus dem Modell die Schichtdicken und Materialeigenschaften der realen Probe wie z.B. Mobilität, Ladungsträgerdichte, sowie Brechungs- und Absorptionsindex gewonnen werden.

3.2.2 Elektronische Charakterisierung

a) Vierspitzenmessung

Der Schichtwiderstand (auch Flächenwiderstand genannt) einer leitenden Schicht kann direkt über eine Vierspitzenmessung bestimmt werden. Die vier Spitzen sind äquidistant in einer Linie angeordnet, wobei wichtig ist, dass der Abstand der Spitzen viel kleiner als der Probendurchmesser ist, um einen geringen Messfehler zu erreichen. Durch die beiden äußeren Spitzen wird ein konstanter Strom I geschickt, während an den inneren beiden die Spannung U gemessen wird. Für die Annahme, dass die Ausdehnung der Probe unendlich ist, kann der Schichtwiderstand über folgende Formel berechnet werden [9]:

$$R_{SH} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \quad (3.2)$$

Ist die Schichtdicke d bekannt, kann aus dem Schichtwiderstand die Resistivität ρ der Schicht wie folgt berechnet werden:

$$\rho = R_{SH} \cdot d \quad (3.3)$$

b) Hall-Messung

Um die Ladungsträgerdichte und Mobilität einer Schicht zu bestimmen, wurde in dieser Arbeit die Hallmessung nach der van-der-Pauw Methode verwendet [67]. Diese Messung basiert auf dem Hall-Effekt, bei dem bewegte Ladungsträger in einem Magnetfeld von der Lorentzkraft quer zu ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt und auf eine Seite der Probe gedrängt werden, wodurch die Hallspannung entsteht. Dabei wurden die Proben auf quadratische Größe mit 1 cm^2 Fläche zurechtgeschnitten und an den vier Ecken mit Messspitzen kontaktiert. Für die Messung wurde das kommerzielle Gerät Ecopia HMS 3000 verwendet. Für die korrekte Berechnung der Ladungsträgerdichte wird die Schichtdicke als Inputparameter benötigt, die vor der Messung durch Ellipsometrie bestimmt wurde. Die genaue Vorgehensweise zur Berechnung der Ladungsträgermobilität und Ladungsträgerdichte wurden vom *National Institute of Standards and Technology* beschrieben [68].

c) Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird ein Material mit monochromatischer Strahlung beleuchtet (in dieser Arbeit mit Ultraviolett Licht mit einer Energie von 21.2 eV). Aufgrund dieser Bestrahlung werden Elektronen im Material durch den Photoelektrischen Effekt angeregt, an die Oberfläche des Materials transportiert und schließlich aus dem Material herausgelöst. Die Strahlung dringt nur wenige nm in das Material ein, regt folglich nur Elektronen nahe der Oberfläche an. Durch die Analyse der kinetischen Energie der herausgelösten Elektronen lassen sich Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Valenzelektronen des Materials ziehen. UPS-Übersichtsmessung einer Probe mit dem Aufbau IOH / a-Si:H(p) / a-Si:H(i) / c-Si ist in Abb. 24 dargestellt. Die Austrittsarbeit Φ des Materials lässt sich als Differenz zwischen der Energie der einfallenden Strahlung und des Anstiegs des Sekundärelektronensignals ablesen. Da die Fermienergie E_F vor der Messung auf den Wert 0 eV kalibriert wurde, lässt sich die effektive Bandlücke ($E_F - E_{VB\max}$) des Materials auf der rechten Seite der Kurve zwischen dem Nullpunkt und dem Anstieg des Sekundärelektronensignals ablesen. Die Auswertung von UPS Spektren wird bei *Klein et al.* näher erläutert [18].

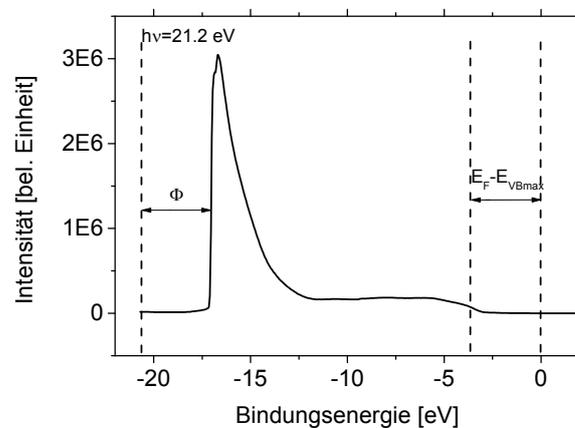


Abb. 24: UPS-Übersichtsmessung einer Probe mit dem Aufbau IOH / a-Si:H(p) / a-Si:H(i) / c-Si.

3.2.3 Strukturelle Charakterisierung

a) Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur der Proben wurde mit Röntgendiffraktometrie bestimmt. Diese Messmethode beruht auf dem Prinzip der Bragg-Beugung [69]. Dabei wird Röntgenstrahlung an einem Kristall gebeugt, wenn folgende Bedingung zutrifft:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.4)$$

wobei n eine ganze Zahl ist, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Abstand der Gitterebenen der Probe, und θ der Einfallswinkel der ankommenden Strahlung sowie der Ausfallswinkel der reflektierten Strahlung.

In der sogenannten Bragg-Brentano Geometrie wird mit Strahlungsquelle und Detektor ein vorgegebener Winkelbereich abgefahren, wo bei der Winkel θ für Quelle und Detektor über der Probenebene immer gleich gehalten wird. Es wird monochromatische Strahlung verwendet. Der schematische Messaufbau ist in Abb. 25 dargestellt.

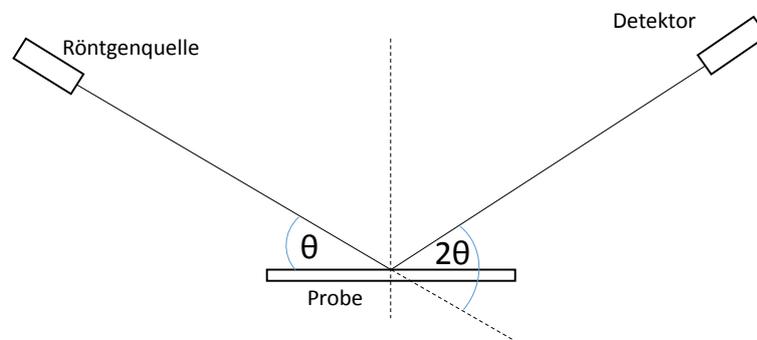


Abb. 25: Röntgendiffraktometrie-Messung in der Bragg-Brentano Geometrie.

Für die Messung einer polykristallinen Probe bedeutet das, dass bei verschiedenen Winkeln Peaks in der Intensität der gebeugten Strahlung auftreten, die für verschiedene Kristallorientierungen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten stehen. Anhand der Position, Intensität und Halbwertsbreite der Peaks lassen sich die Kristallorientierung sowie die Kristallinität der Probe bestimmen.

XRD-Messungen in Bragg-Brentano Geometrie wurden an einem PANalytical - XPert MRD und einem Bruker D2-Phaser System durchgeführt.

Des Weiteren wurden Messungen an der 7T-MPW-EDDI-Beamline der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) durchgeführt. An diesem Messplatz konnte der Substratcarrier in Ar- Atmosphäre bis auf 600 °C geheizt werden. Die Röntgenstrahlung war nicht wie üblich monochromatisch, sondern energiedispersiv, so dass innerhalb weniger Sekunden ein komplettes Spektrum aufgenommen werden konnte bei konstantem Ein- und Ausfallswinkel $\theta = 4,25^\circ$. Die Energie der Strahlung reichte von 5...133 keV.

b) Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Korngrenzen und Materialquerschnitte von IOH wurden mit Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei kam ein Hitachi S4100 zum Einsatz. Diese Messmethode basiert auf einem Elektronenstrahl, der fokussiert und rasterartig über einen Bereich der Probe bewegt wird. Mit verschiedenen Detektoren können durch den Elektronenstrahl von der Probe reflek-

tierte oder aus ihr herausgelöste Elektronen gemessen und abgebildet werden. So kann eine Probe stark vergrößert untersucht werden.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden auch *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD)-Messungen durchgeführt. Diese Messmethode basiert auf der inelastischen Streuung des Primärelektronenstrahls an Atomen der Probe. So entstehen mehrere divergente Strahlungsquellen, die Interferenzmuster bilden. Diese Muster können mit einem Sensor aufgefangen werden. Unter Verwendung der Bragg-Gleichung (Formel (3.4)) kann nun die Gitterkonstante der reflektierenden Atome und damit die laterale Verteilung der Kristallorientierungen der Probe berechnet werden [70].

- c) Untersuchung der Materialzusammensetzung mittels *Electron-Probe-Micro-Analysis* (EPMA)

Ein *Electron-Probe-Micro-Analyser* funktioniert ähnlich wie ein Rasterelektronenmikroskop. Ein Primärelektronenstrahl wird über die Probe gerastert. Davon angeregt wird für jedes in der Probe enthaltene Element eine charakteristische Röntgenstrahlung abgestrahlt. Von Beryllium bis Plutonium kann anhand der Stärke der jeweiligen Strahlung bis auf ca. 100 ppm genau der Anteil des jeweiligen Elements in der Probe bestimmt werden [71].

3.3 Solarzellencharakterisierung

3.3.1 Strom-Spannungskennlinie und EQE Messung

Für alle hergestellten Solarzellen wurden j-V- und EQE-Messungen durchgeführt.

Die Strom-Spannungskennlinie von Solarzellen wurde an einem Wacom 155S-L2 Sonnensimulator mit AM1,5 Spektrum bei Raumtemperatur gemessen. Für Details wird auf die Herstellerspezifikation verwiesen [72].

Die EQE Messungen erfolgten, indem die Solarzelle bei Raumtemperatur mit einer bestimmten Menge monochromatischer Photonen bestrahlt wurde. Der resultierende Photostrom wurde zum eingestrahlenen Photonenstrom ins Verhältnis gesetzt und das Ergebnis für die jeweils gemessene Wellenlänge aufgetragen. Details über den Messplatzaufbau können der Dokumentation entnommen werden [73].

3.3.2 Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer in a-Si:H/c-Si Heterostrukturen

Für HS-Zellen ist es wichtig, die Qualität der a-Si Schichten vor der TCO Deposition zu überprüfen. Dafür wird die *Photo Conductance Decay* (PCD) Messung benutzt. Der mit den a-Si:H Schichten beschichtete c-Si Wafer wird für die Messung in der Nähe des elektromagnetischen Feldes eines Schwingkreises platziert. Der Wafer wird von einer Blitzlampe kurz beleuchtet, wodurch Elektronen im Silizium ins Leitungsband angehoben werden und die Ladungsträgerdichte um $\Delta n = \Delta p$ steigt. Die zusätzlichen freien Ladungsträger im Silizium führen zu einer Dämpfung des Schwingkreises und können so detektiert werden. Aus der Änderung der freien Ladungsträger kann aufgrund der Aufspaltung der Quasiferminiveaus im Wafer eine implizite offene Klemmspannung berechnet werden, die die maximal erreichbare V_{OC} einer aus diesem Wafer hergestellten verlustfreien Solarzelle darstellt [74]:

$$V_{OC,impl} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)}{n_i^2} \right) \quad (3.5)$$

mit der Boltzmannkonstante k , der Temperatur T , der Elementarladung e und der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i , der Elektronendichte vor dem Lichtblitz n_0 und der Lochdichte p_0 .

Nach der Deposition des Metallrückkontaktes und der Metallfinger auf der Vorderseite der Zellen wurden beleuchtungsabhängige Leerlaufspannungsmessungen (SunsVoc) benutzt, um die implizite Leerlaufspannung zu berechnen. Die Messmethodik ist in der Literatur beschrieben [75].

3.3.3 Oberflächenphotospannung für a-Si:H/c-Si Heterostrukturen

An a-Si:H/c-Si Heterostrukturen wird im c-Si durch das Aufbringen einer dotierten a-Si:H-Schicht eine Bandverbiegung hervorgerrufen. Diese Bandverbiegung kann über die Oberflächenphotospannung (Surface Photo Voltage, SPV) gemessen werden [76]. Durch Beleuchtung einer Metall-Isolator-Halbleiter-Struktur wird die durch die Beleuchtung verursachte Änderung des Oberflächenpotentials gemessen. Die Probe selbst ist dabei der Halbleiter in der gemessenen Struktur. Als Lichtquelle wurde ein Laser verwendet (Wellenlänge: 904 nm, Beleuchtungsdauer: 160 ns). Details über den Versuchsaufbau sind in der Dokumentation zu finden [77].

4 Wasserstoffdotiertes Indiumoxid

In-basierte TCOs haben in vielen optoelektronischen Anwendungsgebieten, wie z.B. als Frontelektrode von Flachbildschirmen, eine große Verbreitung erreicht, da sich mit ihnen aufgrund von geringerer Streuung an Korngrenzen höhere Mobilitäten erreichen lassen, als in Zn oder Sn-basierten TCOs [15]. Besonders häufig wird Sn-dotiertes In_2O_3 (ITO) eingesetzt, da sich durch die Sn-Dotierung hohe Ladungsträgerdichten bis zu 10^{21} cm^{-3} und damit hohe Leitfähigkeiten erreichen lassen [12]. Auch für die von Sanyo produzierten, auf hohe Wirkungsgrade ausgelegten „heterojunction with intrinsic thin layer“ (HiT)-Solarzellen wird ITO als Frontkontakt genutzt [78]. Da der Preis des Rohmaterials Indium weniger stark gestiegen ist als befürchtet (siehe Abb. 26), wurde in den letzten Jahren wieder verstärkt Forschung an In-basierten TCOs aufgenommen, wie in diesem Kapitel gezeigt wird.

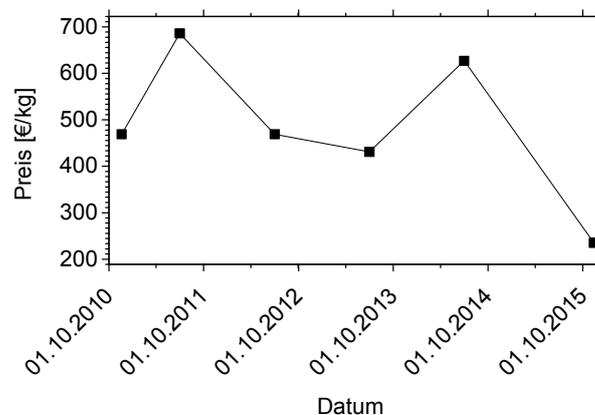


Abb. 26: Preis des Rohmaterials Indium [79].

4.1 Stand der Technik

4.1.1 Entwicklung und Analyse von IOH

Sowohl von Photovoltaik- als auch von Flachbildschirmherstellern wird oft eine gute Ätzbarkeit von TCOs gewünscht. Für Solarzellen ist dies zur Erzeugung von Lighttrapping-Strukturen erforderlich, während bei Flachbildschirmen so die Leiterbahnen der einzelnen Pixel voneinander getrennt werden. Amorphe Schichten lassen sich grundsätzlich leichter ätzen als polykristalline oder kristalline Schichten. Daher wurde die Machbarkeit amorpher ITO-Schichten durch Abscheidung bei Raumtemperatur statt auf geheizten Substraten [34] und durch Zugabe von Wasserstoff zum Prozessgas während dem Sputtern [23] mit guter Transparenz und Leitfähigkeit gezeigt. Die mit Wasserstoff abgeschiedenen, amorphen ITO:H Schichten konnten durch einen der Deposition nachgeschalteten Tempersschritt bei ca. $250 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert werden, wodurch eine Resistivität von $220 \mu\Omega\text{cm}$ und eine Transparenz von 92 % bei einer Wellenlänge von 550 nm erreicht wurden [23],[22].

Durch den Bedarf nach Performanzsteigerung und Kostenreduzierung in der Photovoltaik entstand auch der Wunsch nach TCOs mit höherer Transparenz und Leitfähigkeit als ITO. Die hohe Ladungsträgerdichte von ITO verursacht auch eine hohe freie Ladungsträgerabsorption im NIR Spektrum, und durch die ionisierten Sn-Dotanden wird die Ladungsträgermobilität

des Materials aufgrund von Streuung an ionisierten Störstellen begrenzt. Durch eine verbesserte Transparenz des Front-TCOs ist mit einer Erhöhung der j_{sc} und damit mit einer Steigerung des Wirkungsgrades zu rechnen.

Koida *et al.* entwickelten einen Prozess, in dem In_2O_3 mit Wasserstoff (IOH) statt mit Sn dotiert wird [4], [11], [80], [81]. Dafür wurde über ein Nadelventil ein geringer Wasserdampf-hintergrunddruck in die Sputterkammer eingelassen, bevor der Prozess gestartet wurde. Die mit H dotierte IOH Schicht wächst bei Raumtemperatur amorph auf, und wird in einem der Deposition nachgeschalteten Tempereschritt kristallisiert. Durch das Kristallwachstum aus der amorphen Phase können sich relativ große Kristallite bilden. Aufgrund der reduzierten Streuung an Korngrenzen und ionisierten Störstellen steigt die Mobilität in IOH auf ca. $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Gleichzeitig sinkt die Ladungsträgerdichte durch den Temperprozess auf Werte um $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dadurch erhöht sich die optische Transmission im NIR Spektrum im Vergleich zu ITO, während durch die hohe Mobilität eine gute Leitfähigkeit erhalten bleibt.

Die Mobilität der Ladungsträger in In_2O_3 -Kristallen wurde von Preissler *et al.* mittels numerischer Lösung der Boltzmann-Transport-Gleichung (BTG) berechnet [16]. Dabei wurde keine Streuung an Korngrenzen in die Berechnungen einbezogen. In Abb. 27 sind die Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen für Raumtemperatur zu sehen. Für die Berechnungen wurde eine Akzeptorkonzentration N_A von 0 angenommen. Für die Ladung ionisierter Störstellen Z wurde mit den Werten 1 und 2 gerechnet. Es wurde sowohl der Fall von parabolischen als auch von nicht parabolische Bänder berechnet. An einem Punkt wurde die Mobilität für den Fall von Akzeptor- zu Donorkonzentration $N_A/N_D = 0,5$ berechnet (schwarzes Dreieck). Zum Vergleich sind die mit Hall-Messungen experimentell nachgewiesenen elektrischen Daten für verschiedene dotierte und undotierte In_2O_3 -Schichten gezeigt. Es werden Daten aus der Literatur gezeigt von Preissler *et al.* [16], Koida *et al.* [82],[11], und Ohta *et al.* [83]. 2h im Vakuum getempertes IOH, das im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde (vgl Kap. 4.3.1), ist mit roten Kreisen dargestellt und liegt genau auf den Werten des von Koida gezeigten IOHs. Für undotiertes In_2O_3 liefert das Modell mit $Z = 2$, effektiver Masse $m_{\text{eff}} = 0,3 m_e$ und nicht-parabolischen Bändern eine gute Annäherung, da hier die Sauerstofffehlstellen zwei Ladungsträger zur Verfügung stellen. Für Sn-dotiertes In_2O_3 kann das Modell mit $Z = 1$ und $m_{\text{eff}} = 0,3 m_e$ sowohl für geringe Dotierung im Bereich von 10^{19} cm^{-3} als auch bei hoher Dotierung im Bereich von 10^{21} cm^{-3} eine gute Annäherung erreicht werden. Im Bereich mittlerer Dotierung um 10^{20} cm^{-3} liegen die mittels Hall-Messung ermittelten Werte allerdings über denen des Modells. Die Autoren erklären dies mit einer Abschirmung optischer Phononen durch die hohe Ladungsträgerkonzentration, die im Modell nicht ausreichend berücksichtigt wurde. Die Tatsache, dass die Mobilität mit sinkender Ladungsträgerkonzentration immer kleiner wird, und dass für $n_e < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Mobilitäten $> 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gezeigt werden konnten, beweist, dass auch Streuung an ionisierten Störstellen in In_2O_3 eine Rolle spielt.

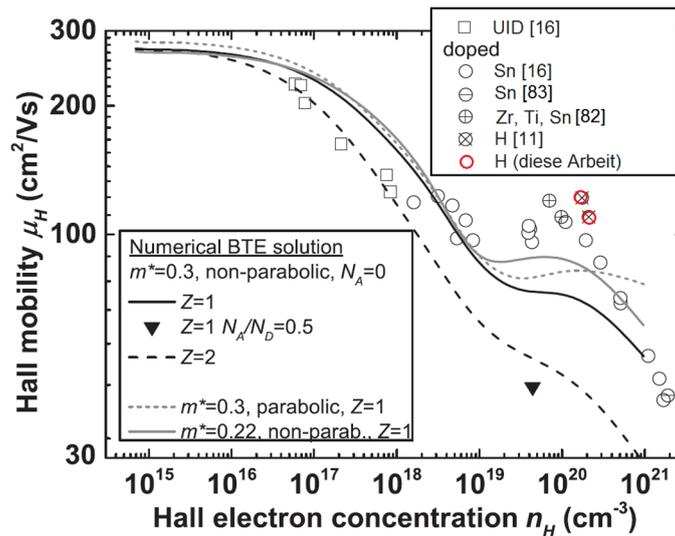


Abb. 27: Vergleich von mittels numerischer Lösung der Boltzmann-Transport-Gleichung (BTG) ermittelter Mobilitäten mit mittels Hall-Messung experimentell nachgewiesener Mobilitäten verschiedener In_2O_3 -Schichten. Undotiertes (Rechtecke) und dotiertes (Kreise) In_2O_3 sind getrennt markiert. 2h im Vakuum getempertes IOH aus dieser Arbeit (siehe Abb. 29): rote Kreise. Parameter für die BTG: Z Ladung der ionisierten Störstellen, m^* effektive Masse, N_A/N_D Akzeptor- und Donorkonzentration. Nach [16].

Limpijumng *et al.* haben mittels Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen gezeigt, dass Wasserstoff im In_2O_3 -Gitter sowohl an Zwischengitterplätzen als auch auf Sauerstoffplätzen als Elektronendonator fungiert und damit die Ladungsträgerdichte im Material erhöht [17].

4.1.2 IOH als Kontaktschicht in Solarzellen

Barraud *et al.* untersuchten IOH als Frontkontakt für HS-Zellen, bei denen das Ag-Frontkontakttgitter mittels Siebdruck auf der IOH-Schicht abgeschieden wurde [66]. Sie stellten fest, dass nach einem Tempersschritt an Luft ein sehr hoher Kontaktwiderstand zwischen der IOH- und der Ag-Schicht entstand und den Füllfaktor der Zellen negativ beeinflusste. Um dieses Problem zu umgehen setzten sie eine IOH/ITO Doppelschicht ein, so dass das Ag auf herkömmlichem ITO abgeschieden wurde. Mit dieser Doppelschicht erzielten sie eine Erhöhung des Kurzschlussstromes der HS-Zellen im Vergleich zu Zellen, bei denen ihr hochdotiertes ITO-Referenz-TCO ($n_e = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) als Frontkontakt verwendet wurde.

Rear-emitter HS-Zellen, die eine Fensterschicht aus $\mu\text{c-Si:H(n)}$ und IOH verwendeten, mit $j_{sc} = 39,1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 743 \text{ mV}$, $FF = 80,1 \%$ und einer Effizienz von 23,4 % wurden in der Literatur gezeigt [36].

Jäger *et al.* haben IOH in ungetemperten Zustand als Front-TCO für CIGS-Zellen eingesetzt [84], [85]. Dadurch konnte die Leerlaufspannung der Zellen im Vergleich zu Zellen mit AZO als Referenz-Front-TCO erhöht werden. Steigert *et al.* haben IOH-Frontkontakte in CIGS-Zellen mit gesputtertem Zn(O,S) Puffer integriert, ohne dass es zur Beschädigung der Zellen in Form von verringerter V_{oc} oder verringertem FF kam [86]. Allerdings war die Quanteneffizienz der Zellen in diesen Versuchen im NIR-Spektrum noch unerwartet niedrig. Auch für andre Solarzellenarchitekturen konnte eine Verbesserung der Zellperformanz durch Verwendung von IOH erreicht werden, wie z.B. $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen [87] und $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si}$ -Tandem-Zellen [88].

4.2 Depositionsparameter

In dieser Arbeit wurde ein Prozess zur Deposition und Kristallisation von IOH entwickelt. Die Materialeigenschaften und der Kristallisationsprozess wurden analysiert. IOH wurde als Frontkontakt für HS- und CIGS-Zellen, sowie als silberfreier Rückkontakt für $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen eingesetzt, und die Zellperformanz zwischen IOH und dem jeweiligen Standard-TCO verglichen.

Die IOH Schichten wurden in der Batch-Anlage von einem runden, keramischen In_2O_3 Planartarget mit 46 mm Durchmesser mit 70 W RF-Anregung (13,56 MHz) gesputtert. Das Substrat wurde während der Deposition nicht geheizt. Vor Beginn des Prozesses wurde über das in Kap. 3.1.2 beschriebene Nadelventil ein Hintergrunddruck mit Wasserdampf erzeugt. Der Wasserpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ lag zwischen $1,6 \times 10^{-4}$ Pa und 10^{-2} Pa. Der Sauerstoffanteil p_{O_2} im O_2/Ar Gasmisch lag zwischen 0,1 % und 0,5 %. Der Gesamtdruck während des Prozesses p_{tot} wurde zwischen 0,15 Pa und 0,6 Pa variiert.

Falls im Text nicht anders angegeben, wurde der Arbeitspunkt $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,6 \times 10^{-4}$ Pa und $p_{\text{O}_2} = 0,32$ % und $p_{\text{tot}} = 0,15$ Pa verwendet, an dem die höchsten Mobilitäten erzielt wurden.

Der Tempersschritt zur Kristallisation der IOH-Schichten wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt:

- bei 180 °C in Vakuum in der Batch-Anlage
- bei 200 °C in Luft auf einer Heizplatte
- zwischen Raumtemperatur und 300 °C in Ar-Atmosphäre während der energiedispersiven XRD Messung am BESSY-Synchrotron
- durch Blitzlicht-Tempern (*engl. Flash Lamp Annealing (FLA)*) in Ar-Atmosphäre

FLA wurde unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Xenon-Blitzlampen-Tempersystems (DTF FLA 100) in einer Vakuumkammer unter Argon-Atmosphäre bei etwa 5×10^{-4} Pa durchgeführt. Dazu wurden vier Xenon-Blitzlampen verwendet (160 mm Länge), die Einzelpulse von hochenergetischen Licht im Spektralbereich von 200 bis 1000 nm mit einem breiten Maximum bei 450 nm abstrahlen. Energiedichte und Pulslänge des Blitzlichtimpulses wurden über die Kapazität und Induktivität einer LC-Schaltung eingestellt. Die Impulslänge wurde auf etwa 2,7 ms festgelegt. Die Energiedichte wurde über die Ladespannung des Kondensators definiert. Der Schichtaufbau der für die FLA-Experimente verwendeten Proben war wie folgt: (von oben nach unten): 155 nm IOH / 200 nm SiO_x / 20 nm a-Si:H / 280 μm c-Si. Die dafür verwendeten c-Si-Wafer waren nicht strukturiert. Dieser Schichtaufbau ist dem von HS-Zellen ähnlich und wurde gewählt, um die aus den FLA Experimenten gewonnenen Daten auf das Tempern von HS-Zellen übertragen zu können.

Die in diesem Kapitel als Referenz verwendeten Standard-ITO-Schichten wurden bei folgenden Depositionsparametern ebenfalls in der Batch-Anlage abgeschieden.

Tab. 1: Depositionsparameter von Standard-ITO.

Anregung	RF-Prozess
Leistung	70 W
Target	keramisch, In ₂ O ₃ :Sn, 10 wt. % Sn
p _{tot}	6 Pa
p _{O₂}	0,2 %
T _{sub}	25 °C
Temperschnitt	5 min @ 200 °C an Luft

Die elektrisch isolierende SiO_x-Schicht wurde in den Schichtstapel zusätzlich eingefügt, um nach dem Tempern Hall-Messungen an der IOH-Schicht unabhängig vom Einfluss des Si-Substrats durchführen zu können. Die SiO_x-Schichten wurden in einem MF-Sputterprozess von zwei Si-Rohrtargets (Länge: 60 cm) bei 5 kW Leistung abgeschieden. Die Gasflüsse während dem Prozess betragen 30 sccm Ar und 120 sccm Ar/O₂ Mischgas mit 2,5 % O₂ Anteil.

4.3 Materialeigenschaften von IOH

4.3.1 Analyse der strukturellen, elektrischen und optischen Materialeigenschaften

Um den Einfluss des Wasserpartialdrucks im Prozessgas auf die Kristallinität der IOH Schichten zu bewerten wurde XRD Messungen von undotierten In₂O₃ Schichten verglichen mit wasserstoffdotiertem IOH vor und nach dem Annealing. Die XRD Spektren sind in Abb. 28 dargestellt. Die Schichten waren 220 nm dick und wurden auf 0,7 mm dickem Corning Eagle XG Glas deponiert. Ohne Wasserdampf abgeschiedene, undotierte In₂O₃-Schichten wachsen bei Deposition durch RF-Sputtern bei Raumtemperatur polykristallin mit einer 222-Vorzugsorientierung auf, wie in der schwarzen Kurve in Abb. 28 zu erkennen ist. Wird Wasserdampf während dem Sputtern in die Anlage eingelassen, wächst die IOH Schicht amorph auf (blaue Kurve). Durch einen Temperschnitt bei 180 °C für ca. 30 min im Vakuum wird die amorphe IOH Schicht polykristallin kristallisiert (rote Kurve) mit den Vorzugsorientierungen 222 und 400. Durch das entspannte Wachstum der Kristallite aus der amorphen Phase können diese eine größere Ausdehnung erreichen, als in undotierten In₂O₃ Schichten, die direkt polykristallin abgeschieden werden. Diese Tatsache lässt sich aus dem Vergleich der Peak-Halbwertsbreiten zwischen der undotierten und der getemperten IOH Schicht abschätzen und wurde auch in der Literatur gezeigt [4].

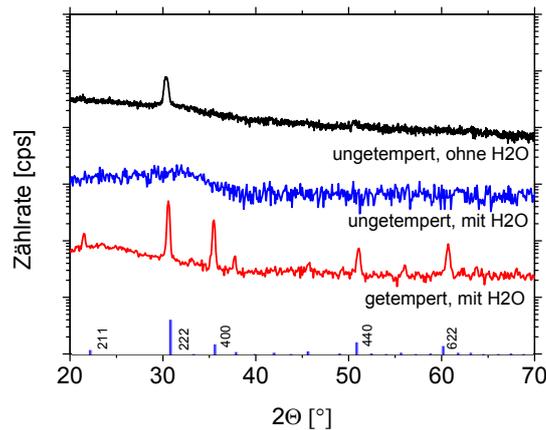


Abb. 28: XRD Messungen von einer undotierten In₂O₃ Schicht (schwarz), H-dotierten IOH Schicht im abgeschiedenen Zustand (blau), und einer H-dotierten IOH Schicht nach dem Tempersschritt (rot). Unten in der Abbildung ist das XRD-Referenz-Pulverspektrum von In₂O₃ gezeigt[89]. Nach [62].

Der Mechanismus von H-Dotierung in In₂O₃ wurde in der Literatur erläutert [11], [17], [22]. Der in die Sputterkammer eingelassene Wasserdampf wird im Plasma in H und –OH mit einer ungesättigten Bindung gespalten. Die –OH Gruppen verhindern die Bildung von In-O Bindungen in der wachsenden Schicht und bilden stattdessen In-OH. Dadurch wird die Kristallisation der Schicht unterbunden.

Da Sauerstoff zweiwertig ist, bindet er im In-O Kristallgitter normalerweise zwei Elektronen. Daher werden bei unterstöchiometrischem Wachstum an Sauerstofffehlstellen im Indiumoxid zwei Elektronen frei, die als freie Ladungsträger zur Leitfähigkeit des Materials beitragen.

Durch den Einbau der –OH Gruppen in die wachsende Schicht werden die freien Ladungsträger der Sauerstofffehlstellen terminiert und so die Ladungsträgerdichte der Schicht verringert. Beim Tempern über 150 °C brechen die In-OH Bindungen auf, und die Bildung von In-O Bindungen führt zum Wachstum großer Kristallite. H⁺ Ionen verbleiben als Donatoren im Kristallgitter [17].

Hallmessungen wurden an Schichten im abgeschiedenen Zustand sowie in getempertem Zustand durchgeführt, die bei Wasserpartialdrücken zwischen 8×10^{-5} (dem Basisdruck der Batch-Anlage) und 10^{-2} Pa deponiert wurden (siehe Abb. 29). Die Schichtdicke betrug 70 nm. Während des Temperschlittes (2h bei 180 °C im Vakuum) verringert sich die Ladungsträgerdichte in IOH von ca. $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf ca. $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, wahrscheinlich durch das Ausheilen von Sauerstofffehlstellen im In₂O₃-Gitter [4]. Im Bereich von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 9 \times 10^{-5} \dots 3 \times 10^{-4}$ Pa erhöht sich die Mobilität während dem Tempern von 40 auf ca. 130 cm²/Vs, und die Resistivität erreicht Werte unter 300 μΩcm. Dies kann hauptsächlich auf die Verringerung der Streuung an ionisierten Störstellen durch die Verringerung der Ladungsträgerdichte während dem Tempern erklärt werden. Nach Formel (2.11) beträgt die mittlere freie Weglänge von Elektronen für $\mu = 130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $n_e = 1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 14 nm. Das bedeutet, dass in der kristallisierten Schicht mit lateralen Korndimensionen > 500 nm die Streuung an Korngrenzen kaum noch eine Rolle spielt. Dies wurde auch von Koida *et al.* durch temperaturabhängige Hallmessung gezeigt, aus denen geschlossen werden konnte, dass in kristallisierten IOH-Schichten Phononenstreuung eine große Rolle spielt [4]. Zusätzlich wird die Mobilität durch Streuung an ionisierten Störstellen begrenzt, wie von Preissler *et al.* gezeigt werden konnte [16].

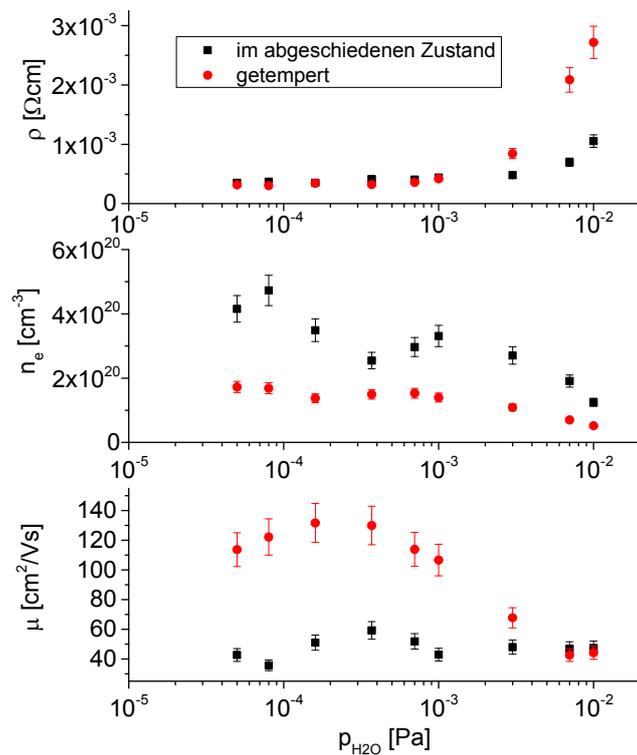


Abb. 29: Hallmessungen von bei verschiedenen Wasserpartialdrücken abgeschiedenen IOH Schichten auf Glas (Schichtdicke 70 nm, gemessen im abgeschiedenen Zustand und nach einem Tempersschritt bei 180 °C für 2 h im Vakuum). Nach [90].

Wird p_{H_2O} über 10^{-3} Pa angehoben, steigt die Resistivität sowohl in den ungetemperten als auch in den getemperten Schichten stark an bis auf über $2500 \mu\Omega\text{cm}$. Dies lässt sich mit dem durch höheren p_{H_2O} hervorgerufenen vermehrten Einbau von H_2O und $-OH$ in die IOH Schicht erklären. Es kann angenommen werden, dass durch den erhöhten Anteil dieser Moleküle die Kristallisation während dem Tempersschritt behindert wird. Zusätzlich verursachen sie wahrscheinlich erhöhte Streuung an ionisierten und neutralen Störstellen, so dass die Mobilität in getemperten Schichten auf $< 70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ reduziert wird. In getemperten Schichten steigt die Resistivität besonders hoch an, denn zusätzlich zum Ausheilen der Sauerstoffvakanzten werden wie oben schon beschrieben durch $-OH$ freie Ladungsträger gebunden. Ein positiver Effekt der Wasserdampf-Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften von IOH kann also nur bis zu einem p_{H_2O} von 10^{-3} Pa festgestellt werden. Bei höheren p_{H_2O} führt wahrscheinlich ein Überschuss an $-OH$ in der Schicht zu erhöhter Streuung an Verunreinigungen sowie zur Verringerung der Ladungsträgerdichte und mit zu erhöhter Resistivität.

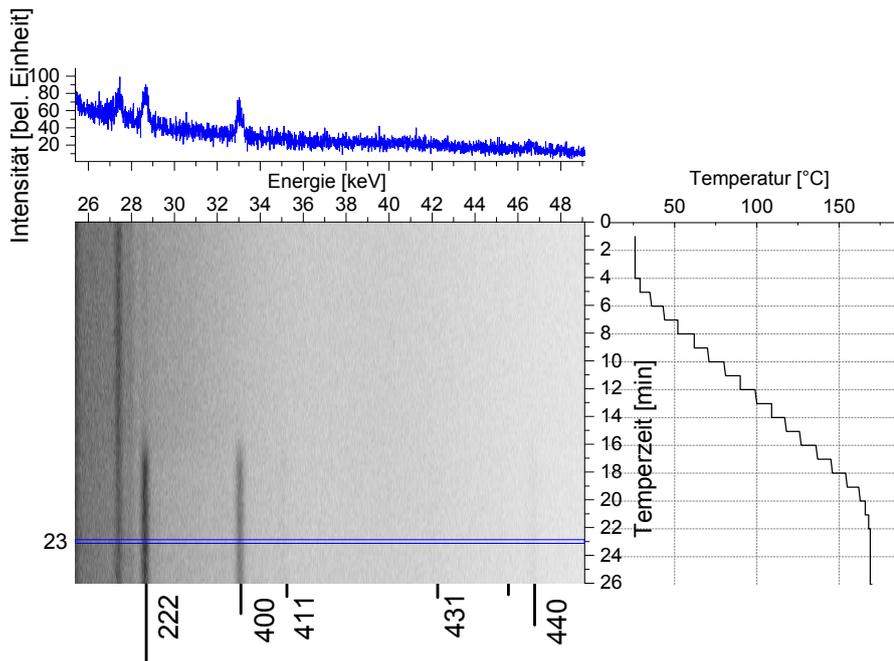


Abb. 30: Entwicklung von XRD-Spektren über die Temperatur in Ar Atmosphäre für 220 nm dicke IOH-Schichten auf Glas. Alle Daten wurden bei einem Beugungswinkel von $\theta = 4.25^\circ$ gemessen. Dunkle Bereiche bezeichnen höhere Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung. Der obere Einsatz zeigt das Beugungsspektrum nach 23 min, nach dem keine weiteren Änderungen an den Spektren beobachtet wurden, auch nicht für höhere Temperaturen bis 320 °C. Der rechte Einsatz zeigt die Substrattemperatur abhängig von der Temperatur. Unten in der Abbildung ist das XRD-Referenz-Pulverspektrum von In_2O_3 gezeigt [89]. Nach [28].

Die Kristallisationsdynamik von IOH-Schichten im abgeschiedenen Zustand wurde anhand von 220 nm dicken Schichten auf Glas untersucht. Die energiedispersive XRD-Messung am BESSY-Synchrotron ermöglicht das Beobachten der Evolution der XRD-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur T_a mit einer Auflösung von wenigen Sekunden und ist in Abb. 30 abgebildet. Die Temperatur T_a wurde mit 10 °C/min bis auf 170 °C gesteigert, 5 min lang konstant gehalten, und dann weiter bis auf 320 °C angehoben. Der Teil unten links in Abb. 30 zeigt die XRD-Peak-Intensitäten in Abhängigkeit der Temperatur. Im oberen Bereich der Abb. 30 ist das XRD Spektrum nach einer bestimmten Temperatur ($t_a = 23$ min) dargestellt. Auf der rechten Seite von Abb. 30 ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Der XRD-Peak bei 27,4 keV wird durch Indium-Fluoreszenz verursacht, bleibt über die gesamte Messung konstant und kann in den folgenden Betrachtungen ignoriert werden. Bei $t_a = 0$ min sind keine XRD-Peaks für die amorphe IOH Probe in abgeschiedenen Zustand zu sehen. Nach $t_a = 15$ min und $T_a = 125$ °C fangen die 222 und 400 Peaks von Indiumoxid an zu erscheinen. Nur zwei Minuten später bei $t_a = 17$ min und $T_a = 150$ °C haben beide Peaks ihre maximale Intensität erreicht. Die Intensität der Peaks bleibt konstant während dem weiteren Temperaturprozess bis $t_a = 49$ min und $T_a = 320$ °C (nicht gezeigt). Folglich findet die Kristallisation von IOH in nur 2 Minuten zwischen $T_a = 125$ °C und 150 °C statt.

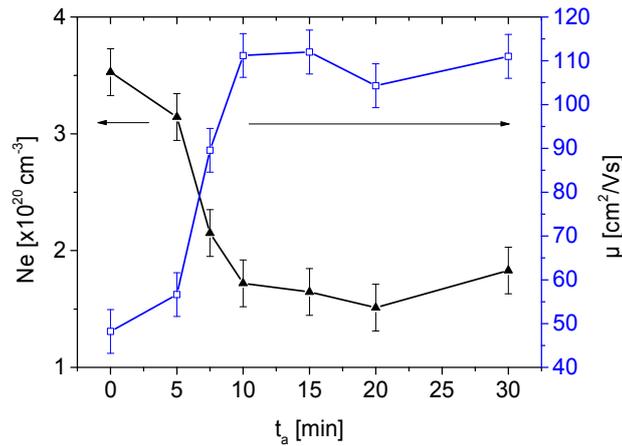


Abb. 31: Elektronenbeweglichkeit (Rechtecke) und Elektronendichte (Dreiecke) von 65 nm IOH (deponiert bei $p_{\text{tot}} = 0,6 \text{ Pa}$) auf Glas nach dem Temperprozess abhängig von der Temperzeit bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum. Sammlung [28].

Die zeitabhängige Entwicklung der elektrischen Eigenschaften von IOH auf Glas wurde mit Hall-Messungen untersucht. In Abb. 31 sind die Elektronenbeweglichkeit (Rechtecke) und Elektronendichte (Dreiecke) von 65 nm IOH auf Glas nach dem Temperprozess abhängig von der Temperzeit t_a abgebildet. Die IOH Schichten wurden bei $p_{\text{tot}} = 0,6 \text{ Pa}$ deponiert. Die Proben wurden bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getempert, indem sie nach der Filmdeposition in die vorgeheizte Sputteranlage eingeschleust wurden. Da die Glassubstrate sich auf Raumtemperatur befinden wenn sie eingeschleust werden brauchen sie etwa 5 bis 10 min, um sich auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ aufzuheizen. Erst dann kann der Kristallisationsprozess der IOH-Schicht beginnen. Dies spiegelt sich auch in der Ergebnissen in Abb. 31 wieder. Bei $t_a = 0$ befindet sich die IOH-Schicht im abgeschiedenen Zustand und hat eine Mobilität $\mu = 45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Elektronendichte $n_e = 3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Etwa 15 min Temperzeit sind nötig um $\mu = 110 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $n_e = 1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $\rho = 300 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ zu erreichen. Es kann geschlussfolgert werden, dass die in Abb. 31 gezeigte Erhöhung der Mobilität mit dem in Abb. 30 gezeigten Zuwachs an Kristallinität korreliert.



Abb. 32: 450 nm IOH-Schicht in abgeschiedenen Zustand auf Corning Glas. Nach [62].

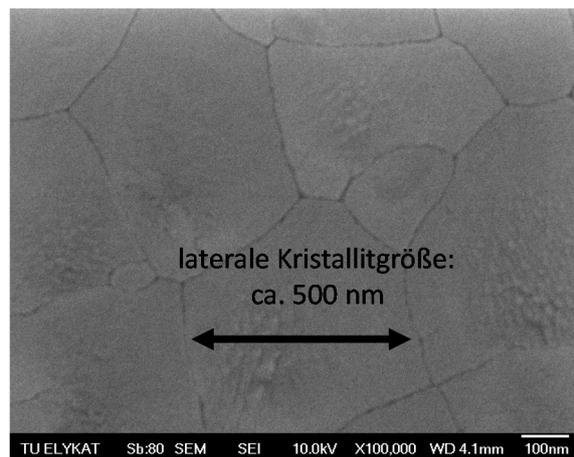


Abb. 33: 450 nm IOH in kristallisiertem Zustand nach dem Tempern für 2h bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum. Nach [62].

Der Einfluss des Temperschlittes auf die Morphologie von 450 nm dicken IOH-Schichten auf Glas ist in den REM-Messungen in Abb. 32 und Abb. 33 gezeigt. Die Probenoberfläche war bei diesen Messungen senkrecht zum REM-Objektiv ausgerichtet. Bei der nach der Deposition größtenteils amorphen Schicht in Abb. 32 sind keine Korngrenzen, sondern nur Oberflä-

chenunregelmäßigkeiten zu sehen. Nach einem Tempersschritt von 2h bei 180 °C im Vakuum sind deutliche Korngrenzen im Material zu sehen, wobei laterale Korngrößen von etwa 500 nm auftreten (siehe Abb. 33).

Bei der Analyse von kristallisiertem IOH (Deposition bei $p_{\text{tot}} = 0,15 \text{ Pa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, Tempern 2h im Vak. bei 180 °C), dass auf nasschemisch strukturiertem Glas deponiert wurde, konnte mit Hall-Messungen eine Verringerung der Mobilität auf $80,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beobachtet werden. Die Verringerung der Mobilität im Vergleich zu den oben gezeigten Werten von $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf glattem Glas lässt sich durch zusätzliche Versetzungen erklären, die durch das raue Substrat in der IOH-Schicht hervorgerufen wurden.

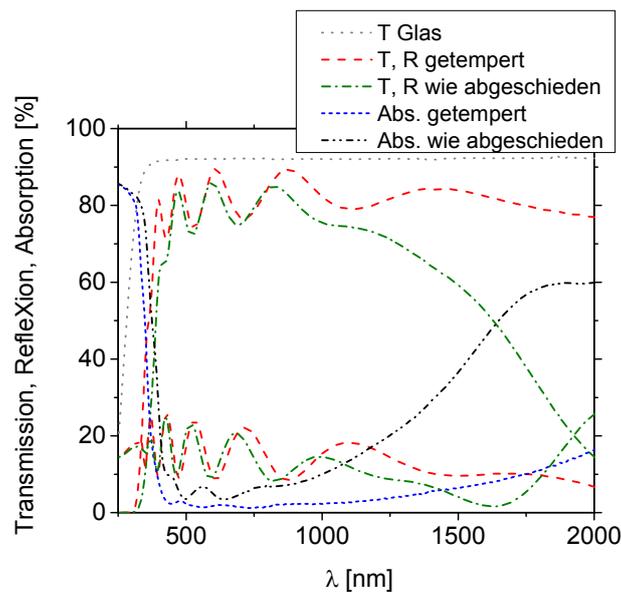


Abb. 34: Transmission, Reflexion und Absorption von 450 nm dicken IOH Schichten in abgeschiedenem und getemperten Zustand auf 0,7 mm Corning-Glas. Nach [62].

Zur Bestimmung der spektralen Transmission, Reflexion und Absorption von IOH wurden UV-NIR-Spektrometer-Messungen durchgeführt. In Abb. 34 sind Transmission, Reflexion und Absorption von 450 nm dicken IOH Schichten in abgeschiedenem und getempertem Zustand auf 0,7 mm Corning-Glas abgebildet. Wie oben durch Hallmessungen gezeigt wurde, weist die IOH Schicht im abgeschiedenen Zustand eine höhere Ladungsträgerdichte auf, als die getemperte Schicht. Daher zeigt sich in der Reflexion der getemperten Schicht ein Anstieg bei ca. 1700 nm. Dieser Anstieg der Reflexion wird von freien Ladungsträgern verursacht und das Minimum vor dem Anstieg wird Plasmakante genannt. Die Plasmakante verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen, je höher die Ladungsträgerdichte ist [9]. Die Plasmakante der getemperten Schicht ist in Abb. 34 aufgrund ihrer geringen Ladungsträgerdichte nicht mehr zu sehen, da sie zu einer Wellenlänge $> 2000 \text{ nm}$ verschoben ist. Die Absorption der Schicht im abgeschiedenen Zustand ist über den ganzen Wellenlängenbereich höher als die der getemperten Schicht. Die niedrige Absorption der getemperten Schicht im NIR-Bereich lässt sich durch die Verringerung der Ladungsträgerdichte durch den Tempersschritt erklären. Die Verschiebung der Fundamentalabsorption hin zu kleineren Wellenlängen bei der getemperten Schicht lässt auf eine Vergrößerung der Bandlücke schließen. Die Vergrößerung kann hier nicht durch die Burstein-Moss-Verschiebung verursacht worden sein, da während dem Tempern die Ladungsträgerdichte reduziert wurde. Für AZO wurde gezeigt, dass durch einen Tempersschritt die Defektdichte im Kristallgitter und damit die durch defektinduzierte Zustände im Sub-Bandlückenbereich verursachte Absorption verringert werden konnte [91]. Höchstwahrscheinlich

scheinlich ist dieser Effekt auch für die Vergrößerung der Bandlücke von IOH durch den Temperschnitt verantwortlich. Aus der Transmissions- und Reflexionsdaten der IOH Schichten in getemperten und abgeschiedenen Zustand wurde der Absorptionskoeffizient der Schichten über folgende Formel berechnet [91]:

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{T(E)}{1-R(E)}\right) \quad (4.1)$$

wobei α den Absorptionskoeffizienten bezeichnet, d die Schichtdicke, T die Transmission und R die Reflexion. Die quadrierten Absorptionskoeffizienten der IOH Schichten in getemperten und abgeschiedenen Zustand sind in Abb. 35 abgebildet. Zur Bestimmung der direkten, fundamentalen Bandlücke wird die Kurve des quadrierten Absorptionskoeffizienten mit möglichst kleinem Fehler linear extrapoliert, bis sie die Abszisse schneidet [92]. Nach dieser Methode konnte für IOH in abgeschiedenem Zustand eine Bandlücke von ca. 3,75 eV ermittelt werden, und für getempertes IOH ca. 3,9 eV. Ein weiterer, indirekter Bandübergang wurde mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt (siehe Kap. 4.3.2).

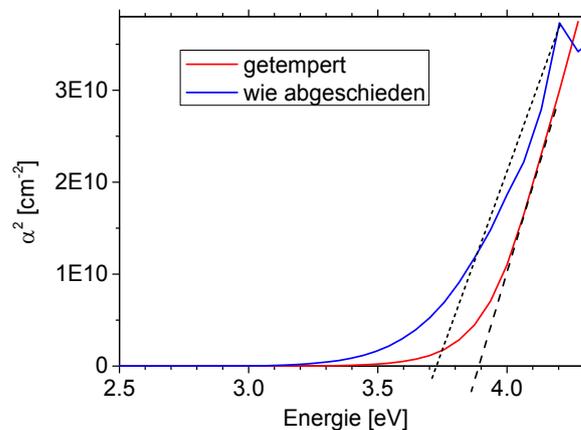


Abb. 35: Quadrierter Absorptionskoeffizienten der IOH Schichten in getemperten und abgeschiedenen Zustand. Lineare Extrapolation der Kurven zur Bestimmung der fundamentalen Bandlücke.

Der Anteil von Wasserstoff in IOH Schichten, die bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-4}$ Pa abgeschieden wurden wurde von Koida *et al.* zu 2,90 at. % vor dem Tempern und 3,0 at. % nach dem Tempern mittels *Rutherford Backscatter Spectrometry* bestimmt [4]. Jäger *et al.* haben den Wasserstoffanteil von IOH Schichten ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 6,75 \times 10^{-5}$ Pa) im abgeschiedenen Zustand mittels *elastic recoil detection analysis* untersucht und konnten nahe der Oberfläche ebenfalls Werte von ca. 3 at. % feststellen [84].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sekundärionen-Massenspektroskopie-Messungen von IOH-Schichten ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.6 \times 10^{-4}$ Pa) in abgeschiedenem und getemperten Zustand durchgeführt. Für die Messung wurden die IOH-Proben mit Cs^+ Primärionen mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV auf einer Fläche von $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ beschossen. Sowohl für Probe im abgeschiedenen Zustand als auch für die getemperte (Tempern: 2h bei 180 °C in Vakuum) konnte eine H-Konzentration von 3 at. % nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den in der Literatur gezeigten Werten.

Zusammenfassend konnte mittels XRD-Messungen gezeigt werden, dass IOH-Schichten durch Zugabe von Wasserdampf während der Deposition amorph aufwachsen und durch einen Temperschnitt > 150 °C nach der Deposition kristallisieren. Während der Kristallisation verringert sich die Ladungsträgerdichte von ca. 4×10^{20} auf $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und die Mobilität erhöht sich von ca. 40 auf $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Aufgrund der Verringerung der Ladungsträgerdichte

verringert sich auch die freie Ladungsträgerabsorption von IOH im NIR-Spektrum. Gleichzeitig vergrößert sich die Bandlücke durch die Kristallisation auf ca. 3,9 eV und führt zu einer verringerten Absorption im UV-Spektrum. Nach der Kristallisation werden an der Oberfläche der IOH-Schicht Korngrenzen sichtbar, die auf eine laterale Kristallitenausdehnung von ca. 500 nm schließen lassen.

4.3.2 Bestimmung der Austrittsarbeit und des indirekten Bandübergangs von IOH

Um die Austrittsarbeit von IOH zu bestimmen, wurden Photoelektronenspektroskopiemessungen von 4 Proben angefertigt. Der Aufbau und der Temperprozess der Proben sind in Tab. 2 aufgelistet. Die Schichtdicken aller a-Si:H(i)-Schichten betragen ca. 5 nm, aller a-Si:H(p)-Schichten 8 nm, und der glatten c-Si-Wafer ca. 200 μm . IOH wurde bei $p_{\text{tot}} = 0,15$ Pa deponiert. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach Klein *et al.* [18].

Tab. 2: Liste der mittels Photoelektronenspektroskopie analysierten Proben.

ID	Aufbau	Temperprozess
UPS1	a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/ a-Si:H(i)/a-Si:H(p)/3 nm IOH	2h@180°C Vakuum
UPS2	a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/ a-Si:H(i)/a-Si:H(p)/6 nm IOH	kein
UPS3	a-Si:H(i)/c-Si(n)/ a-Si:H(i)/ 3 nm IOH	2h@180°C Vakuum
UPS4	a-Si:H(i)/c-Si(n)/ a-Si:H(i)/ 6 nm IOH	kein

Durch die geringe Energie der anregenden UV-Strahlung erfolgt nur eine sehr geringe Eindringtiefe der Strahlung in das zu messende Material. Die hier durchgeführten UPS-Messungen geben daher nur Aufschluss über die Materialeigenschaften in der Nähe der Oberfläche.

Die Austrittsarbeit von IOH kann in den UPS-Spektren durch die Messung des Abstandes zwischen der Anregungsenergie (21.2 eV) und der Mitte des Sekundärelektronenanstiegs gemessen werden. Die Messergebnisse sind in Abb. 36 dargestellt. Für die Proben UPS2, 3 und 4 ergibt sich so eine Austrittsarbeit von 4,35 eV. Probe UPS1 ist zu einer kleineren Austrittsarbeit von 4,1 eV verschoben. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Austrittsarbeit von undotiertem, mittels RF-Magnetron-Sputtern bei Raumtemperatur deponiertem In_2O_3 betragen ca. 5,0 eV und verringern sich durch erhöhte Substrattemperatur oder Tempern auf Werte zwischen 4,0 und 4,5 eV [18]. Die geringere Austrittsarbeit der in dieser Arbeit hergestellten Proben lässt sich vermutlich durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch die Wasserstoffdotierung im Vergleich zu den undotierten Proben erklären.

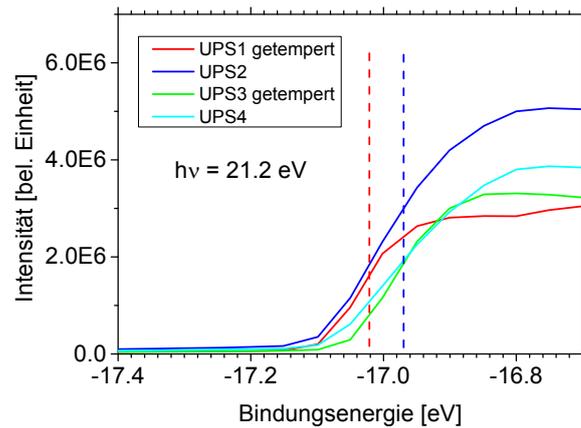


Abb. 36: UPS-Spektren von IOH auf verschiedenen a-Si:H/c-Si Substraten. Probe 1 und 3 wurden für 2 h bei 180 °C im Vakuum getempert, Probe 2 und 4 befinden sich im abgeschiedenen Zustand. Die Austrittsarbeit der Proben kann als Differenz zwischen der Anregungsenergie und der Mitte der Sekundärelektronenkante (gestrichelte Linien) abgelesen werden.

Bei der UPS-Messung wurde die Fermi-Energie auf 0 eV kalibriert. Daher kann am rechten Ende der UPS-Spektren, bei höheren Bindungsenergien, durch lineare Extrapolation des Abfalls des Sekundärelektronensignals der Abstand der Valenzbandmaximums zur Fermienergie, gleichbedeutend mit der effektiven Bandlücke des Materials, abgelesen werden. Für alle 4 Proben ergibt sich eine Bandlücke von ca. 2,85 eV (siehe Abb. 37). Dies ist die indirekte, durch einen verbotenen Bandübergang verursachte Bandlücke von In_2O_3 , die durch ihre geringe Absorption von Strahlung in optischen Messungen nicht sichtbar ist. Dies deckt sich mit den in der Literatur angegebenen Werten [18],[93].

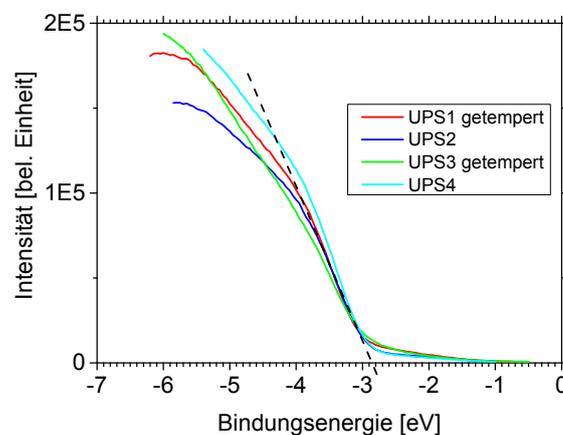


Abb. 37: Lineare Extrapolation des Sekundärelektronenabfalls für verschiedene IOH-Proben. Die Fermi-Energie ist auf 0 eV kalibriert.

Die Auswirkungen der Austrittsarbeit auf die Bandverbiegung und Feldeffektpassivierung von a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n) Heterostrukturen wurde in Kap. 2.2.5 und in der Literatur diskutiert [37], [94]. Es wurde gezeigt, dass eine geringe Austrittsarbeit des TCOs eine Verringerung der Bandverbiegung im c-Si und damit eine Verringerung der Feldeffektpassivierung und des impliziten Füllfaktor der Heterostruktur verursacht. Für bei Raumtemperatur RF-gesputtertes ITO wird in der Literatur eine Austrittsarbeit von ca. 5,5 eV angegeben, die sich bei erhöhter Substrattemperatur und nach dem Tempern auf Werte von ca. 4,5...5,0 eV verringert [18]. Verglichen mit der oben gemessenen Austrittsarbeit von IOH (4,35 eV) ist die Aus-

trittsarbeit von ITO also vermutlich etwas höher und müsste eine höhere c-Si Bandverbiegung verursachen. Die Austrittsarbeit von a-Si:H(p) beträgt 5,1 eV [95].

Die c-Si Bandverbiegung wurde mittels SPV-Messungen für ITO und IOH an Probestrukturen mit folgendem Aufbau untersucht: c-Si/ 5 nm a-Si:H(i)/80 nm TCO. Die Proben wurden 5 min bei 200 °C an Luft getempert. Für getempertes ITO betrug die Bandverbiegung 482 mV, während sie für getempertes IOH nur 191 mV betrug. Dies bestätigt, dass die geringere Austrittsarbeit von IOH eine Verringerung der Bandverbiegung im c-Si verursacht. Dies ist theoretisch mit einer Verringerung der Feldeffektpassivierung verbunden, was im Vergleich zu ITO negative Auswirkungen auf den Füllfaktor von Heterostruktur-Solarzellen verursachen könnte [37], [94].

4.3.3 Optimierung des Temperprozesses von IOH

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Luftatmosphäre während des Temperprozesses von IOH auf die elektrischen Eigenschaften des Materials untersucht. Des Weiteren werden Ergebnisse von Blitzlicht-Temperversuchen gezeigt, mit denen IOH ebenfalls kristallisiert werden konnte.

a) Annealing von IOH-Schichten an Luft

Da der Tempersschritt von HS-Zellen die besten Ergebnisse bei Raumluft-Atmosphäre liefert [96] wurde die Entwicklung der elektrischen Eigenschaften von IOH nach einem Tempersschritt an Luft untersucht und sind in Abb. 38 dargestellt.

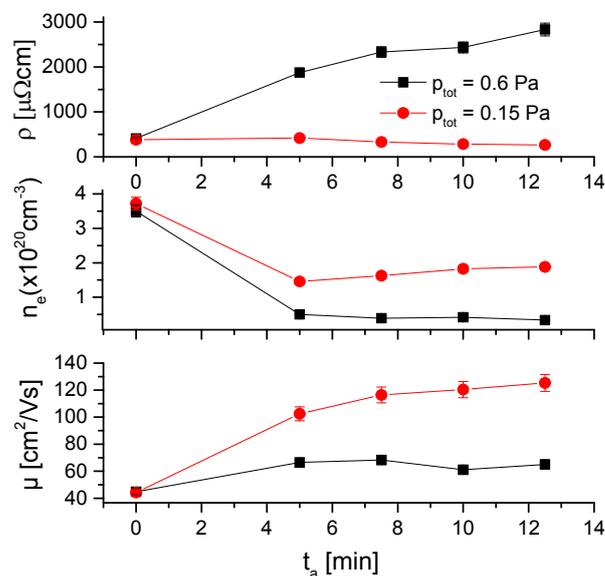


Abb. 38: Ergebnisse der Hall-Messungen an 70 nm IOH auf Glas nach einem Tempersschritt an Luft. Die IOH Schichten wurden bei $p_{tot} = 0,15$ Pa (rote Kreise) bzw. $p_{tot} = 0,6$ Pa (schwarze Rechtecke) abgeschieden. Sammlung [90].

Vor dem Tempersschritt wurde IOH bei zwei verschiedenen Gesamtdrücken abgeschieden: $p_{tot} = 0,15$ Pa und $0,6$ Pa. Im abgeschiedenen Zustand zeigen beide Schichten die bereits bekannten elektrischen Eigenschaften $\mu = 45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $n_e = 3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Nach dem Tempersschritt an Luft steigt die Resistivität der bei $p_{tot} = 0,6$ Pa abgeschiedenen Schicht bis auf über 2500 $\mu\Omega\text{cm}$ an. Dies liegt daran, dass die n_e dieser Schicht während dem Tempern in die Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} abfällt, während die Mobilität lediglich auf ca. $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ steigt.

Mit längerer Dauer des Temperschlittes nimmt n_e immer weiter ab und ρ zu. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der bei $p_{\text{tot}} = 0,15$ Pa abgeschiedenen Schichten, die nach dem Tempern in Vakuum wie in Abb. 31 gezeigt eine niedrige Resistivität sowie eine Ladungsträgerdichte in der Größenordnung von 10^{20} cm^{-3} erreichen. Daher lässt sich vermuten, dass durch den Temperschlitt an Luft mehr Sauerstoff in die bei $p_{\text{tot}} = 0,6$ Pa als in die bei $p_{\text{tot}} = 0,15$ Pa abgeschiedenen IOH-Schicht eingebunden wird, der Sauerstofffehlstellen ausheilt und so freie Ladungsträger bindet. Durch Senken des Gesamtdruckes während der IOH Deposition auf $0,15$ Pa kann erreicht werden, dass während dem Tempern an Luft die Ladungsträgerdichte nicht unter $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sinkt, die Mobilität auf über $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ steigt und dadurch genauso geringe Resistivitäten wie durch das Tempern in Vakuum erreicht werden. Dieses Verhalten kann mit dem Thornton-Modell erklärt werden: durch den niedrigeren Gesamtdruck während der Deposition entsteht eine dichtere IOH Schicht [19]. Es kann angenommen werden, dass die höhere Dichte eine Sauerstoffmigration und dadurch Ausheilen von Sauerstofffehlstellen in der Schicht verhindert, und so eine Verringerung der Resistivität während dem Tempern an Luft ermöglicht.

b) Kristallisation von IOH-Schichten mittel Blitzlicht-Tempere

Temperprozesse in der Photovoltaik-Industrie haben idealerweise kurze Bearbeitungszeit, geringen Energieverbrauch und sollten aus Kostengründen nicht in Vakuum durchgeführt werden. Daher wurde die Kristallisation der amorphen IOH-Schichten unter Verwendung einer Blitzlicht-Temper-Anlage in Argon-Atmosphäre untersucht. Da die Prozessierungszeit des FLA innerhalb einiger Millisekunden liegt, ist dies eine vielversprechende Technologie für das thermische Tempern von IOH-Schichten auf temperaturempfindlichen Substraten, die bei längeren Temperprozessen degradieren, beispielsweise der a-Si:H-Schicht in HS Solarzellen.

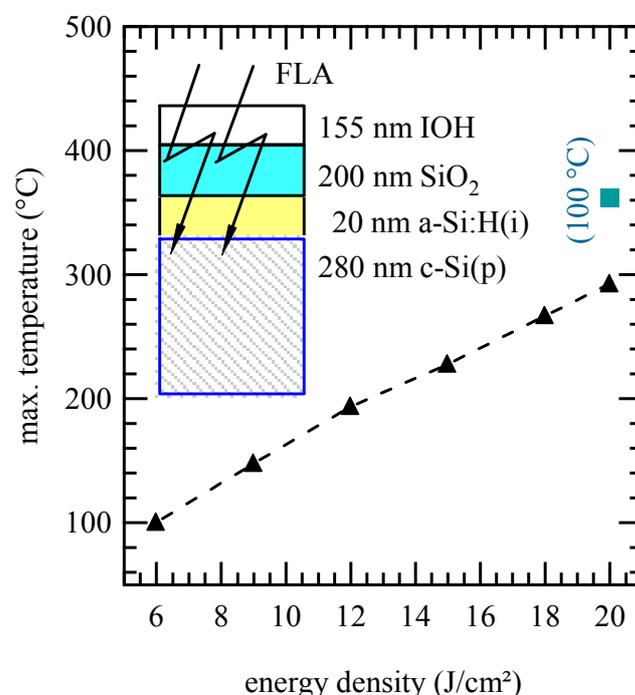


Abb. 39: Berechnete Temperatur der IOH-Schicht in Abhängigkeit von der Energiedichte des Xenon-Blitzlichtes ohne und mit Vorheizen. Der Einschub zeigt den Schichtstapel schematisch, d.h. 155 nm IOH / 200 nm SiO_x / 20 nm a-Si:H / c-Si. Sammlung [90].

Die absorbierenden Materialien des Schichtstapels, a-Si:H und c-Si(p) wurden durch den Lichtimpuls erwärmt, da die IOH-Schicht und SiO_2 -Schicht für Licht sichtbaren Spektralbe-

reich nahezu transparent sind. Die IOH-Schichten wurden folglich vor allem aufgrund der thermischen Leitfähigkeit innerhalb des Schichtstapels erhitzt. Die Pulslänge und die Energiedichte, Vorheiztemperatur und Wärmeübertragung, sowie die physikalischen Eigenschaften der Materialien, z.B. die thermische Leitfähigkeit, die spezifische Wärmekapazität und Dichte, bestimmen die maximale Temperatur in der IOH-Schicht. Zusätzlich reflektiert die flache Probenoberfläche den Lichtpuls. Daher wurde die spektrale Reflektivität bei der Berechnung der Temperaturverteilung berücksichtigt. Die räumliche und zeitabhängige Temperaturverteilung in einem typischen Schichtstapel wurden unter Verwendung von Finite-Elemente-Simulationssoftware (Comsol 4.2a) berechnet [90]. Abb. 39 zeigt die berechnete Temperatur der IOH-Schicht in Abhängigkeit der Energiedichte des Xenon-Blitzlichtes. Der Einschub in Abb. 39 zeigt den Schichtstapel schematisch, d.h. 155 nm IOH / 200 nm SiO_x / 20 nm a-Si:H / c-Si. Für die höchste Energiedichte (20 J / cm²) ergibt die Berechnung eine kurzzeitige Temperatur von 290 °C in der IOH-Schicht bei nicht vorgeheiztem Substrat. Die Temperatur steigt auf 360 °C wenn die Probe vor dem Blitzen mittels Infrarot-Heizer auf 100 °C vorgeheizt wurde.

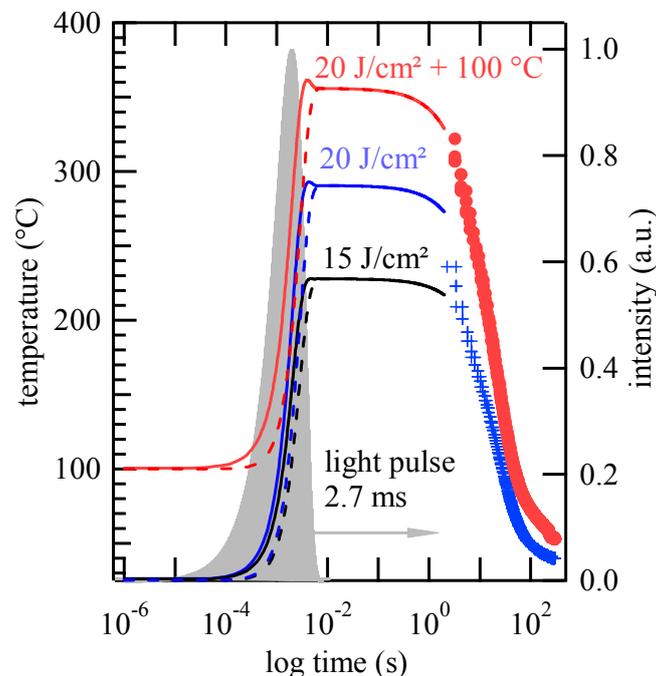


Abb. 40: Die zeitabhängige Temperaturverteilung an der Oberfläche der IOH Schicht (durchgezogene Linien) und die Rückseite des c-Si (p) Wafers (gestrichelte Linien) für drei FLA-Temper-Experimente (15 J / cm², 20 J / cm² und 20 aufgetragen J / cm² bei 100 °C). Die zeitabhängige Intensität des Blitzlichtimpulses wird als grau gefüllte Form dargestellt (siehe rechte Achse). Die blauen und roten Markierungen repräsentieren die während der Abkühlung der Proben gemessenen Temperaturen. Sammlung [90].

Abb. 40 zeigt die zeitabhängige Temperaturverteilung an der Oberfläche der IOH Schicht (durchgezogene Linien) und die Rückseite des c-Si (p) Wafers (gestrichelte Linien) für drei FLA-Temper-Experimente (15 J / cm², 20 J / cm² und 20 J / cm² bei 100 °C). Die berechnete Temperaturverteilung an der Oberfläche der IOH-Schicht (durchgezogene Linien) und der Rückseite der c-Si (p) Wafer (gestrichelte Linien) und die Intensität der Blitzlichtimpulse sind über die Zeit aufgetragen (siehe grau gefüllte Form). Die Temperatur erhöht sich innerhalb von 3 ms in dem gesamten Schichtstapel. Nach dem Lichtpuls kühlt der Schichtstapel durch Wärmeabstrahlung schnell auf Umgebungstemperatur ab. Die Abkühlungskurve der

Proben wurde mit einem Thermoelement gemessen. Die Temperatur der Probe fällt nach einer Zeit von etwa 11 s unter 200 °C ab, selbst wenn die Probe auf 100 °C vorgeheizt wurde.

In Kap 4.3.1 wurde gezeigt, dass IOH-Schichten innerhalb von 2 min kristallisieren, wenn die Substrattemperatur 150 °C übersteigt. In Abb. 41 sind XRD-Messungen der Proben gezeigt, die mit unterschiedlichen Blitz-Energien getempert wurden. Bereits im abgeschiedenen Zustand sind zwei Peaks bei 33 ° und 62 ° sichtbar, die vom Substrat stammen, und die daher in den folgenden Untersuchungen ignoriert werden können. Die Hall-Mobilität jedes Films wurde nach dem Tempern gemessen und jeweils über der Kurve dargestellt. Bis zu einer Blitz-Energie von 12 J/cm² sind keine In₂O₃ XRD-Peaks zu sehen, und die Hall-Beweglichkeit erhöht sich nicht im Vergleich zu der Schicht im abgeschiedenen Zustand. Daraus lässt sich schließen, dass die Blitzlichtenergie nicht ausreichend war, um die Schicht zu kristallisieren, so dass sie sich noch in der amorphen Phase befindet. Bei 15 J/cm², ist ein sehr kleiner In₂O₃ <222> Peak sichtbar, und die Hall-Beweglichkeit erhöht sich auf 55 cm²/Vs, was auf eine teilweise kristallisierten IOH-Schicht hinweist. Bei 18 und 20 J/cm², der maximalen Blitzenergie der FLA Anlage, erhöht sich die Intensität des <222>-Peaks etwas, jedoch beträgt die Hall-Beweglichkeit lediglich 54 cm²/Vs und die Schicht ist immer noch nicht vollständig kristallisiert. Durch das Vorheizen der Probe mit Infrarotstrahlungsheizern auf 100 °C und anschließendem Blitzen mit 20 J/cm² waren wir in der Lage, vollständig kristallisierte IOH-Schichten herzustellen eine Mobilität von 112 cm²/Vs zu erreichen. Die Infrarot-Vorheizung alleine kann nicht für die Kristallisation der IOH-Schicht verantwortlich sein, da IOH erst oberhalb der Kristallisationstemperatur von 150 °C kristallisiert.

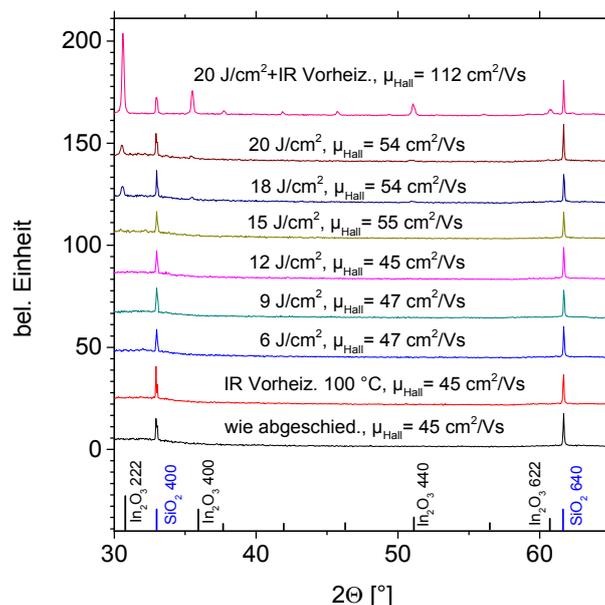


Abb. 41: XRD-Messungen von IOH-Schichten ($d = 155$ nm) auf SiO_x / a-Si: H / c-Si Substraten, die bei unterschiedlichen Blitz-Energien getempert wurden. Die gemessene Hall-Mobilität der getemperten Filme ist jeweils über den Kurven angegeben. Unten im Diagramm ist das Pulverspektrum In₂O₃ dargestellt. Nach [90].

Abb. 42a zeigt die Ergebnisse von *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD)-Messungen mit den Orientierungsverteilungen der Kristallite eines teilkristallisierten IOH Films ($d = 155$ nm) auf SiO_x / a-Si: H / c-Si-Substrat. Diese Probe wurde mit 18 J/cm² FLA in Ar getempert. Die schwarzen Bereiche stellen die amorphe Phase im IOH dar. Von der amorphen Phase umgeben sind verstreut kleine Kristallite sichtbar. Die Energie des Blitzes war unzureichend, um diese IOH-Schicht vollständig zu kristallisieren. Dies wird auch durch die XRD Messungen in

Abb. 41 bestätigt. Abb. 42b zeigt das EBSD-Mapping einer vollständig kristallisierten IOH-Schicht ($d = 155 \text{ nm}$) auf einem $\text{SiO}_x / \text{a-Si:H} / \text{c-Si}$ -Substrat, das mittels IR-Strahlungsheizern auf 100°C vorgeheizt wurde und anschließend mit einer Energiedichte von 20 J/cm^2 FLA-getempert wurde. In Abb. 42b ist die für kristallisiertes IOH typische zufällig orientierte kompakte Kristallstruktur mit großen Körnern (bis 500 nm) ohne amorphe Phasen zu sehen.

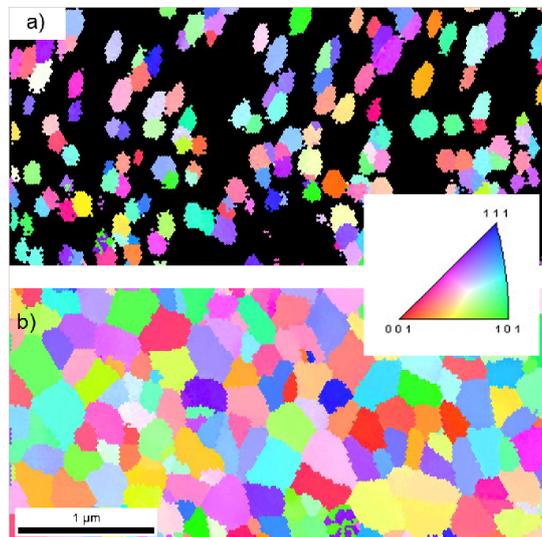


Abb. 42: EBSD Messung der Kornorientierung von: a) IOH auf $\text{SiO}_x / \text{a-Si:H} / \text{c-Si}$ nach 18 J/cm^2 FLA. b) IOH auf $\text{SiO}_x / \text{a-Si:H} / \text{c-Si}$ nach 100°C IR vorheizen + 20 J/cm^2 FLA. Schwarze Bereiche sind amorph. Sammlung [90].

Die spektrale Reflektivität von drei Proben ist in Abb. 43 dargestellt. Das Reflexionsvermögen von IOH-Schichten im abgeschiedenen Zustand, für 30 min im Vakuum bei 180°C getemperte Proben sowie mittels IR-Heizung auf 100°C vorgeheizte und bei 20 J/cm^2 FLA-getemperte Proben werden verglichen.

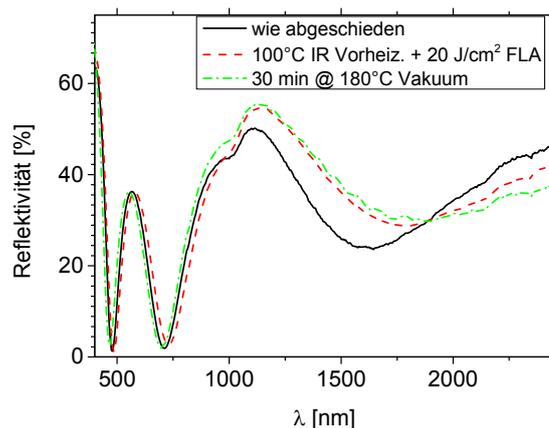


Abb. 43: Reflektivität von IOH / $\text{SiO}_x / \text{a-Si:H} / \text{c-Si}$ Teststrukturen. Daten für Proben im abgeschiedenen Zustand, sowie im Vakuum getemperte und Blitz-getemperte Proben werden gezeigt. Nach [90].

Die Unterschiede in den Oszillationen der Spektren unterhalb von $1 \mu\text{m}$ können durch die Variation der Schichtdicke erklärt werden, die durch den etwas inhomogenen IOH-Depositionsprozess verursacht wurde. Die Verschiebung des Minimums von $1,6 \mu\text{m}$ für die Schichten im abgeschiedenen Zustand auf $1,8 \mu\text{m}$ für getemperte Schichten kann durch die

Reduzierung der Ladungsträgerdichte, die typisch für getemperte IOH-Schichten ist, erklärt werden. Tab. 3 vergleicht die Ladungsträgerdichten n_e , die Mobilitäten μ_H und die Resistivitäten der IOH-Schichten im abgeschiedenen Zustand mit denen von zwei getemperten IOH-Schichten, eine davon konventionell in Vakuum getempert (30 min @ 180 °C) und die andere Blitz-getempert in Argon (100 °C IR-Vorheizung + FLA 20 J/cm²).

Tab. 3: Hall-Messungen von IOH-Schichten im abgeschiedenen Zustand im Vergleich zu IOH-Schichten, die durch IR-Vorheizung + FLA bei 20 J / cm² und konventionelles Tempern für 30 min. bei 180 °C im Vakuum getempert wurden. Nach [90].

	n_e [cm ⁻³]	μ_H [cm ² /Vs]	ρ [μOhm*cm]	t [nm]
IOH (wie abgeschieden @ 25°C)	3.45E+20	48	380	155
IOH (IR Vorheiz + FLA 20 J/cm ²)	2.11E+20	112	263	155
IOH (getempert 30min@180°C in Vakuum)	1.68E+20	117	319	150

Die Ladungsträgerdichte der durch FLA getemperten Schicht ist höher als die der für 30 Minuten im Vakuum getemperten Schicht. Dies kann auch die Verschiebung des Minimums im Reflexionsspektrum von 1,8 μm zu etwas größeren Wellenlängen für die für 30 Minuten im Vakuum getemperte Schicht erklären. Mit Ausnahme dieses Unterschiedes sind die optischen und elektrischen Eigenschaften der für 30 min bei 180 °C im Vakuum getemperten Schichten und der durch FLA getemperten Schichten ähnlich. Dies bestätigt, dass der konventionelle IOH-Tempersschritt für ca. 30 min im Vakuum durch einen FLA-Tempersschritt Schritt von nur 2,7 ms Dauer ohne Verluste bei den Schichteigenschaften der getemperten IOH-Schichten ersetzt werden kann.

Die für die FLA-Experimente verwendeten Proben wurden zur Vereinfachung der analytischen Charakterisierung auf flachen c-Si-Wafern deponiert und haben eine relativ hohe Reflektivität. Um das FLA Verfahren für IOH Filme auf optimierten Solarzellen-Stapeln mit geringerer Reflektivität aufgrund von verbessertem Lighttrapping (Anti-Reflex-Wirkung des TCOs, Strukturierung der Oberfläche des c-Si-Wafers) anzupassen, muss der höhere Anteil der absorbierten Strahlung berücksichtigt werden. Da weniger Strahlung von der Solarzelle Stapels reflektiert wird, kann die für das Kristallisieren der IOH-Schicht benötigte Blitzenergie reduziert werden, und der IR-Vorheisschritt ist nicht mehr erforderlich, um für eine ausreichende Zeitspanne Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur von 150 °C in der IOH-Schicht zu erreichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Zusammenhang zwischen dem Prozessdruck während der IOH-Deposition und dem Temperverhalten an Luft gezeigt werden konnte. IOH-Schichten, die bei $p_{tot} = 0,6$ Pa deponiert wurden degradierten beim Tempern an Luft. Nach dem Thornton-Modell [19] kann angenommen werden, dass diese Schichten eine höhere Porosität aufweisen als die $p_{tot} = 0,15$ Pa deponierten Schichten, und dass deshalb durch erhöhte O-Diffusion in das Material während des Temperns Sauerstoffstellen ausgeheilt werden und damit die freie Ladungsträgerdichte verringert wird. IOH-Schichten, die bei $p_{tot} = 0,15$ Pa deponiert wurden ließen sich problemlos an Luft tempern und entwickelten Mobilitäten > 120 cm²/Vs und Resistivitäten < 300 μΩcm.

Ebenfalls wurde gezeigt, dass sich IOH durch Blitzlicht-Tempern kristallisieren lässt, wobei die optischen und elektrischen Eigenschaften vergleichbar mit im Vakuum getemperten Schichten sind. Der größte Vorteil des Blitzlicht-Temperns ist die kurze Dauer des Prozesses. Eine thermische Belastung > 200 °C des Substrates ist nur für etwa 11s gegeben, was viel kürzer ist als die mit konventionellem Ofen-Tempern für das Kristallisieren von IOH erforder-

derliche Zeit von ca. 15 min (siehe Kap. 4.3.1). Diese Tatsache könnte sich positiv auf die Passivierungswirkung der a-Si:H-Schicht in HS-Zellen nach dem Tempersschritt auswirken. Auch für CIGS-Zellen, die vor Allem bei Verwendung eines CdS-Puffers während dem IOH-Tempersschritt im Vakuum degradieren (siehe Kap. 4.6.1), könnte FLA-Tempern der richtige Weg sein, um IOH erfolgreich in die Zellen zu integrieren.

4.4 IOH im Vergleich mit ITO und AZO

In den folgenden Kapiteln wird untersucht, wie sich HS-, CIGS- und Tandemzellen verhalten, wenn das jeweilige Standard-TCO der Zellen mit IOH ersetzt wird. Daher werden in diesem Kapitel die Materialeigenschaften von ITO (das Standard TCO für HS-Zellen) und AZO (das Standard-TCO für CIGS-Zellen) mit denen von IOH verglichen. AZO bietet im Vergleich zu den In₂O₃-basierten TCOs günstigere Materialkosten (der Preis für das Rohmaterial Indium übersteigt den von Zink um zwei Größenordnungen), liefert allerdings auch geringere optische Transparenz und elektrische Leitfähigkeit.

Zunächst wurde die optische Absorption von ca. 80 nm IOH (getempert 2 h bei 180 °C im Vakuum) und ITO (getempert 5 min bei 200 °C an Luft) auf 0,7 mm Corning-Glas verglichen. Für beide Proben wurde die Transmission (T) und Reflexion (R) mittels UV-NIR-Spektrometer gemessen und die Absorption (A) durch $A = 100 \% - R - T$ berechnet. Wie in Abb. 44 gezeigt wird, ist die Absorption von IOH über den gesamten Spektralbereich niedriger als die von ITO, insbesondere im nahen Infrarotbereich. Dies liegt an der geringeren Ladungsträgerdichte und der höheren Mobilität von IOH (vgl. Hall-Messungen in Tab. 4). Zudem kann eine leichte Aufweitung der Bandlücke von IOH anhand der geringeren Absorption im UV-Spektrum beobachtet werden. Da die Ladungsträgerdichte von IOH geringer als die von ITO ist, kann diese Aufweitung nicht durch den Burstein-Moss-Verschiebung verursacht worden sein, sondern es ist davon auszugehen, dass bei IOH eine geringere Defektzustandsdichte vorliegt als bei ITO.

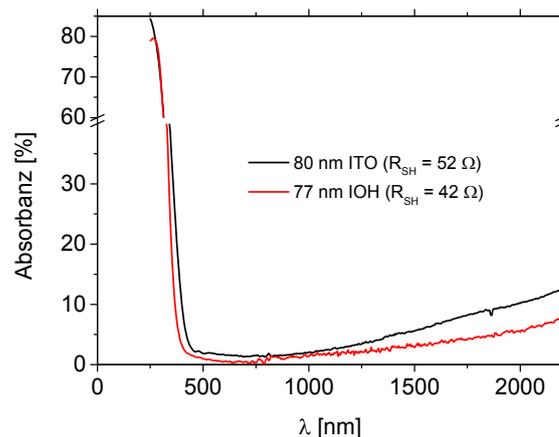


Abb. 44: Absorptionsspektren von ITO (getempert 5 min bei 200 °C in Luft) und IOH (getempert 2h bei 180 °C im Vakuum), berechnet über $100 \% - R - T$. Nach [28].

In Abb. 45 sind die Absorptionsspektren von 450 nm IOH (getempert 2 h bei 180 °C im Vakuum) und zwei AZO-Schichten mit 500 nm Schichtdicke miteinander verglichen.

Die in Abb. 45 schwarz dargestellt AZO-Schicht wurde an der „VISS300“ Anlage deponiert, einer von-Ardenne Inline-Sputteranlage, die standardmäßig für die AZO-Frontkontakte der

PVcomB-CIGS-Fertigungslinie genutzt wird. Obwohl die AZO-Schicht in einer anderen Anlage als IOH deponiert wurde macht ein Vergleich trotzdem Sinn, um die Auswirkungen von IOH als alternativem Frontkontakt-TCO auf CIGS-Zellen bewerten zu können. Der AZO-Depositionsprozess erfolgte von einer planaren, keramischen ZnO:Al-Kathode mit 2 wt. % Al Dotierung mittels RF-Magnetron-Sputtern bei einer Substrattemperatur von ca. 180 °C. Die in Abb. 45 blau dargestellt AZO-Schicht wurde an der Inline-Anlage bei einer Substrattemperatur von 180 °C deponiert und wurde als silberfreier Rückkontakt für die a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen eingesetzt. Die detaillierten Depositionsparameter wurden in Kap. 8.1.2 erläutert.

Die Absorption von IOH ist im gesamten Spektralbereich geringer als von AZO. Im NIR-Bereich kann dies durch die geringere Ladungsträgerdichte und höhere Mobilität von IOH erklärt werden. Im UV-Bereich hat IOH eine geringere Fundamentalabsorption als AZO, da die materialbedingte Bandlücke von In_2O_3 (ca. 3,75-3,9 eV) größer ist als die von ZnO (ca. 3,2 eV). Das an der VISS300-Anlage von einem mit 2 wt%. Al dotierten Target deponierte AZO hat die höchste Ladungsträgerdichte und die höchste Absorption der drei TCOs. Die Materialien wurden auf verschiedenen Gläsern deponiert, deren Absorptionsspektren ebenfalls in Abb. 45 gezeigt sind.

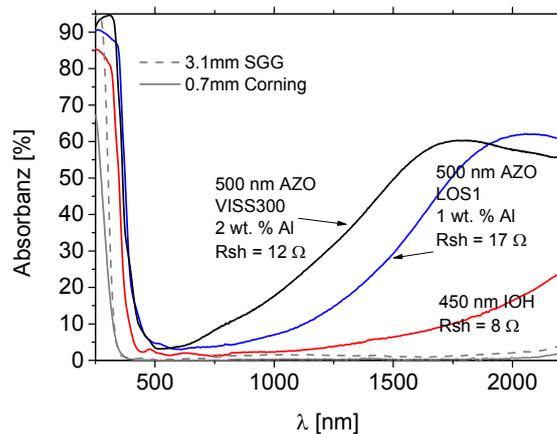


Abb. 45: Absorptionsspektren VISS300-AZO, LOS1-AZO (beide deponiert bei 180 ° C) und IOH (2 h im Vakuum getempert bei 180 ° C). AZO wurde auf 3,1 mm Saint Gobain Diamant Glas gemessen, während IOH auf 0,7 mm Corning Eagle XG Glas gemessen wurde. Die Absorptionsspektren der Gläser sind ebenfalls gezeigt.

Die in Tab. 4 gezeigten elektrischen Materialeigenschaften von AZO, ITO und IOH wurden mittels Hall-Messungen ermittelt. Von den hier gemessenen Materialien hat VISS300-AZO die höchste Ladungsträgerdichte und niedrigste Mobilität. Dadurch liefert dieses kostengünstige Material die höchste optische Absorption und die höchste Resistivität im Vergleich zu ITO und IOH. Die hohe Resistivität von AZO im Vergleich zu den Indium-basierten TCOs lässt sich durch eine höhere Defektdichte an den Korngrenzen von AZO erklären, die die Ladungsträgermobilität durch erhöhte Streuung an Korngrenzen verringert, wie von Ellmer *et al.* gezeigt wurde [15], [97].

Die in der Batch-Anlage deponierte ITO Schicht hat mit einer Ladungsträgerdichte von $2,43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ eine recht geringe Dotierung (Dotierungen bis 10^{21} cm^{-3} sind für dieses Material möglich [98]). Daraus resultieren eine hohe Ladungsträgermobilität von $54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine geringe optische Absorption.

IOH hat im abgeschiedenen Zustand eine vergleichsweise hohe Ladungsträgerdichte und eine mit ITO vergleichbare Mobilität. Daraus resultiert eine geringe Resistivität und hohe Absorp-

tion im NIR Spektrum. Nach dem Temperschnitt fällt die Ladungsträgerdichte von IOH durch das Ausheilen von Sauerstofffehlstellen auf Werte unter $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ab, und die Mobilität erhöht sich auf $> 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, wodurch eine geringe Resistivität und eine sehr geringe Absorption erreicht werden.

Tab. 4: Elektrische Eigenschaften von AZO, ITO und IOH auf Glas als Kontaktschichten auf Geräten in diesem Papier aus Hall-Messungen bestimmt verwendet.

	n_e [$\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$]	μ [cm^2/Vs]	ρ [$\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$]	t [nm]
AZO 1 wt.% Al (LOS1, $T_{\text{sub}}=180 \text{ }^\circ\text{C}$)	2,62	32,7	728	600
AZO 2 wt.% Al (VISS300, $T_{\text{sub}}=180 \text{ }^\circ\text{C}$)	4,38	23,1	618	1000
ITO (getempert 5min@200°C in Luft)	2,43	54,5	472	75
IOH (wie abgeschieden)	3,55	47	375	85
IOH (getempert 1h@180°C in Vakuum)	1,38	132	345	75

In Abb. 46 sind der Brechungs- und Absorptionsindex (n und k) von getemperten, 80 nm dicken IOH- und ITO-Schichten gezeigt. Die (n , k)-Werte für ITO und IOH wurden durch das Anpassen optischer Oszillator-Modelle (ein Leng-Oszillator für die Fundamentalabsorption und ein Drude-Oszillator mit frequenzabhängigen Dämpfung für das sichtbare und NIR-Spektrum) an Transmissions- und Reflexionsmessungen von 80 nm Schichten auf Glas mit der RIG-VM-Software berechnet [99]. Weitere Informationen über die RIG-VM-Software sind in der Literatur beschrieben [6]. Beim Vergleich der Brechungsindizes in Abb. 46 ist der Brechungsindex von IOH von 500 nm bis zum NIR-Spektrum höher als der von ITO. Die Differenz zwischen den Indizes nimmt mit zunehmender Wellenlänge zu. Der Absorptionsindex k von ITO ist im blauen und dem NIR-Spektrum höher als der von IOH. Dies stimmt mit den optischen Absorptionsmessung in Abb. 44 überein.

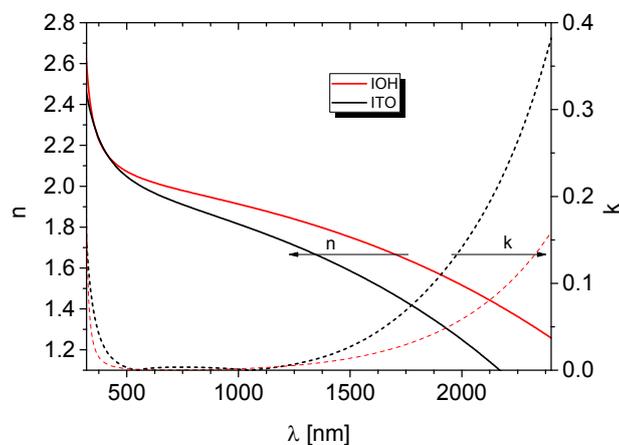


Abb. 46: n - k Daten der in dieser Arbeit beschriebenen Standard-ITO- und IOH-Filme. Die Werte wurden durch Anpassen optischer Modelle an die Reflexions- und Transmissionspektren von getemperten 80 nm ITO- und IOH-Filmen auf Glas berechnet. Nach [28].

4.5 IOH als Frontkontakt in a-Si:H/c-Si HS-Zellen

Der Einfluss von IOH als Front-TCO auf die Performanz a-Si:H/c-Si HS-Zellen im Vergleich zum Standard-ITO Front-TCO wurde untersucht. In diesem Kapitel werden zwei Messreihen gezeigt. Ziel dieser Versuche ist es, die in den vorangegangenen Kapiteln gezeigte höhere Transparenz und Leitfähigkeit von IOH im Vergleich zu ITO auch in verbesserte Zellperformanz umzusetzen.

4.5.1 Messreihe 1: a-Si:H/c-Si HS-Zellen mit IOH/ITO-Doppelschicht-Frontkontakt im Vergleich mit dem Standard-ITO Frontkontakt

In der ersten Messreihe wurde die 75 nm ITO-Standard-Schicht mit einer 65 nm IOH/10 nm ITO Doppelschicht analog zu den Experimenten von Barraud *et al.* ersetzt [66]. In der Arbeit von Barraud *et al.* werden hohe Kontaktwiderstände zwischen IOH und den per Siebdruck abgeschiedenen Ag-Metallkontaktfingern gemessen. Daher waren in dieser Messreihe die 10 nm ITO in der Doppelschicht zur Minimierung des Kontaktwiderstandes zwischen TCO und Metallfinger gedacht, in der Annahme, dass der hohe Kontaktwiderstand zwischen IOH und den Metallfingern auch bei den in dieser Arbeit deponierten Schichten auftritt. In dieser Messreihe wurde der Prozessdruck sowohl für die ITO- als auch die IOH-Deposition auf 0,6 Pa eingestellt. Die Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakt wurden im Vakuum getempert.

Um das Lighttrapping für HS-Zellen zu verbessern, werden Si-Wafer durch anisotropes Ätzen pyramidenförmig strukturiert. Auf den strukturierten Wafer werden dann die a-Si:H- und die TCO-Schicht deponiert. Der Schichtaufbau der Zellen mit experimentellem IOH/ITO-Doppelschicht Frontkontakt lautete von oben (beleuchtete Seite) nach unten: Metallfinger (1,5 μm Ag / 10 nm Ti) / 10 nm ITO / 65nm IOH / 9 nm a-Si (p) / 7 nm a-Si (i) / 200 μm c-Si (n) Wafer / 7 nm a-Si (i) / 8 nm a-Si (n) / 70 nm AZO / 200 nm Ag

Um das Schichtwachstum von IOH auf strukturierten Wafern zu untersuchen wurden Bruchkanten von a-Si:H/c-Si HS-Zellen mit 65 nm IOH/10 nm ITO- und reinem 75 nm ITO-Front-TCO mittels REM untersucht und in Abb. 47 dargestellt. Auf dem linken Bild in Abb. 47 ist der Querschnitt einer HS-Zelle mit IOH/ITO-Doppelschicht-Frontkontakt zu sehen. Es sind nur wenige Korngrenzen an der Bruchkante erkennbar, was auf eine große, laterale Kornausdehnung selbst auf strukturierten Substraten schließen lässt. Auf dem rechten Bild in Abb. 47 ist der Querschnitt einer HS-Zelle mit Standard-ITO-Frontkontakt zu sehen. Die senkrechten Strukturen lassen hier auf ein kolumnares Wachstum mit geringerer lateraler Korngröße schließen.

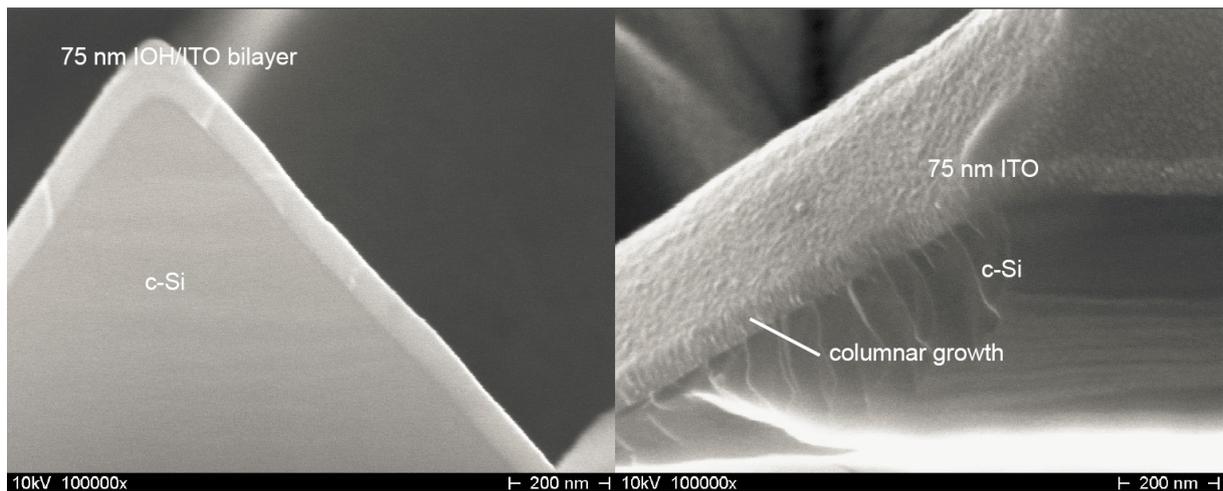


Abb. 47: SEM Querschnitte von ITO und IOH / ITO-Doppelschicht Frontkontakten auf HS-Zellen mit zufälliger Pyramidenstruktur. Sammlung [28].

J-V-Messungen von 1 cm^2 HS-Zellen mit ITO- und Doppelschicht-Frontkontakten wurden durchgeführt. Eine statistische Auswertung der Solarzellenparameter wurde von den beleuchteten j-V Kurven der 12 Zellen extrahiert und in Abb. 48 geplottet. Die ITO-Zellen wurden 5 min bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft getempert, während die Doppelschicht-Zellen wurden für 15 min bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getempert wurden, um das IOH vollständig zu kristallisieren. Die j_{sc} der ITO- und Doppelschicht-Zellen sind ähnlich. Der FF der Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakt ist etwas niedriger als der von Zellen mit ITO-Frontkontakt. Dies kann vermutlich durch die geringere Austrittsarbeit von IOH erklärt werden. Die V_{oc} der ITO-Zellen ist 10 bis 15 mV höher als die der Doppelschicht-Zellen. Dies liegt an den unterschiedlichen Tempverfahren der Zellen. Zhang et al. zeigten, dass die a-Si:H Passivierungsschicht während des TCO Abscheidung verschlechtert, was zu einem Rückgang V_{oc} führt [96]. Die Passivierung der a-Si:H-Schicht kann fast vollständig durch einen Tempersschritt nach der TCO Abscheidung wiederhergestellt werden. Dieser Wiederherstellungsprozess funktioniert sehr gut für den Standard-ITO-Tempersschritt (5 min bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft). Ein Tempern der bei hohem Prozessdruck ($0,6 \text{ Pa}$) abgeschiedenen IOH-Schichten für mehr als 10 Minuten in Luftatmosphäre führt zu einer Verringerung der Ladungsträgerdichte in die Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} , was zu hohe Resistivität verursachen würde, um die Schicht noch als Frontkontakt für HS-Zellen nutzen zu können. Aus diesem Grund haben wir die Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakt im Vakuum bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (der maximalen Temperatur der Sputteranlage) getempert. Bei Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakt konnte die Passivierungswirkung der a-Si:H-Schicht durch den Tempersschritt nicht vollständig wiederhergestellt werden, was entweder von der niedrigeren Temperatur oder dem Tempern in Vakuum verursacht sein könnte. Dies schlägt sich in einer leicht verringerten V_{oc} nieder. Zellen mit bei geringerem Prozessdruck ($0,15 \text{ Pa}$) abgeschiedenem IOH-Frontkontakt, die wie Standard-ITO an Luft getempert werden konnten, werden in Kap. 4.5.2 untersucht.

Bei den beleuchteten j-V-Messungen dieser Messreihe sind die j_{sc} -Werte aller Zellen aufgrund von Reflexionen am Messchuck leicht überbewertet.

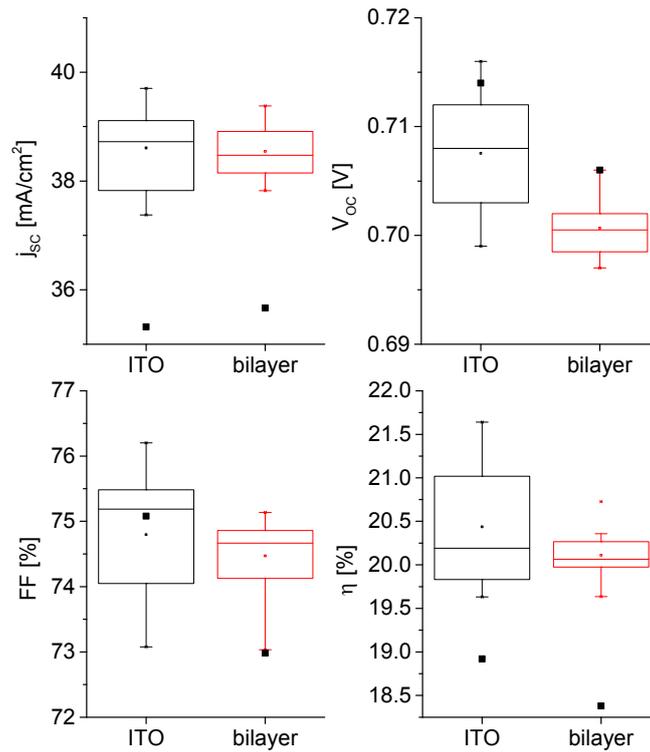


Abb. 48: Statistische Auswertung der Solarzellenparameter von HS-Zellen auf in zufälligen Pyramiden strukturierten Wafern mit ITO und IOH / ITO-Doppelschicht Frontkontakten hergestellt, aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen extrahiert (12 Zellen mit 1 cm²). Auf jedem Wafer wurde eine 4 cm² Zelle zusätzlich gemessen (schwarze Rechtecke im Diagramm). Sammlung [28].

Abb. 49 zeigt die j-V-Kurven der zwei besten HS-Zellen mit 1 cm² Gesamtfläche, mit ITO und Doppelschicht-Frontkontakt. Die V_{oc} der Zelle mit Doppelschicht-Frontkontakt ist 14 mV niedriger als die der Zelle mit ITO Frontkontakt, während j_{sc} und FF sind beider Zellen ähnlich groß sind.

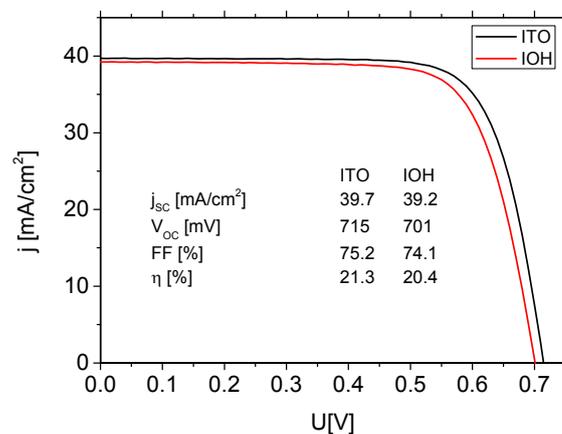


Abb. 49: j-V-Kurve für die besten ITO- und Doppelschicht-Frontkontakt HS-Zellen (1 cm²), gemessen bei AM 1.5. Sammlung [28].

Um den potentiell möglichen j_{sc} -Gewinn der Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakt im Vergleich zu Standard-ITO abzuschätzen wurden die optischen Eigenschaften der Doppelschicht und die Standard-ITO Frontkontakte mit dem OPAL2 Simulator simuliert [100]. Die Ergebnisse der OPAL-Berechnungen sind in Abb. 50 gezeigt.

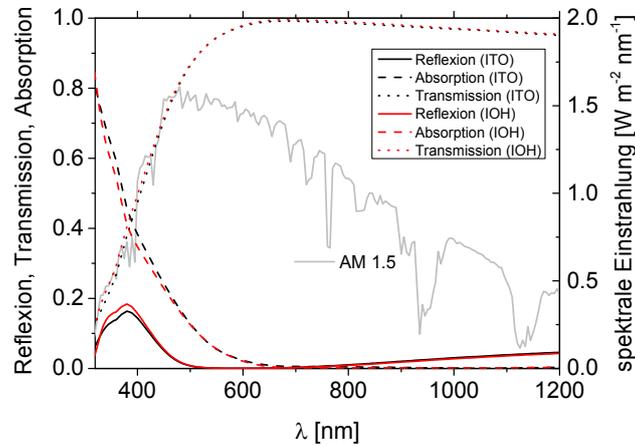


Abb. 50: Mit OPAL simulierte Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsspektren für HS Zellen mit ITO und Doppelschicht-Frontkontakt. Das AM 1,5-Spektrum ist ebenfalls gezeigt. Nach [28].

Der Simulator verwendet (n, k) -Werte als Eingabedaten, um für alle Schichten des Solarzellstapels über das Matrix-Transferverfahren Reflexion, Transmission und Absorption zu berechnen. Über die berechnete Absorption zusammen mit der internen Quanteneffizienz und der Intensität des einfallenden Lichts kann der im Substrat erzeugte Photostrom abgeschätzt werden. Eine detaillierte Beschreibung der optischen Berechnungen des OPAL-Simulators ist in der Literatur zu finden [101]. Als Eingangsdaten für den OPAL-Simulator wurden die in Kap.4.4 durch Anpassen optischer Oszillator-Modelle für ITO und IOH berechneten (n, k) -Werte verwendet.

Im OPAL-Simulator wurden zufällige, aufrechte Pyramiden mit einem charakteristischen Winkel von $54,74^\circ$ als Oberflächenmorphologie gewählt. Als *Light-Trapping*-Modell wurde $Z = 4 + \ln(n^2 + (1 - n^2) e^{-4\alpha W}) / \alpha W$ gewählt, wobei Z die Weglänge des Lichts in dem Material aufgrund der internen Reflexion, W die Dicke des Substrats und α der Absorptionskoeffizient ist. Die simulierte Reflexion des Doppelschicht-Frontkontaktes ist im blauen Spektrum etwas höher als die des ITO Frontkontaktes. Dies stimmt mit an den Zellen durchgeführten Reflexionsmessungen überein (siehe Abb. 52). Die niedrigere Absorption der Doppelschicht tritt nur im blauen Spektrum zutage, während in dem NIR-Spektrum bis 1200 nm die Absorption von ITO und der Doppelschicht ähnlich sind. Dies kann durch die geringe Ladungsträgerdichte des als Referenz verwendeten ITOs ($2,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) erklärt werden. Man beachte, dass die OPAL-Software nicht den Einfluss des Rückkontaktes auf die Optik der Solarzelle in die Simulationsergebnisse miteinbezieht.

In Tab. 5 sind die mit der OPAL2 Software berechneten Prozentsätze des am Frontkontakt der HS-Zellen reflektierten und absorbierten Lichtes und des Photonenstroms gezeigt. Der durch die Doppelschicht Frontkontakte erreichte, geschätzte Gewinn an im Substrat erzeugtem Photonenstrom gegenüber Standard-ITO-Frontkontakten lag bei etwa $0,2 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Dieser ziemlich niedrige Wert kann durch die höhere Reflexion der Doppelschicht im blauen Spektrum sowie die geringe Absorption des ITOs im NIR-Spektrum erklärt werden.

Tab. 5: Prozentsätze des am Frontkontakt der HS-Zellen reflektierten und absorbierten Lichtes und des Photonenstroms, berechnet mit der OPAL2 Software. Nach [28].

Photostrom		Doppelschicht		ITO	
		mA/cm ²	Anteil	mA/cm ²	Anteil
einfallend	J_{Inc}	44,09	100,0%	44,09	100,0%
reflektiert	J_R	0,90	2,0%	0,91	2,1%
absorbiert in Filmen	J_A	2,50	5,7%	2,69	6,1%
absorbiert im Substrat	J_G	40,69	92,3%	40,48	91,8%

Die Abhängigkeit der V_{OC} der HS-Zellen von den Abscheidungsbedingungen der ITO / IOH-Doppelschicht und von den Temperschritten ist in Abb. 51 dargestellt.

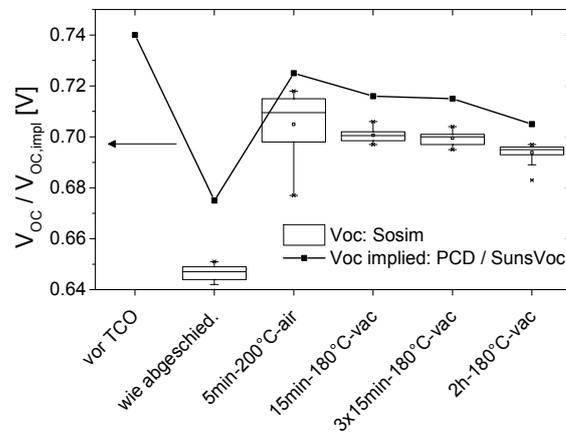


Abb. 51: Abhängigkeit der V_{OC} der HS-Zellen von der TCO-Deposition und den Temperschritten, gemessen mittels Sonnensimulator (Rechtecke) und PCD-Messung (schwarze Punkte). Nach [28].

Photocurrent-Decay (PCD)-Messungen wurden verwendet, um die implizite V_{OC} erhalten bevor das TCO abgeschieden wurde. Nach der Deposition des Frontkontakt TCOs und des Rückkontaktes wurden die durch beleuchtete j-V-Messungen gewonnenen V_{OC} -Werte mit durch Suns- V_{OC} -Messungen ermittelten impliziten V_{OC} -Werten verglichen. Direkt nach der a-Si:H Deposition auf die c-Si Wafer können hervorragende implizite V_{OC} -Werte von ca. 740 mV gemessen werden. Nach TCO Abscheidung, fällt $V_{OC,impl}$ auf 670 mV, da die Passivierungswirkung der a-Si:H Schicht durch den Sputterprozess verringert wird. Durch den 5 Minuten Tempersschritt bei 200 ° C in Luft kann die Passivierung größtenteils wiederhergestellt werden, und die V_{OC} steigt wieder auf ca. 720 mV. Dies ist der Standard ITO-Tempersschritt. Nach weiteren Temperschritten im Vakuum, die für die Kristallisation des IOH nötig sind, verringert sich $V_{OC,impl}$ wieder auf Werte um 700 mV. Für IOH ist ein weiteres Tempern im Vakuum erforderlich, um das IOH zu kristallisieren und eine hohe Mobilität $> 100 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ zu erreichen (15 Minuten bei 180 °C, siehe Abb. 31). Eine weitere Verschlechterung der V_{OC} kann bei noch längeren Temperschritten (3 x 15 min und 2h) beobachtet werden.

In Abb. 52 werden EQE und 1-R Messungen der HS-Zellen mit 75 nm-Doppelschicht und ITO Frontkontakte verglichen. Die Reflexion ist im blauen Teil des Spektrums etwas höher für Doppelschichten, und EQE-Werte sind dementsprechend in dieser Region etwas niedriger für die Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakt. Das Reflexionsminimum von ITO ist aufgrund der dünnere Schichtdicke auf 450 nm verschoben. Wie auch durch die OPAL Simulation in

Abb. 50 berechnet wurde gibt es keine EQE-Erhöhung für Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakten im NIR-Spektrum, weil ITO mit einer geringen Ladungsträgerdichte und einer recht niedrigen NIR-Absorption als Referenz verwendet wurde.

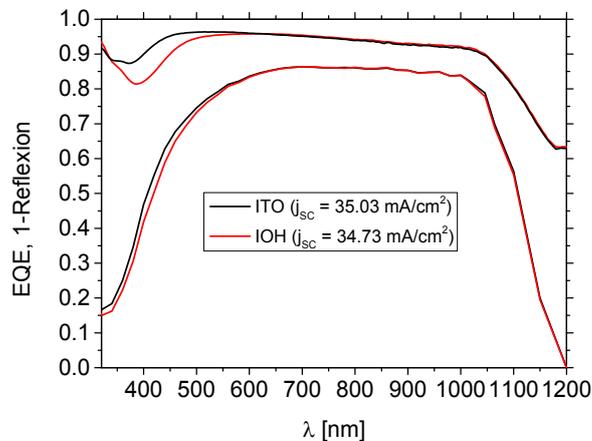


Abb. 52: EQE und 1-R Messungen der HS Zellen mit ITO und IOH/ITO-Doppelschicht-Frontkontakten. Nach [28].

4.5.2 Messreihe 2: a-Si:H/c-Si HS-Zellen mit reinem IOH-Frontkontakt im Vergleich mit dem Standard-ITO Frontkontakt

In der zweiten Messreihe wurde der ITO-Standard-Frontkontakt mit reinem IOH ersetzt. In dieser Messreihe wurde IOH bei einem geringeren Prozessdruck von 0,15 Pa abgeschieden, so dass die Zellen mit IOH-Frontkontakt 10 min bei 200 °C an Luft getempert werden konnten ohne eine Degradation der IOH-Schicht in Kauf nehmen zu müssen. Nominell hatten beiden Frontkontakte eine Dicke von 75 nm.

Durch die Verwendung von IOH-Frontkontakten konnten sowohl die j_{sc} als auch die Effizienz von a-Si:H/c-Si HS-Zellen im Vergleich zu Standard-ITO-Frontkontakten erhöht werden, wie im Laufe diese Kapitels gezeigt wird.

a) Kontaktwiderstandsanalyse

Anders als bei Messreihe 1 wurde in dieser Messreihe keine ITO/IOH-Doppelschichten sondern reine IOH Frontkontakte verwendet. Durch Analyse des Kontaktwiderstandes zwischen TCO und den mittels Aufdampfen deponierten Ag/ Ti Metallkontaktfingern konnte abgeleitet werden, dass der Kontaktwiderstand zwischen IOH und dem Metallgitter nicht höher ist als zwischen ITO und dem Metallgitter.

Zur genaueren Untersuchung des Kontaktwiderstandes zwischen den TCOs ITO und IOH und dem Metallgitter wurden 75 nm des jeweiligen TCOs auf Glas deponiert und anschließend bei 200 °C an Luft getempert (ITO: 5 min, IOH: 10 min). Auf die TCO-Schichten wurden Metallstreifen bestehend aus 15 nm Ti / 1,5 µm Ag in verschiedenen Abständen aufgedampft, um den Kontaktwiderstand nach der Transfer-Länge-Methode (TLM) durch Extrapolation des Kontaktabstandes auf den Wert 0 zu messen. Für genauere Informationen zu dieser Methode wird auf die Literatur verwiesen [102], [103]. Aus den Messdaten konnten nach folgender Formel die spezifischen Kontaktwiderstände ρ_c zwischen den TCOs und dem Metallgitter berechnet werden:

$$\rho_c = R_c L_t w \frac{1}{\coth(l/L_t)} \quad (4.2)$$

wobei R_c der flächenbehafte Kontaktwiderstand ist, L_t die Transferlänge, w die Breite und l die Länge der verwendeten Metallstreifen. Für ITO ergab sich ein Wert von $\rho_{c, ITO} = 0,006 \Omega\text{cm}^2$, und für IOH ein Wert von $\rho_{c, IOH} = 0,003 \Omega\text{cm}^2$. Der spezifische Kontaktwiderstand zwischen IOH und dem aufgedampften Metall ist folglich nur halb so groß wie der von ITO. Des Weiteren sind beide Kontaktwiderstände vernachlässigbar klein im Verhältnis zum gesamten spezifischen Serienwiderstand einer Solarzelle, der bei HS-Zellen in der Größenordnung von $1 \Omega\text{cm}^2$ liegt. Folglich kann der Metallkontakt in dieser Arbeit direkt auf die IOH-Schicht abgeschieden werden, ohne dass es zu hohen Kontaktwiderständen kommt, und die 10 nm ITO-Capping-Schicht, die von Barraud *et al.* und in Messreihe 1 verwendet wurden, kann entfallen.

Die von Barraud *et al.* gezeigten hohen Kontaktwiderstände zwischen IOH und einem per Siebdruck deponiertem Metallgitter [66] sind vermutlich durch die Verwendung von Siebdruckdruck als Depositionsprozess für das Metallgitter hervorgerufen worden.

b) Zellergebnisse

In Kap. 4.4 wurden die überlegenen Materialeigenschaften von IOH im Vergleich zu ITO gezeigt. In Messreihe 1 konnte das volle Potential von IOH noch nicht in verbesserte Zellperformanz umgesetzt werden, da durch die dort verwendete ITO-Capping-Schicht die Transparenz von IOH und damit die j_{sc} der Zellen begrenzt wurde, und durch den Temperschnitt im Vakuum die V_{oc} der Zellen verringert wurde. In dieser Messreihe wird reines IOH ohne ITO-Capping verwendet, so dass die höhere Transparenz von IOH in eine Erhöhung der j_{sc} umgesetzt werden konnte. Der IOH-Temperschnitt findet in dieser Messreihe für 10 min an Luft statt, so dass durch den Temperschnitt keine Verringerung in der V_{oc} verursacht wird. Die Zellperformanz wird mit beleuchteten j-V- und EQE Messungen untersucht.

Die Ergebnisse der beleuchteten j-V Messungen von Messreihe 2 sind in Abb. 53 dargestellt. Es werden 75 nm ITO- mit 75 nm IOH-Frontkontakte auf a-Si:H/c-Si HS-Zellen verglichen. Alle Zellen wurden bei 200 °C an Luft getempert (ITO: 5 min, IOH: 10 min).

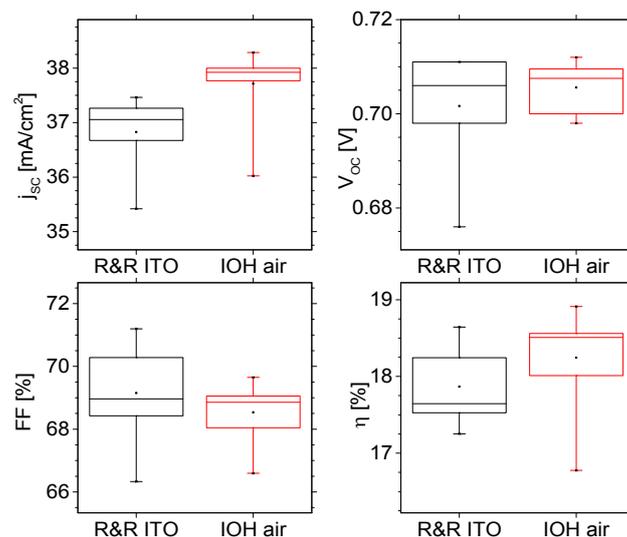


Abb. 53: Statistische Auswertung der Solarzellenparameter von HS-Zellen auf in zufälligen Pyramiden strukturierten Wafern mit ITO- und IOH-Frontkontakten hergestellt, aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen extrahiert (12 Zellen mit 1 cm^2).

Bei dieser Messreihe wurden die Reflexionen am Messchuck während der beleuchteten j-V-Messung unterdrückt, daher fallen die Ströme insgesamt geringer aus als in Messreihe 1, in

der diese Reflexionen die gemessene j_{sc} um ca. 1 mA/cm^2 erhöhten. Aufgrund der höheren Transparenz von IOH konnte hier eine Erhöhung des j_{sc} im knapp 1 mA/cm^2 im Vergleich zu den Zellen mit ITO-Frontkontakt erzielt werden. Da der Tempersschritt nun sowohl für die Zellen mit ITO als auch mit IOH-Frontkontakt bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft durchgeführt werden konnte erreichen auch alle Zellen ähnliche V_{OC} Werte um 710 mV . Die Werte für den FF fallen bei den IOH-Frontkontakten etwas geringer aus, was sich vermutlich durch die geringere Austrittsarbeit von IOH im Vergleich zu ITO erklären lässt. Im Vergleich zu Messreihe 1 ist der FF insgesamt gefallen, da bei Messreihe 2 eine verringerte Leitfähigkeit der a-Si:H-Schichten den Serienwiderstand der Zellen erhöht hat. Da dies jedoch Zellen mit IOH- und ITO-Frontkontakt gleichermaßen betrifft, kann diese Messreihe trotzdem für Vergleiche zwischen den Frontkontakten herangezogen werden.

Für HS-Zellen mit IOH-Frontkontakt konnte durch die Erhöhung der j_{sc} und den weitgehend unveränderten Werten von V_{OC} und FF in dieser Messreihe eine Erhöhung der Effizienz im Vergleich zum Standard-ITO-Frontkontakt erreicht werden. Der Median der Effizienz der Zellen mit IOH-Frontkontakt konnte im Vergleich zu ITO um etwa $0,75 \%$ absolut von $17,75 \%$ auf $18,5 \%$ gesteigert werden.

In Abb. 54 sind EQE-Messungen von 1 cm^2 Zellen mit IOH- und ITO-Frontkontakten dargestellt.

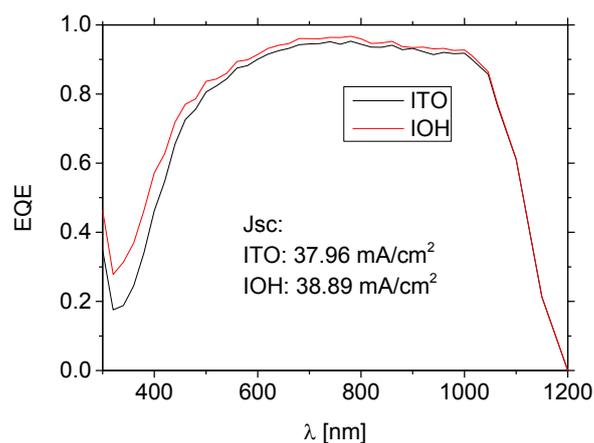


Abb. 54: EQE-Messungen der 1 cm^2 HS Zellen mit ITO- und IOH-Frontkontakt.

Reflexionsmessungen von den Zellen nach dem Tempersschritt werden nicht gezeigt. Direkt nach der TCO-Deposition wurde das Metallfrontgitter auf die Zellen deponiert, um Kontrollmessungen durchzuführen. Daher konnten nach dem Tempern keine verlässlichen Reflexionsmessungen an den Zellen mehr durchgeführt werden, dass das Metallfrontgitter diese verfälschen würde.

Die EQE-Werte der Zelle mit IOH-Frontkontakt liegen vor Allem im kurzwelligen Spektrum über denen der Zelle mit ITO-Frontkontakt. Dies liegt an der größeren Bandlücke und der geringeren Absorption von IOH in diesem Bereich. Im NIR-Spektrum ab $1 \mu\text{m}$ Wellenlänge liegen die Werte der Zellen mit IOH- und ITO Frontkontakt dicht beieinander. Da das hier verwendete ITO bereits eine recht geringe Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ hat besteht nur ein geringer Unterschied zwischen der freien Ladungsträgerabsorption von ITO und IOH bei den für HS-Zellen nutzbaren Wellenlängen bis 1200 nm (siehe Abb. 44).

Das Ergebnis des Vergleichs zwischen IOH und ITO als Front-TCO für a-Si:H-c-Si HJ-Zellen lässt sich wie folgt zusammenfassen: obwohl als Referenz-TCO optimiertes ITO mit sehr geringer Absorption verwendet wurde, konnte durch Verwendung von IOH als Front-TCO

trotzdem eine Effizienzerhöhung für a-Si:H-c-Si HJ-Zellen von 0,75 % absolut erzielt werden. Der Grund dafür ist die größere Bandlücke von IOH und die dadurch geringere parasitäre Absorption im UV-Spektrum im Vergleich zu ITO.

4.6 IOH als Frontkontakt in CIGS Zellen

In diesem Kapitel wurde der Standard-AZO-Frontkontakt der sequentiell hergestellten PVcomB-CIGS-Absorber durch einen IOH-Frontkontakt ersetzt, um dessen Auswirkungen auf die Zellperformanz zu untersuchen. Der Fertigungsprozess der CIGS-Absorber am PVcomB wurde in der Literatur beschrieben [63]. Da getempertes IOH bei gleichem Schichtwiderstand eine geringere Absorption als AZO aufweist, lässt sich eine Erhöhung der j_{sc} erwarten.

Da die Verbreitung von IOH als Kontaktschicht für Dünnschichtsolarzellen noch recht gering ist, sind bisher nur wenige Publikationen für IOH als Frontkontakt für CIGS-Zellen in der Literatur zu finden. Jäger *et al.* konnten durch Verwendung von IOH im abgeschiedenen Zustand als Frontkontakt für CIGS-Zellen eine Erhöhung der V_{oc} erreichen, was sie mit einer höheren Austrittsarbeit von IOH im Vergleich zu ihrem AZO-Standardfrontkontakt erklären [84], [85]. Da die verwendeten Schichten jedoch nicht kristallisiert waren, konnte keine nennenswerte Erhöhung der j_{sc} erzielt werden. Steigert *et al.* haben an Luft getemperte IOH-Frontkontakte in CIGS-Zellen mit gesputtertem Zn(O,S) Puffer integriert, ohne dass es zur Beschädigung der Zellen in Form von verringerter V_{oc} oder verringertem FF kam, konnten allerdings auch noch keine Erhöhung des j_{sc} erzielen [86]. Das volle Potential von IOH auf CIGS-Zellen konnte folglich noch nicht ausgeschöpft werden. Daher ist die Untersuchung von IOH-Frontkontakten auf CIGS-Zellen ein hochaktuelles Thema, bei dem es noch viele Fragen zu lösen gilt. Die in diesem Kapitel gezeigten Messreihen können dazu beitragen, die Implementierung von IOH-Frontkontakten auf CIGS-Zellen voranzubringen.

In den folgenden Kapiteln werden zwei Messreihen von CIGS-Zellen mit IOH-Frontkontakt untersucht, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden. In der ersten Messreihe wurden CIGS-Zellen mit konventionellem CdS-Puffer verwendet, der mittels Chemical Bath Deposition abgeschieden wurde. In der zweiten Messreihe wurde statt dem konventionellen CdS-Puffer mittels *Atomic Layer Deposition* (ALD) deponierte Zn(O,S)-Puffer eingesetzt.

4.6.1 Messreihe 1: CIGS-Zellen mit CdS-Puffer

In dieser Messreihe wurden ca. 3 μm dicke NiAl Metallfinger auf dem TCO-Frontkontakt deponiert, um die laterale Leitfähigkeit zu verbessern. Der Schichtaufbau der Zellen dieser Messreihe war von oben (beleuchtete Seite): 3055 nm NiAl / TCO / 130 nm (i)-ZnO / 40 nm CdS / 690 nm CIGS / 850 nm MoNa / 150 nm SiO_xN_y / 3,5 mm Saint Gobain Diamant Glas.

Die statistische Auswertung der Solarzellenparameter von CIGS-Zellen mit 500 nm AZO- und 300 nm IOH-Frontkontakten aus beleuchteten j-V Messungen ist in Abb. 55 dargestellt (32 Zellen mit 0,5 cm²). Auf den mit „baseline“ bezeichneten Zellen wurde der bei 180 °C abgeschiedene VISS300-AZO-Frontkontakt (Dicke: 500 nm) der CIGS-Fertigungslinie verwendet. Die Bezeichnungen „as-depo“ und „160deg“ stehen für Zellen mit 300 nm IOH-Frontkontakt im jeweils abgeschiedenen und getemperten Zustand (Tempersschritt: 2h bei 160 °C im Vakuum).

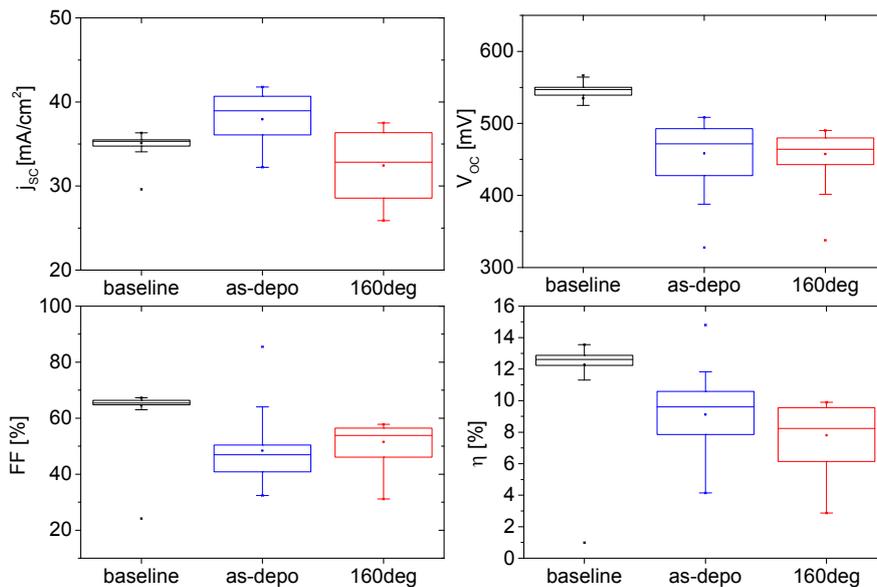


Abb. 55: Statistische Auswertung der Solarzellenparameter von CIGS-Zellen mit verschiedenen Frontkontakten. „baseline“: 500 nm AZO. „as-depo“: IOH im abgeschiedenen Zustand. „160deg“: IOH getempert für 2 h bei 160 °C im Vakuum. Extrahiert aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen extrahiert (32 Zellen mit 0,5 cm²).

In Abb. 55 wird deutlich, dass durch Ersetzen des AZO-Frontkontaktes mit IOH im abgeschiedenen Zustand die j_{sc} von 35 mA/cm² auf ca. 38 mA/cm² erhöht werden konnte. Allerdings wurden durch die IOH Deposition V_{oc} und FF der Zellen verringert, so dass auch der Wirkungsgrad für Zellen mit IOH-Frontkontakt niedriger im Vergleich zu Zellen mit AZO-Frontkontakt ist. Der niedrigere Füllfaktor bei Zellen mit IOH-Frontkontakt könnte durch eine ungünstige Bandanpassung zwischen IOH und den (i)-ZnO / Pufferschichten verursacht worden sein, wodurch hier eine Energiebarriere und somit ein erhöhter Serienwiderstand der Zellen entsteht. Nach dem für das Kristallisieren von IOH notwendigen Tempersschritt von 2 h bei 160 °C in Vakuum verringern sich die j_{sc} und V_{oc} der Zellen. Dies ist vermutlich auf eine Beschädigung der CdS-Schicht durch den Tempersschritt zurückzuführen, so dass Shunts und erhöhte Rekombination zur Verschlechterung der Zelleigenschaften führen. Um diese These zu überprüfen wird im nächsten Kapitel eine Messreihe mit einer Zn(O,S) Pufferschicht untersucht, die mittels ALD deponiert wurde.

4.6.2 Messreihe 2: CIGS-Zellen mit Zn(O,S)-Puffer

Um die von Barraud *et al.* beschriebene Problematik eines hohen Kontaktwiderstandes zwischen IOH und Metallfrontgitter [66] zu vermeiden wurden in dieser Messreihe besonders dicke TCO-Schichten mit einem Schichtwiderstand von ca. 5-7 Ω verwendet, so dass auf ein Metallfrontgitter verzichtet werden konnte. Die Schichtdicke für IOH betrug 600 nm, für AZO 850 nm. Das AZO wurde bei 180 °C an der VISS300-Anlage abgeschieden, IOH wurde für 2 h bei 180 °C im Vakuum getempert.

Eine intrinsische ZnO-Schicht zwischen Puffer und TCO zur Verhinderung von Shunts wurde ebenfalls mittels ALD abgeschieden. Der Schichtaufbau der Zellen war von oben (beleuchtete Seite): TCO / 75 nm (i)-ZnO / 25 nm Zn(O,S) / 690 nm CIGS / 850 nm MoNa / 150 nm Si-O_xN_y / 3,5 mm Saint Gobain Diamant Glas.

In Abb. 56 ist die statistische Auswertung der Solarzellenparameter von CIGS-Zellen mit 850 nm AZO- und 600 nm IOH-Frontkontakten aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen dargestellt (32 Zellen mit $0,5 \text{ cm}^2$).

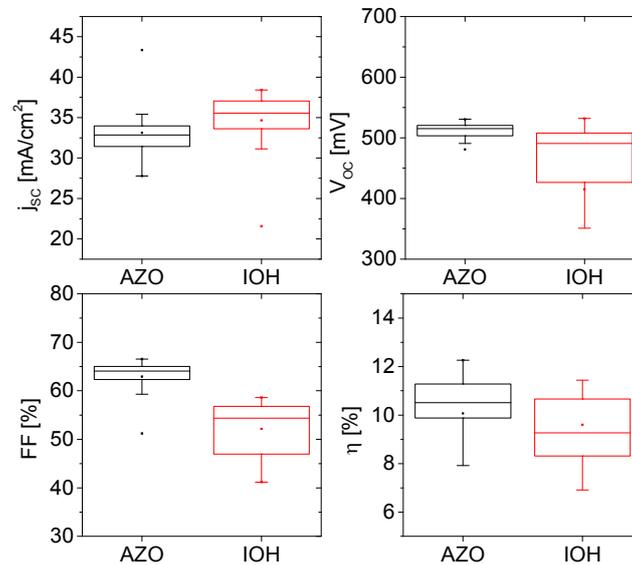


Abb. 56: Statistische Auswertung der Solarzellenparameter von CIGS-Zellen mit 850 nm AZO- und 600 nm IOH-Frontkontakten ohne Metallfrontgitter, aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen extrahiert (32 Zellen mit $0,5 \text{ cm}^2$).

Durch die geringere Absorption von IOH im Vergleich mit AZO konnte der Median der j_{sc} von $33 \text{ mA}/\text{cm}^2$ auf $35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ angehoben werden. Der Median der V_{oc} von Zellen mit IOH-Frontkontakt ist im Vergleich zu Zellen mit AZO Frontkontakt etwas niedriger und über einen größeren Wertebereich gestreut. Die Streuung lässt sich durch die Schichtdickeninhomogenität des IOH-Depositionsprozesses erklären, die in dem kleinen Durchmesser (2 Zoll) des Targets begründet ist. Die Schichtdicke von IOH nimmt mit zunehmender Entfernung vom Targetzentrum ab, so dass die CIGS-Zellen, die während der IOH Deposition etwas weiter vom Targetzentrum entfernt waren, eine etwas dünnere TCO-Schichtdicke aufweisen. Die Verringerung der V_{oc} liegt wahrscheinlich an einer Beschädigung der Pufferschicht. Der verringerte Füllfaktor von Zellen mit IOH Frontkontakt liegt evtl. an einer ungünstigen Bandanpassung zwischen IOH und der Pufferschicht.

In Messreihe 1, in der ein CdS Puffer verwendet wurde, wurde für getemperte IOH-Frontkontakte eine Degradation sowohl der j_{sc} als auch der V_{oc} gezeigt.

Im Vergleich dazu konnte in dieser Messreihe für getemperte IOH-Frontkontakte durch die Verwendung des Zn(O,S)-Puffers eine Erhöhung der j_{sc} gezeigt werden, und die Verringerung der V_{oc} konnte reduziert werden. Dies resultiert in einer Effizienz, die nur knapp unterhalb der von Zellen mit AZO-Frontkontakt liegt.

In Abb. 57 sind EQE- und 1-Reflektionsmessungen von CIGS-Zellen $0,5 \text{ cm}^2$ CIGS-Zellen mit 850 nm AZO- und 600 nm IOH-Frontkontakten dargestellt. Die Zellen mit IOH-Frontkontakt wurden für 2 h bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getempert. Die Zelle mit IOH-Frontkontakt weist vor allem im NIR-Spektrum eine etwas höhere Reflektion auf. Dies liegt

an der geringeren Absorption von IOH in diesem Spektralbereich, der das vom Rückkontakt reflektierte Licht transmittiert. Sowohl im blauen als auch im NIR-Spektrum zeigt sich eine Erhöhung der EQE Werte für die Zelle mit IOH-Frontkontakt. Dies liegt an der geringeren Absorption von IOH, die im blauen Spektrum durch eine höhere Bandlücke und im NIR Spektrum durch eine geringere freie Ladungsträgerabsorption als bei AZO begründet ist.

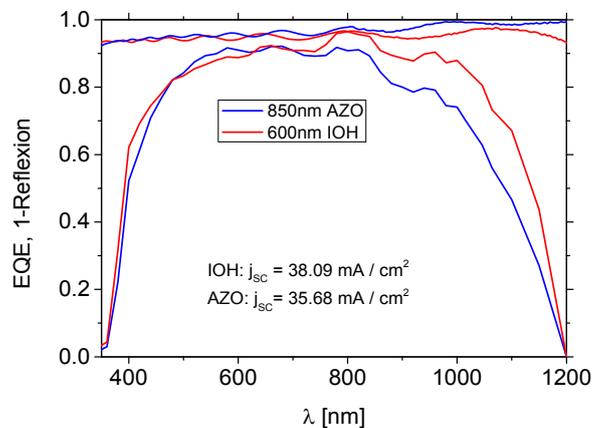


Abb. 57: EQE Messungen von $0,5 \text{ cm}^2$ CIGS-Zellen mit 850 nm AZO- und 600 nm IOH-Frontkontakten. Die Zellen mit IOH-Frontkontakt wurden für 2 h bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getempert. Der Schichtaufbau der gemessenen Zellen ist von der beleuchteten Seite aus: TCO / 75 nm (i)-ZnO / 25 nm Zn(O,S) / 690 nm CIGS / 850 nm MoNa / 150 nm SiO_xN_y / 3,5 mm Saint Gobain Diamant Glas.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass IOH-Frontkontakte erfolgreich auf CIGS-Zellen implementiert werden konnten. Zur Kristallisation des IOHs wurden die Zellen jeweils für 2 h im Vakuum getempert. Während die Zellen mit CdS-Puffer nach dem Tempern Degradation aller Parameter aufwiesen, konnte bei Zellen mit Zn(O,S)-Puffer eine Erhöhung des j_{sc} erzielt werden. Dies ist ein vielversprechendes Ergebnis, auf das in zukünftigen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet aufgebaut werden kann.

Weitere Verbesserungen der Zellergebnisse lassen sich evtl. durch genauere Untersuchung des Bandübergangs zwischen IOH und ZnO(i) bzw. Zn(O,S) erzielen. Auch ein sanfterer Temperprozess könnte sich positiv auf die Zellperformanz auswirken, wie z.B. der in Kap. 4.3.3 gezeigte Temperprozess an Luft und das Blitzlicht-Tempern, bei dem die thermische Belastung des Substrates minimal gehalten wird.

4.7 IOH als silberfreier Rückkontakt in a-Si:H/ μc -Si:H Tandemzellen

In Kap. 8.1 im Anhang wird gezeigt, dass der Standard-Silber Rückkontakt in a-Si:H/ μc -Si:H Tandemzellen durch einen silberfreien 600 nm AZO-Rückkontakt (gesputtert an der LOS1 Anlage bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ Substrattemperatur) mit einem Rückreflektor aus weißer Farbe ersetzt werden kann. Das Ziel waren dabei sowohl die Senkung der Materialkosten als auch die Vermeidung von plasmonischer Absorption am Silberrückkontakt.

Die Vergleich der EQE Ströme zwischen den μc -Si:H-Bottom-Zellen mit experimentellem- und Standardrückkontakt hat gezeigt, dass der experimentelle AZO-Rückkontakt hat eine et-

was geringere j_{sc} als der Silberrückkontakt aufweist. Dies konnte durch freie Ladungsträgerabsorption im AZO erklärt werden. Ein Teil des am Rückreflektor reflektierten Lichts wird parasitär durch das AZO absorbiert anstatt in der Bottom-Zelle des Absorbers absorbiert zu werden. Als Lösung dieses Problems wurde die Verwendung eines TCOs mit geringerer Absorption im NIR-Spektrum vorgeschlagen. Durch seine niedrige Absorption bietet sich IOH an, diese These zu beweisen.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von $\mu\text{-Si:H}$ -Zellen mit 200 nm IOH-Rückkontakt und einem Rückreflektor aus weißer Farbe gezeigt und mit dem 600 nm AZO- sowie dem Standard-Silberrückkontakt verglichen. Die elektrischen Eigenschaften von IOH und AZO sind in Tab. 4 gezeigt. IOH weist eine höhere Mobilität und niedrigere Ladungsträgerdichte als AZO auf, was zu einer geringeren Absorption über den gesamten Spektralbereich führt, insbesondere im NIR-Spektrum (siehe Abb. 45).

Die 1-R- sowie EQE-Messungen von $\mu\text{-Si:H}$ -Zellen mit AZO-, IOH- und Silberrückkontakten werden in Abb. 58 miteinander verglichen.

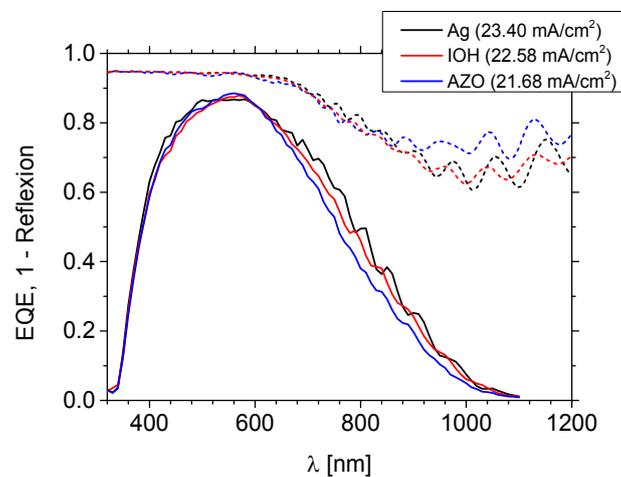


Abb. 58: 1-R und EQE Messungen von 1 cm^2 $\mu\text{-Si:H}$ -Zellen mit Silber, 500 nm AZO- und 200 nm IOH-Rückkontakten. Die Zellen mit IOH-Rückkontakt wurden für 2 h bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getempert. Als Rückreflektor für die AZO- und IOH-Rückkontakte wurde weiße Farbe verwendet. Nach [28].

Die EQE der Zelle mit AZO Rückkontakt fällt im NIR-Bereich aufgrund von freier Ladungsträgerabsorption wesentlich geringer aus als die EQE von Zellen mit Silberrückkontakt, wie in Kap. 8.1.4 bereits gezeigt wurde. Zellen mit IOH-Rückkontakt liegen dagegen fast auf dem gleichen Niveau wie Zellen mit Silberrückkontakt, was durch die hohe Transmission von IOH im NIR-Spektrum erklärt werden kann. Die 1-R-Werte der $\mu\text{-Si:H}$ -Zellen mit AZO-Rückkontakt in Abb. 58 sind niedriger als die Werte für die Zellen mit IOH- und Silberrückkontakt. Dies lässt sich durch die höhere Absorption des reflektierten Lichtes im NIR-Spektrum von AZO erklären. Der Silberrückreflektor hat eine höhere spekulare und eine niedrigere diffuse Reflexion als der aus weißer Farbe bestehende Rückreflektor für Zellen mit AZO- und IOH-Rückkontakt [104]. Dies verursacht die höhere Amplitude der Interferenzen in der Reflexionsmessung von Zellen mit Silber-Rückkontakt im Vergleich zu Zellen mit AZO- und IOH Rückkontakten.

4.8 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse für wasserstoffdotiertes Indiumoxid

In dieser Arbeit wurde ein RF-Magnetron-Sputterprozess zur Herstellung von hochbeweglichem wasserstoffdotiertem Indiumoxid von einem keramischen In_2O_3 Target in Argon / Sauerstoff-Atmosphäre entwickelt. IOH wurde bei Raumtemperatur amorph abgeschieden, und anschließend in einem Temperschritt in kristallisiert.

Die Auswirkung des Wasserdampfpartialdrucks $p_{\text{H}_2\text{O}}$ während der Deposition auf die elektrischen Eigenschaften der IOH Schichten wurde systematisch untersucht. Die höchsten Mobilitäten von $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wurden zwischen $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$ und $0,3 \text{ mPa}$ erreicht. Bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,16 \text{ mPa}$ wurde mittels SIMS-Messungen ein H-Anteil von 3 at. % in IOH ermittelt. Diese Werte decken sich mit den Ergebnissen aus der Literatur [4]. Durch REM und EBSD-Messungen konnte gezeigt werden, dass die polykristallinen IOH-Schichten große laterale Kornausdehnungen $> 500 \text{ nm}$ aufweisen. Der Einfluss des Prozessdrucks p_{tot} während der Deposition auf das Kristallisationsverhalten von IOH beim Tempern in Luftatmosphäre wurde untersucht. Schichten, die bei einem höheren Gesamtdruck $p_{\text{tot}} = 0,6 \text{ Pa}$ abgeschieden wurden, erreichten nur beim Tempern im Vakuum hohe Mobilitäten und Ladungsträgerdichten $> 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Diese Schichten degradierten nach einem Tempern an Luft, wahrscheinlich aufgrund ihrer höheren Porosität. Schichten, die bei $p_{\text{tot}} = 0,15 \text{ Pa}$ deponiert wurden, erreichen sowohl bei Tempern im Vakuum als auch in Luftatmosphäre hohe Mobilitäten. Diese Erkenntnis vereinfacht den Temperschritt für IOH erheblich und macht das Tempern an Luft für sensible Substrate wie HS-Zellen mit IOH Frontkontakt möglich.

Mit energiedispersiven XRD-Messungen wurde gezeigt, dass IOH oberhalb von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 2 min kristallisiert, und dass der Anteil der kristallinen Phase in der IOH-Schicht sich für Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr verändert.

Flash Lamp Annealing wurde für IOH Schichten auf SiO_x / a-Si:H / c-Si-Teststrukturen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass durch Vorheizen der Probe auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels Infrarot-Heizung und Blitzen mit 20 J/cm^2 für 2,7 ms die IOH-Schichten vollständig kristallisiert werden konnten. Die mittels FLA kristallisierten Schichten zeigen vergleichbare elektrische und optische Eigenschaften wie Schichten, die durch konventionelles Ofentempnern für 30 min im Vakuum bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert wurden. Durch die kurze Dauer dieses Temperschrittes wird das Substrat lediglich 11s einer Temperatur $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt. Dies könnte für die Anwendung von IOH als Kontaktschicht auf temperaturempfindlichen Substraten wie HS- oder CIGS-Zellen Verbesserungen der Solarzellenperformanz möglich machen. Flash Lamp Annealing als auch der oben erwähnt Temperschritt an Luft sind beide für eine industrielle Anwendung von IOH-Kontaktschichten interessant, da beide Prozesse nicht im Vakuum stattfinden, und im Fall von FLA eine sehr kurze Prozessdauer haben. Im Vergleich zum Tempern im Vakuum können so die Prozesskosten reduziert werden.

Die optischen und elektrischen Eigenschaften von IOH, ITO, sowie an der LOS 1 Anlage und an der VISS300 Anlage bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ deponiertes AZO wurden miteinander verglichen. IOH weist eine geringere Absorption über den gesamten Spektralbereich als alle anderen untersuchten TCOs auf aufgrund seiner geringeren Ladungsträgerdichte und seiner höheren Mobilität. Auch die Resistivität von IOH ist geringer als die der anderen gemessenen TCOs.

IOH wurde in $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen als silberfreier Rückkontakt mit einem Rückreflektor aus weißer Farbe integriert. Im Vergleich zu den in Kap. 8.1 beschriebenen AZO Rückkontakten konnte so aufgrund der höheren Transmission von IOH im NIR-Spektrum die j_{sc} erhöht werden.

Bei $p_{\text{tot}}=0,6$ Pa deponierte IOH / ITO-Doppelschichten wurden als Frontkontakt in HS-Zellen verwendet und mit herkömmlichen ITO-Frontkontakten verglichen. Im Vergleich zu Referenzzellen mit ITO-Frontkontakt zeigen Zellen mit Doppelschicht-Frontkontakt ähnliche j_{sc} -Werte, jedoch um 10 bis 20 mV verringerte V_{oc} . Der Grund hierfür ist der Temperschnitt für 15 min bei 180 °C im Vakuum, der erforderlich ist um die Doppelschichten zu kristallisieren, der jedoch verhindert, dass die a-Si:H-Schichten ihre Passivierungswirkung nach der TCO Deposition vollständig wiederherstellen können. Berechnungen mit der OPAL-Software zeigten, dass nur 0,2 mA / cm² j_{sc} -Erhöhung durch Ersetzen des Standard-ITO durch Doppelschicht Frontkontakte erwartet werden konnte, da das als Referenz verwendete ITO bereits eine sehr gute Transparenz im NIR-Spektrum bis 1200 nm aufgrund seiner niedrigen Ladungsträgerdichte von etwa $2,5 \times 10^{20}$ cm⁻³ aufweist. Die in der Literatur gezeigte Erhöhung der j_{sc} von Doppelschichtfrontkontakten auf HS-Zellen im Vergleich zu ITO lässt sich durch die dort verwendete ITO-Referenz mit hoher Absorption im NIR-Spektrum ($n_e=8 \times 10^{20}$ cm⁻³) erklären [66].

HS-Zellen für die bei niedrigem $p_{\text{tot}}=0,15$ Pa deponiertes IOH als Frontkontakt verwendet wurde konnten bei 200 °C für 10 min an Luft getempert werden und weisen keine Verluste bei den V_{oc} -Werten im Vergleich zu Standard-ITO Frontkontakten auf. Der FF ist für IOH geringfügig niedriger als für ITO, was wahrscheinlich durch die geringere Austrittsarbeit von IOH im Vergleich zu ITO erklärt werden kann. Die niedrigere Absorption des IOH ermöglichte eine Steigerung der j_{sc} um ca. 1 mA/cm². Dadurch konnte eine Wirkungsgradsteigerung von 0,75 % absolut für Zellen mit IOH-Frontkontakt erreicht werden. Der hohe Kontaktwiderstand zwischen IOH und den Ag-Metallkontaktfingern der von Barraud *et al.* gezeigt wurde [66], konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden, was sich vermutlich durch die Wahl der Depositionsmethode (Evaporation) erklären lässt.

Bei PVcomB-CIGS-Zellen wurde der AZO-Standardfrontkontakt durch einen IOH-Frontkontakt ersetzt. CIGS Zellen die einen CdS-Puffer verwendeten zeigten mit IOH-Frontkontakt im abgeschiedenem Zustand eine höhere j_{sc} , degradierten jedoch während des für die Kristallisation des IOH notwendigen Temperschnittes bei 180 °C im Vakuum. Diese Degradation ist wahrscheinlich auf Shunts und eine erhöhte Rekombinationsrate zurückzuführen, die durch eine Beschädigung der CdS-Pufferschicht während des Temperschnittes hervorgerufen wurden. Um die Rekombinationsmechanismen eindeutig zu identifizieren sind jedoch weitere Analysen notwendig. Durch Verwendung eines Zn(O,S)-Puffers konnten CIGS-Zellen mit IOH-Frontkontakt hergestellt werden, die nach dem Temperschnitt nur geringfügig verringerte V_{oc} - und FF-Werte als die Zellen mit AZO-Frontkontakt aufwiesen, und gleichzeitig eine von 35 auf 38 mA/cm² erhöhte j_{sc} zeigten. Der Grund für die verringerte V_{oc} ist vermutlich durch den Sputterprozess verursachtes Plasmadamage. In Kap. 5 wird ein Ansatz zur Verringerung von Plasmadamage während dem Sputterprozess gezeigt. Der verringerte FF lässt sich möglicherweise durch eine ungünstige Bandanpassung zwischen IOH und der Zn(O,S)-Pufferschicht erklären. Dies zu untersuchen ist Gegenstand zukünftiger Forschung. In der Literatur konnte bis jetzt noch keine CIGS-Zelle mit IOH-Frontkontakt gezeigt werden, in der eine Erhöhung der j_{sc} im Vergleich zu einem Referenz-AZO-Frontkontakt gemessen wurde [84]–[86]. Das bedeutet, dass das Potential von IOH für diese Zellarchitektur noch nicht voll ausgeschöpft wurde. Mit den in dieser Arbeit entwickelten sanften Temperprozessen und dem im nächsten Kapitel vorgestellten schonenden Depositionsprozess könnte eine verbesserte Integration von IOH in CIGS-Zellen ermöglicht werden.

5 Verminderung von Plasmadamage durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer

In Kapitel 4 konnte bereits gezeigt werden, dass IOH als Fensterschicht mit hoher Transparenz in Dünnschichtsolarzellen die Kurzschlussstromdichte erhöhen kann. Um IOH bestmöglich in diese Zellen zu integrieren, ist es wichtig, einen sanften Depositionsprozess zu finden, der die empfindlichen Emitterschichten der Zellen nicht schädigt. Dies bedeutet, dass die Depositionstemperatur des TCOs 200 °C nicht überschreiten sollte. Außerdem sollte das Plasmadamage, bei dem hochenergetische Ionen das Substrat bombardieren und schädigen, möglichst gering gehalten werden.

Um den Einfluss von Plasmadamage auf die wachsende Schicht zu reduzieren, bieten sich verschiedene Herangehensweisen an. Grundsätzlich geht es darum, die Energie von negativ geladenen Partikeln, die im Kathodenfall vom Target in Richtung des Substrats beschleunigt werden, zu verringern. Dies kann geschehen, indem der Prozessdruck der Anlage erhöht wird, so dass die hochenergetischen Teilchen mehr Kollisionen auf ihrem Weg zum Substrat erfahren. Auch eine Verringerung der Entladespannung des Plasmaprozesses durch Reduzierung der Sputterleistung oder eine Erhöhung der Magnetfeldstärke kann helfen, die Energie der negativ geladenen Partikel zu reduzieren [53]. So konnten beim Sputtern mit niedriger Entladespannung von 100 V ITO-Schichten mit einer Resistivität $< 100 \mu\Omega\text{cm}$ hergestellt werden [105]. Insbesondere O^- Ionen, die im Sputterprozess mit keramischem Target an der Targetoberfläche entstehen, sind für das Plasmadamage verantwortlich [106].

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer zwischen Target und Substrat die Energie und Dichte von negativ geladenen Partikeln am Substrat reduziert werden kann, und dass dadurch eine homogenere Resistivitätsverteilung für IOH auf dem Substrat erreicht werden konnte.

5.1 Stand der Technik

Yasui *et al.* haben gezeigt, dass durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer zwischen Target und Substrat Plasmadamage an einer gesputterten AZO-Schicht minimiert werden kann [54].

Der Abstand zwischen Target und Gitter, bzw. Gitter und Substrat betrug jeweils 2 cm. Es wurde ein Gitter mit 0,3 mm Drahtdurchmesser und 8 Löchern / cm verwendet, an das eine Spannung von -40 V gelegt wurde. Das Gitter bestand aus rostfreiem Stahl und war mit 6 μm Zink beschichtet, um Kontamination der wachsenden Schicht mit Metallionen zu vermeiden. Das keramische AZO-Target war rund und hatte einen Durchmesser von 65 mm. Bei Versuchen ohne Gitter wurden 20 W RF-Leistung angelegt, bzw. mit Gitter 40 W.

Bei statischen Depositionen ohne Gitter stellten Yasui *et al.* in der gewachsenen AZO-Schicht einen Bereich zentral unter dem Target fest, der im Vergleich zur Schicht am Rand des Targets eine verminderte Kristallinität und eine erhöhte Resistivität aufwies. Diese Tatsache wurde auf Plasmadamage zurückgeführt. Durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters konnten gegenüber dem Targetzentrum die Kristallinität der AZO-Schichten erhöht und die Resistivität verringert werden. Dies wurde auf eine Reduktion des Bombardements durch

hochenergetische Partikel zurückgeführt, die durch die Einführung des Gitters ermöglicht wurde.

Die Untersuchung von chemischen und physikalischen Vorgängen während einer Vakuumbeschichtung mittels PICMC-Simulation wurde von Pflug *et al.* etabliert [107]. Diese Simulationsmethode gewährt Einblicke in Prozessgrößen wie Plasmadichte und Verteilung von hochenergetischen Ionen, die mit herkömmlichen Analytikmethoden nur schwer zugänglich sind. Es wurde gezeigt, dass durch PICMC-Simulation realistische Prognosen in Bezug auf das Verhalten eines Plasmaprozess gewonnen werden können [107]. Diese Prognosen können wiederum als Vorlage zur Verbesserung eines bestehenden Prozesses dienen.

Ahmad Hafez hat seine Masterarbeit zum Thema „Development of Enhanced In₂O₃:H Material Properties by Integration of a Negatively Biased Mesh into the Sputtering Process“ absolviert [108]. Seine Arbeit hat als Voruntersuchung zu den Ergebnissen dieses Kapitels gedient.

5.2 Einfluss des negativ vorgespannten Gitters auf Plasmadamage in der Batch-Anlage

5.2.1 Einfluss des Gitters auf die Materialeigenschaften von IOH

Dass Plasmadamage auch beim IOH-Depositionsprozess eine Rolle spielt, wurde bereits in Kap. 2.3.2 erwähnt. Bei niedrigem Prozessgasdruck bildet sich unter dem Targetzentrum ein ca. 4 cm² großer Bereich mit erhöhter Resistivität aufgrund von Plasmadamage.

Mit dem Ziel, Plasmadamage zu reduzieren und mit IOH durch einen sanften Depositionsprozess noch bessere Ergebnisse auf Dünnschichtsolarzellen zu erzielen, wurde analog zu den Ergebnissen von Yasui *et al.* ein negativ vorgespanntes Gitter in die Batch-Anlage integriert. Diese Integration ist in Kap. 3.1.2 detailliert beschrieben.

Bei der Planung des Gitters wurde die Debye-Länge berücksichtigt. Dies ist der Abstand, ab dem das elektrische Potential einer Überschussladung auf das 1/e-fache abfällt, und folglich nur noch geringen Einfluss auf eine andere Ladung hat. Hier steht e für die Eulersche Zahl. In einem Plasma verringert sich die Debye-Länge abhängig von der Höhe der Elektronendichte nach der Formel

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \quad (5.1)$$

wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ist und T_e die Elektronentemperatur. Die Elektronentemperatur kann für typische Magnetronentladungen zu $kT_e = 3$ eV angenommen werden. In Kap. 5.3.3 ergeben sich aus der Simulation am Gitter Elektronendichten von ca. 10^{15} m⁻³. Mit $n_e = 10^{15}$ m⁻³ ergibt sich eine Debye-Länge von 407 μ m. Der Lochdurchmesser des verwendeten Gitters darf also höchstens 800 μ m betragen, um nicht vom Plasma abgeschirmt zu werden. Für das in dieser Arbeit verwendete Gitter mit 500 μ m Lochdurchmesser ist diese Bedingung erfüllt.

Um den Einfluss des Plasmadamage auf die deponierte IOH-Schicht zu untersuchen, wurden statische Abdrücke mit und ohne Gitter zwischen Target und Substrat angefertigt.

In diesen Beschichtungen wurden die folgenden Depositionsparameter verwendet:

Tab. 6: Depositionsparameter für die Versuchsreihe zum Einfluss eines vorgespannten Gitters in der Sputterkammer auf die Materialeigenschaften von IOH

Größe	Einheit	Wert
P	W	70
p_{tot}	Pa	0,15
p_{O_2}	%	0,32
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	Pa	$1,6 \times 10^{-4}$

Das Gitter wurde für die Beschichtungen mit Gitter auf -40 V gelegt und war sonst geerdet. Die Depositionszeit der Schichten ohne Gitter betrug 15 min, was eine Schichtdicke von 190 nm unter dem Targetzentrum ergab. Die mit Gitter deponierten Schichten hatten eine Depositionszeit von 30 min und waren aufgrund der vom Gitter verringerten Depositionsrate unter dem Targetzentrum lediglich 70 nm dick. Die Schichtdicke nahm gaußförmig zum Rand des Targets hin ab und wurde mittels Ellipsometrie bestimmt. Sie betrug 4 cm vom Targetzentrum entfernt ca. 110 nm für ohne Gitter deponierte Proben, bzw. 50 nm für mit Gitter deponierte Proben. Der Sauerstoffpartialdruck für die mit Gitter deponierten Schichten wurde zwischen 0,2 % und 0,32 % variiert.

Nach der Deposition wurden die Proben 1 h bei 180 °C im Vakuum getempert, in Abständen von 1 cm zerteilt und mit Hallmessungen auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse der Hallmessungen sind in Abb. 59 gezeigt. Das Target der Batch-Anlage hat einen Radius von ca. 2,5 cm. In Abb. 59 ist auf der x-Achse der Abstand vom Targetzentrum aufgetragen, so dass die Position 0 cm sich direkt unter dem Targetzentrum und die Position 2,5 cm sich unter dem Targetrand befindet.

Zunächst wurden die mit sowie ohne Gitter deponierten Proben beim gleichen p_{O_2} (0,32 %) deponiert. Die Resistivität der ohne Gitter deponierten Probe steigt unter dem Targetzentrum von ca. 400 $\mu\Omega\text{cm}$ auf über 750 $\mu\Omega\text{cm}$ an, da sowohl Mobilität als auch Ladungsträgerdichte in diesem Bereich stark abfallen (Abb. 59, offene Rechtecke). Die elektrischen Eigenschaften der mit Gitter bei $p_{\text{O}_2}=0,32$ % deponierten Schichten sind wesentlich homogener (Abb. 59, gefüllte Rechtecke). Hier steigt die Resistivität unter dem Targetzentrum nur noch leicht von ca. 500 auf 650 $\mu\Omega\text{cm}$ an. Die Mobilität der mit Gitter deponierten Probe fällt von 105 cm^2/Vs auf ca. 80 cm^2/Vs unter dem Targetzentrum ab, während die Ladungsträgerdichte über die Probe verteilt weitgehend konstant bleibt. Es fällt auf, dass bei der ohne Gitter abgedehnten Probe bei großer Entfernung vom Targetzentrum (5 cm) die für IOH üblichen Mobilitäten von $> 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden, während die Mobilität der mit Gitter deponierten Schicht nicht über 105 cm^2/Vs steigt. Daraus resultieren auch die bei höherem Abstand vom Targetzentrum größeren Resistivitäten der mit Gitter deponierten Schicht. Electron Probe Micro Analysis (EPMA) Messungen haben gezeigt, dass bei der mit Gitter deponierten Probe Veränderungen in der Stöchiometrie aufgetreten sind. Der Sauerstoffanteil in der mit Gitter deponierten Probe wird größer, obwohl bei beiden Prozessen dieselbe Menge Sauerstoff dem Prozessgas beigemischt wurde. Der Grund für die veränderte Stöchiometrie könnte sein, dass während dem Depositionsprozess mit Gitter weniger In das Gitter passieren konnte, aber trotzdem viel Sauerstoff die Probenoberfläche erreicht hat. Der erhöhte Sauerstoffanteil der mit Gitter deponierten Schicht erklärt die erhöhte Resistivität dieser Schichten.

Der Sauerstoffpartialdruck wurde variiert, um die Erhöhung des Sauerstoffanteils in der IOH Schicht durch die Abscheidung mit Gitter auszugleichen. Bei $p_{\text{O}_2} = 0,2$ % wurde ein Resistivi-

tätsminimum für Depositionen mit Gitter erreicht. Die elektrischen Eigenschaften dieser Schicht sind in Abb. 59 als Dreiecke abgebildet. Die Resistivität dieser Schicht liegt sowohl unter dem Targetzentrum als auch unter dem Targetrand bei ca. 400 $\mu\Omega\text{cm}$ und liegt nun in dem gleichen Bereich wie die Resistivität der ohne Gitter deponierten Probe unter dem Targetrand. Es ist nur ein minimaler Anstieg der Resistivität unter dem Targetzentrum erkennbar. Die Mobilität der Schicht fällt von 100 cm^2/Vs auf ca. 60 cm^2/Vs unter dem Targetzentrum ab. Diese Werte sind geringer als die der beiden anderen Proben. Die Ladungsträgerdichte dieser Schicht ist durch den verminderten Sauerstoffpartialdruck im Vergleich zu den anderen beiden Schichten leicht erhöht, da wahrscheinlich in der IOH Schicht mehr Ladungsträger durch Sauerstoffvakanzan freigesetzt werden. Die erhöhte Ladungsträgerdichte verursacht wiederum erhöhte Streuung an ionisierten Störstellen, was die verminderte Mobilität dieser Schicht erklärt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die elektrischen Eigenschaften von statisch deponierten IOH-Schichten durch Verwendung eines negativ vorgespannten Gitters zwischen Target und Substrat erheblich geringere Schwankungen aufweisen, so dass bei den mit Gitter deponierten Proben unter dem Targetzentrum nur noch eine marginale Erhöhung der Resistivität erkennbar ist. Dies lässt sich durch Verringerung der Schädigung der wachsenden Schicht durch hochenergetische O⁻-Ionen aufgrund des Gitters erklären.

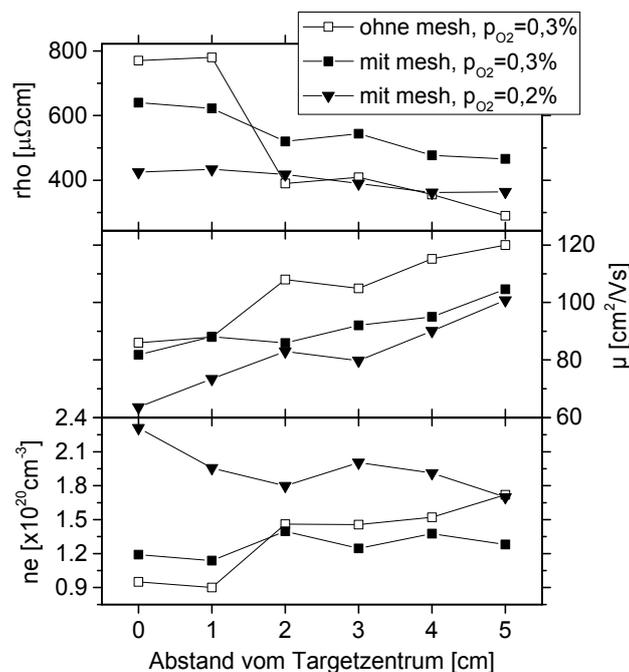


Abb. 59: Hall-Messungen der elektrischen Eigenschaften der mit bzw. ohne Gitter deponierten IOH-Schicht in Abhängigkeit von der Entfernung zum Targetzentrum. Fehlerbalken sind ausgeblendet für bessere Übersichtlichkeit. Nach [109].

Die Kristallinität von mit und ohne Gitter statisch deponierten IOH Schichten auf Glas wurde mittels XRD untersucht. Die Dicke beider Schichten betrug ca. 400 nm. Da bei IOH keine Dickenabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften zwischen 40 und 500 nm besteht sind sie trotz des Schichtdickenunterschieds gut vergleichbar mit den in Abb. 59 gezeigten Schichten. In Abb. 60a sind XRD-Spektren von statisch ohne Gitter deponierten IOH Schichten nach 30 min Annealing im Vakuum gezeigt, die unter dem Targetzentrum und unter den Targetrand aufgenommen wurden.

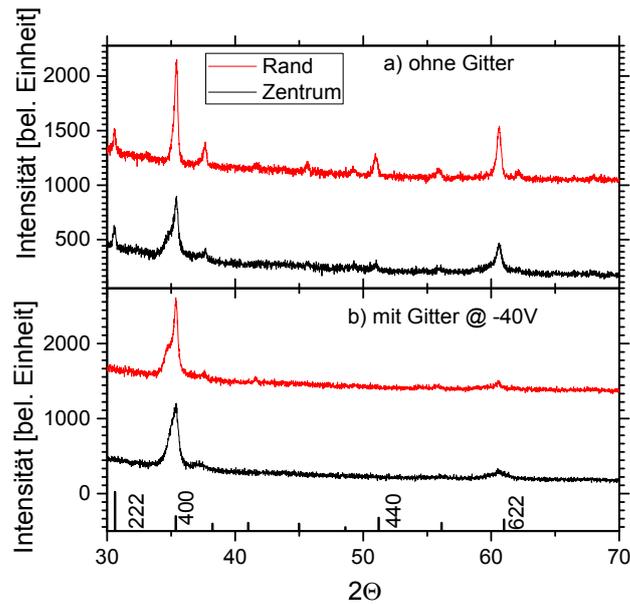


Abb. 60: XRD Messungen jeweils unter dem Targetzentrum und dem Targetrand an folgenden Proben: a) ohne Gitter statische deponierte IOH Schicht. b) mit Gitter deponierten IOH Schichten. Nach [109].

Das unter dem Targetrand aufgenommene Spektrum zeigt deutlich ausgeprägtere Peaks bei allen Kristallorientierungen als das unter dem Targetzentrum aufgenommene. Daraus lässt sich schließen, dass unter dem Targetzentrum durch Plasmadamage die Kristallinität der wachsenden Schicht vermindert wird. Die erklärt auch die in Abb. 59 gezeigte, erhöhte Resistivität der ohne Gitter deponierten Schicht unter dem Targetzentrum. In Abb. 60b sind die unter dem Targetzentrum bzw. –rand aufgenommenen XRD Spektren der mit Gitter bei $p_{O_2} = 0,32\%$ deponierten Schicht dargestellt. Es zeigt sich kaum ein Unterschied zwischen der Kristallinität der unter dem Targetzentrum zu den unter dem Targetrand aufgenommenen Spektren. Daraus lässt sich schließen, dass das Gitter das Plasmadamage unter dem Zentrum des Targets reduziert und so homogenere Beschichtungen zulässt. Allerdings lässt sich insgesamt ein Rückgang der Kristallinität der mit Gitter deponierten Schichten zu den ohne Gitter deponierten Schichten erkennen. Durch das Gitter wird nicht nur die Dichte der O-Ionen, sondern auch die Energie der InO_x -Moleküle, die sich vom Target zum Substrat bewegen, reduziert. Dies könnte eine Ursache für die Verringerung der Kristallinität sein. Auch die Phasenzusammensetzung der IOH Schichten wurde durch Einsatz des Gitters beeinflusst. Während die ohne Gitter abgeschiedenen Schichten zufällig orientiert sind, weisen die mit Gitter abgeschiedenen Schichten eine deutliche Vorzugsorientierung in 400-Richtung auf. Dieser Effekt wurde auch in der Literatur gezeigt [52]. Bei allen XRD-Spektren außer der Messung ohne Gitter unter dem Targetrand kann eine Schulter auf der linken Seite des 400-Peaks beobachtet werden. Diese Schulter könnte durch Verspannung der IOH-Schichten verursacht sein, für eine genauere Analyse sind jedoch weitere Messungen notwendig.

Die Energie der In-Atome während dem Sputterprozess mit sowie ohne Gitter wurde mittels PICMC-Simulation untersucht, und wird in Kap. 5.4 diskutiert. Das Ergebnis der Simulation in Abb. 74 bestätigt, dass die Energie, mit der die In-Atome am Substrat auftreffen, vom Gitter von ca. 25 eV auf ca. 10 eV reduziert wird.

Diese Erkenntnisse korrespondieren gut mit den in Abb. 59 gezeigten Hall Messungen, die ebenfalls homogenere Schichteigenschaften bei Beschichtungen mit Gitter zeigen, jedoch einen Rückgang der Mobilität bei den mit Gitter deponierten Schichten aufweisen.

5.3 Simulationsergebnisse

Die Particle-in-Cell Monte-Carlo (PIC-MC) Simulation, die in dieser Arbeit angewendet wurde, beschreibt alle Transportmechanismen von Partikeln in Vakuumdepositionsprozessen. Der Simulationsalgorithmus wird in Verbindung mit einem vom Benutzer erstellten CAD-Modells seiner Anlage verwendet, in dem externe Arbeitspunkte wie Gasflüsse, Anregungsleistung und Temperatur definiert werden. Durch die Simulation werden die Interaktionen der Partikel miteinander und den Kammerwänden simuliert, wie z.B. Streuung, Ionisation, chemische Reaktionen an den Kammerwänden, oder Absorption [107]. Das Ziel der Simulation ist es, den Fluss bestimmter Partikelspezies vorherzusagen. In dieser Arbeit wird insbesondere der Fluss der O⁻-Ionen vom Target zum Substrat beobachtet, um das am Substrat verursachte Plasma-damage zu bewerten.

5.3.1 Modellerstellung

In die Batch-Anlage wurde wie in Kap. 3.1.2 gezeigt ein negativ vorgespanntes Gitter zwischen Target und Substrat integriert, um hochenergetische, negativ geladenen Sauerstoffionen abzubremesen und dadurch das Plasmadamage am Substrat zu minimieren. Um die Verteilung und Energien der verschiedenen Partikelspezies während des Plasmaprozesses in der Batch-Anlage besser zu verstehen- wurde dieser Prozess auf dem TFD-Cluster mit dem PICMC-Algorithmus simuliert.

Dafür wurde ein zweidimensionales Modell der Anlage entwickelt. Ein dreidimensionales Modell würde sehr viel Rechenzeit beanspruchen, daher wurde ein zweidimensionales Modell verwendet, das einen Längsschnitt durch die Anlage darstellt (siehe Abb. 61). In x- und y-Richtung ist das Modell durch die Kammerwand begrenzt. In z-Richtung (in die Tiefe) wurde das Modell als periodisch definiert, so dass das simulierte Volumen einen in z-Richtung unendlich langen Quader darstellt. Da die reale Sputterkammer zylindrisch geformt ist, sind also gewisse Abweichungen der Simulationsergebnisse von der realen Anlage zu erwarten. Da jedoch die Dimensionen des Modells ohne Änderung aus der realen Anlage übernommen wurden, können trotzdem gültige Aussagen über die physikalischen Vorgänge in der Anlage aus dem Modell gewonnen werden.

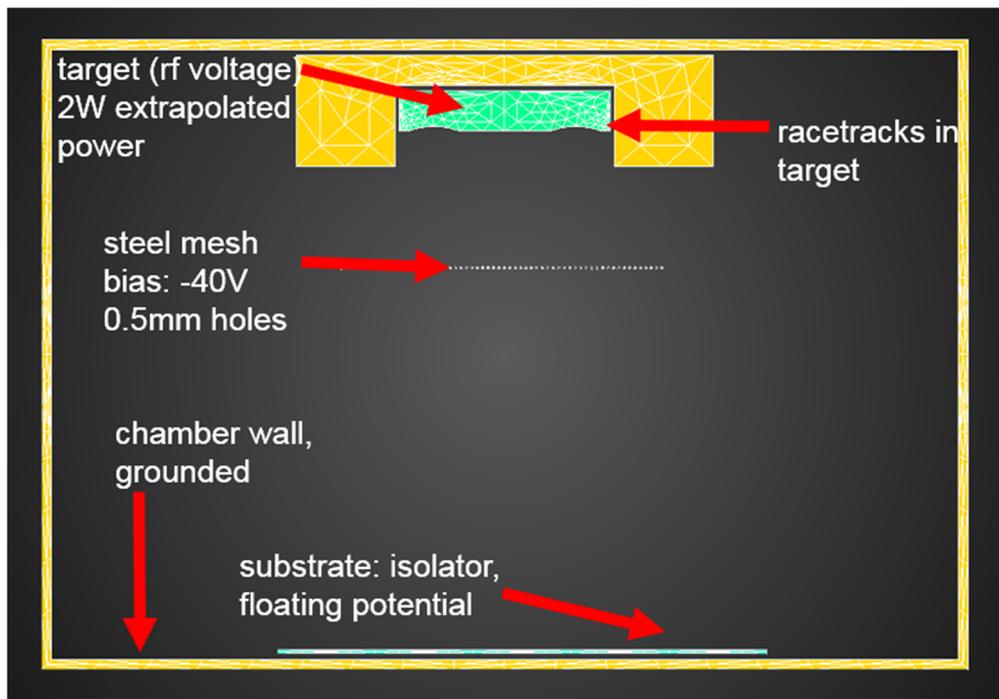


Abb. 61: 2D-Modell der Batch-Anlage mit Gitter zwischen Target und Substrat. Sammlung [109].

Die in Abb. 61 gelb dargestellten Teile sind geerdet und stellen die Kammerwand bzw. die Kathodenumgebung dar. Das Target liegt an RF-Spannung und zeigt Racetracks an den Stellen, an denen bedingt durch das Magnetfeld die Plasmadichte am höchsten ist. Unten ist das Substrat zu sehen, das elektrisch isolierend und auf schwebendem Potential simuliert wird. In der Mitte der Kammer befindet sich das Stahlgitter (Drahtdurchmesser 0,6 mm, Drahtabstand 0,5 mm), das auf -40 V liegt.

Um den Einfluss des Gitters zu bewerten, wurden zwei Modelle miteinander verglichen: eines mit und eines ohne Gitter. Das Modell ohne Gitter ist bis auf das fehlende Gitter identisch mit dem in Abb. 61 gezeigten Modell.

Das CAD-Modell des Magnetrons wurde an das Modell der Batch-Anlage angepasst. Es handelt sich um einen inneren zylindrischen und einen äußeren ringförmigen Magneten mit entgegengesetzten Polaritäten, die über ein Stahljoch verbunden sind. In Abb. 62 ist das Magnetron dreidimensional dargestellt, während das Modell der Batch-Anlage (Target und Kathodenumgebung) mit weißen Linien dargestellt ist. Die Stärke und Richtung des Magnetfeldes ist ebenfalls in Abb. 62 zu sehen. Über den Racetracks im Target verläuft das Magnetfeld parallel zur Targetoberfläche, so dass dort die Elektronen durch die Lorentzkraft ebenfalls parallel zur Targetoberfläche auf eine Kreisbahn abgelenkt werden und an diesen Stellen die größte Plasmadichte erzeugen. Die magnetische Remanenz des Magnetrons wurde auf der dem Target zugewandten Seite auf 1,4 (innerer Magnet) bzw. -1,4 (äußerer Magnet) gesetzt.

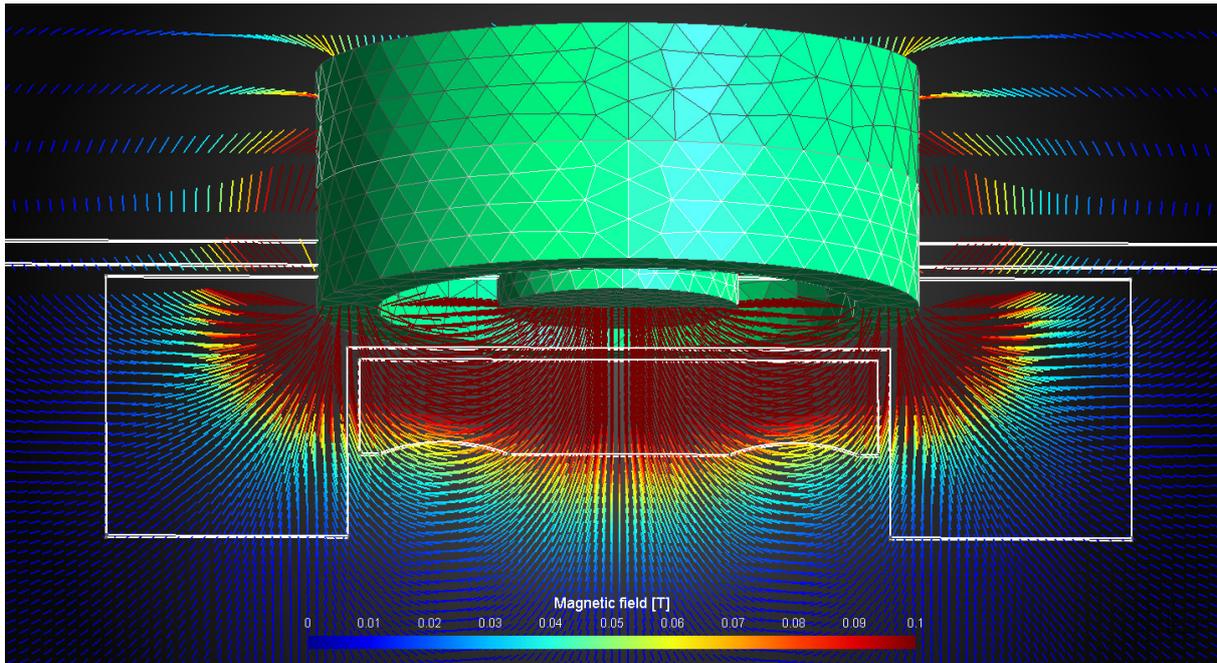


Abb. 62: Magnetron und Magnetfeld im Modell der Batch-Anlage. Sammlung [109].

Zur Kontrolle, ob das simulierte Magnetfeld mit dem realen übereinstimmt, wurde die Magnetfeldstärke aus dem Modell von der Mitte bis zum Rand der Targetoberfläche extrahiert und mit den Herstellerspezifikationen von Gencoa verglichen. In Abb. 63 ist zu sehen, dass das simulierte Magnetfeld hinreichend genau mit dem realen übereinstimmt, um realistische Simulationsergebnisse zu gewährleisten.

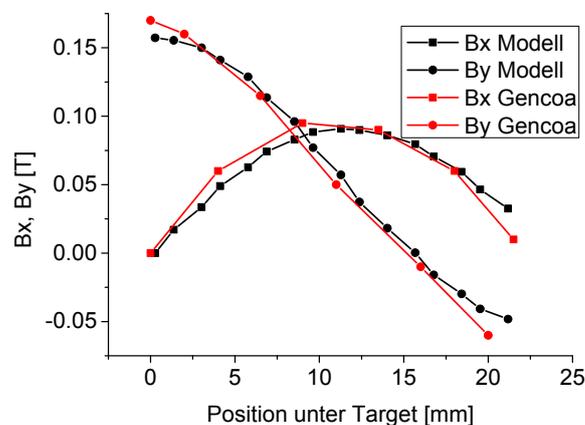


Abb. 63: Vergleich der Magnetfelder in der Batch-Anlage: Modell und Herstellerangaben. Position 0 steht für die Mitte des Targets Nach [109].

Da das Modell symmetrisch ist wurde, um Rechenzeit zu sparen, der Plasmaprozess nur für die linke Hälfte der Kammer berechnet. Dafür wurde entlang der Mitte des Modells eine spiegelnde Ebene eingeführt, die sämtliche auftreffenden Partikel reflektiert. So konnte das Simulationsergebnis im Postprocessing gespiegelt und auf die gesamte Breite des Modells übertragen werden.

Die extrapolierte simulierte Leistung wurde auf 2 W gesetzt, um die Rechenzeit für das Modell moderat zu halten (ca. 3 Tage auf 25 CPUs). Trotz verringerter simulierter Leistung im Vergleich zur in der realen Anlage verwendeten Leistung (hier: 70 W) können der Einfluss des Gitters auf die Entladungscharakteristik und die Partikelverteilung während des Plasma-

prozesses qualitativ gut durch das Modell beschrieben werden. Es wurde in Zeitschritten von $2,5 \times 10^{-11}$ s simuliert. Der Prozessgasdruck für Ar wurde auf 0,6 Pa gesetzt, und der Skalierungsfaktor für Ar betrug $1,5 \times 10^{19}$. Für Elektronen und Ionen wurde der Skalierungsfaktor auf 10^5 gesetzt. An den Stellen um das Target herum, wo die höchste Plasmadichte zu erwarten ist, wurde die Zellgröße des Modells auf 0,315 mm in x-Richtung und 0,25 mm in y-Richtung gesetzt.

Die Simulationsparameter sind in Tab. 7 und Tab. 8 zusammengefasst.

Tab. 7: Physikalische Simulationsparameter. Nach [109].

Modellgröße	94,5 x 124 x 1 mm ³
extrapolierte Leistung	2 W
simulierte Spezies	e, Ar, Ar ⁺ , O ⁻ , In
Ar Druck	0,6 Pa
Remanenz	1,4

Tab. 8: Numerische Simulationsparameter. Nach [109].

benutzte CPUs	20
Zellauflösung	235 x 310 x 1
Zeitschritt	$2,5 \times 10^{-11}$ s
gesamte simulierte Zeit	41,3 μ s
Skalierungsfaktor e, Ar ⁺ , In	10^5
Skalierungsfaktor O ⁻	$0,04 \times 10^5$
Skalierungsfaktor Ar	$1,5 \times 10^9$

An das Target wird eine Wechselspannung mit Radiofrequenz (13,56 MHz) angelegt, deren Höhe automatisch vom Simulationsalgorithmus geregelt wird, so dass die vorgegebene Leistung erreicht wird. Im eingeschwungenen Zustand lagen 240 V Peak-Spannung an.

Für die Wände des Modells wurden verschiedene Reaktionen für das Auftreffen von Partikeln definiert. Am Target werden durch das Auftreffen von Ar⁺ Ionen jeweils ein Ar-Atom, ein Elektron, ein In-Atom und ein O⁻ Ion emittiert. An der Kammerwand, am Substrat und am Gitter werden bei Auftreffen eines Ar⁺ Ions ein Ar-Atom und ein Elektron emittiert. Alle Wände des Modells absorbieren Elektronen, O⁻ Ionen und In-Atome, falls diese auftreffen.

Zur Visualisierung des Modells sowie der Simulationsergebnisse wurde das Open-Source-Programm GMSH verwendet [110].

5.3.2 Modell der Batch-Anlage ohne Gitter

Um die Erkenntnisse aus den statischen Depositionsexperimenten zu überprüfen, wurde das Modell der Batch-Anlage zunächst ohne Gitter berechnet. Ob das Plasma im Modell korrekt gezündet hat und sich auf einen stabilen Zustand eingeschwungen hat, lässt sich am Plot der Plasmadichte überprüfen (siehe Abb. 64). Da das Plasma in der Simulation ca. 5 μ s braucht, um zu zünden, und mindestens 15 μ s, um sich zu stabilisieren, wurden die folgenden Plots nach einer simulierten Zeit von 41,3 μ s aufgenommen

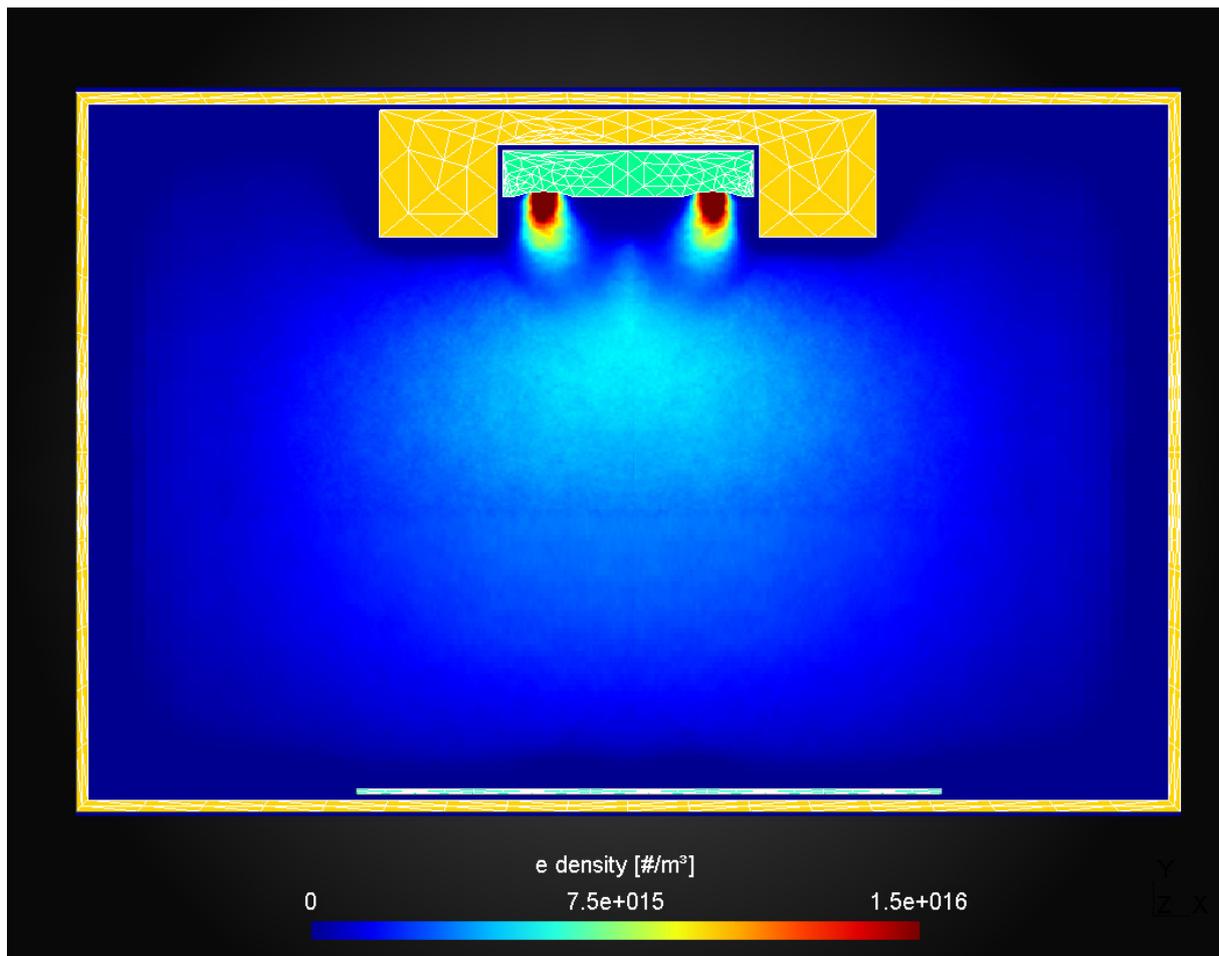


Abb. 64: Simulationsergebnisse für das Modell der Batch-Anlage ohne Gitter: Plasmadichte.

Unter den Racetracks des Targets lassen sich gut die beiden Plasmakeulen mit ca. $1,5 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ Elektronendichte erkennen. Diese charakteristische Form des Plasmas wird vom Magnetfeld verursacht und sieht so aus wie erwartet. Durch die RF-Anregung hat sich das Plasma auch in die Mitte der Anlage ausgebreitet. Die DC-Bias-Spannung, die sich am Target eingestellt hat, beträgt -97 V . Dies ist etwas weniger als die im realen Prozess gemessene Spannung (ca. -160 V), was sich wahrscheinlich durch die im Modell verwendete geringere extrapolierte Leistung von 2 W erklären lässt.

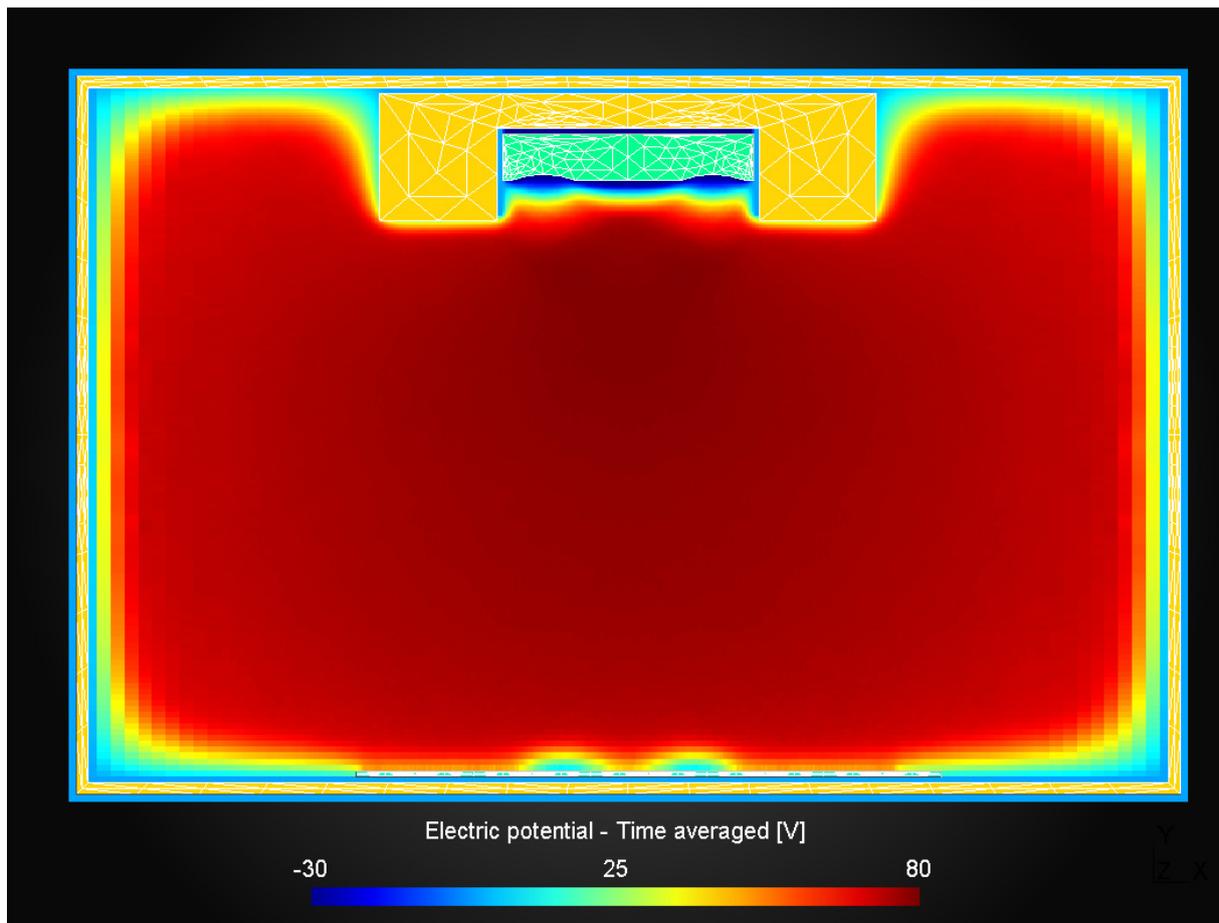


Abb. 65: Gemitteltes elektrisches Feld im Modell der Batch-Anlage ohne Gitter bei brennendem Plasma.

Das gemittelte elektrische Feld in der Anlage ist in Abb. 65 gezeigt. Um das Target herum ist ein Bereich mit negativem Potential zu sehen – dies ist die oben erwähnte DC-Bias-Spannung, die sich bei allen RF-Sputterprozessen am Target ausbildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in der Abbildung das Potential nur bis zu einem Minimum von -30 V angezeigt. Zu dieser DC-Bias-Spannung kommt es aufgrund der größeren Trägheit der positiv geladenen Ionen im Vergleich zu den leichten Elektronen. Während der positiven Halbwelle der RF-Spannung werden mehr Elektronen zum Target beschleunigt, als während der negativen Halbwelle positive Ionen. Dadurch lädt sich die Targetoberfläche negativ auf, bis durch Coulombabstoßung der Ionenstrom zum Target gleich dem Elektronenstrom ist [111]. Die RF-Spannung selbst ist in dieser Abbildung nicht zu sehen, da die Spannung sich über die Zeit gemittelt zu Null addiert. Das Plasmapotential erreicht etwa +80 V in der Mitte der Kammer. An der geerdeten Kammerwand, die die Anode des Systems darstellt, wird das Potential auf 0 V gezogen.

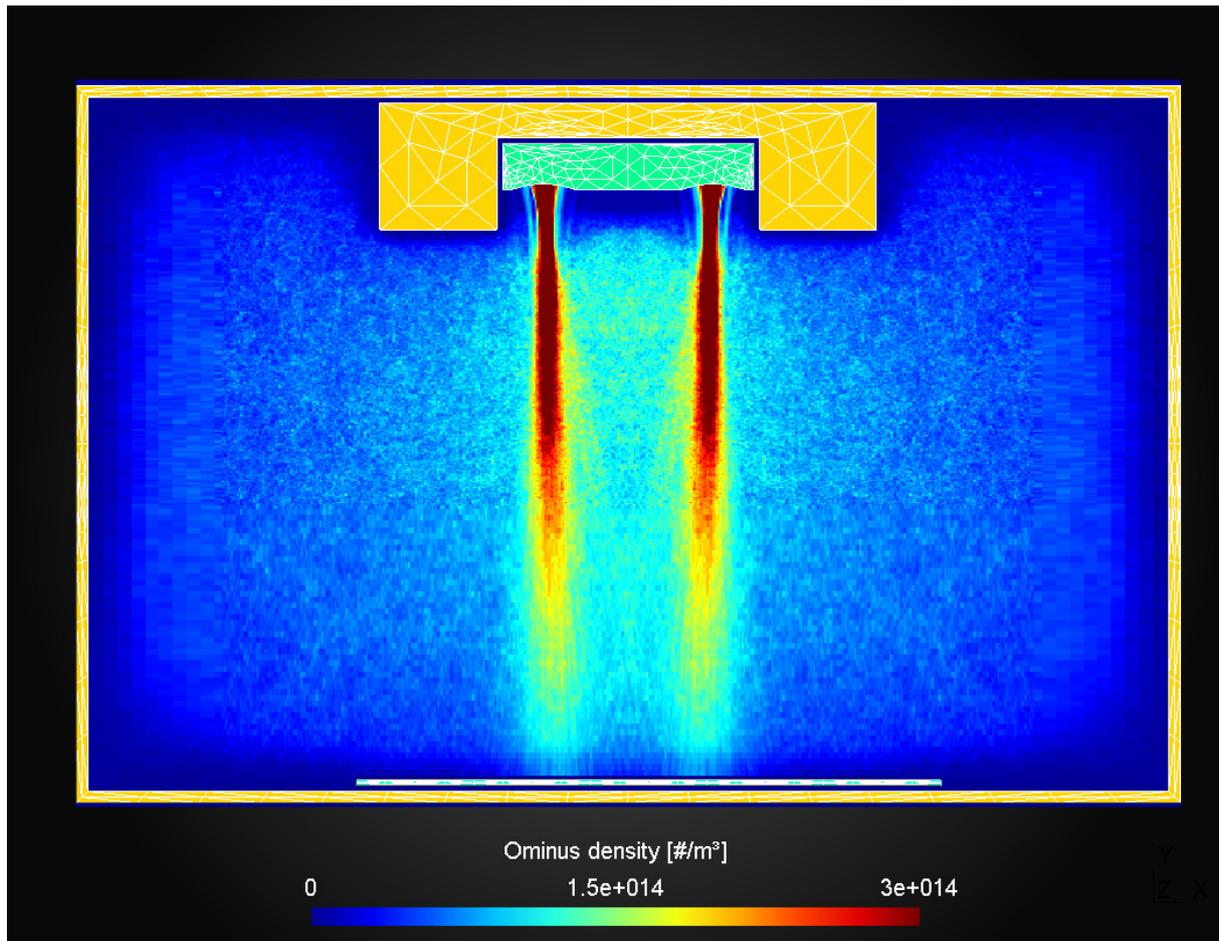


Abb. 66: O^- Ionendichte im Modell der Batch-Anlage ohne Gitter bei brennendem Plasma.

Die Dichte der negativ geladenen Sauerstoffionen, die vom Kathodenfall in Richtung des Substrates beschleunigt werden, sind in Abb. 66 dargestellt. Besonders im Bereich der Race-tracks werden O^- -Ionen aus dem Target herausgelöst und im elektrischen Feld des Kathodenfalls auf ca. 130 eV beschleunigt (siehe Abb. 67). Diese Energie entspricht grob der Potentialdifferenz zwischen Targetoberfläche und Plasmapotential und ist deutlich höher als die für gutes Schichtwachstum bevorzugten 50 eV. Folglich ist Plasmadamage an der wachsenden Schicht zu erwarten. Die O^- -Ionen werden senkrecht zur Targetoberfläche beschleunigt. Durch die Krümmung der Racetracks werden sie leicht zur Mitte des Targets hin abgelenkt, so dass die Ionenströme sich zum Substrat hin aufeinander zu bewegen. Vergleicht man die O^- -Ionendichte mit dem elektrischen Feld in Abb. 65, so lässt sich feststellen, dass an den Stellen, wo die meisten O^- -Ionen auftreffen, sich das isolierende Substrat stärker negativ auflädt als auf der übrigen Fläche.

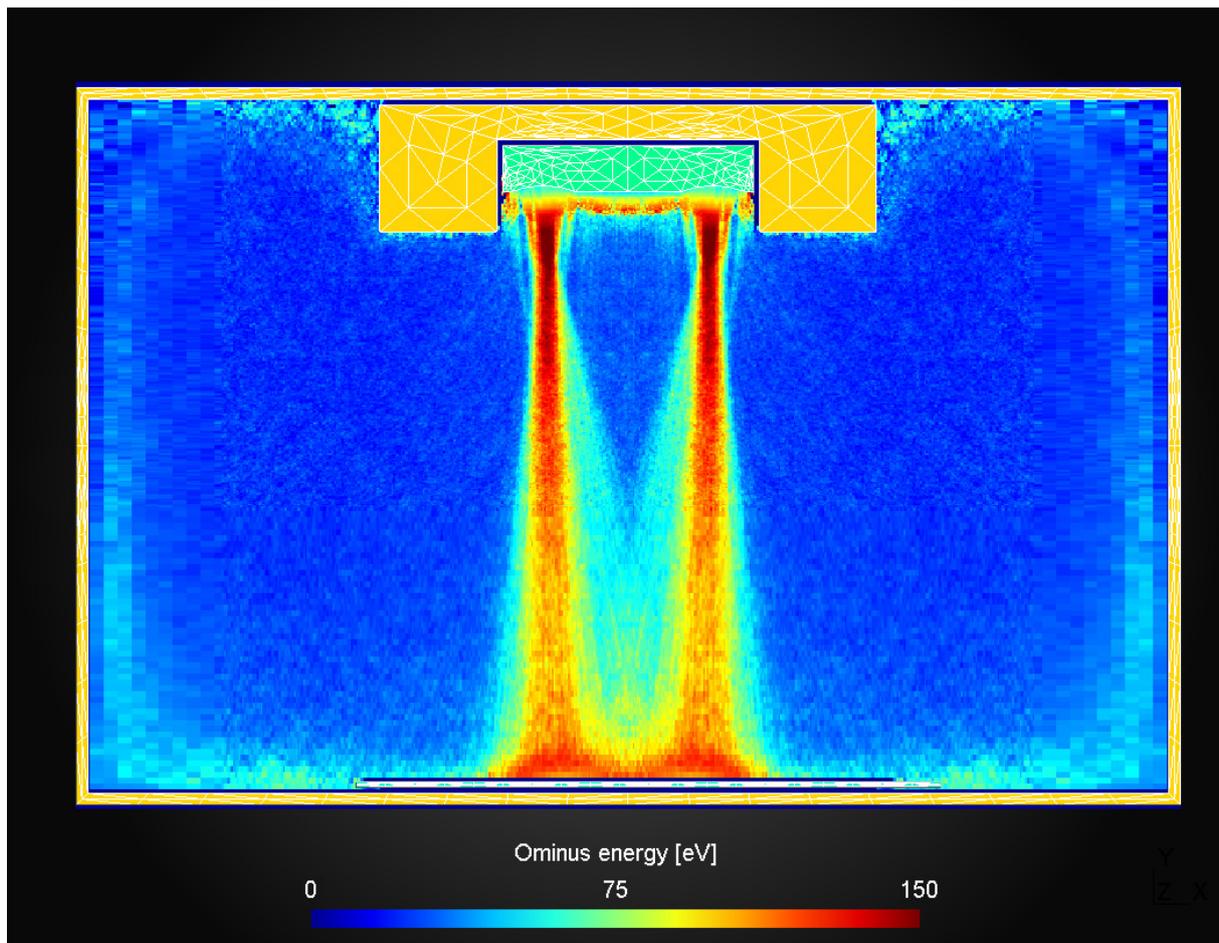


Abb. 67: Energie der O^- Ionen im Modell der Batch-Anlage ohne Gitter bei brennendem Plasma.

Die in Abb. 67 dargestellte Energie der O^- -Ionen verläuft im Wesentlichen parallel zur höchsten Ionendichte. Auch hier ist eine leichte Fokussierung zur Mitte des Targets hin aufgrund der Krümmung der Racetracks erkennbar. Bemerkenswert ist der Verlauf der Ionenenergie am Substrat. Aufgrund der negativen Aufladung des Substrats an den Stellen der höchsten Ionendichte kommt es dort zu einer Verringerung der Ionenenergie, da die ankommenden negativen Ionen durch die von der negativen Ladung des Substrates verursachten Coulombkraft abgebremst werden.

Dies wird auch in Abb. 68 deutlich. Hier sind die Ionenenergie und die Ionendichte über die Substratposition aufgetragen. Die Ionenenergie hat ihre höchsten Werte an den Stellen 0 mm und 20 mm. Die Ionendichte dagegen hat ihre höchsten Werte an den Positionen 15 mm, an denen die Ionenenergie Minima hat.

Das Resultat dieser beiden zueinander verschobenen Verteilungen ist, dass sich die Beeinträchtigung der wachsenden Schicht durch Plasmadamage nicht nur auf die Stellen mit der höchsten Ionendichte senkrecht unter den Racetracks beschränkt, wie es für Planarkathoden in der Literatur gezeigt wurde [53]. Vielmehr erfährt auch die Stelle des Substrates unter dem Targetzentrum, an der die Ionendichte niedriger ist, einen hohen Grad an Plasmadamage, da an diesen Stellen eine höhere Ionenenergie herrscht. Mit diesem Ergebnis lässt sich das Resistivitätsmapping der statisch abgeschiedenen IOH-Schicht ohne Gitter verstehen (siehe Abb. 68 oberes Diagramm). In diesem Mapping zeigt sich zentral unter dem Target ein geschlossener Bereich mit erhöhter Resistivität, der durch Plasmadamage hervorgerufen wurde.

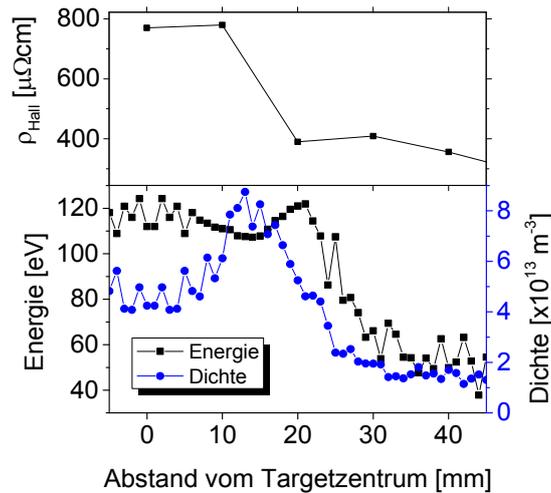


Abb. 68: Oberes Diagramm: Verteilung der Hall-Resistivität der ohne Gitter deponierten IOH-Schicht in Abhängigkeit des Abstands vom Targetzentrum. Unteres Diagramm: Simulierte Energie und Dichte der O^- Ionen aus dem Modell ohne Gitter in Abhängigkeit des Abstands vom Targetzentrum.

Zusammenfassend betrachtet zeigt das Modell der Batch-Anlage ohne Gitter, dass durch den Sputterprozess mit einem keramischen Target negativ geladene Sauerstoffionen im Kathodenfall in Richtung des Substrates auf hohe Energien beschleunigt werden. Für die reduzierte simulierte Leistung von $P = 2 \text{ W}$ extrapoliert lagen diese Energien bei bis zu 130 eV. Partikelenergien in dieser Größenordnung führen am Substrat und an der wachsenden Schicht zu Schädigungen, was sich bei TCO-Schichten in erhöhter Resistivität und verringerter Kristallinität äußert. Da in der realen Anlage die DC-Bias-Spannung am Target höher war als im Modell, sind dort wahrscheinlich die Partikelenergien tendenziell noch höher als im Modell. Die real mit Hallmessungen nachgewiesene Resistivitätsverteilung der statisch abgeschiedenen IOH-Schicht passt also gut mit der simulierten Verteilung der O^- Ionendichte und –energie zusammen. Dies bedeutet, dass das simulierte Modell der Batch-Anlage realistische Ergebnisse liefert, und dass zuverlässige Aussagen über die Verteilung von hochenergetischen Ionen möglich sind.

5.3.3 Modell der Batch-Anlage mit Gitter

Um den Einfluss des Gitters auf die Partikelenergie und –verteilung während des Plasmaprozesses genauer zu verstehen, wurde das negativ vorgespannte Gitter in das Modell der Batch-Anlage integriert. Da das Gitter, wie alle Oberflächen im Modell, Elektronen absorbiert, schränkt es den Zündbereich des Plasmas ein. Die Simulationen haben gezeigt, dass das Plasma im Modell nicht zünden kann, falls das Gitter weniger als 2,7 cm von der Targetoberfläche entfernt ist. Das Gitter liegt auf -40 V, und der Abstand der Gitterdrähte beträgt 0,5 mm wie in der realen Anlage.

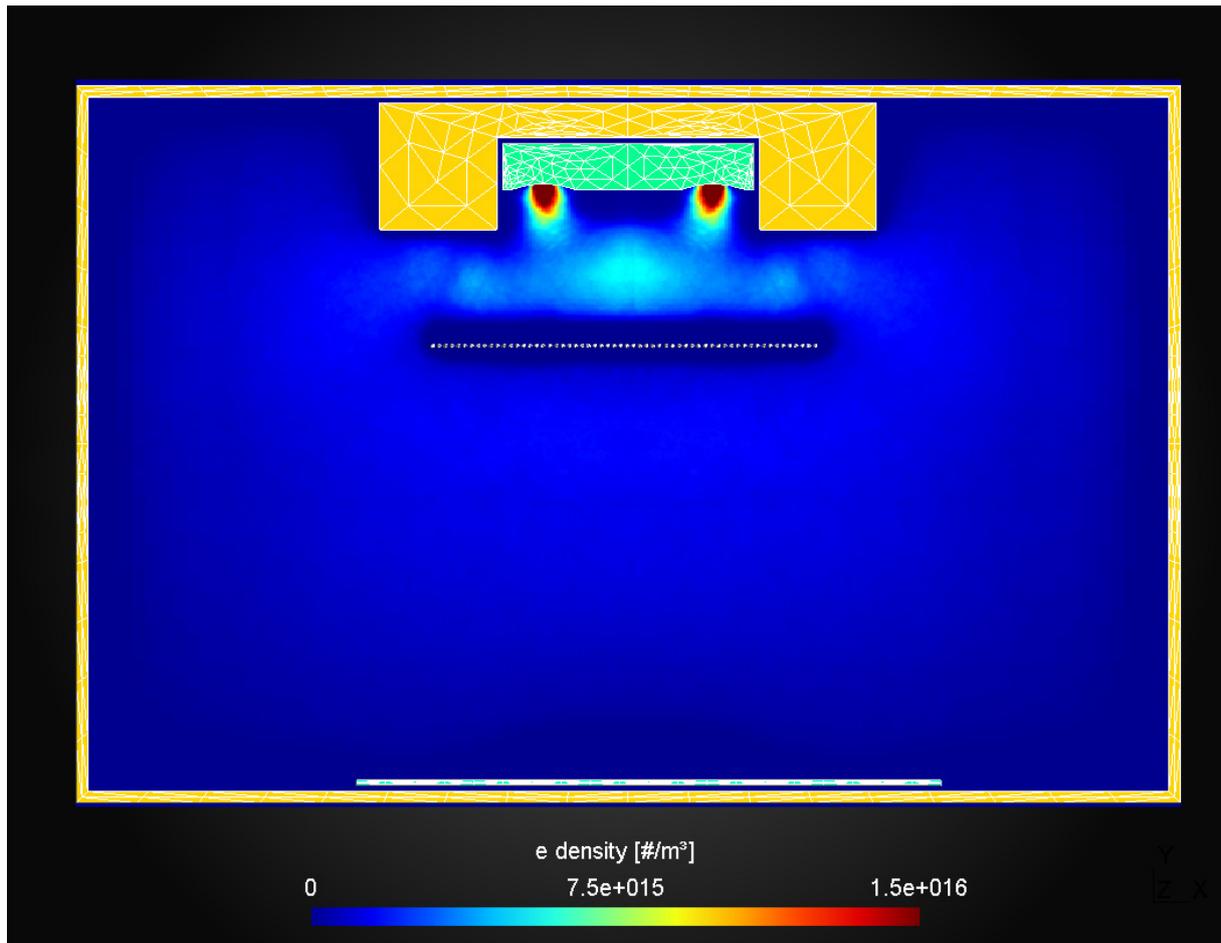


Abb. 69: Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter – Elektronendichte.

In Abb. 69 ist die Elektronendichte des Plasmaprozesses 41,4 μs nach Prozessstart im Modell der Batch-Anlage mit Gitter gezeigt. Die Prozessparameter extrapolierte Leistung $P = 2 \text{ W}$ und Prozessgasdruck $p_{\text{tot}} = 0,6 \text{ Pa}$ wurden wie im Modell ohne Gitter unverändert beibehalten. Die Elektronendichte weist abermals bei beiden für das Magnetronspütern charakteristische Keulen unter der Racetracks auf. Der Bereich mit erhöhter Plasmadichte (in Abb. 69 hellblau dargestellt) im Kammervolumen ist auf den Zwischenraum zwischen Target und Gitter beschränkt, während er im Modell ohne Gitter auf das gesamte Kammervolumen verteilt war. Um das Gitter herum ist ein dunkler Bereich mit sehr niedriger Elektronendichte sichtbar, was durch die Elektronenabsorption des Gitters erklärt werden kann.

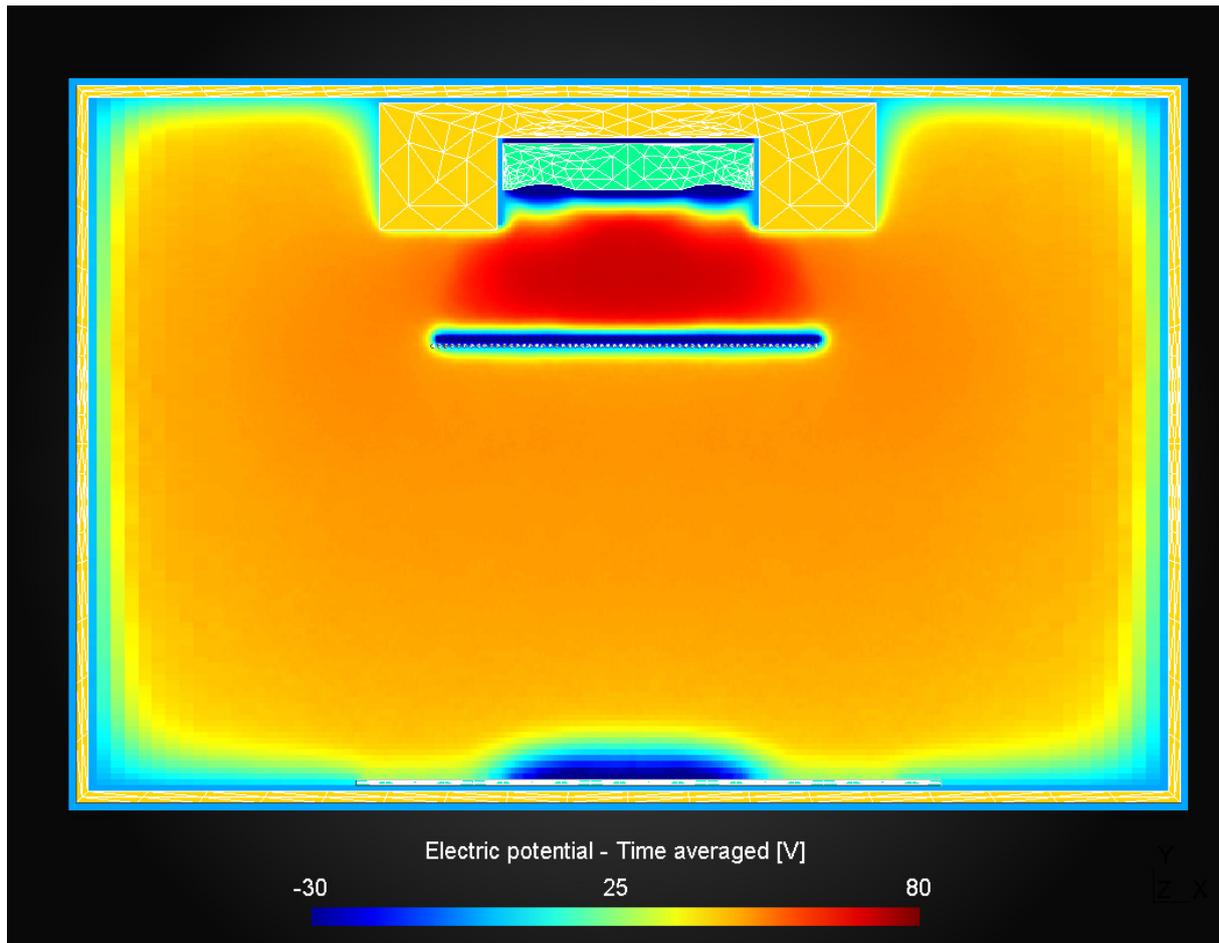


Abb. 70: Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter – gemittelttes elektrisches Feld.

In Abb. 70 ist das gemittelte elektrische Feld im Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter nach $41,3 \mu\text{s}$ simulierter Zeit bei eingeschwungenem Plasma dargestellt. Der Bereich, an dem das positive Plasmapotential vorherrscht, ist analog zum Bereich mit hoher Plasmadichte auf den Zwischenraum zwischen Target und Gitter beschränkt. Am Target bildet sich durch den RF-Prozess wie im Modell ohne Gitter eine DC-Bias-Spannung aus – in diesem Fall -125 V . Dass das Gitter fest auf -40 V gelegt ist, lässt sich am dunkelblauen Bereich um das Gitter in Abb. 70 erkennen. Das isolierende Substrat lädt sich in dieser Simulation auf ein Potential von -40 V auf. Diese Aufladung ist stärker negativ als im Modell ohne Gitter (dort lag das Substratpotential bei ca. 0 V), obwohl hier sowohl die Dichte als auch die Energie der negativen Sauerstoffionen geringer ist. Die stärker negative Aufladung resultiert wahrscheinlich aus dem geringeren Plasmapotential im Kammervolumen über dem Substrat, das den Aufladungseffekt der negativen O^- Ionen zu einem geringeren Maß kompensiert als im Modell ohne Gitter.

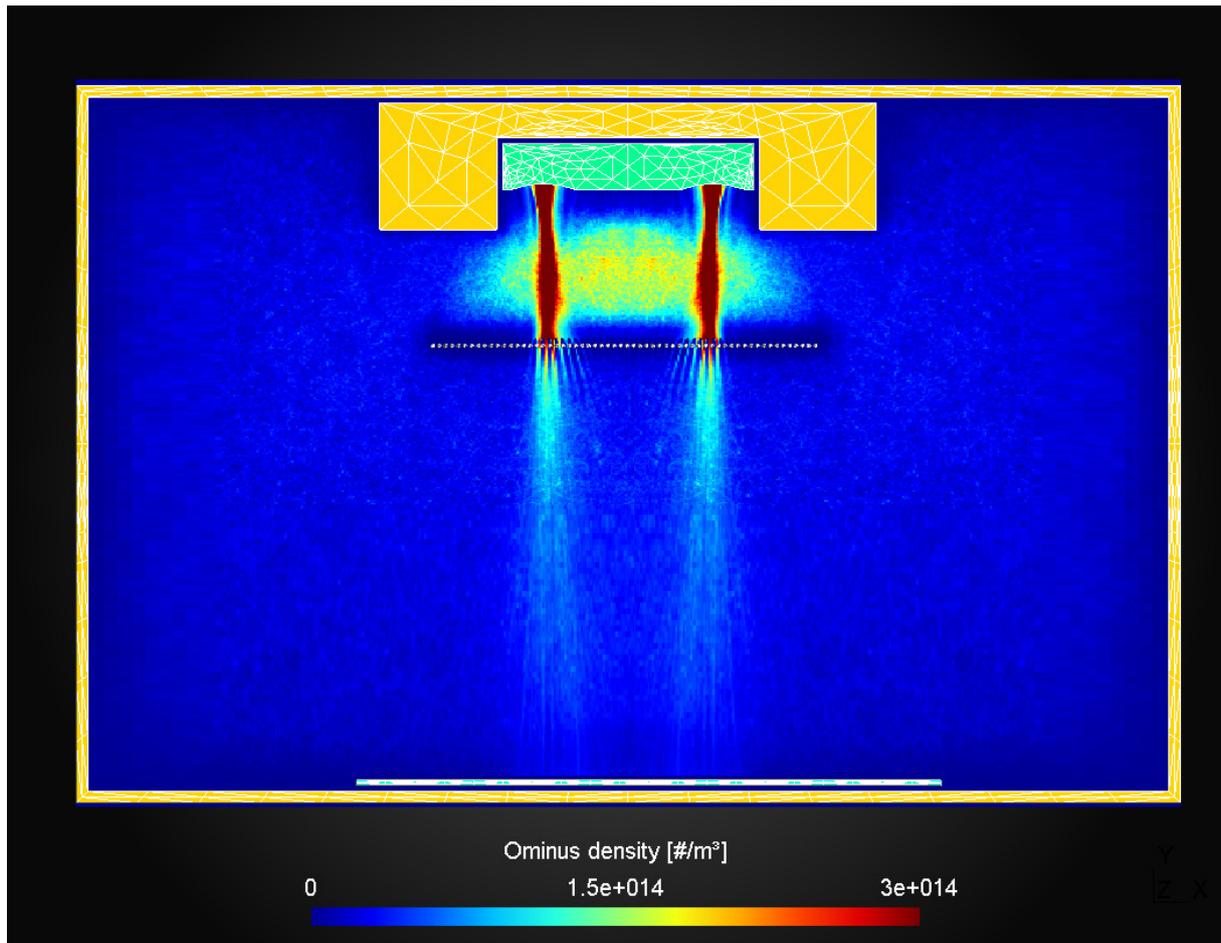


Abb. 71: O^- Ionendichte im Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter bei brennendem Plasma.

Die Dichte der negativen O^- -Ionen ist in Abb. 71 dargestellt. Durch das negativ vorgespannte Gitter werden die ebenfalls negativ geladenen O^- -Ionen durch die Coulombkraft abgestoßen. Zusätzlich kollidieren einige Partikel, die sich vom Target zum Substrat bewegen, mechanisch mit den Gitterdrähten und werden so gestreut. Eine große Anzahl O^- -Ionen werden zwischen Target und Gitter durch das elektrische Feld in einer Wolke festgehalten. Die O^- -Ionendichte unter der Gitter und am Substrat verringert sich um ein Vielfaches im Vergleich zum Modell ohne Gitter. Durch die Abstände zwischen den Drähten des Gitters und die Höhe der am Gitter angelegten Spannung kann reguliert werden, wie viele O^- -Ionen das Substrat erreichen.

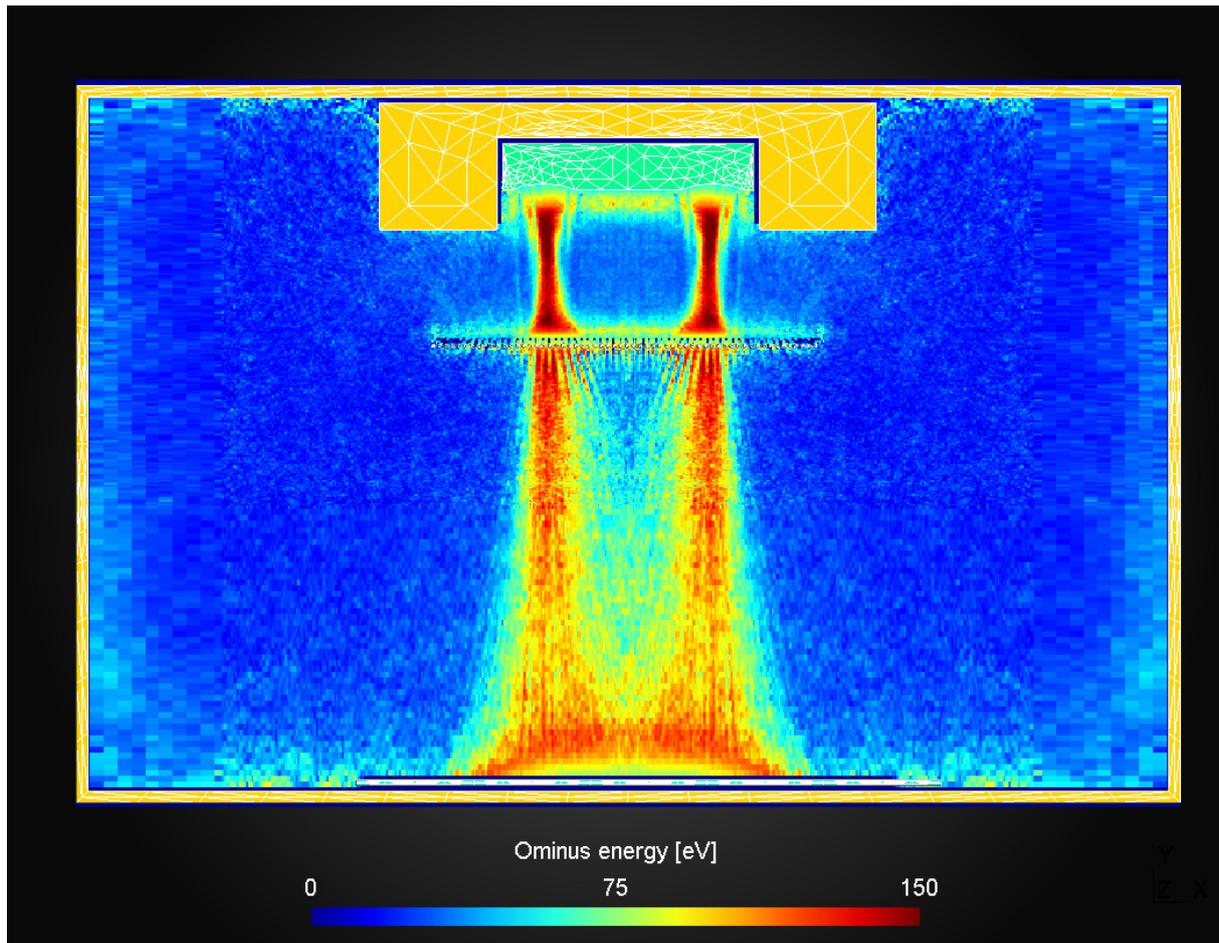


Abb. 72: O^- Ionenenergie im Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter bei brennendem Plasma.

Die Energie der O^- Ionen ist in Abb. 72 gezeigt. Durch das elektrische Feld werden die Ionen oberhalb vom Gitter zunächst abgebremst. Dies wird daraus deutlich, dass sich ihre Energie von 150 eV auf ca. 75 eV reduziert. Die Ionen, die genügend Energie hatten, um die Potentialbarriere des Gitters zu passieren, und sich nun unter dem Gitter befinden, werden nun von der Potentialdifferenz zwischen dem Gitter (-40 V) und dem Plasmapotential (ca. +50 V, siehe Abb. 70) wieder beschleunigt. Dies lässt sich auch an der Energie der O^- Ionen erkennen: nachdem sie oberhalb des Gitters auf 75 eV abgebremst wurden, werden sie unterhalb vom Gitter wieder auf ca. 120 eV beschleunigt. Durch die negative Aufladung des Substrates werden die Ionen dort wiederum auf ca. 80 eV im Zentrum des Substrats abgebremst.

Die exakten Werte der simulierten Energie und Dichte der O^- Ionen im Modell der Batch-Anlage mit Gitter sind in Abb. 73 unten abhängig vom Abstand des Targetzentrums gezeigt. Die beiden senkrecht unter den Racetracks gelegenen Peaks in der Ionendichte sind zu sehen (Position +/- 15 mm). Im Vergleich zum Modell ohne Gitter sind diese beiden Peaks durch Streuung der Ionen am Gitter jedoch über eine größere Fläche verteilt, und zudem konnte ihr Maximalwert durch das Gitter von $8 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ auf $3,5 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ reduziert werden. Die Ionenenergie im Zentrum des Substrats wurde von 120 eV auf 80 eV reduziert (Position 0 mm). Lediglich am Rand des Substrats befinden sich noch zwei Bereiche mit Ionenenergien > 100 eV, da jedoch hier die Ionendichte sehr niedrig ist, fallen sie nur wenig ins Gewicht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Modell der Batch-Anlage durch Einführung eines negativ vorgespannten Gitters erfolgreich demonstriert werden konnte, dass Plasmadamage am Substrat durch Verringerung sowohl der O^- -Ionendichte als auch der Ionenenergie reduziert werden konnte.

Die an der realen IOH-Schicht mit Hallmessungen gezeigten Resistivitäten sind zum Vergleich zur Simulation im oberen Diagramm von Abb. 73 abgebildet. Aus den Simulationsdaten resultierend müsste in der Mitte der Probe ein ca. 1 cm² großer Bereich mit vermindertem Plasmadamage existieren. Die gemessenen Resistivitätsdaten zeigen hier jedoch den höchsten Wert, was den Simulationsdaten widerspricht. Dies lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass das Modell der Batch-Anlage zweidimensional ausgeführt wurde. In Abb. 71 ist zu sehen, dass sich die beiden Ströme der O⁻ Ionen leicht aufeinander zubewegen, z.T. aufgrund der Fokussierung durch die Racetracks. In der realen, zylindrisch geformten Anlage könnte dieser Aspekt stärker zum Tragen kommen, so dass sich die beiden Ströme am Substrat überlappen und einen geschlossenen Bereich mit erhöhtem Plasmadamage erzeugen. Diese Ungenauigkeit lässt sich evtl. durch die Verwendung eines dreidimensionalen Modells beheben. Die Resistivitätswerte außerhalb vom Targetzentrum stimmen jedoch gut mit der Simulation überein. Der Peak in der Resistivität bei 10 mm wird durch die hohe Ionendichte an diesem Punkt verursacht. An der Position 20 mm ist die Resistivität relativ niedrig, und auch in der Simulation sind sowohl Ionendichte als auch –energie an dieser Stelle niedrig. An Pos. 25 mm ist die Ionenenergie sehr hoch, was sich auch in erhöhter Resistivität niederschlägt. Ab Pos. 40 mm sind sowohl Ionendichte als auch Energie nur noch gering, und auch die Resistivität ist ab dieser Position niedrig.

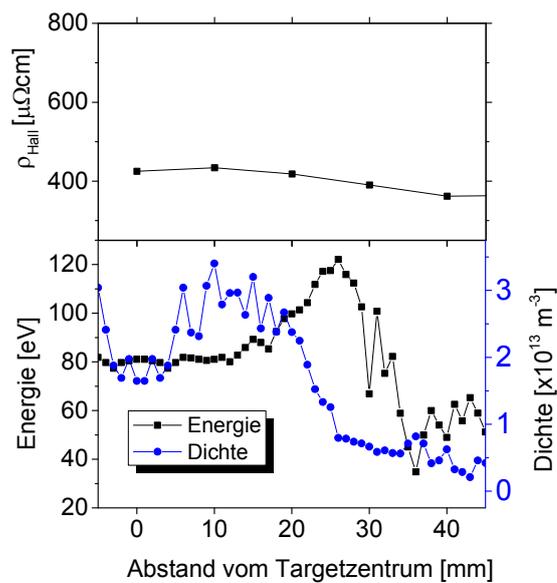


Abb. 73: Oberes Diagramm: Verteilung der Hall-Resistivität der mit Gitter deponierten IOH-Schicht in Abhängigkeit des Abstands vom Targetzentrum. Unteres Diagramm: Simulierte Energie und Dichte der O⁻ Ionen aus dem Modell mit Gitter in Abhängigkeit des Abstands vom Targetzentrum.

Es lässt sich schlussfolgern, dass abgesehen von der Ungenauigkeit unter dem Targetzentrum auch das Modell der Batch-Anlage mit Gitter realistische Ergebnisse liefert, die Vorhersagen der realen Schichteigenschaften aufgrund der Verteilung von hochenergetischen Partikeln in der Simulation zulassen.

5.4 Diskussion der Ergebnisse zur Verminderung von Plasma-damage durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer

Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den in Kap. 5 und den in der Literatur gezeigten Ergebnissen werden diesem Kapitel diskutiert. Aus den Simulationsergebnissen werden Vorschläge zur Verbesserung der Anlagengeometrie, die die Qualität der deponierten Schichten verbessern könnten, extrahiert.

Um die Ursache der verringerten Kristallinität der mit Gitter deponierten IOH Schichten zu untersuchen wurde in Abb. 74 die Energie der In-Atome während des Depositionsprozesses geplottet.

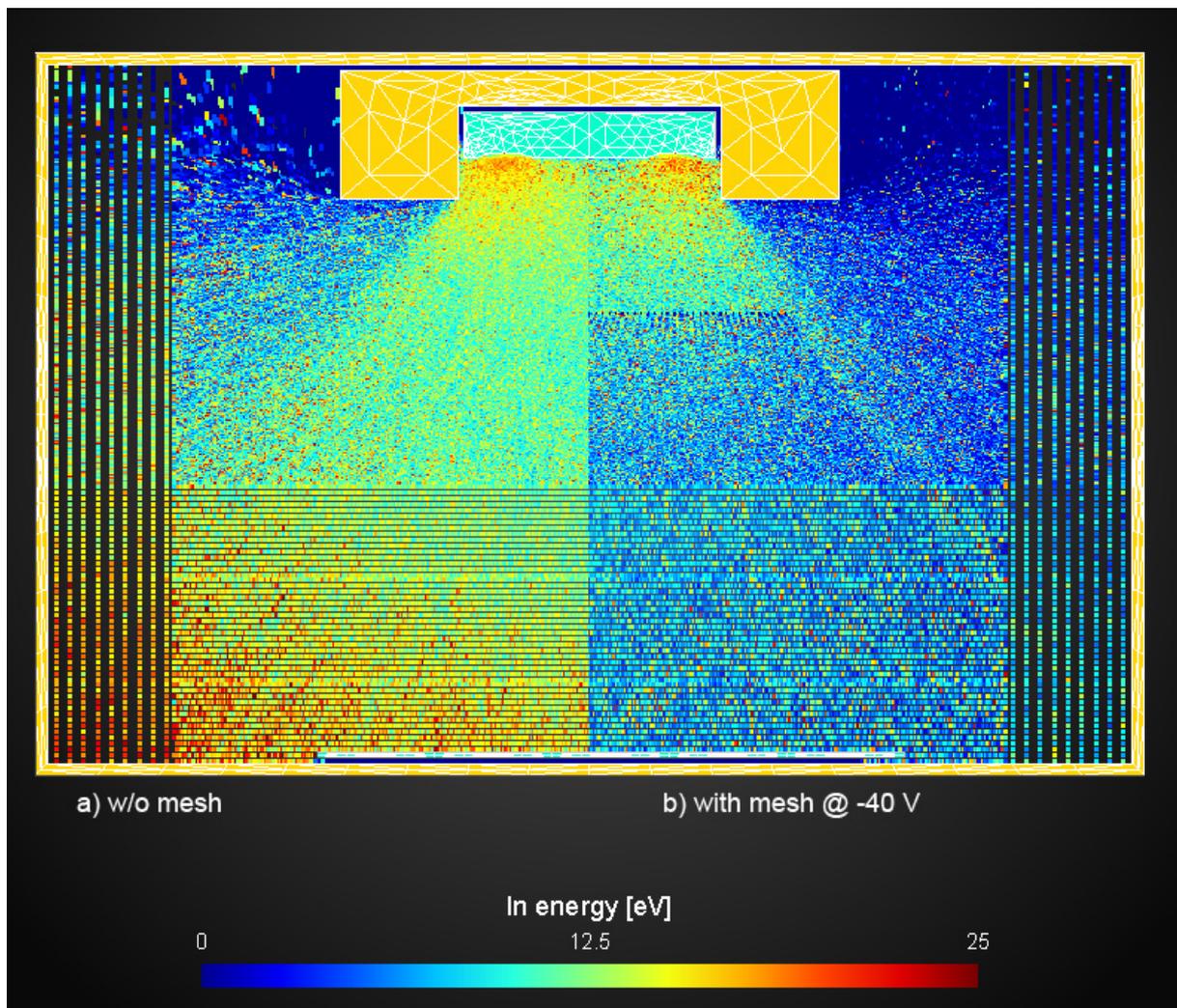


Abb. 74: a) Energie der In-Atome im Modell der Batch-Anlage ohne Gitter. b) Energie der In-Atome im Modell der Batch-Anlage mit vorgespanntem Gitter.

Die Abbildung ist zweigeteilt. In der linken Hälfte (Abb. 74a) ist das Modell ohne Gitter abgebildet, in der rechten Hälfte (Abb. 74b) das Modell mit Gitter. In beiden Hälften der Abbildung wird die gleiche Energieskala zur farblichen Darstellung der Energiewerte verwendet. In Abb. 74a lässt sich erkennen, dass die In-Atome im Modell ohne Gitter mit einer maximalen Energie von ca. 20 eV am Substrat auftreffen, während in Abb. 74b die maximale Energie im Modell mit Gitter auf ca. 10 eV verringert wurde. Es kann angenommen werden, dass die in der Simulation gezeigte Verringerung der Energie der In-Atome durch das Gitter zu einer

Verringerung der Oberflächendiffusion der Atome am Substrat und damit auch zur Verringerung der Kristallinität der wachsenden Schicht führt, die bei mit Gitter deponierten Schichten an Positionen gegenüber des Targetrandes nachgewiesen wurde (siehe Abb. 60).

Um ein Schichtwachstum mit hoher Kristallinität zu erreichen besteht also noch Optimierungspotential beim Abstand der Gitterdrähte. Es gilt, einen Gitterdrahtabstand zu finden, bei dem die hochenergetischen O⁻-Ionen ausreichend abgebremst werden, und die In-Atome nur minimal beeinflusst werden.

Die von Yasui *et al.* gezeigten Ergebnisse [54] sind vergleichbar mit den in Kap. 5.2.1 gezeigten Materialeigenschaften. Beim Sputtern ohne Gitter zeigt sich in Yasuis Arbeit ein Bereich mit hoher Resistivität und geringer Kristallinität unter dem Targetzentrum, der durch Einsatz des Gitters vermieden werden kann. Durch den Einsatz des Gitters sind bei Yasui ebenfalls wie in dieser Arbeit eine Verringerung der Ladungsträgermobilität sowie eine leichte Erhöhung der Halbwertsbreite der XRD-Peaks außerhalb des Targetzentrums zu erkennen. Diese nachteiligen Auswirkungen des Gitters auf das Schichtwachstum scheinen bei Yasui jedoch in einem geringeren Maße aufzutreten als in dieser Arbeit. Die könnte zu Teil daran liegen, dass Yasui bei Depositionen mit Gitter die Sputterleistung verdoppelt hat im Vergleich zu Depositionen ohne Gitter, und dadurch eine ähnlich hohe Oberflächendiffusion der Metalloxidmoleküle auf dem Substrat für ein dichtes Schichtwachstum bei der Deposition mit sowie ohne Gitter erreicht hat. Auch die im Vergleich zu dieser Arbeit andere Anlagengeometrie wirkt sich auf die Verteilung der Ionenenergien in der Anlage aus. Dies wurde mittels PICMC-Simulation des Plasmaprozesses in Yasuis Anlagengeometrie näher untersucht. Das Modell von Yasuis Anlagengeometrie wurde analog zum Modell der Batch-Anlage als 2D-Modell simuliert. Die Simulationsparameter waren identisch mit dem Modell der Batch-Anlage bis auf den höheren Prozessdruck ($p_{\text{tot}} = 0,8 \text{ Pa}$) und die veränderte Anlagengeometrie (Abstand der Gitterdrähte: 1 mm, Abstand zwischen Gitter und Substrat: 20 mm, Targetdurchmesser 65 mm; Werte wurden aus Yasuis Paper übernommen [54]).

Die Potentialverteilung in der Anlage bei brennendem Plasma ist in Abb. 75 dargestellt.

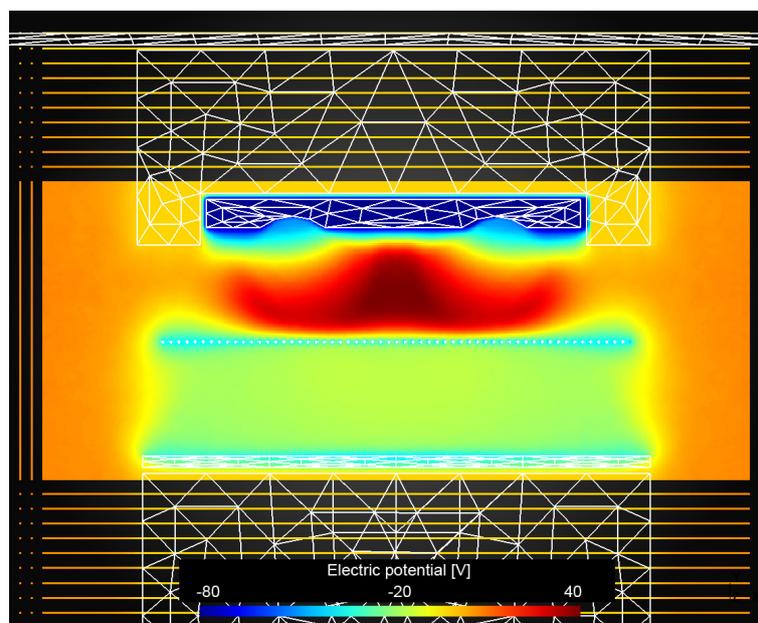


Abb. 75: Gemittelte Potentialverteilung im Modell von Yasuis Anlage.

Zwischen dem Gitter und dem Substrat bildet sich ein Bereich, in dem sich das Plasmapotential auf ca. -20 V einstellt. Das Gitter ist fest auf -40 V geerdet, und das isolierte Substrat lädt sich auftreffende negative Ionen ebenfalls auf -40 V auf. Die negativ geladenen O⁻-Ionen

werden also, falls sie es schaffen das Gitter zu passieren, nur durch die kleine Potentialdifferenz von 20 V zwischen Gitter und Plasmapotential beschleunigt, und durch die negative Aufladung des Substrates abgebremst. Vergleicht man diese Situation mit der Potentialverteilung im Modell der Batch-Anlage in Abb. 70, so stellt sich heraus, dass das Plasmapotential im Modell der Batch-Anlage zwischen Gitter und Substrat +60 V beträgt. Dadurch werden im Modell der Batch-Anlage O⁻-Ionen, die das Gitter passieren, um die Potentialdifferenz zwischen Gitter (-40 V) und Plasmapotential (+60 V) von 100 V auf hohe Energien beschleunigt. Das niedrige Plasmapotential zwischen Gitter und Substrat im Modell von Yasuis Anlage liegt wahrscheinlich am geringeren Abstand zwischen Gitter und Substrat (20 mm) im Vergleich zum Modell der Batch-Anlage (75 mm). Im Modell von Yasuis Anlage wird die Energie der O⁻-Ionen am Substrat durch das Gitter auf ca. 40 eV reduziert, was unkritisch für das Schichtwachstum sein sollte.

Aus diesen Betrachtungen lassen sich folgende Schlüsse für eine zukünftige Verbesserung der Anlagengeometrie ziehen. Um die Kristallinität der mit Gitter deponierten Schichten zu erhöhen sollte der Lochdurchmesser des Gitters auf ca. 800 µm erhöht werden, um die Streuung von In-Atomen zu verringern und eine bessere Oberflächendiffusion der Atome am Substrat zu ermöglichen. Eine Verringerung des Abstandes zwischen Gitter und Substrat würde das Plasmadamage durch hochenergetische Partikel am Substrat weiter senken, da so eine erneute Beschleunigung von O⁻-Ionen unterhalb des Gitters weitgehend vermieden werden kann.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verminderung von Plasmadamage durch Integration eines negativ vorgespannten Gitters in die Sputterkammer

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass bei statischer Deposition von einem keramischen In₂O₃ Target in der wachsenden Schicht gegenüber des Targetzentrums ein Bereich mit erhöhter Resistivität auftritt. Diese erhöhte Resistivität wird durch hochenergetische O⁻-Ionen verursacht, die zu Plasmadamage in der wachsenden Schicht führen. Durch Einführung eines negativ vorgespannten Gitters zwischen Target und Substrat konnte das Plasmadamage reduziert und die Homogenität der Resistivitätsverteilung verbessert werden. Der Bereich mit hoher Resistivität gegenüber des Targetzentrums wurde durch Einführung des Gitters eliminiert. Als nachteilige Auswirkung des Gitters auf die Schichteigenschaften von IOH stellte sich die Verringerung der Kristallinität heraus, welche sich in verringerter Mobilität der Schichten als auch in verringerten Halbwertsbreiten der Peaks in den XRD-Scans von mit Gitter deponierten IOH-Schichten außerhalb des Targetzentrums äußert. EPMA-Messungen haben gezeigt, dass durch die Deposition mit Gitter die der Sauerstoffanteil der Schichten erhöht wurde, was durch eine Verringerung des p_{o2} während der Deposition mit Gitter ausgeglichen werden konnte.

Die Simulation zeigte, dass während der Deposition ohne Gitter hochenergetische O⁻-Ionen mit bis zu 130 eV am Substrat aufschlagen, und die wachsende Schicht schädigen. Die simulierte Verteilung der hochenergetischen O⁻-Ionen stimmt räumlich mit dem durch Hall-Messungen beobachteten Bereich mit hoher Resistivität unter dem Targetzentrum überein. Die Simulation eines Modells der Batch-Anlage mit Gitter zeigt, dass durch das Gitter die Dichte der hochenergetischen O⁻-Ionen am Substrat reduziert wird, ihre Energie jedoch nur geringfügig abgeschwächt wird. Die trotz Gitter immer noch hohe Energie der O⁻-Ionen liegt an der Verteilung des Plasmapotentials, wie in Abb. 70 gezeigt. Das Gitter bremst die negativ geladenen Ionen zunächst ab, diese werden jedoch, nachdem sie das Gitter passiert haben, wieder im elektrischen Feld zwischen dem negativ vorgespannten Gitter und dem positiven

Plasmapotential zwischen Gitter und Substrat beschleunigt. Durch eine Absenkung dieses Plasmapotentials könnte dieser Effekt verringert werden.

Um die gewünschte Wirkung des Gitters zu erreichen, nämlich sowohl die Dichte als auch die Energie der am Substrat aufschlagenden hochenergetischen O⁻-Ionen zu reduzieren, ist es vorteilhaft, den Abstand zwischen Gitter und Substrat möglichst gering zu halten um dadurch ein möglichst niedriges Plasmapotential in diesem Bereich zu erzielen.

Simulationen haben gezeigt, dass durch den Gitterdrahtabstand von 0,5 mm in der Batch-Anlage die sich zum Substrat bewegenden In-Atome durch mechanische Kollisionen abgebremst werden, was eine verringerte Kristallinität der Schicht bei Deposition mit Gitter zur Folge hat. In zukünftigen Versuchen wäre es also sinnvoll, den Abstand der Gitterdrähte so zu optimieren, dass ein guter Kompromiss zwischen möglichst niedriger Energie der O⁻-Ionen und möglichst hoher Energie der In-Atome bzw. InO_x-Moleküle am Substrat erreicht wird.

6 Diskussion

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse zusammenhängend dargestellt und diskutiert.

Für IOH wurden in der Literatur sehr hohe Ladungsträgermobilitäten $> 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Prozesstemperaturen $< 200 \text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt [4]. Daher eignet sich IOH sehr gut als hochtransparente Kontaktschicht für Dünnschichtsolarzellen. In dieser Arbeit wurde ein RF-Magnetron-Sputterprozess für IOH entwickelt (siehe Kap. 4.2). Die Wasserstoffdotierung erfolgte über das Einlassen von Wasserdampf über ein manuelles Nadelventil in die Sputterkammer während der Deposition. Die Materialeigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten IOH-Schichten werden in 4.3.1 untersucht. Durch die Wasserstoffdotierung wurde die Kristallisation von IOH während der Deposition durch Bildung von $\text{In}(\text{OH})_3$ verhindert, so dass bei Raumtemperatur amorphe Schichten abgeschieden wurden. Die Kristallisation erfolgte über einen Temperschnitt zwischen 150 und $200 \text{ }^\circ\text{C}$ nach der Deposition. Der Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks $p_{\text{H}_2\text{O}}$ auf die elektrischen Eigenschaften von IOH wurde systematisch untersucht. Mit zunehmendem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ sinkt die Ladungsträgerdichte in IOH immer weiter ab. Dies lässt sich durch die Bildung von $-\text{OH}$ Gruppen in der IOH-Schicht erklären, die freie Ladungsträger binden, wie in der Literatur gezeigt wurde (vgl. Kap. 4.1). Die Ladungsträgermobilität der IOH-Schichten erreicht ihr Maximum von $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ nach einem Temperschnitt in Vakuum für ca. 15 min bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ Substrattemperatur. Für größere und kleinere $p_{\text{H}_2\text{O}}$ wurde eine geringere Mobilität nachgewiesen. Bei kleineren $p_{\text{H}_2\text{O}}$ liegt die Verringerung der Mobilität daran, dass das IOH bereits während der Deposition polykristallin aufwächst, und sich während dem Temperschnitt aufgrund der weniger entspannten Wachstumsbedingungen kleinere Kristallite ausbilden, als aus der amorphen Phase heraus. Zudem erhöht sich die Ladungsträgerdichte bei geringerem $p_{\text{H}_2\text{O}}$, so dass die Mobilität hier von erhöhter Streuung an Korngrenzen und ionisierten Störstellen begrenzt wird. Bei höherem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ kommt es zu einem Überschuss von $-\text{OH}$ im Material, so dass in diesem Fall ebenfalls die Mobilität von erhöhter Streuung an ionisierten Störstellen begrenzt wird. Diese Erkenntnisse decken sich mit den Ergebnissen aus der Literatur [4], [11].

Mittels energiedispersiver XRD wurde der zeitliche Verlauf der Kristallisation von IOH abhängig von der Dauer und Temperatur des Temperschnittes analysiert. Es konnte nachgewiesen werden, dass IOH nach Überschreiten der Kristallisationstemperatur von ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von zwei Minuten kristallisiert, und dass der Anteil der kristallinen Phase nach diesem Prozess auch bei weiterem Anstieg der Temperatur nicht weiter zunimmt.

Durch das entspannte Wachstum aus der amorphen Phase heraus konnten sich große Kristallite mit lateralen Ausdehnungen von ca. 500 nm bilden, wie mittels EBSD- und REM-Messungen gezeigt werden konnte.

Die Optimierung des Temperprozesses für IOH wird in Kap. 4.3.3 beschrieben. Während der Kristallisation von bei optimalen Bedingungen abgeschiedenen IOH-Schichten erfolgte eine Reduktion der Ladungsträgerdichte von ca. 4 auf ca. $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ durch das Ausheilen von Sauerstofffehlstellen. Gleichzeitig erhöhte sich die Mobilität von ca. 40 auf $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ durch Verringerung der Streuung an ionisierten Störstellen und Korngrenzen. Dieser Kristallisationsprozess lief im Vakuum und unter Inertgas-Atmosphäre weitgehend unabhängig vom Depositions-Gesamtdruck p_{tot} ab. Der Einfluss von p_{tot} auf die Entwicklung der elektrischen Parameter während dem Tempern an Luft muss jedoch differenziert betrachtet werden. Für IOH-Schichten, die bei hohem p_{tot} ($0,6 \text{ Pa}$) abgeschieden wurden, verringerte sich während dem Tempern an Luft bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ die Ladungsträgerdichte auf Werte im Bereich von 10^{19} cm^{-3} , so dass die Resistivität der Schichten zu hoch wird, um sie noch als Kontaktschicht für Solarzellen verwenden zu können. Dies lässt sich nach dem Thornton-Modell durch die höhere Por-

sität der Schichten erklären, durch die während dem Tempern mehr Sauerstoff in die Schicht gelangt, und so durch das Ausheilen von Sauerstofffehlstellen die Ladungsträgerdichte reduziert. Bei niedrigem p_{tot} (0,15 Pa) abgeschiedene IOH-Schichten weisen nach dem Tempern in Luft die gleichen Mobilitäten $> 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Ladungsträgerdichten von ca. $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf, wie nach dem Tempern in Vakuum. Daraus lässt sich folgern, dass bei niedrigem Prozessdruck abgeschiedene IOH-Schichten für einen Temperprozess an Luft geeignet sind.

Mittels Flash-Lamp-Annealing konnten IOH-Schichten ebenfalls kristallisiert werden (siehe Kap. 4.3.3). Auf flachen Si-Substraten gelang dies nach dem Vorheizen des Substrates mit einem Infrarotstrahler auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und dem Blitzen bei 20 J/cm^2 für 2,7 ms. Die Vorteile dieses Verfahrens sind die geringe thermische Belastung des Substrates und die kurze Dauer des Prozesses. In Dünnschichtsolarzellen reagieren vor Allem die dünnen Emitterschichten empfindlich auf längere Temperprozesse, was z.B. zu Einbrüchen in der V_{oc} der Zellen führen kann (siehe Abb. 51). Daher kann durch Verwendung von Flash Lamp Annealing anstatt von konventionellem Tempern im Ofen möglicherweise eine Verbesserung der Solarzellenperformance erreicht werden. Dies muss jedoch in zukünftigen Experimenten untersucht werden. Eine kurze Prozessdauer des Temperschlittes ist für eine industrielle Umsetzung des IOH-Prozesses interessant, da sich dadurch die Produktionskosten senken lassen.

IOH wurde im Rahmen dieser Arbeit als Front-TCO in a-Si:H/c-Si Heterostruktur-Zellen und CIGS-Zellen, sowie für einen silberfreien Rückkontakt in $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen eingesetzt. Das Ziel war hierbei eine Steigerung des j_{sc} aufgrund der geringeren Absorption von IOH im Vergleich zum jeweils verwendeten Standard-TCO. Die Ergebnisse der Solarzellen-Messreihen mit IOH-Kontaktschicht werden in den nächsten Absätzen zusammengefasst.

Für die am Institut für Siliziumphotovoltaik hergestellten a-Si:H/c-Si Heterostruktur-Zellen wurde standardmäßig ein ITO-Frontkontakt verwendet. Dieser ITO-Frontkontakt wurde in der Batch-Anlage bei Raumtemperatur mittels RF-Magnetron Sputtern abgeschieden. Nach der TCO-Deposition wurde die Zelle für 5 min bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft getempert, um den Schichtwiderstand des ITO zu verringern. Ein weiterer Effekt dieses Temperschlittes ist es, die durch den TCO-Sputterprozess verringerte Passivierungswirkung der a-Si:H-Schicht wiederherzustellen, wodurch die V_{oc} der Zellen von ca. 650 mV auf 720 mV angehoben wird. Auf den 75 nm dicken TCO-Frontkontakt wurde noch ein Ti/Ag Metallfingerkontakt zur Verbesserung der lateralen Leitfähigkeit aufgedampft. Ein Vergleich der optischen Eigenschaften der getemperten ITO- mit den neu entwickelten, getemperten IOH-Schichten zeigte, dass IOH eine geringere optische Absorption sowohl im blauen Spektrum aufgrund einer etwas größeren Bandlücke als auch im NIR-Spektrum aufgrund der geringeren Ladungsträgerdichte als ITO aufweist. Zudem hat IOH aufgrund seiner hohen Mobilität eine geringere Resistivität als das Standard-ITO (siehe Kap. 4.4).

Mittels UPS- und SPV-Messungen wurde die Austrittsarbeit von IOH untersucht. Sie beträgt zwischen 4,1 und 4,35 eV und ist geringer, als die von ITO. Dies deckt sich mit den in der Literatur gezeigten Werten [18]. Daher ist für IOH eine geringere Feldeffektpassivierung auf a-Si:H/c-Si Heterostrukturzellen als für ITO zu erwarten.

Es wurden zwei Messreihe zur Bewertung von IOH als Frontkontakt für a-Si:H/c-Si Zellen durchgeführt: Messreihe 1 mit 10 nm ITO / 65 nm IOH Doppelschicht-Frontkontakt, und Messreihe 2 mit einem reinen IOH Frontkontakt. Beim Einsatz von 10 nm ITO / 65 nm IOH Doppelschichten als Front-TCO für HS-Zellen, die im Vakuum getempert wurden, konnte keine Erhöhung bei der j_{sc} im Vergleich zu Zellen mit Standard-ITO Frontkontakt festgestellt werden, jedoch verringerte sich die V_{oc} nach dem Vakuum-Temperschlitt um ca. 20 mV (siehe Kap. 4.5.1). Die fehlende j_{sc} -Erhöhung lässt sich durch den zusätzlichen ITO-Anteil im Frontkontakt erklären, der durch seine höhere Ladungsträgerdichte und kleinere Bandlücke

verhindert hat, dass die höhere Transparenz von IOH zu einer erhöhten j_{sc} der Zellen führt. Die Passivierungswirkung des a-Si:H, die durch den TCO-Depositionsprozess verringert wurde, konnte also durch den Tempersschritt im Vakuum nicht vollständig wiederhergestellt werden. In einer zweiten Messreihe, in der reines, bei niedrigem $p_{tot} = 0,15$ Pa deponiertes IOH als Front-TCO benutzt wurde, konnten die Zellen bei 200 °C an Luft getempert werden, wodurch die Verminderung der V_{oc} verhindert werden konnte (siehe Kap 4.5.2). Gleichzeitig konnte die j_{sc} aufgrund der geringeren Absorption von IOH im Vergleich zu ITO um ca. 1 mA/cm² erhöht werden, was zu einer Effizienzerhöhung der Zellen von 0,75 % absolut führte. Auch in der Literatur konnte für HS-Zellen eine Erhöhung der Effizienz von HS-Zellen durch Verwendung eines IOH-Frontkontaktes gezeigt werden [66], [80].

In Kap. 4.7 wurde an μ c-Si:H-Zellen gezeigt, dass durch Einsatz von IOH für den in Kap. 8.1 beschriebenen silberfreien Rückkontakt eine höhere j_{sc} erreicht werden konnte als mit AZO. Der Stromgewinn war auf die höhere Transmission von IOH im NIR Spektrum zurückzuführen. Durch Verwendung von IOH im silberfreien Rückkontakt konnte nahezu die gleiche j_{sc} erreicht werden, wie mit dem Standard-Silberrückkontakt.

Auch für CIGS-Zellen wurde IOH als Frontkontakt eingesetzt und in zwei Messreihen mit dem Standard-AZO-Frontkontakt verglichen (siehe Kap. 4.6.1). In Kap. 4.4 wurde gezeigt, dass IOH eine geringere Absorption und höhere Leitfähigkeit aufweist als bei 180 °C abgedichtetes VISS300-AZO, das Standard-TCO für die PVcomB-CIGS-Zellen. Dies kann durch die höhere Mobilität und geringere Ladungsträgerdichte von IOH nach dem Tempersschritt erklärt werden. In der ersten Messreihe mit CIGS-Zellen die einen per CBD abgedichteten CdS-Puffer verwendeten, konnte direkt nach der IOH Deposition, noch vor dem Tempersschritt, eine Erhöhung der j_{sc} von 35 auf 38 mA/cm² im Vergleich zu Zellen mit AZO-Frontkontakt gezeigt werden, während die V_{oc} und der FF sich verringerten. Nach dem Tempern der Zellen mit IOH-Frontkontakt für 2 h bei 160 °C im Vakuum degradierte die j_{sc} der Zellen, während V_{oc} und FF nahezu unverändert niedrig blieben. Die Verringerung der V_{oc} deutet auf eine Beschädigung der CdS Pufferschicht durch den IOH-Depositionsprozess hin, und der verringerte FF könnte durch eine ungünstige Bandanpassung zwischen IOH und Pufferschicht verursacht sein. In der zweiten CIGS-Messreihe, in der CIGS-Zellen mit per ALD deponierter Zn(O,S)-Pufferschicht verwendet wurden, konnte in Zellen mit IOH-Frontkontakt nach dem Tempersschritt im Vergleich zu Zellen mit AZO-Frontkontakt eine Erhöhung der j_{sc} von 33 auf 35 mA/cm² gemessen werden (siehe Kap.). Die Ströme dieser Messreihe fallen insgesamt niedriger aus als in der ersten Messreihe, da in dieser Messreihe dickere TCO-Schichten ohne Metallfinger als Frontkontakt verwendet wurden. In dieser Messreihe blieb die V_{oc} für Zellen mit IOH-Frontkontakt weitgehend unverändert, während der FF um 10 % absolut niedriger ausfiel als für Zellen mit AZO-Frontkontakt, was wahrscheinlich wiederum mit einer ungünstigen Bandanpassung zwischen IOH und Pufferschicht erklärt werden kann. Eine Verringerung der V_{oc} wird bei CIGS-Zellen im Allgemeinen durch eine erhöhte Rekombinationsrate aufgrund einer beschädigten Pufferschicht hervorgerufen. Dass die V_{oc} nach dem Tempersschritt für Zellen mit IOH-Frontkontakt nahezu unverändert hoch bleibt zeigt, dass der Zn(O,S)-Puffer besser für die Verwendung des IOH-Frontkontaktes geeignet ist als der CdS Puffer aus der ersten CIGS-Messreihe. In der Literatur wurde die erfolgreiche Integration von IOH als Frontkontakt auf CIGS-Zellen gezeigt [86], und es konnte auch eine Erhöhung der V_{oc} erreicht werden [84], [85], es wurde jedoch noch keine Erhöhung der j_{sc} dokumentiert. Daher können die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse dabei helfen, das volle Potential von IOH auf CIGS-Zellen nutzbar zu machen.

Die Frontkontakt-Experimenten mit HS- und CIGS-Zellen haben in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen [112], [113] gezeigt, dass ein sanfter TCO-Depositionsprozess wichtig ist, um eine hohe V_{oc} zu erreichen. Bei statisch deponierten IOH-Schichten konnte analog zu den Ergebnissen in der Literatur [54] eine erhöhte Resistivität und verringerte Kristallinität an

der Stelle des Substrates gegenüber des Targetzentrums nachgewiesen werden (siehe Kap. 5.2.1). Diese Verschlechterung der Schichteigenschaften ist auf Plasmadamage zurückzuführen, das durch negativ geladene Sauerstoffatome verursacht wurde, die im Kathodenfall durch die Entladespannung des Sputterprozesses in Richtung des Substrates beschleunigt werden. Durch die in Kap. 5.3.2 gezeigten Particle-In-Cell Monte-Carlo Simulationen, in denen die Anlagen-Geometrie und die Prozessparameter modelliert wurden, konnte diese Tatsache bestätigt werden. Die Simulation ergab Ionenenergien von ca. 130 eV für den Bereich auf dem Substrat gegenüber vom Targetzentrum. Durch Einbau eines auf -40V vorgespannten Edeltstahlgitters in die Sputteranlage zwischen Target und Substrat konnte in statisch deponierten IOH-Schichten die Resistivitäts- und Kristallinitätsverteilung auf dem Substrat homogenisiert werden (siehe Kap. 5.2.1). Dies wurde auch in der Literatur gezeigt [54]. Die Resistivität der mit Gitter deponierten Schichten lag gegenüber des Targetzentrums kaum höher als gegenüber des Targetrandes. Mit Simulationen konnte wiederum bestätigt werden, dass durch Einsatz des Gitters zwischen Target und Substrat sowohl die Dichte als auch die Energie von hochenergetischen O⁻-Atomen am Substrat reduziert werden konnte. Die Energie der simulierten O⁻-Atome betrug im Bereich auf dem Substrat gegenüber des Targetzentrums bei Einsatz des Gitters nur noch ca. 80 eV. Die Kristallinität der mit Gitter deponierten Schichten war allerdings insgesamt, vor Allem auf dem Bereich des Substrates gegenüber des Targetrandes, geringer als die der ohne Gitter deponierten Schichten.

Aus den Simulationsdaten konnten zusätzliche Erkenntnisse zum Einfluss des Gitters auf den Sputterprozess gewonnen werden. Negativ geladene O⁻-Atome, werden zunächst vom Potentialgefälle zwischen Target und Gitter abgebremst. Einige O⁻-Atome haben genug Energie, um das Gitter zu passieren. Diese Atome werden nun im Potentialanstieg zwischen Gitter und dem positiven Plasmapotential wieder beschleunigt, so dass die bremsende Wirkung des Gitters teilweise aufgehoben wird. Um also den Depositionsprozess mit Gitter zu optimieren, muss das Plasmapotential zwischen Gitter und Substrat abgesenkt werden. Simulationen zeigen, dass dies z.B. durch Verringerung des Abstandes zwischen Gitter und Substrat erreicht werden könnte. Die gemessene verringerte Kristallinität der mit Gitter deponierten IOH-Schichten lässt sich wahrscheinlich ebenfalls mit Daten aus der Simulation erklären. Es konnte gezeigt werden, dass die Energie am Substrat ankommender In-Atome durch mechanische Kollisionen mit dem Gitter von ca. 20 eV auf ca. 10 eV abgesenkt wurde. Diese Absenkung könnte dazu führen, dass die In-Atome weniger Energie zur Verfügung haben, um an eine energetisch günstige Position auf dem Substrat zu diffundieren, und dass deshalb die Kristallinität der wachsenden Schicht abnimmt. Durch eine Vergrößerung der Gitterlöcher von 500 µm auf 800 µm könnte dieser Effekt verringert werden, ohne dass die Bremswirkung des Gitter auf negativ geladene Teilchen dadurch beeinträchtigt würde.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Auf dem Weg hin zu noch günstigeren und leistungsstärkeren Dünnschichtsolarzellen ist die Optimierung der TCO-Kontaktschichten ein wichtiger Meilenstein [114]. Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von TCOs mit hoher Ladungsträgermobilität und deren Integration als transparente Kontaktschicht in Dünnschichtsolarzellen. Die hohe Mobilität ist erforderlich, um eine hohe optische Transparenz bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit zu erreichen. Die Integration der TCOs in Dünnschichtsolarzellen erfordert für die TCO-Deposition Prozesstemperaturen von $T_{\text{sub}} < 200 \text{ }^\circ\text{C}$, um die Solarzellen nicht zu schädigen. Um die chemischen und physikalischen Vorgänge im Plasmaprozess während der TCO-Deposition besser zu verstehen und zu optimieren wurden numerische Simulationen des Depositionsvorgangs durchgeführt.

Die Experimente wurden in enger Zusammenarbeit mit dem PVcomB sowie dem Institut für Siliziumphotovoltaik des HZB durchgeführt. Daher wurden die dort bestehenden Standard-Prozesse zur Herstellung von a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -, CIGS-, und a-Si:H/c-Si-Zellen als Referenz definiert, die es zu verbessern galt.

Wie in Kapitel 4.4 gezeigt wurde, weist IOH überlegene optische und elektrische Parameter im Vergleich zu den am PVcomB und dem Institut für Siliziumphotovoltaik verwendeten Standard-TCOs AZO und ITO auf. Daher lag der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung der Materialeigenschaften sowie auf der Optimierung des Depositions- und Temperprozesses von IOH.

Die Materialeigenschaften von IOH wurden in Abhängigkeit verschiedener Depositionsparameter des keramischen RF-Magnetron-Sputter-Prozesses untersucht. Die Wasserstoffdotierung wurde über den Einlass von Wasserdampf in die Sputterkammer während der Deposition realisiert, wobei u.a. eine Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte und Mobilität der deponierten Schichten vom eingestellten Wasserdampfpartialdruck gezeigt werden konnte. Die Schichten wurden bei Raumtemperatur in amorphem Zustand deponiert und in einem nachgeschalteten Tempersschritt kristallisiert, wobei durch die Kristallisation aus der amorphen Phase heraus hohe Ladungsträgermobilitäten von $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei geringen Ladungsträgerdichten von ca. $1,5 \times 10^{20}$ realisiert werden konnten [28]. Diese Daten sind in Übereinstimmung mit in der Literatur gezeigten Werten [4], [11], [115].

Ein Temperverfahren in Luftatmosphäre wurde durch Variation des Gesamtdrucks während der Deposition realisiert. Desweitere konnte die Dauer des Temperschlittes von mehrere Minuten durch Anwendung des Flash Lamp Annealing Verfahrens auf 2,7 ms reduziert werden [90]. Diese Ergebnisse sind wichtig im Hinblick auf eine industrielle Anwendung von IOH als Kontaktschicht da sie den Temperprozess vereinfachen und beschleunigen, und so Kosteneinsparungen realisiert werden können.

Anhand von statische deponierten IOH-Schichten konnte ein Bereich gegenüber des Targetzentrum identifiziert werden, in dem durch erhöhtes Bombardement mit hochenergetische O-Ionen Beschädigungen an der wachsenden Schicht verursacht wurden [109]. Diese Beschädigungen äußern sich in erhöhter Resistivität und reduzierter Kristallinität der IOH-Schicht. Mittels Particle-In-Cell-Monte-Carlo Simulationen konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die Dichte als auch die Energie der O-Ionen am Substrat durch Integration eines negativ vorgespannten Gitter reduzieren lässt, wodurch die Schichtqualität verbessert werden kann. Die Simulationsergebnisse wurden durch Analyse realer Schichten bestätigt.

Mit Hilfe der entwickelten Prozessschritte konnte IOH erfolgreich als Kontaktschicht in a-Si:H/c-Si Zellen sowie in CIGS-Zellen als integriert werden, wobei bei beiden Zellarchitektu-

ren eine Erhöhung der j_{sc} im Vergleich zu den Standard-TCOs ITO und AZO erreicht werden konnte [28], [62].

Folgende Kernergebnisse konnten in dieser Arbeit erzielt werden:

- Es wurde ein Depositionsprozess für das TCO IOH entwickelt, wobei für das Material eine sehr hohe Mobilität von $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nach einem Tempersschritt $< 200 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurde. Durch die niedrige Ladungsträgerdichte von $\sim 1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ hat IOH auch eine sehr geringe Absorption im NIR-Spektrum.
- Zur Verbesserung der Integrationsfähigkeit von IOH in Dünnschichtsolarzellen wurde ein Temperprozess an Luft sowie ein sehr schneller Temperprozess mittels Flash Lamp Annealing entwickelt.
- Für a-Si:H/c-Si Heterostrukturzellen konnte durch Verwendung eines IOH-Frontkontaktes die Effizienz im Vergleich zum Standard-ITO-Frontkontakt um 0,75 % absolut von 17,75 % auf 18,5 % erhöht werden.
- Eine prinzipielle Integrationsfähigkeit von IOH als Frontkontakt in CIGS-Zellen konnte gezeigt werden. Für CIGS-Zellen mit Zn(O,S)-Puffer konnte die j_{sc} durch Verwendung von IOH im Vergleich zum Standard-AZO-Frontkontakt erhöht werden. Für eine Steigerung der CIGS-Zelleffizienz bei Verwendung von IOH-Frontkontakten ist die weitere Optimierung eines sanften Temperprozesses erforderlich, wie z.B. Flash Lamp Annealing.
- Mit einem negativ vorgespannten Gitter in der Sputterkammer zwischen Target und Substrat konnte das durch hochenergetische O⁻-Ionen verursachte Plasmadamage am Substrat reduziert werden. Mittels numerischen Particle-In-Cell Monte-Carlo-Simulationen konnte gezeigt werden, dass durch das Gitter sowohl die Energie als auch die Dichte der O⁻-Ionen am Substrat verringert wurde. Durch die Umsetzung der aus den Simulationen gewonnenen Erkenntnisse über eine weitere Optimierung der Gitter- und Anlagengeometrie in Bezug auf den Lochdurchmesser und den Abstand zwischen Gitter und Substrat könnte eine weitere Verbesserung der Schichteigenschaften erreicht werden.

7.1 Ausblick

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse haben eine Reihe von Fragen aufgeworfen:

- Lässt sich der für IOH auf Glassubstraten gezeigte Blitzlicht-Tempersschritt auf die Herstellung von Solarzellen übertragen?
- Wie lässt sich der für IOH zur Kristallisation notwendige Tempersschritt für CIGS-Zellen implementieren, ohne dass die Zellen dabei beschädigt werden?
- Wie wirken die in Kap. 5.3 durch PICMC-Simulationen erarbeiteten Verbesserungen an der Anlagengeometrie in Bezug auf Lochgröße des Gitters und dem Gitter-Substrat-Abstand auf einen realen Sputterprozess aus?

Diese Fragen müssen in zukünftigen Arbeiten geklärt werden. Im momentan laufenden TCO4CIGS-Projekt wird u.a. die Implementierung von IOH als Frontkontakt für CIGS-Zellen untersucht.

Zukünftige Anwendungsgebiete von TCOs mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten finden sich sowohl in der Photovoltaik als auch in der Displaytechnik. Die maximalen erreichten Wirkungsgrade von Dünnschichtphotovoltaikzellen sind in den letzten Jahren stark angestiegen. So konnten ZSW CIGS-Zellen mit 21,7 % und First Solar CdTe-Zellen mit 21,5% Effizienz zeigen [116]. Damit liegt die Effizienz von Dünnschichtphotovoltaikzellen erstmal über der von polykristallinen Si-Zellen, die momentan 21,2 % beträgt. Um diese hohen Effizienzen noch weiter zu verbessern sind TCOs mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit, hoher Transparenz und hoher Leitfähigkeit zwingend erforderlich. Da zudem der Indiumpreis weniger stark gestiegen ist als befürchtet wurde, hat sich die Forschungsgemeinschaft in den letzten Jahren wieder zunehmend der Weiterentwicklung von indiumbasierten TCOs wie IOH zugewandt (siehe Kap. 4.1). Deshalb werden TCOs wie IOH bei zukünftigen Effizienzsteigerungen von Dünnschichtphotovoltaikmodulen eine wichtige Rolle spielen.

Bei der Entwicklung von hochauflösenden Active-Matrix OLED Displays können die traditionell für Liquid-Crystal-Displays verwendeten Materialien a-Si und ITO bei höheren Auflösung nicht mehr die benötigte Stromdichte liefern. Daher werden auch für hochauflösende Displayanwendungen in Zukunft TCOs mit hoher Mobilität wie IOH Anwendung finden.

8 Anhang

8.1 Silberfreier Rückkontakt für a-Si:H/ μ c-Si:H Tandemzellen

In diesem Kapitel werden Experimente am Rückkontakt von a-Si:H/ μ c-Si:H Tandemzellen betrachtet. Der bestehende Rückkontakt aus 70 nm AZO und 200 nm Silber wird durch einen experimentellen Rückkontakt aus 600 nm AZO und kommerziell erhältlicher, weißer Farbe ersetzt. Die Auswirkungen der beiden Rückkontakte auf die Solarzellenperformanz werden miteinander verglichen, physikalisch bewertet und diskutiert.

Aufgrund des niedrigen Absorptionskoeffizienten von Silizium im NIR Spektrum passiert ein Teil der in eine a-Si:H/ μ c-Si:H Solarzelle einfallenden Photonen dieses Spektrums den Si-Absorber ohne absorbiert zu werden. Um diese Photonen trotzdem zur Stromerzeugung in der Zelle nutzen zu können, wird ein Rückseitenreflektor eingesetzt, der diese Photonen zurück in die Zelle reflektiert und so ihre Absorptionswahrscheinlichkeit erhöht. Die Erhöhung der Absorptionswahrscheinlichkeit von Licht in einer Solarzelle wird auch *Lichttrapping* genannt. Durch Lichtstreuung am Rückreflektor kann der Weg des Lichtes durch den Si-Absorber verlängert und das Lichttrapping verbessert werden.

Der experimentelle 600 nm AZO-Rückkontakt muss folglich zwei Anforderungen erfüllen, um eine gute Zellperformanz zu ermöglichen: erstens muss er einen geringen Schichtwiderstand aufweisen, um den lateralen Ladungsträgertransport von einem Zellstreifen zum nächsten möglichst wenig zu behindern. Zweitens muss er eine geringe Absorption im NIR-Spektrum aufweisen, da die am Rückreflektor reflektierten Photonen ihn zweimal passieren. Diese beiden Anforderungen können gleichzeitig nur von TCOs mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit erfüllt werden.

8.1.1 Stand der Technik

8.1.1.1 Stand der Technik beim Rückkontakt von a-Si:H/ μ c-Si:H-Modulen

Da der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Rückkontaktes von Solarzellen besonders bei größeren Modulen Einfluss auf die Zelleigenschaften hat, wurden in den Experimenten dieses Kapitels keine Zellen im Labormaßstab benutzt, sondern sogenannte Minimodule. Die Minimodule wurden auf 10x10 cm² großen Glassubstraten hergestellt, ein Kompromiss zwischen Labormaßstab und den größeren 30x30 cm² Modulen, die am PVcomB produziert werden können. Auf ihnen wurden mit der in Kap. 2.2.1 und 3.1.3 erläuterten Lasertechnik acht 1 cm breite Zellstreifen in Serie geschaltet. Für die Messung der Zellparameter am Sonnensimulator wurden diese Minimodule dann am ersten und letzten Zellstreifen kontaktiert, und so alle Zellstreifen gemeinsam gemessen.

Der Rückreflektor von a-Si:H/ μ c-Si:H Tandemzellen besteht im PVcomB-Schichtaufbau aus einer Silberschicht und fungiert gleichzeitig als elektrisch leitender Rückkontakt (siehe Abb. 76a). Die Silberschicht übernimmt folglich in diesem Aufbau sowohl den lateralen Stromtransport von einem Zellstreifen zum nächsten als auch die Reflexion des transmittierten Lichtes zurück in die Zelle. Zwischen dem Absorber und der Silberschicht befindet sich noch eine 70 nm dünne AZO Pufferschicht, die bei Raumtemperatur gesputtert wird. Die 70 nm AZO Schicht fungiert nur als Puffer zwischen dem Silberrückkontakt und dem Siliziumabsorber. Sie muss Ladungsträger nicht lateral transportieren, sondern nur zum Silber durchleiten. Daher hat sie bedingt durch die Deposition bei Raumtemperatur und die niedrige Dicke eine sehr niedrige Leitfähigkeit und eine hohe optische Transmission. Diese Kombination aus 70

nm AZO und Silber wird in den folgenden Absätzen *Standardrückkontakt* genannt. Der Schichtaufbau einer PVcomB-Tandemzelle ist in Abb. 76a dargestellt. Da das Material Silber hohe Kosten verursacht, und zudem an rauen Silberoberflächen plasmonische Absorption auftreten kann, ist es wünschenswert, Silber durch ein anderes Rückkontaktmaterial zu ersetzen. Aluminium stellt zwar eine kostengünstige Alternative zu Silber dar, verursacht jedoch durch seine geringere Reflektivität [117] Einbußen in der j_{sc} der Zellen. Daher wurde in dieser Arbeit der Ansatz gewählt, AZO als Rückkontakt mit einem günstigen Rückreflektormaterial wie weißer Farbe zu kombinieren.

Lipovsek *et al.* [3] haben auf Zellen im Labormaßstab gezeigt, dass der Silberrückkontakt durch einen experimentellen Rückkontakt bestehend aus einer AZO Schicht mit guter Leitfähigkeit sowie weißer Farbe als Rückreflektor ohne Leistungsverlust der Solarzelle ersetzt werden kann. Auch von anderen Gruppen wurden die potentiellen Vorteile eines TCO/weiße Farbe Rückreflektors mit guten Streueigenschaften auf Zellen im Labormaßstab gezeigt [118]–[120].

Meier *et al.* konnten für die in der Pilotlinie für Oerlikon angefertigten a-Si:H und a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen auch bei größeren Modulgrößen bis 1,5 m² sehr gute Ergebnisse mit einem Rückkontakt bestehend aus ZnO und weißer Farbe erzielen [121], [122]. Durch den Rückreflektor aus weißer Farbe konnte das Lighttrapping durch erhöhte diffuse Streuung im Vergleich zum herkömmlichen Silberrückreflektor verbessert, und für a-Si:H-Zellen die j_{sc} dadurch sogar erhöht werden [123]. Gleichzeitig wurde der ZnO/weiße Farbe Rückkontakt durch seine geringen Investitions- und Prozesskosten für die Massenproduktion interessant und wurde in den Produktionslinien, in denen Oerlikon Anlagen zum Einsatz kamen, wie z.B. bei Inventux, umgesetzt.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Tandemzellen in 10x10 cm² Minimodul Layout mit einem experimentellen Rückkontakt bestehend aus 600 nm AZO, das bei $T_{sub} = 180$ °C abgeschieden wurde, sowie einem Rückreflektor bestehend aus kommerziell erhältlicher matter weißer Farbe (siehe Abb. 76b) mit Minimodulen mit Standardrückkontakt verglichen. In diesem experimentellen Schichtaufbau übernimmt die 600 nm AZO Schicht den lateralen Stromtransport von einem Zellstreifen zum nächsten. Durch die Deposition bei $T_{sub} = 180$ °C sowie die Schichtdicke von 600 nm wird ein niedriger Schichtwiderstand von ca. 12 Ω erreicht, so dass der laterale Stromtransport unter nur geringen Verlusten stattfinden kann.

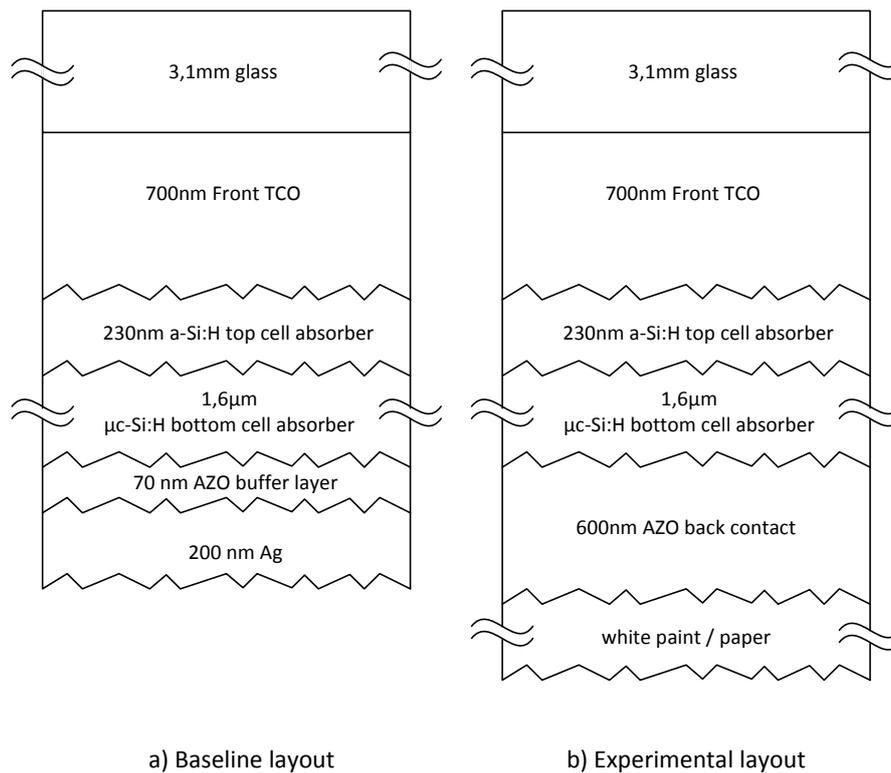


Abb. 76: a) Schichtaufbau einer PVcomB-Tandemzelle; b) Aufbau einer Tandemzelle mit experimentellem silberfreiem Rückkontakt [104].

8.1.1.2 Stand der Technik: Optimierung von AZO

Aufgrund der geringen weltweiten Vorkommnisse von Indium und eines befürchteten drastischen Kostenanstiegs für dieses Rohmaterial beschäftigte sich die Forschungsgemeinde in den letzten Jahrzehnten verstärkt mit der Optimierung von Indium-freien TCOs wie AZO [124]. Tatsächlich ist jedoch der befürchtete Preisanstieg für In nicht eingetreten (siehe Kap. 4.1).

Der in der Industrie am weitesten verbreitete Depositionsprozess für AZO ist das DC-Magnetronspütern mit keramischen Targets, da sich damit akzeptable Prozessstabilität und akzeptable Kosten realisieren lassen [125]. Eine Übersicht über die mit dieser Depositionsmethode erreichten Ergebnisse ist in folgendem Buchkapitel zu finden: [60].

Die Deposition und Optimierung von AZO mittels reaktivem Magnetronspütern wurde in der Literatur gezeigt. Hier können günstige metallische Targets zur Deposition genutzt werden, allerdings ist eine genaue Prozesskontrolle erforderlich, um gute Schichteigenschaften zu erreichen. Ein Vorteil dieser Depositionsmethode ist, dass Plasmadamage durch hochenergetische O^+ Atome vermieden werden kann, indem der Sauerstoffeinlass in der Sputterkammer nahe dem Substrat angebracht wird [30], [126], [127],[128]. Reaktives Sputtern wurde auch mit Rohrtargets realisiert [129].

Zur Erhöhung der Mobilität von AZO wurde der sogenannte *cap&anneal* Prozess entwickelt [130], [131]. Dabei wird auf die AZO-Schicht nach der Deposition eine a-Si:H Schicht aufgebracht. Danach wird die Probe bei ca. 650 °C getempert, und anschließend das a-Si:H wieder entfernt. Dadurch erhöht sich die Mobilität der Probe von 40 auf 67 cm^2/Vs , und es konnten Resistivitäten von 140 $\mu\Omega cm$ gezeigt werden [130], [131]. Durch die Verwendung dieses durch den *cap&anneal*-Prozess verbesserten AZOs als Frontkontakt in a-Si:H/ μc -Si:H-Zellen konnte die Effizienz dieser Zellen erhöht und die Schichtdicke des Front-TCOs reduziert werden [132]–[134].

Durch die Verwendung einer mit der stickstoffunterstützten Kristallisation hergestellten i-ZnO Saatschicht konnte die Kristallinität einer auf diese Saatschicht deponierten AZO Schicht verbessert werden. Dadurch verringerte sich die Resistivität der Schicht um die Hälfte im Vergleich zu AZO-Schichten, die direkt auf Glas deponiert wurden. Durch Verwendung von Wasserdampfatmosphäre konnte der Temperschnitt bei geringen Temperaturen $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden [135]. Eine weitere Verbesserung der Schichteigenschaften ist durch Kombination des cap&anneal-Prozesses mit der stickstoffunterstützten Kristallisation von AZO erreicht worden [136].

Mittels gepulster Laserdeposition konnten bei $T_{\text{sub}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ AZO-Schichten mit Resistivitäten von $85\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ bei einer Schichtdicke von 280 nm hergestellt werden [137]. Dies ist die niedrigste Resistivität, die für AZO in der Literatur gezeigt wurde.

8.1.2 Depositionsparameter

Der Standardrückkontakt wird bei Raumtemperatur in der LOS1 Anlage mit DC-Anregung gesputtert. Die 70 nm AZO werden von einer keramischen AZO-Rohrkathode (Dotierung 1 wt. % Al, Länge 60 cm) mit 2 kW Leistung deponiert. Dabei beträgt der Sauerstoffanteil im Prozessgas 0,35 % und der Gesamtdruck 0,5 Pa. Die 200 nm Silber werden mit 1 kW Leistung von einer rechteckigen Planarkathode ($12,5 \times 60\text{ cm}^2$) gesputtert, ohne Sauerstoff zum Prozessgas Argon hinzuzufügen.

Für den experimentellen Rückkontakt wurde eine 600 nm dicke AZO Schicht ebenfalls in der LOS1 Anlage bei Substrattemperaturen zwischen 150 und 200 $^{\circ}\text{C}$ deponiert. Da die Absorberschichten der Tandemzelle bei Temperaturen über 200 $^{\circ}\text{C}$ degradieren wurde die Prozess-temperatur unterhalb dieses Wertes gehalten. Der Sauerstoffanteil im Prozessgas war für diese Schicht bei 0,35%, während der Gesamtdruck 0,25 Pa betrug. Die Schichtdicke von 600 nm für die AZO Schicht wurde so gewählt, dass der Schichtwiderstand auf Glas $12\text{ }\Omega$ betrug, da mit diesem Wert die ohmschen Verluste im Rückkontakt für das verwendete Minimodul-layout der Zellen klein im Verhältnis zum Gesamtserienwiderstand der Zellstreifen sind und so die besten Solarzellenergebnisse erzielt werden konnten. Bei höherem Schichtwiderstand des Rückkontaktes verringert sich der FF der Zellen merklich. Die als Rückreflektor verwendete TiO_2 -basierte kommerziell erhältliche matte weiße Farbe wurde mittels Rotationsbeschichtung (*engl. spin-coating*) deponiert.

8.1.3 Optimierung der AZO-Schichteigenschaften

Um die parasitäre Absorption von Photonen in der AZO Schicht des experimentellen Rückkontaktes möglichst gering zu halten ist es wichtig, vor allem im NIR Spektrum eine hohe Transmission der AZO-Schicht zu erreichen. Da die Zellstreifen im Minimodul-Layout miteinander verbunden sind und die erzeugten Ladungsträger vom Rückkontakt über mehrere Zentimeter und Zellstreifen hin zum Metallkontakt geleitet werden müssen, muss ebenfalls eine gute elektrische laterale Leitfähigkeit gewährleistet sein, um den Serienwiderstand der Zellstreifen gering zu halten.

Zur Optimierung der AZO-Schicht im Hinblick auf die Performanz der Solarzellen wurde eine Messreihe mit Substrattemperaturen zwischen $T_{\text{sub}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Temperatur wurde in der Sputterkammer durch Temperaturmessstreifen auf den Substraten gemessen. In Abb. 77 sind die mit dem UVVIS-Spektrometer gemessene totale Transmission und Reflexion der Messreihe dargestellt. Der Durchschnittswert der totalen Transmission zwischen 400 und 1100 nm nimmt zu von 80 % bei $T_{\text{sub}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 83 % bei $T_{\text{sub}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

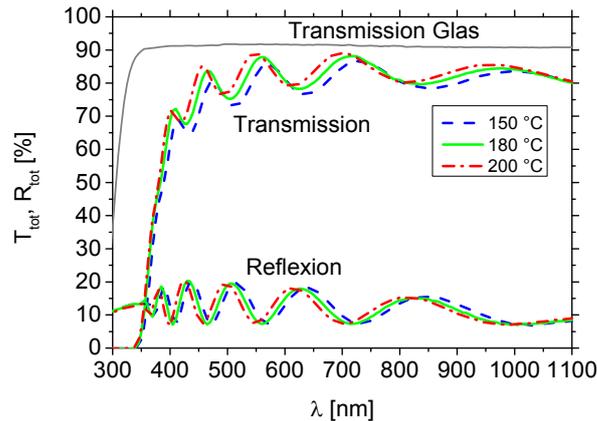


Abb. 77: Totale Transmission und Reflexion von AZO Schichten auf 3,1 mm Weißglas. Nach [104].

Die elektrischen Eigenschaften der Temperaturmessreihe der 600 nm dicken AZO Schichten wurden mittels Hallmessungen untersucht und sind in Abb. 78 dargestellt. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt auch die Ladungsträgermobilität der Schichten bis auf $34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $T_{\text{sub}} = 200 \text{ °C}$ zu. Gleichzeitig nimmt die Resistivität der Schichten mit zunehmender Temperatur ab. Die Ladungsträgerdichte bei $T_{\text{sub}} = 180 \text{ °C}$ betrug $2,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Der Arbeitspunkt $T_{\text{sub}} = 180 \text{ °C}$ wurde für die Deposition der Rückkontakte auf die Zellen gewählt, da damit die besten Zellergebnisse erzielt werden konnten.

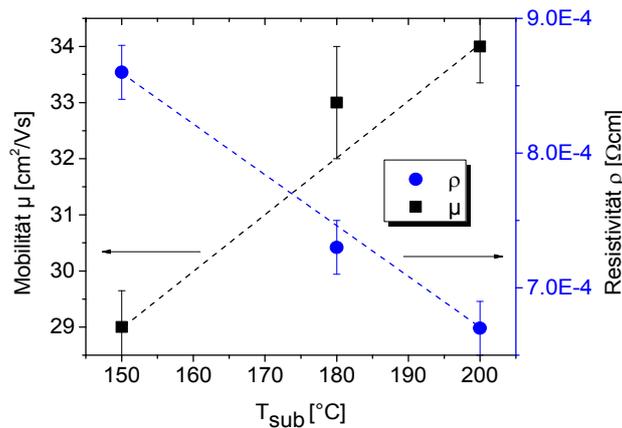


Abb. 78: Elektrische Eigenschaften der bei verschiedenen Temperaturen deponierten AZO Schichten auf Glas, gemessen mit Hallmessungen in van-der-Pauw Geometrie. Nach [104].

8.1.4 Vergleich der Rückreflektoren

Es wurden mehrere Kombinationen aus Rückkontakt und Rückreflektor miteinander verglichen. Die Liste der Proben ist in Tab. 9 zu sehen.

Tab. 9: Probenliste der untersuchten Rückkontakt / Rückreflektor Kombinationen.

Probe	Rückkontakt	Rückreflektor
A (Standard)	70 nm 25°C AZO	Ag
B	600 nm 180 °C AZO	Ag
C	600 nm 180 °C AZO	weiße Farbe
D	70 nm 25 °C AZO	weiße Farbe

Die totale und die diffuse Reflexion von weißer Farbe und Silber, die auf Tandemzell-Minimodulen deponiert wurden, sind in Abb. 79 gezeigt. Die Totalreflexion stellt die Summe aus diffuser und spekularer Reflexion dar. Die Messungen wurden auf der Rückseite der Zellen durchgeführt. Die durchgezogene schwarze Linie stellt die totale Reflexion von Probe A (Standard mit Ag-Rückreflektor) dar, die gestrichelte schwarze Linie die diffuse Reflexion dieser Probe. Die Kurven der totalen und diffusen Reflexion von Probe C (weiße Farbe als Rückreflektor) liegen exakt übereinander, woraus man schließen kann, dass die matte weiße Farbe ausschließlich diffus reflektiert. Es fällt auf, dass obwohl die totale Reflexion von Silber über der von weißer Farbe liegt, die diffuse Reflexion von weißer Farbe höher als die von Silber ist, besonders im NIR-Spektrum. Da diffus reflektiertes Licht einen längeren Weg durch den Absorber zurücklegt als spekulär reflektiertes Licht und so besseres Lighttrapping ermöglicht, stellt weiße Farbe potentiell einen besseren Rückreflektor für Tandemzellen dar als Silber.

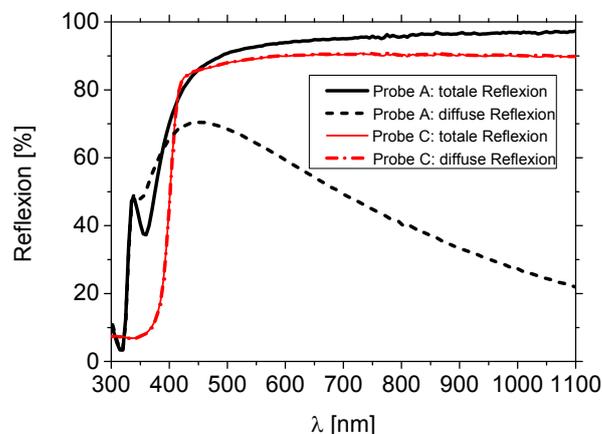


Abb. 79: Totale und diffuse Reflexion von Silber und weißer Farbe auf Tandemzellen, gemessen von der Rückseite aus. Nach [104].

In Abb. 80 sind EQE Messungen von Tandemzell-Minimodulen mit 3 verschiedenen Rückkontakten und -reflektoren dargestellt. 70 nm AZO + Ag (Probe A, Standard), 600 nm AZO + Ag (Probe B) und 600 nm AZO + weiße Farbe (Probe C). Die Top-Zelle wird von den verschiedenen Rückkontakten nicht beeinflusst und kann für die folgenden Untersuchungen ignoriert werden. Der Bottom-Zell-Strom ist am niedrigsten für Probe B, da hier die 600 nm AZO Schicht mit höherer Absorption im NIR Spektrum mit dem Silberrückreflektor, der hauptsächlich spekulär reflektiert, kombiniert wurde. Der Bottom-Zell-Strom von Probe C ist höher, wahrscheinlich aufgrund der höheren diffusen Reflexion von weißer Farbe im Vergleich zum Silber. Die Standard-Probe A hat den höchsten Bottom-Zell-Strom, trotz ihres Silber-Rückreflektors mit niedriger Lichtstreuung. Die Erklärung dafür ist vermutlich, dass

freie Ladungsträgerabsorption in der 600 nm AZO Schicht für die Begrenzung des Bottom-Zell-Stromes verantwortlich ist.

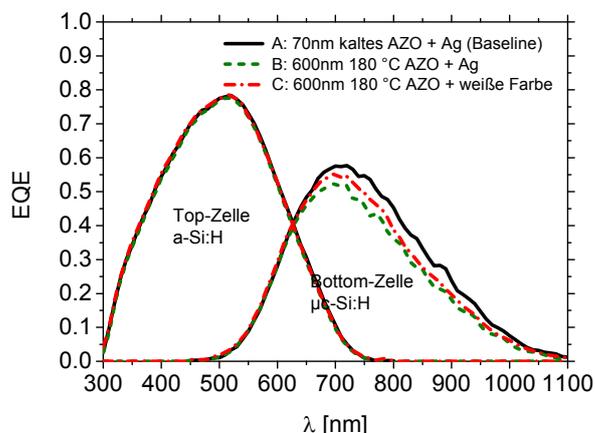


Abb. 80: EQE Messungen an den Proben A, B und C. Nach [104].

Tab. 10 zeigt die Ergebnisse der j-V-Messungen der Proben A, B und C. Diese Messungen bestätigen die Erkenntnisse, die oben bereits aus den EQE Messungen gewonnen werden konnten. Probe B hat die niedrigste Effizienz, bedingt durch die niedrige j_{sc} . Probe C hat eine höhere j_{sc} und damit auch eine höhere Effizienz, da bei dieser Probe der Rückreflektor aus weißer Farbe für verbessertes Lighttrapping sorgt. Den höchsten Strom sowie die höchste Effizienz hat die Zelle mit Standardrückkontakt.

Tab. 10: j-V Messungen der Proben A, B und C.

Probe	eta [%]	FF [%]	$j_{SC\ cell}$ [mA/cm ²]	$V_{OC\ cell}$ [mV]
A (Standard)	11,2	72,3	10,9	1415
B	10,2	72,9	9,9	1410
C	10,3	70,8	10,3	1408

Um den optischen Einfluss der 600 nm AZO Schicht auf die Zelleigenschaften genauer zu untersuchen, wurde die Absorption der Zellen von der Vorderseite aus gemessen. In Probe D wurde ein Rückreflektor aus 70 nm AZO (bei Raumtemperatur abgeschieden) und weißer Farbe verwendet. Dieser Rückkontakt hat keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit, um j-V- und EQE Messungen durchzuführen, doch seine Absorption kann gemessen und mit Probe C (600 nm AZO + Farbe) verglichen werden. In Abb. 81 sind die Absorption der Proben B, C und D sowie die EQEs der Proben B und C abgebildet. Die Absorption wurde über $1-R_{tot}-T_{tot}$ berechnet. In diesem Plot wurden die EQEs der Top- und Bottomzellen zusätzlich zu einer Gesamtkurve addiert dargestellt, um die optischen Verluste zu verdeutlichen. Da der gleiche Rückreflektor aus weißer Farbe sowohl auf Probe C mit einer 600 nm AZO Schicht als auch auf Probe D mit der 70 nm AZO-Schicht abgeschieden wurden, kann beurteilt werden, um wieviel mehr Licht in der 600 nm AZO-Schicht absorbiert wird als in der 70 nm AZO-Schicht.

Die Absorption der Probe B mit dem Silberrückreflektor ist im Spektralbereich von 650-900 nm niedriger als die der beiden Proben C und D mit Farbrückreflektor. Dies kann durch

die höhere spekulare Reflexion des Silberrückreflektors erklärt werden, die bewirkt, dass mehr reflektiertes Licht wieder zur Vorderseite der Zelle austritt und nicht von der Bottomzelle absorbiert werden kann. Diese verringerte Absorption ist auch der Grund für den verringerten Strom der Probe B im Vergleich zur Probe C, der sich in diesem Wellenlängenbereich in einer verringerten EQE der Probe B zeigt. Zusätzlich verursacht die spekulare Reflexion des Silbers Interferenzen, die sich als Oszillationen in der Absorptionskurve zeigen.

Im Vergleich der Absorptionskurven zwischen Probe C mit 600 nm AZO und Probe D mit 70 nm AZO stellt sich heraus, dass die Absorption der Probe C im NIR Spektrum zwischen 900 und 1100 nm höher ist als die der Probe D. Dies bestätigt die Annahme, dass die bei 180 °C deponierte 600 nm AZO Schicht freie Ladungsträgerabsorption im NIR Spektrum verursacht und damit den Strom der Bottomzelle limitiert.

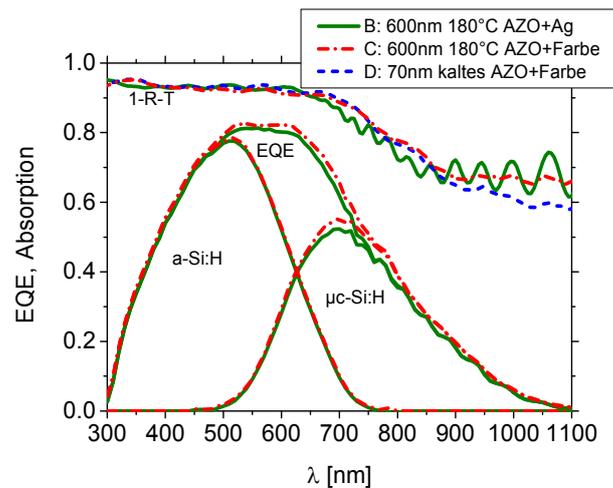


Abb. 81: EQE und Absorptionsmessungen für die Proben B, C und D nach [104]. Die Absorption wurde über 1-R-T gemessen.

8.1.5 Zusammenfassung

Silberfreie Rückkontakte bestehend aus 600 nm bei 180 °C abgeschiedenem AZO und einem Rückreflektor aus weißer Farbe wurden erfolgreich in a-Si:H/μc-Si:H Tandemzell-Minimodule integriert. Der Rückreflektor bestehend aus weißer Farbe zeigt eine höhere diffuse Reflexion als Silber und kann so das Lighttrapping in der Bottomzelle verbessern. Die j_{sc} der experimentellen Rückkontakte ist niedriger als die der Standard-Module mit einem Rückkontakt bestehend aus 70 nm 25 °C AZO und Silber, da ein Teil des reflektierten Lichtes aufgrund von freier Ladungsträgerabsorption in der 600 nm AZO Schicht verloren geht. Eine Verbesserung kann hier durch ein TCO mit höherer Mobilität und geringerer Ladungsträgerdichte wie z.B. IOH erreicht werden.

Die 600 nm AZO Schicht hat sowohl eine hohe Transmission $> 80\%$ im sichtbaren und NIR Spektrum als auch eine geringe Resistivität von $7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ bei einer niedrigen Depositionstemperatur von 180 °C. Diese Eigenschaften ermöglichen den Einsatz in temperatursensitiven Applikationen wie z.B. als Frontkontakt für CIGS Zellen oder als leitfähige Fensterschicht für OLEDs.

8.2 Der TFD-Simulations-Cluster

8.2.1 Allgemein

Mit herkömmlichen Messgeräten ist es nur bedingt möglich, während eines Depositionsprozesses alle relevanten Größen zu überwachen. Da jedoch die Eigenschaften einer wachsenden Schicht schon durch kleine Änderungen dieser Prozessgrößen wie der Verteilung von Gasdruck, Plasmadichte, oder Veränderungen an der Anlagengeometrie beeinflusst werden können, ist die Grundidee für das Durchführen von Simulationsrechnungen in dieser Arbeit das bessere Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge während der Deposition in der Sputteranlage. Der dafür verwendete Simulationsalgorithmus basiert auf dem Monte-Carlo-Verfahren und wurde von Andreas Pflug *et al.* am Fraunhofer IST entwickelt [107].

8.2.2 System-Setup

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Computer-Cluster für Simulationsrechnungen am Thin Film Devices (TFD) Fachgebiet der TU Berlin aufgebaut. Der Cluster besteht aus insgesamt 96 CPUs, die auf 2 Nodes verteilt sind, und ist im Tubit-Housing untergebracht. Die beiden Nodes kommunizieren über Infiniband miteinander. Die Festplatte des Clusters wird per Raid zur Ausfallsicherung auf eine zweite gespiegelt. Als Betriebssystem wird Scientific Linux verwendet. Diese Linux-Distribution basiert auf Redhat-Linux, so dass die für Redhat entwickelten Treiber benutzt werden können.

Die Firewall des Clusters ist so konfiguriert, dass der Zugriff nur aus dem HZB-, TU-, und Fraunhofer-IST-Netz erfolgen kann. Die Benutzer greifen per VNC-Viewer über ihren jeweils eigenen VNC-Server auf dem Cluster auf ihre Desktopumgebungen zu (Ports 590x, wobei x für die Display-Nummer steht, auf der der jeweilige VNC-Server läuft). Alternativ kann der Cluster über SSH (Port 22), oder im TU-Netz über Samba erreicht werden.

- URL: <http://cluster.tfd.tu-berlin.de/>
- IP Adresse: 130.149.110.106
- Wiki: <http://cluster.tfd.tu-berlin.de/wiki-picmc/doku.php>
- Ganglia zur Lastüberwachung: <http://cluster.tfd.tu-berlin.de/ganglia/>

8.2.3 Simulationsalgorithmus

Der Simulationsalgorithmus wurde speziell im Hinblick auf die Simulation von Vakuumbeschichtungsanlagen entwickelt. Der Nutzer erstellt wahlweise ein 2D oder 3D CAD-Modell seiner Anlagengeometrie. Um die Gasverteilung in der Anlage zu berechnen, werden bestimmte Flächen als Gaseinlässe und Vakuumpumpen definiert. Für Gasflussberechnungen wird der *Direct Simulation Monte Carlo* (DSMC)-Algorithmus verwendet. Weiterführende Informationen zur Simulation molekularer Gasdynamik sind z.B. im Buch von G.A. Bird zu finden [138]. Der Algorithmus berechnet für jedes Gasteilchen einzeln in festgelegten Zeitschritten Geschwindigkeit, Kollisionen mit anderen Teilchen oder Wänden und daraus resultierende Streuung. Da es zu viel Rechenaufwand verursachen würde, diese Werte für die reale Gasteilchenanzahl zu berechnen, wird mit einem frei wählbaren Skalierungsfaktor gearbeitet, so dass ein simuliertes Teilchen einer viel größeren Anzahl realer Teilchen entspricht (bei 0,1 Pa ist das Verhältnis ca. 1:10¹¹). Als Ergebnis werden wahlweise die Druckverteilung, die Geschwindigkeit, die Temperatur, die Absorption und der Bedeckungsgrad der vom Nutzer festgelegten Gase in der Sputterkammer berechnet.

Für die Simulation von Plasmaprozessen beim Magnetronsputtern kann zunächst für eine vom Nutzer festgelegte Magnetgeometrie und –stärke das Magnetfeld in der Anlage berechnet werden. Das vorberechnete Magnetfeld und die vorberechnete Gasverteilung können als Umgebungsbedingungen in die Plasmasimulation eingebunden werden. Der Algorithmus für die Berechnung von Plasmaprozessen heißt *Particle-In-Cell Monte Carlo* (PICMC). Für die Simulation eines Plasmaprozesses werden im CAD-Modell der Anlage über die Parameterdatei die elektrischen Eigenschaften aller Anlagenteile definiert, wie z.B. ein Target, an dem Spannung anliegt, und eine geerdete Kammerwand. Die einzelnen Arbeitsschritte des PICMC-Simulationsalgorithmus für eine Plasmasimulation sind in Abb. 82 gezeigt. Bevor die Plasmasimulation gestartet wird kann ein Magnetfeld für das Modell definiert und berechnet werden. Die Plasmasimulation wird in Zeitschleifen mit einer definierten Zeitschrittweite dt ausgeführt. Nachdem im Modell definierte neue Partikel an zufälligen Orten generiert wurden, wird abhängig von der Ladung der Partikel und der Oberflächen im Modell das elektrische Feld berechnet. Nun wird nach Integration der Lorentz'schen Bewegungsgleichung die Bewegung der Partikel berechnet. Die Interaktionen der Partikel mit Grenzflächen werden simuliert, z.B. kann für die geerdete Kammerwand eine Absorption von Elektronen festgelegt werden. Nun werden die Kollisionen von verschiedenen Partikeln behandelt, wie z.B. die Ionisation eines Ar-Atoms durch ein schnelles Elektron. Danach beginnt die Zeitschleife von vorne.

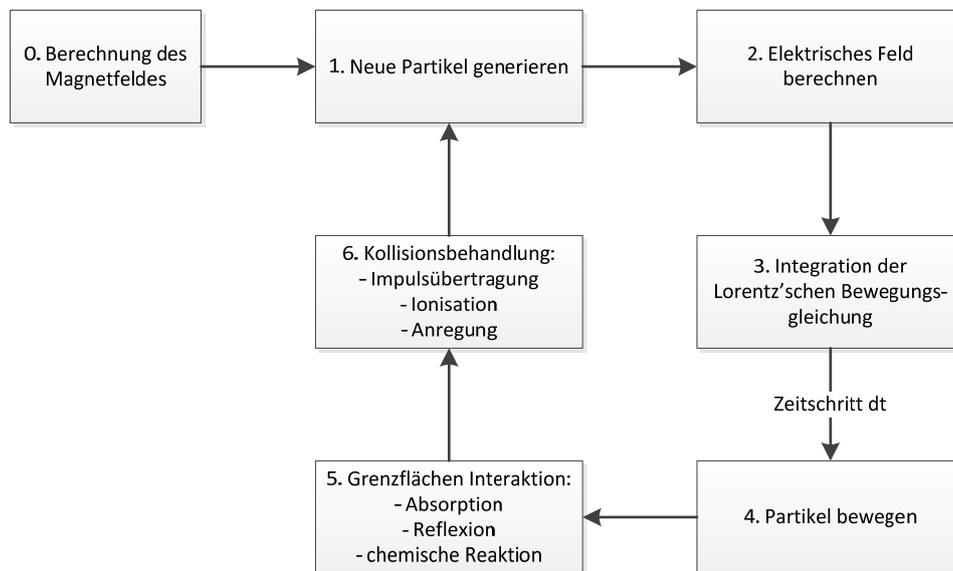


Abb. 82: Flussdiagramm der einzelnen Arbeitsschritte des PICMC-Simulationsalgorithmus. Nach [107].

8.2.4 Anpassung der Parameterdatei

Das Hauptinstrument zur Steuerung eines Simulationsprozesses ist die Parameterdatei. Sie wird für jeden Simulationsprozess separat erzeugt. Hier werden alle wichtigen Prozessgrößen festgelegt wie z.B. die Länge der Zeitschritte, die angelegte Spannung und die Gasflüsse der gewünschten Prozessgase.

Das Modell wird in mehrere Segmente unterteilt, die wiederum in Zellen unterteilt sind. Die Zellgröße und der Skalierungsfaktor der Teilchen müssen abhängig von Gasdruck und Plasmadichte so gewählt werden, dass mit ca. 20 Teilchen pro Zelle gerechnet werden kann. Dies bedeutet, dass bei höherem Prozessdruck und höherer Plasmadichte auch die Zellauflösung des Modells erhöht werden muss, wodurch sich wiederum die Berechnungszeit des Modells stark erhöht. Daher werden die Plasmasimulationen in dieser Arbeit bei verringerter simulierter Prozessleistung durchgeführt.

Da jedes Segment einer CPU zur Berechnung zugewiesen werden kann, ist es möglich, über die Anzahl der definierten Segmente die Anzahl der parallel laufenden Prozesse zu kontrollieren.

Die Eigenschaften der Wände des Modells werden ebenfalls in der Parameterdatei definiert. So kann hier die elektrische Leitfähigkeit, die angelegte Spannung, Gasfluss oder -absorption festgelegt werden. Auch chemische Reaktionen, die beim Auftreffen eines Teilchens auf eine Wand stattfinden sollen, können festgelegt werden.

Die PICMC-Simulationsparameter und -ergebnisse des IOH-Depositionsprozesses sind detailliert in Kap. 5.3 dargestellt.

9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Absorptionsmessung an ZnO-Kristallen mit 3 verschiedenen konstanten Wellenlänge im NIR Spektrum in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte. Der Absorptionskoeffizient α ist proportional zur Ladungsträgerdichte. Sammlung [2].	10
Abb. 2: Thornton Modell zum Einfluss der Sputterparameter auf die morphologischen Eigenschaften der wachsenden Schicht. Sammlung [19].	18
Abb. 3: Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Solarzellen: a) a-Si:H/ μ c-Si:H Tandemzelle, b) CIGS Zelle, c) a-Si:H/c-Si Heterostrukturzelle.	21
Abb. 4: Serienverschaltung einzelner Zellstreifen zu Minimodulen für CIGS-Zellen [26].	22
Abb. 5: a-Si:H/ μ c-Si:H-Minimodul.	22
Abb. 6: j-V-Kennlinien einer PVcomB CIGS-Zelle. Folgende Punkte sind markiert: j_{sc} : Kurzschlussstromdichte; V_{oc} : Leerlaufspannung; MPP: Maximum Power Point; j_{MPP} : Stromdichte am MPP; V_{MPP} : Spannung am MPP.	23
Abb. 7: Einfallende Leistungsdichte des AM1,5-Spektrums.	24
Abb. 8: EQE und 1-Reflexion CIGS-Zelle. Verlustflächen optischer Verluste und Sammlungsverluste sind skizziert: (a) Grid-Abschattung, (b) 1-Reflexion an der Oberfläche der Zelle, (c) TCO-Absorption, (d) Emitter-Absorption (CdS), (e) ungenügende Absorption und Sammlung. Sammlung [27].	25
Abb. 9: Absorptionskoeffizienten von Si und GaAs bei 300K und 77K. Sammlung [1].	25
Abb. 10: TCO als Antireflexbeschichtung auf der a-Si:H- Schicht einer HS-Solarzelle. Die a-Si Schicht ist überproportional dick dargestellt. Wurde die TCO-Schichtdicke d richtig gewählt, so wird der Anteil an reflektierter Strahlung durch destruktive Interferenz minimiert.	26
Abb. 11: Durch anisotropes Ätzen pyramidenförmig strukturierte Vorderseite einer HS-Zelle. Hochenergetische Photonen werden in der TCO- oder a-Si:H-Schicht, oder nahe der Oberfläche der c-Si-Schicht absorbiert, während niederenergetischere Photonen tiefer in das Material eindringen. Die a-Si:H-Schichtdicke ist nicht proportional dargestellt. Sammlung [29].	27
Abb. 12: Eine HS-Zelle mit p-Typ-Emitter im Bänderdiagramm skizziert. Das Leitungsbandminimum ist blau dargestellt, das Valenzbandmaximum grün. Nach [40].	29
Abb. 13: Vergrößerte Darstellung des TCO/a-Si:H(p)-Übergangs. Die Löcher aus der a-Si:H(p)-Schicht rekombinieren mit Elektronen aus der TCO-Schicht. Die Bandverbiegung für den Fall, dass die Austrittsarbeit der TCO-Schicht Φ_{TCO} gleich der Austrittsarbeit der a-Si:H(p)-Schicht Φ_{a-Si} ist, wird durch schwarze Linien dargestellt. Bandverbiegung bei $\Phi_{TCO} < \Phi_{a-Si}$ bei geringer TCO-Dotierung (rot) und bei hoher TCO Dotierung (blau). Nach [44].	31
Abb. 14: Funktionsweise der Depositionsmethode Kathodenzerstäubung (Sputtern) am Beispiel eines Indiumoxid-Targets.	33
Abb. 15: Auswirkung des Magnetrons auf die Bahn der Elektronen und die Position der Racetracks.	33
Abb. 16: Neues und gebrauchtes In_2O_3 -Target nach ca. 50 h Brenndauer (2"-Durchmesser).	34
Abb. 17: Plasmadamage im RF-Sputterprozess.	35

Abb. 18: Schemazeichnung der Inline-Sputteranlage.....	36
Abb. 19: Batch-Sputteranlage mit Wasserdampfzufuhr über ein Nadelventil. Nach [62].....	37
Abb. 20: Edelmetallgitter in der Batch-Anlage zur Vermeidung von Plasmadamage.	38
Abb. 21: PVcomB Si- und CIGS- Fertigungslinien. Sammlung [63].....	38
Abb. 22: a) Reflexionsmessung und b) Transmissionsmessung am UVVIS-Spektrometer mit Ulbricht-Kugel.	40
Abb. 23: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers.	41
Abb. 24: UPS-Übersichtsmessung einer Probe mit dem Aufbau IOH / a-Si:H(p) / a-Si:H(i)/ c-Si.	42
Abb. 25: Röntgendiffraktometrie-Messung in der Bragg-Brentano Geometrie.	43
Abb. 26: Preis des Rohmaterials Indium [79].	47
Abb. 27: Vergleich von mittels numerischer Lösung der Boltzmann-Transport-Gleichung (BTG) ermittelter Mobilitäten mit mittels Hall-Messung experimentell nachgewiesener Mobilitäten verschiedener In ₂ O ₃ -Schichten. Undotiertes (Rechtecke) und dotiertes (Kreise) In ₂ O ₃ sind getrennt markiert. 2h im Vakuum getempertes IOH aus dieser Arbeit (siehe Abb. 29): rote Kreise. Parameter für die BTG: Z Ladung der ionisierten Störstellen, m* effektive Masse, N _A /N _D Akzeptor- und Donatorkonzentration. Nach [16].	49
Abb. 28: XRD Messungen von einer undotierten In ₂ O ₃ Schicht (schwarz), H-dotierten IOH Schicht im abgeschiedenen Zustand (blau), und einer H-dotierten IOH Schicht nach dem Temperschnitt (rot). Unten in der Abbildung ist das XRD-Referenz-Pulverspektrum von In ₂ O ₃ gezeigt[89]. Nach [62].	52
Abb. 29: Hallmessungen von bei verschiedenen Wasserpartialdrücken abgeschiedenen IOH Schichten auf Glas (Schichtdicke 70 nm, gemessen im abgeschiedenen Zustand und nach einem Temperschnitt bei 180 °C für 2 h im Vakuum). Nach [90].	53
Abb. 30: Entwicklung von XRD-Spektren über die Temperzeit in Ar Atmosphäre für 220 nm dicke IOH-Schichten auf Glas. Alle Daten wurden bei einem Beugungswinkel von $\theta = 4.25^\circ$ gemessen. Dunkle Bereiche bezeichnen höhere Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung. Der obere Einsatz zeigt das Beugungsspektrum nach 23 min, nach dem keine weiteren Änderungen an den Spektren beobachtet wurden, auch nicht für höhere Temperaturen bis 320 °C. Der rechte Einsatz zeigt die Substrattemperatur abhängig von der Temperzeit. Unten in der Abbildung ist das XRD-Referenz-Pulverspektrum von In ₂ O ₃ gezeigt [89]. Nach [28].	54
Abb. 31: Elektronenbeweglichkeit (Rechtecke) und Elektronendichte (Dreiecke) von 65 nm IOH (deponiert bei p _{tot} = 0,6 Pa) auf Glas nach dem Temperprozess abhängig von der Temperzeit bei 180 °C im Vakuum. Sammlung [28].	55
Abb. 32: 450 nm IOH-Schicht in abgeschiedenen Zustand auf Corning Glas. Nach [62].	55
Abb. 33: 450 nm IOH in kristallisiertem Zustand nach dem Tempern für 2h bei 180 °C im Vakuum. Nach [62].	55
Abb. 34: Transmission, Reflexion und Absorption von 450 nm dicken IOH Schichten in abgeschiedenem und getemperten Zustand auf 0,7 mm Corning-Glas. Nach [62].	56
Abb. 35: Quadrierter Absorptionskoeffizienten der IOH Schichten in getemperten und abgeschiedenen Zustand. Lineare Extrapolation der Kurven zur Bestimmung der fundamentalen Bandlücke.	57

Abb. 36: UPS-Spektren von IOH auf verschiedenen a-Si:H/c-Si Substraten. Probe 1 und 3 wurden für 2 h bei 180 °C im Vakuum getempert, Probe 2 und 4 befinden sich im abgeschiedenen Zustand. Die Austrittsarbeit der Proben kann als Differenz zwischen der Anregungsenergie und der Mitte der Sekundärelektronenkante (gestrichelte Linien) abgelesen werden.	59
Abb. 37: Lineare Extrapolation des Sekundärelektronenabfalls für verschiedene IOH-Proben. Die Fermi-Energie ist auf 0 eV kalibriert.	59
Abb. 38: Ergebnisse der Hall-Messungen an 70 nm IOH auf Glas nach einem Temperschnitt an Luft. Die IOH Schichten wurden bei $p_{\text{tot}} = 0,15$ Pa (rote Kreise) bzw. $p_{\text{tot}} = 0,6$ Pa (schwarze Rechtecke) abgeschieden. Sammlung [90].	60
Abb. 39: Berechnete Temperatur der IOH-Schicht in Abhängigkeit von der Energiedichte des Xenon-Blitzlichtes ohne und mit Vorheizen. Der Einschub zeigt den Schichtstapel schematisch, d.h. 155 nm IOH / 200 nm SiO _x / 20 nm a-Si:H / c-Si. Sammlung [90].	61
Abb. 40: Die zeitabhängige Temperaturverteilung an der Oberfläche der IOH Schicht (durchgezogene Linien) und die Rückseite des c-Si (p) Wafers (gestrichelte Linien) für drei FLA-Temper-Experimente (15 J / cm ² , 20 J / cm ² und 20 aufgetragen J / cm ² bei 100 °C). Die zeitabhängige Intensität des Blitzlichtimpulses wird als grau gefüllte Form dargestellt (siehe rechte Achse). Die blauen und roten Markierungen repräsentieren die während der Abkühlung der Proben gemessenen Temperaturen. Sammlung [90].	62
Abb. 41: XRD-Messungen von IOH-Schichten (d = 155 nm) auf SiO _x / a-Si: H / c-Si Substraten, die bei unterschiedlichen Blitz-Energien getempert wurden. Die gemessene Hall-Mobilität der getemperten Filme ist jeweils über den Kurven angegeben. Unten im Diagramm ist das Pulverspektrum In ₂ O ₃ dargestellt. Nach [90].	63
Abb. 42: EBSD Messung der Kornorientierung von: a) IOH auf SiO _x / a-Si: H / c-Si nach 18 J / cm ² FLA. b) IOH auf SiO _x / a-Si: H / c-Si nach 100 °C IR vorheizen + 20 J / cm ² FLA. Schwarze Bereiche sind amorph. Sammlung [90].	64
Abb. 43: Reflektivität von IOH / SiO _x / a-Si:H / c-Si Teststrukturen. Daten für Proben im abgeschiedenen Zustand, sowie im Vakuum getemperte und Blitz-getemperte Proben werden gezeigt. Nach [90].	64
Abb. 44: Absorptionsspektren von ITO (getempert 5 min bei 200 ° C in Luft) und IOH (getempert 2h bei 180 ° C im Vakuum), berechnet über 100 % - R - T. Nach [28].	66
Abb. 45: Absorptionsspektren VISS300-AZO, LOS1-AZO (beide deponiert bei 180 ° C) und IOH (2 h im Vakuum getempert bei 180 ° C). AZO wurde auf 3,1 mm Saint Gobain Diamant Glas gemessen, während IOH auf 0,7 mm Corning Eagle XG Glas gemessen wurde. Die Absorptionsspektren der Gläser sind ebenfalls gezeigt.	67
Abb. 46: n-k Daten der in dieser Arbeit beschriebenen Standard-ITO- und IOH-Filme. Die Werte wurden durch Anpassen optischer Modelle an die Reflexions- und Transmissionsspektren von getemperten 80 nm ITO- und IOH-Filmen auf Glas berechnet. Nach [28].	68
Abb. 47: SEM Querschnitte von ITO und IOH / ITO-Doppelschicht Frontkontakten auf HS-Zellen mit zufälliger Pyramidenstruktur. Sammlung [28].	70
Abb. 48: Statistische Auswertung der Solarzellenparameter von HS-Zellen auf in zufälligen Pyramiden strukturierten Wafern mit ITO und IOH / ITO-Doppelschicht Frontkontakten hergestellt, aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen extrahiert (12 Zellen mit 1 cm ²). Auf jedem Wafer wurde eine 4 cm ² Zelle zusätzlich gemessen (schwarze Rechtecke im Diagramm). Sammlung [28].	71

Abb. 49: j-V-Kurve für die besten ITO- und Doppelschicht-Frontkontakt HS-Zellen (1 cm ²), gemessen bei AM 1.5. Sammlung [28].	71
Abb. 50: Mit OPAL simulierte Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsspektren für HS Zellen mit ITO und Doppelschicht-Frontkontakt. Das AM 1,5-Spektrum ist ebenfalls gezeigt. Nach [28].	72
Abb. 51: Abhängigkeit der Voc der HS-Zellen von der TCO-Deposition und den Temperschritten, gemessen mittels Sonnensimulator (Rechtecke) und PCD-Messung (schwarze Punkte). Nach [28].	73
Abb. 52: EQE und 1-R Messungen der HS Zellen mit ITO und IOH/ITO-Doppelschicht-Frontkontakten. Nach [28].	74
Abb. 53: Statistische Auswertung der Solarzellenparameter von HS-Zellen auf in zufälligen Pyramiden strukturierten Wafern mit ITO- und IOH-Frontkontakten hergestellt, aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen extrahiert (12 Zellen mit 1 cm ²).	75
Abb. 54: EQE-Messungen der 1 cm ² HS Zellen mit ITO- und IOH-Frontkontakt.	76
Abb. 55: Statistische Auswertung der Solarzellenparameter von CIGS-Zellen mit verschiedenen Frontkontakten. „baseline“: 500 nm AZO. „as-depo“: IOH im abgeschiedenen Zustand. „160deg“: IOH getempert für 2 h bei 160 °C im Vakuum. Extrahiert aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen extrahiert (32 Zellen mit 0,5 cm ²).	78
Abb. 56: Statistische Auswertung der Solarzellenparameter von CIGS-Zellen mit 850 nm AZO- und 600 nm IOH-Frontkontakten ohne Metallfrontgitter, aus beleuchteten j-V Messungen unter Standard-Testbedingungen extrahiert (32 Zellen mit 0,5 cm ²).	79
Abb. 57: EQE Messungen von 0,5 cm ² CIGS-Zellen mit 850 nm AZO- und 600 nm IOH-Frontkontakten. Die Zellen mit IOH-Frontkontakt wurden für 2 h bei 180 °C im Vakuum getempert. Der Schichtaufbau der gemessenen Zellen ist von der beleuchteten Seite aus: TCO / 75 nm (i)-ZnO / 25 nm Zn(O,S) / 690 nm CIGS / 850 nm MoNa / 150 nm SiO _x N _y / 3,5 mm Saint Gobain Diamant Glas.	80
Abb. 58: 1-R und EQE Messungen von 1 cm ² μc-Si:H-Zellen mit Silber, 500 nm AZO- und 200 nm IOH-Rückkontakten. Die Zellen mit IOH-Rückkontakt wurden für 2 h bei 180 °C im Vakuum getempert. Als Rückreflektor für die AZO- und IOH-Rückkontakte wurde weiße Farbe verwendet. Nach [28].	81
Abb. 59: Hall-Messungen der elektrischen Eigenschaften der mit bzw. ohne Gitter deponierten IOH-Schicht in Abhängigkeit von der Entfernung zum Targetzentrum. Fehlerbalken sind ausgeblendet für bessere Übersichtlichkeit. Nach [109].	87
Abb. 60: XRD Messungen jeweils unter dem Targetzentrum und dem Targetrand an folgenden Proben: a) ohne Gitter statische deponierte IOH Schicht. b) mit Gitter deponierten IOH Schichten. Nach [109].	88
Abb. 61: 2D-Modell der Batch-Anlage mit Gitter zwischen Target und Substrat. Sammlung [109].	90
Abb. 62: Magnetron und Magnetfeld im Modell der Batch-Anlage. Sammlung [109].	91
Abb. 63: Vergleich der Magnetfelder in der Batch-Anlage: Modell und Herstellerangaben. Position 0 steht für die Mitte des Targets Nach [109].	91
Abb. 64: Simulationsergebnisse für das Modell der Batch-Anlage ohne Gitter: Plasmadichte.	93

Abb. 65: Gemittelttes elektrisches Feld im Modell der Batch-Anlage ohne Gitter bei brennendem Plasma.....	94
Abb. 66: O ⁻ Ionendichte im Modell der Batch-Anlage ohne Gitter bei brennendem Plasma.	95
Abb. 67: Energie der O ⁻ Ionen im Modell der Batch-Anlage ohne Gitter bei brennendem Plasma.	96
Abb. 68: Oberes Diagramm: Verteilung der Hall-Resistivität der ohne Gitter deponierten IOH-Schicht in Abhängigkeit des Abstands vom Targetzentrum. Unteres Diagramm: Simulierte Energie und Dichte der O ⁻ Ionen aus dem Modell ohne Gitter in Abhängigkeit des Abstands vom Targetzentrum.	97
Abb. 69: Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter – Elektronendichte... ..	98
Abb. 70: Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter – gemittelttes elektrisches Feld.	99
Abb. 71: O ⁻ Ionendichte im Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter bei brennendem Plasma.....	100
Abb. 72: O ⁻ Ionenenergie im Modell der Batch-Anlage mit negativ vorgespanntem Gitter bei brennendem Plasma.....	101
Abb. 73: Oberes Diagramm: Verteilung der Hall-Resistivität der mit Gitter deponierten IOH-Schicht in Abhängigkeit des Abstands vom Targetzentrum. Unteres Diagramm: Simulierte Energie und Dichte der O ⁻ Ionen aus dem Modell mit Gitter in Abhängigkeit des Abstands vom Targetzentrum.	102
Abb. 74: a) Energie der In-Atome im Modell der Batch-Anlage ohne Gitter. b) Energie der In-Atome im Modell der Batch-Anlage mit vorgespanntem Gitter.	103
Abb. 75: Gemittelte Potentialverteilung im Modell von Yasuis Anlage.	104
Abb. 76: a) Schichtaufbau einer PVcomB-Tandemzelle; b) Aufbau einer Tandemzelle mit experimentellem silberfreien Rückkontakt [104].	116
Abb. 77: Totale Transmission und Reflexion von AZO Schichten auf 3,1 mm Weißglas. Nach [104].	118
Abb. 78: Elektrische Eigenschaften der bei verschiedenen Temperaturen deponierten AZO Schichten auf Glas, gemessen mit Hallmessungen in van-der-Pauw Geometrie. Nach [104].	118
Abb. 79: Totale und diffuse Reflexion von Silber und weißer Farbe auf Tandemzellen, gemessen von der Rückseite aus. Nach [104].	119
Abb. 80: EQE Messungen an den Proben A, B und C. Nach [104].	120
Abb. 81: EQE und Absorptionsmessungen für die Proben B, C und D nach [104]. Die Absorption wurde über 1-R-T gemessen.	121
Abb. 82: Flussdiagramm der einzelnen Arbeitsschritte des PICMC-Simulationsalgorithmus. Nach [107].	123

10 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Depositionsparameter von Standard-ITO.	51
Tab. 2: Liste der mittels Photoelektronenspektroskopie analysierten Proben.	58
Tab. 3: Hall-Messungen von IOH-Schichten im abgeschiedenen Zustand im Vergleich zu IOH-Schichten, die durch IR-Vorheizung + FLA bei 20 J / cm ² und konventionelles Tempern für 30 min. bei 180 °C im Vakuum getempert wurden. Nach [90].	65
Tab. 4: Elektrische Eigenschaften von AZO, ITO und IOH auf Glas als Kontaktschichten auf Geräten in diesem Papier aus Hall-Messungen bestimmt verwendet.	68
Tab. 5: Prozentsätze des am Frontkontakt der HS-Zellen reflektierten und absorbierten Lichtes und des Photonenstroms, berechnet mit der OPAL2 Software. Nach [28].	73
Tab. 6: Depositionsparameter für die Versuchsreihe zum Einfluss eines vorgespannten Gitters in der Sputterkammer auf die Materialeigenschaften von IOH	86
Tab. 7: Physikalische Simulationsparameter. Nach [109].	92
Tab. 8: Numerische Simulationsparameter. Nach [109].	92
Tab. 9: Probenliste der untersuchten Rückkontakt / Rückreflektor Kombinationen.	119
Tab. 10: j-V Messungen der Proben A, B und C.	120

11 Literaturverzeichnis

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] D. G. Thomas, „Infrared absorption in zinc oxide crystals“, *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 10, Nr. 1, S. 47–51, 1959.
- [3] B. Lipovsek, J. Krc, O. Isabella, M. Zeman, und M. Topic, „Analysis of thin-film silicon solar cells with white paint back reflectors“, *Phys. Status Solidi C*, Bd. 7, Nr. 3–4, S. 1041–1044, 2010.
- [4] T. Koida, H. Fujiwara, und M. Kondo, „Hydrogen-doped In₂O₃ as High-mobility Transparent Conductive Oxide“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 46, Nr. 28, S. L685–L687, 2007.
- [5] R. Noufi, *CIGS PV Technology: Challenges, Opportunities, and Potential*. 2012.
- [6] A. Pflug, V. Sittinger, F. Ruske, B. Szyszka, und G. Dittmar, „Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories“, *Thin Solid Films*, Bd. 455–456, S. 201–206, 2004.
- [7] E. Burstein, „Anomalous optical absorption limit in InSb“, *Phys. Rev.*, Bd. 93, Nr. 3, S. 632, 1954.
- [4] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko, und D. E. Aspnes, „Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling“, *Thin Solid Films*, Bd. 313–314, Nr. 0, S. 132 – 136, 1998.
- [9] D. Ginley, H. Hosono, und D. C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, 2010.
- [10] P. Drude, „Zur Elektronentheorie der Metalle“, *Ann. Phys.*, Bd. 306, Nr. 3, S. 566–613, 1900.
- [11] T. Koida, M. Kondo, K. Tsutsumi, A. Sakaguchi, M. Suzuki, und H. Fujiwara, „Hydrogen-doped In₂O₃ transparent conducting oxide films prepared by solid-phase crystallization method“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 107, Nr. 3, S. 033514, 2010.
- [12] I. Hamberg und C. G. Granqvist, „Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 60, Nr. 11, S. R123–R160, 1986.
- [13] K. Ellmer, „Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit“, *J Phys Appl Phys*, Bd. 34, S. 3097–108, 2001.
- [14] JOHN und Y. W. SETO, „THE ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS“, *J APPL PHYS* 4612 P5427, 1975.
- [15] K. Ellmer und R. Mientus, „Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO: Al II: the influence of grain barriers and boundaries“, *Thin Solid Films*, Bd. 516, Nr. 17, S. 5829–5835, 2008.
- [16] N. Preissler, O. Bierwagen, A. T. Ramu, und J. S. Speck, „Electrical transport, electrothermal transport, and effective electron mass in single-crystalline In₂O₃ films“, *Phys. Rev. B*, Bd. 88, Nr. 8, S. 085305, 2013.
- [17] S. Limpijumnong, P. Reunchan, A. Janotti, und C. G. Van de Walle, „Hydrogen doping in indium oxide: An *ab initio* study“, *Phys Rev B*, Bd. 80, Nr. 19, S. 193202, Nov. 2009.

- [18] A. Klein, „Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment“, *Mater.* 2010 3 4892-4914 Doi103390ma3114892, 2010.
- [19] J. A. Thornton, „High rate thick film growth“, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Bd. 7, Nr. 1, S. 239–260, 1977.
- [20] A. Walsh *u. a.*, „Nature of the Band Gap of In₂O₃ Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy“, *Phys Rev Lett*, Bd. 100, Nr. 16, S. 167402, Apr. 2008.
- [21] R. Weiher und R. Ley, „Optical properties of indium oxide“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 37, Nr. 1, S. 299–302, 1966.
- [22] M. Ando, E. Nishimura, K. Onisawa, und H. Minemura, „Effect of microstructures on nanocrystallite nucleation and growth in hydrogenated amorphous indium-tin-oxide films“, *J. Appl. Phys.*, Bd. Vol 93, No 2, S. 1032–8, 2003.
- [23] U. Betz, M. Kharrazi Olsson, J. Marthy, M. F. Escolá, und F. Atamny, „Thin films engineering of indium tin oxide: Large area flat panel displays application“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 200, S. 5751–9, 2006.
- [24] P. King *u. a.*, „Shallow donor state of hydrogen in In₂O₃ and SnO₂: Implications for conductivity in transparent conducting oxides“, *Phys. Rev. B*, Bd. 80, Nr. 8, S. 081201, 2009.
- [25] M. Kumar *u. a.*, „Investigating the role of hydrogen in indium oxide tubular nanostructures as a donor or oxygen vacancy passivation center“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 95, Nr. 1, S. , 2009.
- [26] C. Schultz *u. a.*, „P1, P2 and P3 structuring of CIGSE solar cells with a single laser wavelength“, in *Proc. 26th EU PVSEC*, 2011, S. 2943–2946.
- [27] S. Siebentritt, „What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Bd. 95, S. 1471–6, 2011.
- [28] H. Scherg-Kurmes *u. a.*, „High mobility In₂O₃:H as contact layer for a-Si:H/c-Si heterojunction and μ -Si:H thin film solar cells“, *Thin Solid Films*, Bd. 594, S. 316–322, 2015.
- [29] Z. C. Holman *u. a.*, „Current Losses at the Front of Silicon Heterojunction Solar Cells“, *Photovolt. IEEE J. Of*, Bd. 2, Nr. 1, S. 7–15, Jan. 2012.
- [30] B. Szyszka *u. a.*, „Reactive Magnetron Sputtering of ZnO:Al – A Status Report“, *SVC Annu. Tech. Conf. Proc.*, Bd. 52, S. 42–8, 2009.
- [31] D. Buchholz, D. Proffit, M. Wisser, T. O. Mason, und R. P. Chang, „Electrical and band-gap properties of amorphous zinc–indium–tin oxide thin films“, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, Bd. 22, Nr. 1, S. 1–6, 2012.
- [32] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, und H. Hosono, „Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors“, *Nature*, Bd. 432, S. 488–92, 2004.
- [33] G. S. Chae, „A modified transparent conducting oxide for flat panel displays only“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 40, Nr. 3R, S. 1282, 2001.
- [34] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, und C. J. Adkins, „Amorphous indium oxide“, *Thin Solid Films*, Bd. 195, S. 23–31, 1991.
- [35] Antonio Luque, Steven Hegedus, und A. G. A. et al, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, 2011.

- [36] T. Watahiki *u. a.*, „Rear-emitter Si heterojunction solar cells with over 23% efficiency“, *Appl. Phys. Express*, Bd. 8, Nr. 2, S. 021402, 2015.
- [37] R. Rößler, D. Leendertz, L. Korte, N. Mingirulli, und B. Rech, „Impact of the transparent conductive oxide work function on injection-dependent a-Si:H/c-Si band bending and solar cell parameters“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 113, S. 144513, 2013.
- [38] B. Szyszka *u. a.*, „Recent developments in the field of transparent conductive oxide films for spectral selective coatings, electronics and photovoltaics“, *Curr. Appl. Phys.*, Bd. 12, S. S2-11, 2012.
- [39] B. Szyszka, C. Polenzky, P. Löbmann, S. Götzendörfer, C. Elsässer, und W. Körner, „Pathways towards p-type oxide layer for optoelectronic applications“, *Adv. Sci. Technol.*, Bd. 75, S. 16–24, 2010.
- [40] A. Descoeurdes, Z. C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, und C. Ballif, „> 21% efficient silicon heterojunction solar cells on n-and p-type wafers compared“, *Photovolt. IEEE J. Of*, Bd. 3, Nr. 1, S. 83–89, 2013.
- [41] E. Centurioni und D. Iencinella, „Role of front contact work function on amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cell performance“, *Electron Device Lett. IEEE*, Bd. 24, Nr. 3, S. 177–179, 2003.
- [42] L. Zhao, C. L. Zhou, H. L. Li, H. W. Diao, und W. J. Wang, „Role of the work function of transparent conductive oxide on the performance of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells studied by computer simulation“, *Phys Stat Sol A*, Bd. 205, S. 1215–21, 2008.
- [43] M. Bivour, S. Schröer, und M. Hermle, „Numerical Analysis of Electrical TCO / a-Si:H(p) Contact Properties for Silicon Heterojunction Solar Cells“, *Energy Procedia*, Bd. 38, S. 658–69, 2013.
- [44] S. Kirner *u. a.*, „The Influence of ITO Dopant Density on J-V Characteristics of Silicon Heterojunction Solar Cells: Experiments and Simulations“, *Energy Procedia*, Bd. currently in print, S. , 2015.
- [45] A. Kanevce und W. K. Metzger, „Role of Amorphous Silicon and Tunneling in Heterojunction with Intrinsic Thin Layer (HIT) Solar Cells“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 105, Nr. 9, May 2009, 2009.
- [46] K.-U. Ritzau *u. a.*, „TCO work function related transport losses at the a-Si:H/TCO-contact in SHJ solar cells“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Nr. 0, S. , 2014.
- [47] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. 2002.
- [48] K. Tominaga, K. Kuroda, und O. Tada, „Radiation Effect due to Energetic Oxygen Atoms on Conductive Al-Doped ZnO Films“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 27, Nr. 7R, S. 1176, 1988.
- [49] K. Tominaga, Y. Sueyoshi, C. Munfei, und Y. Shintani, „Energetic O- ions and O atoms in planar magnetron sputtering of ZnO target“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 32, S. 4131–5, 1993.
- [50] J. Jia, Y. Torigoshi, und Y. Shigesato, „In situ analyses on negative ions in the indium-gallium-zinc oxide sputtering process“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 103, S. 013501-1–3, 2013.
- [51] K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume, und O. Tada, „Mean Free Path of Energetic Oxygen Atoms in the Sputtering of ZnO“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 23, Nr. 7R, S. 936, 1984.

- [52] K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume, and O. Tada, „Influence of Energetic Oxygen Bombardment on Conductive ZnO Films“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 24, Nr. 8R, S. 944, 1985.
- [53] W. Dewald, V. Sittinger, W. Werner, and B. Szyszka, „Influence of strong magnetic fields on the growth of DC magnetron sputtered ZnO:Al films from a ceramic target“, in *Proceedings PVSEC*, 2009, Bd. 24, S. 2824–6.
- [54] K. Yasui *u. a.*, „Improvement of the uniformity in electronic properties of AZO films using an rf magnetron sputtering with a mesh grid electrode“, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, Bd. 148, S. 26–9, 2008.
- [55] K. Tominaga, T. Murayama, Y. Sato, and I. Mori, „Energetic oxygen particles in the reactive sputtering of Zn targets in Ar/O₂ atmospheres“, *Thin Solid Films*, Bd. 343–344, S. 81–4, 1999.
- [56] S. Mraz und J. M. Schneider, „Influence of the negative oxygen ions on the structure evolution of transition metal oxide thin films“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 100, Nr. 2, S. , 2006.
- [57] S. Mraz und J. M. Schneider, „Energy distribution of O⁻ ions during reactive magnetron sputtering“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 89, Nr. 5, S. , 2006.
- [58] N. Tsukamoto, T. Tazawa, N. Oka, M. Saito, and Y. Shigesato, „In-situ analysis of positive and negative energetic ions generated during Sn-doped In₂O₃ deposition by reactive sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 520, Nr. 4, S. 1182–1185, 2011.
- [59] N. Tsukamoto, S. Sensui, J. Jia, N. Oka, and Y. Shigesato, „Study on reactive sputtering to deposit transparent conductive amorphous In₂O₃–ZnO films using an In–Zn alloy target“, *Thin Solid Films*, Bd. 559, S. 49–52, 2014.
- [60] B. Szyszka, „Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells“, K. Ellmer, B. Rech, und A. Klein, Hrsg. Springer Series in Materials Science, 2007.
- [61] S. Hashmi, *Comprehensive materials processing*. Newnes, 2014.
- [62] H. Scherg-Kurmes *u. a.*, „High Mobility InOx:H Transparent Conductive Oxide for Thin Film Solar Cells“, in *10th International Conference on Coatings on Glass and Plastics*, 2014, S. 381–384.
- [63] B. Rau *u. a.*, „Baseline meets innovation: Technology transfer for high-efficiency thin-film Si and CIGS modules at PVcomB“, *Photovolt. Int.*, 2012.
- [64] J. Kegel *u. a.*, „Over 20% conversion efficiency on silicon heterojunction solar cells by IPA-free substrate texturization“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 301, Nr. 0, S. 56–62, 2014.
- [65] R. Rößler, L. Korte, C. Leendertz, N. Mingirulli, M. El Mhamdi, und B. Rech, „ZnO:Al/(p)a-Si:H Contact Formation and Its Influence on Charge Carrier Lifetime Measurements“, *Proc EUPVSEC*, Bd. 28, 2012.
- [66] L. Barraud *u. a.*, „Hydrogen-doped indium oxide/indium tin oxide bilayers for high-efficiency silicon heterojunction solar cells“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Bd. 115, Nr. 0, S. 151–156, 2013.
- [67] L. J. v d PAUW, „A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape“, *PHILIPS Res. Rep. VOL13 No1 1-9*, 1958.
- [68] W. R. Thurber, *Hall Effect Measurements*. [Online]. Verfügbar unter: http://www.nist.gov/pml/div683/hall_resistivity.cfm. [Zugegriffen: 09-Juli-2015].
- [69] W. H. Bragg und W. L. Bragg, „The Reflection of X-rays by Crystals“, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, Bd. 88, Nr. 605, S. 428–438, 1913.

- [70] F. Humphreys, „Review grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 36, Nr. 16, S. 3833–3854, 2001.
- [71] R. Castaing, *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique*. Office national d'études et de recherches aéronautiques, 1952.
- [72] Wacom Electric Co., LTD., „Wacom Solar Simulator Specifications“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.wacom-ele.co.jp/en/products/solar/super/>. [Zugegriffen: 27-Nov-2015].
- [73] „PVcomB Analytik, Dokumentation des EQE-Messplatzes“. [Online]. Verfügbar unter: <https://portal-hzb.helmholtz-berlin.de/e/pvcomb/intern/analytik/AnalytikWiki/Messpl%C3%A4tze/EQE.aspx>.
- [74] R. A. Sinton und A. Cuevas, „Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 69, Nr. 17, S. 2510–2512, 1996.
- [75] M. J. Kerr und A. Cuevas, „Generalized analysis of the illumination intensity vs. open-circuit voltage of solar cells“, *Sol. Energy*, Bd. 76, Nr. 1–3, S. 263–267, 2004.
- [76] K. Heilig, „Determination of doping factor, mobility ratio and excess concentration using photovoltages at extreme band bendings“, *Solid-State Electron.*, Bd. 21, Nr. 7, S. 975–980, 1978.
- [77] C. Schubert, „Der SPV-Meßplatz - Wissenschaftliche und technische Dokumentation“. Hahn-Meitner-Institut, Berlin, 2007.
- [78] M. Tanaka *u. a.*, „Development of New a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells: ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction-Heterojunction with Intrinsic Thin-Layer)“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 31, Nr. Part 1, No. 11, S. 3518–22, 1992.
- [79] „Indium Price Charts“. [Online]. Verfügbar unter: https://www.metalprices.com/pubcharts/Public/Indium_Price_Charts.asp. [Zugegriffen: 29-Nov-2015].
- [80] T. Koida, H. Fujiwara, und M. Kondo, „High-mobility hydrogen-doped transparent conductive oxide for a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Bd. 93, Nr. 6–7, S. 851–854, 2009.
- [81] Koida, *Approaches and challenges for developing high mobility TCOs for solar cells*. 2012.
- [82] T. Koida und M. Kondo, „Comparative studies of transparent conductive Ti-, Zr-, and Sn-doped In₂O₃ using a combinatorial approach“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 101, Nr. 6, 2007.
- [83] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, und H. Hosono, „Highly electricaly conductive indium–tin–oxide thin films epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (100) by pulsed-laser deposition“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 76, Nr. 19, S. 2740–2742, 2000.
- [84] T. Jäger *u. a.*, „Hydrogenated indium oxide window layers for high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 117, S. 205301, 2015.
- [85] T. Jäger *u. a.*, „Improved open-circuit voltage in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with high work function transparent electrodes“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 117, Nr. 22, S. , 2015.
- [86] A. Steigert *u. a.*, „Sputtered Zn(O,S)/In₂O₃:H window layers for enhanced blue response of chalcopyrite solar cells“, *Phys. Status Solidi RRL*, Bd. 9, Nr. 11, S. 627–630, 2015.

- [87] H. Sai, T. Koida, T. Matsui, I. Yoshida, K. Saito, und M. Kondo, „Microcrystalline Silicon Solar Cells with 10.5% Efficiency Realized by Improved Photon Absorption via Periodic Textures and Highly Transparent Conductive Oxide“, *Appl. Phys. Express*, Bd. 6, Nr. 10, S. 104101, 2013.
- [88] C. Battaglia *u. a.*, „Micromorph thin-film silicon solar cells with transparent high-mobility hydrogenated indium oxide front electrodes“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 109, Nr. 11, S. 114501, 2011.
- [89] W. Zachariassen, „The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium“, *Nor. Geol. Tidsskr.*, Bd. 9, Nr. 310–316, S. 82, 1927.
- [90] H. Scherg-Kurmes, S. Seeger, S. Körner, R. Schlatmann, B. Rech, und B. Szyszka, „Optimization of the post-deposition annealing process of high mobility In₂O₃:H for photovoltaic applications“, *Thin Solid Films*, Bd. 599, S. 78–83, 2016.
- [91] S. Schönau, F. Ruske, S. Neubert, und B. Rech, „Analysis of Urbach-like absorption tails in thermally treated ZnO:Al thin films“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 103, Nr. 19, S. , 2013.
- [92] V. Srikant und D. R. Clarke, „On the optical band gap of zinc oxide“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 83, Nr. 10, S. 5447–5451, 1998.
- [93] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, und K. Albe, „Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap“, *Phys. Rev. B*, Bd. 75, S. 153205-1–4, 2007.
- [94] M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, und S. W. Glunz, „Improving the a-Si:H(p) rear emitter contact of n-type silicon solar cells“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Bd. 106, Nr. 0, S. 11–16, 2012.
- [95] A. Klein *u. a.*, „Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides“, *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 4, S. 1197–1203, 2009.
- [96] D. Zhang, A. Tavakoliyaraki, Y. Wu, R. A. C. M. M. van Swaaij, und M. Zeman, „Influence of ITO deposition and post annealing on HIT solar cell structures“, *Energy Procedia*, Bd. 8, Nr. 0, S. 207–213, 2011.
- [97] K. Ellmer und R. Mientus, „Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide“, *Thin Solid Films*, Bd. 516, Nr. 14, S. 4620–4627, 2008.
- [98] S. Calnan und A. N. Tiwari, „High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells“, *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 7, S. 1839–49, Jan. 2010.
- [99] A. Pflug, „RVM simulation system“, *RIG-VM Dokumentation*, 2014. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.simkopp.de/rvm/>.
- [100] S. Baker-Finch und K. McIntosh, „OPAL2 solar cell front contact optics calculator“, 2014. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.pvlighthouse.com.au/calculators/opal2/opal2.aspx>.
- [101] S. C. Baker-Finch und K. R. McIntosh, „A freeware program for precise optical analysis of the front surface of a solar cell“, in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, S. 002184–002187.
- [102] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2006.

- [103] H. Schade und Z. E. Smith, „Contact resistance measurements for hydrogenated amorphous silicon solar cell structures“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 59, Nr. 5, S. 1682–1687, 1986.
- [104] H. Scherg-Kurmes *u. a.*, „Comparative study of backside reflectors on a-Si:H/ μ c-Si:H thin film solar cells“, *Phys. Status Solidi A*, Bd. 211, S. 2078–81, 2014.
- [105] S. Ishibashi, Y. Higuchi, H. Nakamura, T. Komatsu, Y. Ota, und K. zhu Nakamura, „100 μ Ohmcm ITO films by magnetron sputtering“, in *Proceedings ISSP*, 1991, Bd. 1, S. 153–8.
- [106] E. Stoffels, W. Stoffels, D. Vender, M. Kando, G. Kroesen, und F. De Hoog, „Negative ions in a radio-frequency oxygen plasma“, *Phys. Rev. E*, Bd. 51, Nr. 3, S. 2425–2435, 1995.
- [107] A. Pflug, M. Siemers, B. Szyszka, und H. Gross, „Design tools and simulations for plasma processing in large area coaters“, in *SVC Annual Technical Conference Proceedings*, 2009, Bd. 52, S. 364–9.
- [108] A. Hafez, „Development of Enhanced In₂O₃:H Material Properties by Integration of a Negatively Biased Mesh into the Sputtering Process“, TU Berlin, 2014.
- [109] H. Scherg-Kurmes *u. a.*, „Improvement of the homogeneity of high mobility In₂O₃:H films by sputtering through a mesh electrode studied by Monte Carlo simulation and thin film analysis“, *Phys. Status Solidi A*, Bd. 213, Nr. 9, S. 2310–2316, 2016.
- [110] C. Geuzaine und J.-F. Remacle, „Gmsh: A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities“, *Int. J. Numer. Methods Eng.*, Bd. 79, Nr. 11, S. 1309–1331, 2009.
- [111] B. N. Chapman, *Glow discharge processes: Sputtering and Plasma etching*. Wiley, 1980.
- [112] M. Taguchi, A. Terakawa, E. Maruyama, und M. Tanaka, „Obtaining a higher Voc in HIT cells“, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, Bd. 13, Nr. 6, S. 481–488, 2005.
- [113] T. Kobayashi, K. Yamauchi, und T. Nakada, „Comparison of cell performance of ZnS (O, OH)/CIGS solar cells with UV-assisted MOCVD-ZnO: B and sputter-deposited ZnO: Al window layers“, *IEEE J. Photovolt.*, Bd. 3, Nr. 3, S. 1079–1083, 2013.
- [114] B. Szyszka *u. a.*, *PV cost reduction: How can coatings contribute?* 2012.
- [115] Koida, *Properties of In₂O₃:H and other transparent conductive oxides: potential of the materials, reliability and use in heterojunction cells*. 2012.
- [116] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, und E. D. Dunlop, „Solar cell efficiency tables (Version 45)“, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, Bd. 23, Nr. 1, S. 1–9, 2015.
- [117] H.-J. Hagemann, W. Gudat, und C. Kunz, „Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃“, *J Opt Soc Am*, Bd. 65, Nr. 6, S. 742–744, Juni 1975.
- [118] A. Banerjee und S. Guha, „Study of back reflectors for amorphous silicon alloy solar cell application“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 69, Nr. 2, S. 1030–1035, 1991.
- [119] O. Berger, D. Inns, und A. G. Aberle, „Commercial white paint as back surface reflector for thin-film solar cells“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Bd. 91, Nr. 13, S. 1215–1221, 2007.
- [120] H. Zhu *u. a.*, „Study of back reflectors for thin film silicon solar cells“, *Thin Solid Films*, Bd. 539, Nr. 0, S. 284–289, 2013.

- [121] J. Meier *u. a.*, „From R&D to Mass Production of Micromorph Thin Film Silicon PV“, *Energy Procedia*, Bd. 15, S. 179–188, 2012.
- [122] J. Meier *u. a.*, „Thin film silicon solar cell up-scaling by large-area PECVD KAI systems“, in *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris*, 2004, S. 1328–1333.
- [123] J. Meier *u. a.*, „Amorphous silicon single-junction and “Micromorph” tandem solar cells prepared in UNAXIS KAI PECVD single-chamber reactors“, in *Proc. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain*, 2005, S. 1503.
- [124] T. Minami, „Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes“, *Thin Solid Films*, Bd. 516, Nr. 17, S. 5822–5828, 2008.
- [125] R. Schild, M. Dimer, und M. Powalla, „Production techniques for photovoltaics“, gehalten auf der Jahrestagung Forschungsverbund Sonnenenergie FVS, 2007.
- [126] B. Szyszka und S. Jäger, „Optical and electrical properties of doped zinc oxide films prepared by AC reactive magnetron sputtering“, *J. Non-Cryst. Solids*, Bd. 218, S. 74–80, 1997.
- [127] B. Szyszka *u. a.*, „Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 442, S. 179–83, 2003.
- [128] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, W. Werner, und B. Szyszka, „Process stabilisation for large area reactive MF-sputtering of Al-doped ZnO“, *Thin Solid Films*, Bd. 502, S. 44–9, 2006.
- [129] R. Menner, D. Hariskos, V. Linss, und M. Powalla, „Low-cost ZnO:Al transparent contact by reactive rotatable magnetron sputtering for Cu(In,Ga)Se₂ solar modules“, *Thin Solid Films*, Bd. 519, S. 7541–4, 2011.
- [130] F. Ruske *u. a.*, „Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 107, S. 013708-1–8, 2010.
- [131] M. Wimmer, F. Ruske, S. Scherf, und B. Rech, „Improving the electrical and optical properties of DC-sputtered ZnO:Al by thermal post deposition treatments“, *Thin Solid Films*, Bd. 520/12, S. 4203–7, 2012.
- [132] B. Stannowski *u. a.*, „Potential of high-mobility sputtered zinc oxide as front contact for high efficiency thin film silicon solar cells“, *Thin Solid Films*, Nr. 0, S. , 2013.
- [133] S. Neubert *u. a.*, „Very thin, highly-conductive ZnO:Al front electrode on textured glass as substrate for thin-film silicon solar cells“, *Phys. Status Solidi RRL* „Rapid Res. Lett.“, S. n/a–n/a, 2013.
- [134] S. Neubert *u. a.*, „Improved conversion efficiency of a-Si:H/mc-Si:H thin-film solar cells by using annealed Al-doped zinc oxide as front electrode material“, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, Bd. DOI: 10.1002/pip.2389, 2013.
- [135] R. Muydinov *u. a.*, „Water assisted Nitrogen Mediated Crystallisation of ZnO films“, Bd. 590, S. 177–83, 2015.
- [136] R. Muydinov *u. a.*, „Combination of Nitrogen Mediated Crystallization with Post-Deposition Annealing - towards Ultra-Thin ZnO:Al Contacts“, *Thin Solid Films*, Bd. 589, S. 750–4, 2015.

- [137] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, und M. Okuda, „Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition“, *Thin Solid Films*, Bd. 445, S. 263–7, 2003.
- [138] G. A. Bird, *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*. Oxford Engineering Science, 1994.

12 Danksagung

Ich möchte mich ganz besonders bei Prof. Dr. Bernd Szyszka für die interessante Aufgabenstellung, die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und die Gelegenheit bedanken, diese Arbeit an seinem Fachgebiet durchzuführen.

Prof. Dr. Bernd Rech und Prof. Dr.-Ing. Michael Powalla möchte ich für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit danken. Bei Prof. Dr.-Ing. Christian Boit bedanke ich mich für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Für interessante Diskussionen und Hilfe bei wissenschaftlichen Fragen bedanke ich mich bei Dr. Florian Ruske, Dr. Lars Korte, Dr. Sven Ring, Dr. Andreas Pflug, Dr. Michael Siemers, Dr. Bernd Stannowski, Dr. Sonya Calnan, Dr. Ruslan Muydinov, Dr. Simon Kirner, Dr. Robert Rößler, Dr. Takashi Koida und Asst. Prof. Dr. Zachary Holman.

Für die Gelegenheit, beim OUT. e.V. Flash-Lamp-Annealing Versuche und XRD-Messungen, durchzuführen sowie für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Dr. Stefan Seeger.

Für XRD-Messungen, und die Gelegenheit, Messungen an der EDDI-Beamline des BESSY durchzuführen bedanke ich mich bei Prof. Dr. Christoph Genzel und Dr. Manuela Klaus.

Für SIMS und EPMA Messungen bedanke ich mich bei Dr. Kirsten Schiffmann.

Für REM-Messungen bedanke ich mich bei Dr. Ralph Krähnert und Benjamin Paul.

Für technologische Unterstützung bei der Probenpräparation und -analytik bedanke ich mich bei Martin Muske, Erhard Conrad, Thomas Lusky, Manuel Hartig, Kerstin Jacob, Mona Wittig, Carola Klimm, Karolina Mack, Tobias Hänel, Matthias Zelt, Christian Wolf, Iris Dorbandt, Tim Henckel und Stefan Kämpfer.

Für Hilfe bei der Inbetriebnahme des TFD-Clusters bedanke ich mich bei Sascha Berliner.

Auch bei allen nicht namentlich genannten Kolleginnen und Kollegen möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit bedanken.

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