

Kapitel 6

Untersuchungen zum Korrosionsschutz von $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen

Die in der photoelektrochemischen Membran verwendete $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle stellt ein Mehrschichtsystem dar in dem jede Komponente mehr oder weniger reaktiv gegenüber Sauerstoff und der Feuchtigkeit in der Luft ist. Da die Solarzelle später als Teil der photoelektrochemischen Membran in einen wässrigen Elektrolyten getaucht sein wird, ist es wichtig, etwaige Folgen daraus im vorhinein zu kennen und die Solarzelle entsprechend zu schützen. Im Rahmen dieses Kapitels wird, nach einer Erläuterung des Aufbaus und des Herstellungsprozesses von Standard $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen in Unterkapitel 6.1, untersucht wie sich protische- und aprotische-Lösungsmittel auf die Eigenschaften von $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen auswirken. Es werden ferner drei unterschiedliche Konzepte zum Schutz der Solarzelle vorgestellt: a) Herstellung kompakter TiO_2 -Deckschichten, b) Hydrophobisierung einer porösen TiO_2 -Schicht mit Tensiden und c) Herstellung einer Zinkoxid-freien Frontkontaktschicht für die $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle.

6.1 Aufbau und Herstellung der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen

Die Abbildung 6.1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch eine der in dieser Arbeit verwendeten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen mit einem Titanblech als Substrat.

Der Herstellungsprozess der Solarzelle beginnt mit der Abscheidung einer 1 μm starken Molybdänschicht (Mo, Sputter-Abscheidung) auf ein zuvor gereinigtes und poliertes Titanblech (Ti) [262]. Nach der Beschichtung mit einer dünnen Schicht Natriumfluorid (NaF) mittels physikalischer Dampfphasenabscheidung (PVD), folgt in einem dreistufigen Co-Verdampfungsprozess die Herstellung des $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorbers. In Stufe 1 wird zunächst eine Vorläuferschicht $(In, Ga)_2Se_3$ aufgebracht (110 Min., 330°C), die in Stufe 2, durch die Zugabe von Kupfer und Selen (25-30 Min., 525°C), in $Cu(In, Ga)Se_2$ überführt wird. Mit Hilfe einer in situ durchgeführten Streulicht-Prozesskontrolle (LLS, 635 nm-Laser) kann der Zeitpunkt¹ abgepasst werden, für

¹An diesem Punkt steigt die Reflektion der aufwachsenden Schicht stark an und es kommt zur Ausbildung

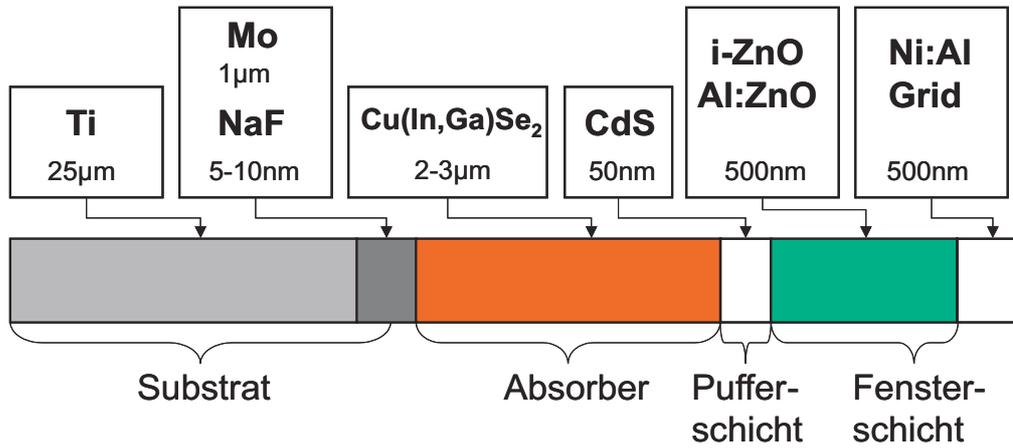


Abbildung 6.1: Nicht maßstabsgetreuer Querschnitt einer Standard Cu(In, Ga)Se₂-Solarzelle. Ti-Titan, Mo-Molybdän, NaF-Natriumfluorid, Cu(In, Ga)Se₂-Kupfer-(Indium, Gallium)-Dieselenid, CdS-Cadmiumsulfid, ZnO-Zinkoxid (intrinsisch und Al-dotiert), Ni:Al-Nickel-AluminiumKontaktschicht.

den das $\frac{[Cu]}{([In][Ga])}$ Verhältnis größer 1 wird, was im folgenden zu unerwünschten kupferreichen Oberflächenschichten bzw. zu einer Segregation von Cu-Se-Kristallphasen führen würde. Um dem vorzubeugen, wird in der 3. Stufe der Cu-Zufluss wieder verringert und der Indium- und Galliumfluss wieder auf ihr Ausgangsniveau erhöht (15 Min., 525°C). Im Anschluss erfolgt in einem naßchemischen Schritt die Abscheidung der Pufferschicht Cadmiumsulfid (CdS) als Fällungsreaktion mit Thioharnstoff in ammoniakalischer Lösung (60°C, 10 Min.). Standard Solarzellen werden nachfolgend mit einer intrinsisch dotierten (i:ZnO: 100 nm) und einer Aluminium dotierten Zinkoxid-Fensterschicht besputtert (Al:ZnO: 400 nm). Im letzten Schritt wird, zur Verbesserung des lateralen Stromtransportes, ein Nickel-Aluminium-Kontaktgitter aufgedampft. Die so prozessierten und in dieser Arbeit verwendeten Solarzellen zeigten unter AM1.5-Bedingungen im Sonnensimulator im Mittel Kurzschlussstromdichten (j_{SC}) von $30,5 \pm 1,6 \frac{mA}{cm^2}$, Leerlaufspannungen (U_{OC}) von $0,57 \pm 0,04$ V, Füll-Faktoren (FF) von $69,5 \pm 1,9\%$ und Wirkungsgrade (η) von $13,7 \pm 0,7\%$ (Batch: F0432, Tab.: 6.8).

6.2 Modifizierung der ZnO-Frontelektrode mit TiO₂-Deckschichten

In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit Standard-Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen mit einem ZnO-Frontkontakt durch TiO₂-Deckschichten geschützt werden können. Dieser Schutz ist notwendig, da ZnO, im Gegensatz zu TiO₂, sowohl in saurer, als auch in alkalischer wässriger Lösung eine Dunkel- und eine Photokorrosion zeigt [263][264]. Doch gerade bei diesen pH-Werten besitzt der später für die Reduktion von Protonen verwendete Co-Katalysator Platin seine größte Aktivität [24]. Der Vorteil dieser Schutz-Strategie besteht darin, dass nicht von charakteristischen Interferenzerscheinungen.

in das aufeinander abgestimmte Mehrschichtsystem der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle eingegriffen werden muss. Vorexperimente zur Temperatur- und Lösungsmittelstabilität von Standard $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen haben folgenden Rahmenbedingungen für die TiO_2 -Abscheidung aufgezeigt. Eine Temperung an Luft bei 180°C sowie die Benetzung der Solarzelle mit alkoholischer Titanisopropylat-Lösung, der Vorläuferverbindung zur Herstellung kompakter TiO_2 -Filme, oder wasserfreier 2-Propanol-Lösung, dem Dispersionsmittel für die Abscheidung von TiO_2 -P25-Schichten mit dem Dipcoating-Verfahren (Kapitel 4.1), führte im Rahmen der Messgenauigkeit zu den folgenden, noch vertretbaren, Änderungen in den Solarzell-Kenngrößen: j_{SC} : -15 bis -55%, U_{OC} : 0 bis -5%, FF: -5 bis +1% und η : -10 bis -40%. Bezüglich der angegebenen prozentualen Veränderungen ist anzumerken, dass die Solarzellen zusammen mit den TiO_2 -Deckschichten im Sonnensimulator untersucht wurden. Die Änderungen beruhen also nicht nur auf chemischen Reaktionen/Korrosionen innerhalb der Solarzelle, sondern auch auf den veränderten optischen Bedingungen. Nanokristalline TiO_2 -Schichten sind zwar für den Weißlichtbereich ($450 < \lambda < 850$ nm) transparent, sie wirken jedoch stark reflektierend. Die wichtigste Kenngröße für die Anwendung der Solarzelle in der photoelektrochemischen Membran, die Leerlaufspannung, bleibt von den zuvor aufgezählten Prozessschritten weitestgehend unbeeinflusst.

6.2.1 Schutzwirkung kompakter TiO_2 -Filme

Durch eine 50-100 nm starke, kompakte TiO_2 -Deckschicht soll die ZnO -Fensterschicht der Solarzelle vor einem Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten geschützt werden. Die geringe Schichtdicke ergibt sich aus der Berücksichtigung der geringen Leitfähigkeit undotierter TiO_2 -Schichten (Tab.: 3.4) und der Bedingung, dass die Möglichkeit eines Elektronentransfers durch die Deckschicht weiter gegeben sein muss. Ob eine TiO_2 -Schicht kompakt oder porös ist, hängt generell von der Herstellungsmethode, wie auch von den dann darin im einzelnen gewählten Prozessparametern ab. Das Spektrum möglicher Abscheide-Methoden reicht von Sol-Gel-Verfahren, Plasma-gestützten Prozessen (Sputtern, Laserablation), physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD), chemische Badabscheidung (CBD), Spraypyrolyse bis zum Dipcoating und zur Doctorblade-Beschichtung mit nanokristallinen Pulvern. Generell lässt sich sagen, dass hohe Prozesstemperaturen ($>400^\circ\text{C}$) und lange Reaktionszeiten die Ausbildung kristalliner, aber poröser TiO_2 -Schichten mit großen Partikelgrößen begünstigen. Da mittels chemischer Badabscheidung oft die besten Ergebnisse in der Beschichtung rauher Oberflächen erreicht werden, wurde auch im Rahmen dieser Arbeit auf diese Methode zurück gegriffen. An dieser Aufgabenstellung hat insbesondere Benjamin Johnson im Rahmen seiner Diplomarbeit gearbeitet [265]. Die Herstellung undurchlässiger TiO_2 -Schicht aus der molekularen Vorläuferverbindung Titanisopropylat stellt mehrere Anforderungen an den Beschichtungs- und Hydrolyse-Prozess. Zunächst muss auf dem zu beschichtenden Substrat eine gleichmäßige Verteilung von $Ti_x(O)_y(OH)_z$ -Kristallisationskeimen sicher gestellt werden. Die nachfolgende Kondensation darf nicht zu schnell erfolgen, um ein Aufreißen der zunächst amorph abgeschiedenen $Ti_x(O)_y(OH)_z$ -Schicht zu verhindern. Um diesen Forderungen nachzukommen, wurde auf das Dipcoating-Verfahren

unter Argon-Schutzgasatmosphäre zurück gegriffen (Tab.: 6.1).

	Parameter
Kompakt- TiO_2	5 ml $Ti(C_3H_7O)_4$, 50ml 2-Propanol; DC unter Argon, ZG 0,25 cm/s; 5-10 Beschichtungen; T: 170°C

Tabelle 6.1: Parameter zur Herstellung kompakter TiO_2 -Deckschichten. DC-Dipcoating Verfahren, ZG-Ziehgeschwindigkeit, T-Tempertemperatur.

Die letztlich erhaltenen Schichten waren jedoch nur im Mikrometerbereich frei von Rissen und aufgrund der geringen Tempertemperatur von 180°C auch nicht kristallin. Eine Testreihe mit TiO_2 -Schichten auf $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen ergab erst für Tempertemperaturen $>300^\circ C$ deutliche Anatase-Röntgenreflexe [265]. Neben einer Charakterisierung der Schicht-Morphologie mit Rasterelektronen-Aufnahmen (REM) wurden auch zwei elektrochemische Methoden herangezogen (beide selbst durchgeführt). Bei der ersten Methode wurden die Filme auf FTO-Glas (F: SnO_2) abgeschieden, dessen Oberflächenrauigkeit vergleichbar mit der des Zinkoxids auf der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle ist. Mit diesen Elektroden wurde im Anschluss die Höhe der Oxidations- und Reduktionsströme in einem Fe^{2+}/Fe^{3+} -Ionen angereicherten Elektrolyt (je 0,5M Fe^{2+}/Fe^{3+} ; 0,1M H_2SO_4) untersucht. Da TiO_2 ein n-Halbleiter mit einer großen Bandlückenenergie und seine Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen kleiner als die der F: SnO_2 -Schicht ist, sollten im Idealfall einer kompakten TiO_2 -Deckschicht die aus der Oxidationsreaktion der Eisen-II- zu Eisen-III-ionen resultierenden anodischen (Dunkel)-Ströme vollständig verschwinden. Im Experiment wurden jedoch auch für die mit einer TiO_2 -Deckschicht versehenen FTO-Elektroden noch anodische Ströme vorgefunden. Zusätzlich traten aufgrund der TiO_2 -Beschichtung nun höhere Überspannungen für die Reduktion der Fe^{3+} -Ionen auf (+77 mV), womit die Gefahr bestand, mit dieser Methode zu starke Barrieren für die spätere Reduktion der Protonen zu setzen. In der zweiten Methode wurden $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen direkt beschichtet und ihr Verhalten im wässrigen Elektrolyten untersucht. Auch hier waren die Unterschiede zwischen beschichteten und unbeschichteten Elektroden gering. Ein Eindringen des Elektrolyten in die Absorberschicht konnte demnach nicht vollständig verhindert werden. Für eine detailliertere Diskussion der Korrosion von $Cu(In, Ga)Se_2$ -Elektroden in sauren Elektrolyten sei an dieser Stelle auf Kapitel 7.2.4.2 verwiesen.

Eine der Hauptursachen für die Schwierigkeit kompakte TiO_2 -Deckschichten zu erhalten, resultierte aus der hohen Rauigkeit der verwendeten Substrate $Cu(In, Ga)Se_2$, ZnO und F: SnO_2 ($>\pm 100$ nm). Es wird angenommen, dass die dadurch bedingten inhomogenen Abscheidungen zu unterschiedlich dicken Deckschichten führten, wobei an den "Kanten," und "Tälern," die Deckschichten besonders häufig aufbrachen, da Spannungen während der Kondensationsphase hier besonders schlecht ausgeglichen werden konnten. Nur wenn die Deckschicht mehrfach größer war als die Oberflächenrauigkeit des zu bedeckenden Substrates, konnten die Unebenheiten sicher bedeckt werden. Die Schichtdicken der kompakten TiO_2 -Schichten konnten jedoch, aufgrund ihrer Amorphizität und dem damit verbundenen schlechten Ladungsträgertransport-Eigenschaften (R_{spz} : $5 * 10^5 - 1 * 10^6 \Omega cm$ [265]), nicht beliebig erweitert werden.

6.2.2 Hydrophobisierung poröser TiO₂-Deckschichten mit Tensiden

Durch den Einsatz amphiphiler Moleküle können Oberflächen gezielt in ihren hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften modifiziert werden. Bekannte Beispiele dazu sind Beschichtungen mit fluorierten Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Teflon oder Gore-Tex[®], zur Herstellung von wasserabweisenden Oberflächen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine poröse, ca. 5-10 μm starke TiO₂-P25 Schicht mit Tensiden partiell hydrophobisiert werden, um die Benetzung der darunter liegenden ZnO-Schicht durch Wasser zu verhindern.

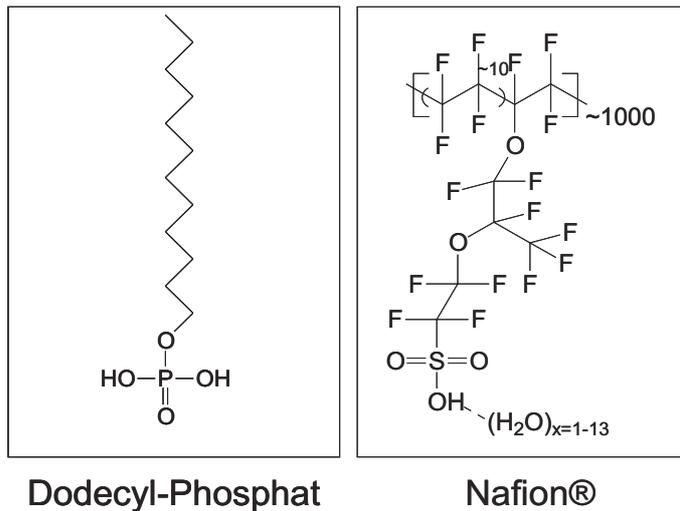


Abbildung 6.2: Vereinfachte Strukturformel von *n*-Dodecylphosphat und dem Co-Polymer Nafion[®] (DuPont).

Die Reduktion der Protonen sollte nach einem Übergang der Elektronen aus der ZnO- in die TiO₂-Schicht in deren äußeren, weiterhin polar gehaltenen Randschicht noch immer möglich sein. Das Elektronen in ausgedehnten porösen TiO₂-Strukturen (mit Elektrolyt) wandern können, geht z.B. aus Experimente mit Farbstoffsolarzellen² hervor [102][110]. Die Rauigkeit der Cu(In, Ga)Se₂- und ZnO-Oberflächen bereitet aufgrund der im Vergleich ähnlich starken TiO₂-Schicht diesmal keine Probleme. Als amphiphile Moleküle mit einem polaren- und einem unpolaren Rest wurden *n*-Dodecylphosphat, ein klassisches Tensid mit einer 12-gliedrigen, unpolaren Kohlenstoffkette und einer polaren Phosphat-Kopfgruppe (Abb.: 6.2) und Nafion³, ein mehrfach fluoriertes Co-Polymer mit einer Sulfonylgruppe in den Seitenketten (Abb.: 6.2), das u.a. als protonenleitende Membran in Brennstoffzellen Verwendung findet, eingesetzt. Beide Moleküle besitzen eine freie Hydroxylgruppe, mit der sie prinzipiell in der Lage sind an der TiO₂-Oberfläche zu chemisorbieren.

Nachdem die poröse TiO₂-P25-Schicht mittels des Dipcoating-Verfahrens auf die Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen aufgebracht wurde (Kapitel 4.1 b), Temperung nur 140°C), erfolgte eine 3-malige Benetzung der Oberfläche mit einer 5 wt% ethanolischen Dodecylphosphat- bzw. Nafion-Lösung (Tab.: 6.2). Die Konzentration der Tenside wurde so gewählt, dass nur eine leichte Trübung der Lösung vorlag.

²In der Regel sind die TiO₂-P25-Schichten dort 15-20 μm stark.

³1.1.2.3.3.4.5.5.6.6.Fluor-3.6oxo-4-Trifluormethyl-8-hexansulfonsäureTetrafluorethylen Copolymer (DuPont)

	Parameter
TiO ₂ -P25 Beschichtung	2 g TiO ₂ -P25, 10 ml EtOH, 400 μ l Acetylaceton; DC an Luft, ZG: 0,25 cm/s., 6x Dips; Temperatur: 140°C, 20 Min.
Hydrophobisierung	3x Benetzung mit 50 μ l 5wt% n-Dodecylphosphat-EtOH Lsg. (Merck) 3x Benetzung mit 50 μ l 5wt% Nafion-EtOH Lsg. (Sigma-Aldrich)

Tabelle 6.2: Parameter zur Hydrophobisierung von TiO₂-P25-Filmen. DC-Dipcoating, ZG-Ziehggeschwindigkeit, EtOH-Ethanol.

a) Untersuchung der Schutzwirkung

Um die Schutzwirkung der Tensid-modifizierten TiO₂-P25-Deckschichten zu testen, wurden geschützte und ungeschützte Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen vor und unmittelbar nach ihrer Benetzung mit einem der später zu verwendenden Lösungsmitteln am Sonnensimulator untersucht. Neben pH-neutraler (pH 7) und schwefelsaurer (pH 1, 0,5M H₂SO₄) wässriger Lösung wurde auch der Einfluss der unpolaren Lösungsmittel Hexan und Xylol getestet. In einem typischen Experiment wurden 20 μ l des Lösungsmittels in ein kleines, zuvor auf der Solarzelloberfläche aufgeklebtes Reservoir gegeben (Gummiring, Fläche: 0,125 cm², Silikonkleber) und nachdem der restliche Teil der Solarzelle mit einer Maske abgedeckt wurde, sodaß die Beleuchtung im Sonnensimulator ausschließlich durch den Lösungsmitteltropfen erfolgt, die Dunkel- und Hellkennlinien der Solarzellen in definierten zeitlichen Abständen aufgenommen. Es gilt daher an dieser Stelle erneut, dass neben den etwaigen chemischen Reaktionen/Korrosionen innerhalb der Zelle, auch die durch das Lösungsmittel veränderten optischen Bedingungen die Kennlinien der Solarzelle beeinflussen. Die Diagramme A und B in Abbildung 6.3 zeigen die Hellkennlinien einer ungeschützten Standard Cu(In, Ga)Se₂-Solarzelle in Gegenwart von Wasser (A) und 0,5M Schwefelsäure (B). Der Strom ist logarithmisch aufgetragen, um Änderungen deutlicher hervortreten zu lassen. Der Kurzschlussstrom der Solarzelle entspricht in dieser Auftragung dem Wert der Ordinatenachse bei einem Spannungswert von 0; die Leerlaufspannung ist dagegen aus dem Minimum der Strom-Spannungskurve entnehmbar. Aufgrund der kleinen Reservoir-Größe erfolgte keine Extrapolation des Stromflusses auf eine Fläche von 1 cm² zur Bestimmung der (Photo)-Stromdichte, da hierbei zu große Fehler entstehen würden. Es wurde jedoch bei allen Experimenten bzw. Zellen Reservoirs identischer Größe verwendet.

Der Kontakt der ungeschützten Standard Cu(In, Ga)Se₂-Solarzelle mit pH-neutralem Wasser (pH 7) veränderte die Hellkennlinien der Solarzelle zunächst nur wenig. Es trat sogar eine geringfügige Erhöhung des Kurzschlußstromes (+5,5%) und der Leerlaufspannung auf (0,50→0,51 V). Da die Korrosion des ZnO bei neutraler Lösung deutlich geringer ist als bei einem sauren pH-Wert der Lösung⁴ [263], scheint es, dass aufgrund der Stärke der ZnO-Schicht (500 nm) die Auswirkungen der Korrosion zunächst nicht bemerkbar werden. Auch lässt der geringe UV-Anteil im solaren AM1.5-Spektrum die Photokorrosion des ZnO nur langsam voranschreiten. Ursache für die beobachtete Verbesserung der Kennwerte kann eine durch das Wasser optimierte Lichteinkopplung sein. Der Brechungsindex von Wasser (n=1,33) ist zwar größer als der von

⁴Die Auflösungsgeschwindigkeit von ZnO beträgt bei pH1: $1 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 * \text{h}}$ und bei pH5: $1 * 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 * \text{h}}$ [263].

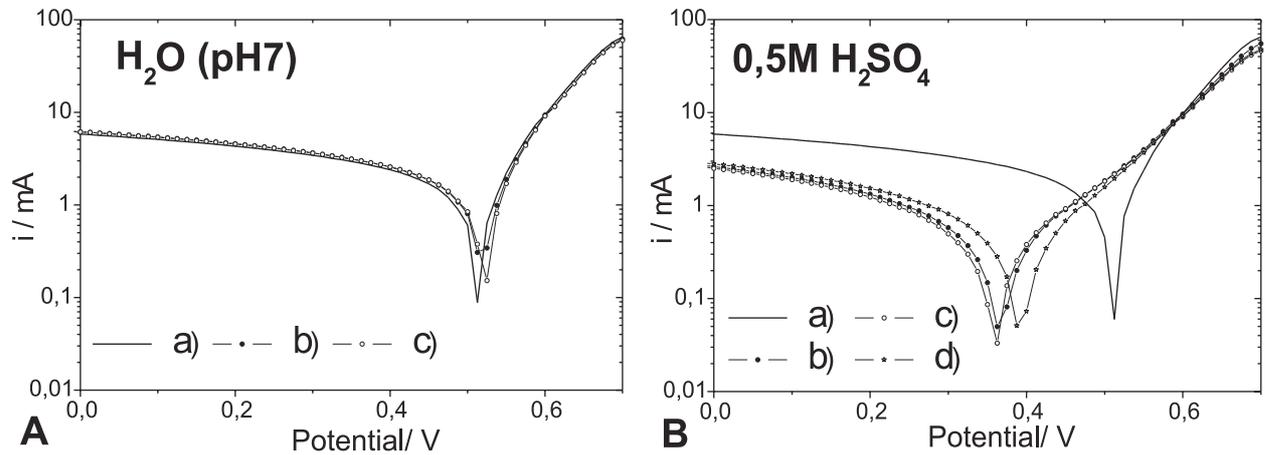


Abbildung 6.3: Einfluss von Wasser und 0,5M Schwefelsäure auf die Photostrom-Spannungs-Charakteristik von Standard $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzellen. A: a) Start, trocken, b) 1 Min., c) 8 Min. B: a) Start, trocken, b) 1 Min., c) 8 Min., d) abgetrocknete Zelle.

Luft ($n=1,00$) sodaß eine stärkere Brechung vom Lot weg erfolgt, aber eventuell wirkt der auf die Zelle aufgesetzte Wassertropfen als konvexe Sammellinse und konzentriert so den Lichteinfall. Auch wenn es im Rahmen des Untersuchungszeitraums von 10 Minuten zu keiner größeren Veränderung in den elektronischen Eigenschaften der Solarzelle kam, würde langfristig gesehen die Korrosion des ZnO die Kennwerte der Solarzelle verschlechtern [266].

Bei Kontakt der ungeschützten Standard $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle mit 0,5M Schwefelsäure traten unmittelbar nach der Benetzung Unterschiede in den Hellkennlinien auf. Die Korrosion des Zinkoxids, dargestellt in Gleichung 6.1, konnte zudem auch visuell verfolgt werden [263].



Bereits innerhalb der ersten Minute sank der Photostrom der Solarzelle um 58% ab und es verringerte sich die Leerlaufspannung von 0,51 auf 0,36 V (B, Abb.: 6.3). Es vergrößerte sich ferner der serielle und es verkleinerte sich der parallele Widerstand in der beleuchteten Solarzelle. Beides ist an den jeweils abgeflachten Anstiegen der Strom-Spannungskennlinie ersichtlich. Interessant war der Effekt, dass nach einer Trocknung der Zelle wieder leicht verbesserte Kennwerte (I_{SC} : +11%, U_{OC} : 0,39 V) gemessen wurden. Generell gesehen ist dieser Bereich der Solarzelle jedoch irreparabel beschädigt worden. Der Solarzell-Wirkungsgrad fiel von 9% auf 2,1%.

Mehrere Solarzellen (3), die vor dem Kontakt mit 0,5M Schwefelsäure mit einer Dodecylphosphat modifizierten TiO_2 -P25-Deckschicht versehen worden waren, zeigten dagegen ein stabiles Verhalten nach der Benetzung (Diagramm A, Abb.: 6.4). Im Untersuchungszeitraum von 10 Minuten fiel der Kurzschlussstrom nur um 1 bis 3% ab, während die Leerlaufspannung, der serielle und der parallele Widerstand der Solarzelle gar nicht beeinflusst wurden. Die im 1-Minuten-Takt aufgenommenen Hellkennlinien zeigten alle einen identischen Verlauf, was zeigt, dass für kleine Flächen die ZnO-Schicht der $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle effektiv mit einer P25-

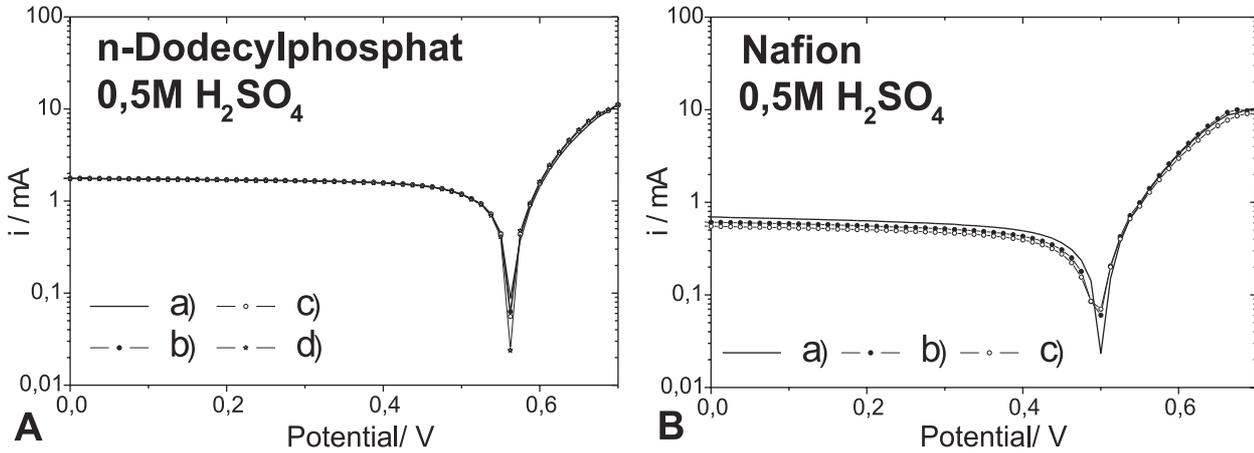


Abbildung 6.4: Einfluss von 0,5M Schwefelsäure auf die Hell-Kennlinie von hydrophobisierten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen. A: a) Start, trocken, b) 1 Min., c) 5 Min., d) 10Min. B: a) Start, trocken, b) 1 Min., c) 8 Min..

Dodecylphosphat-Schicht geschützt werden kann. Die Hydrophobisierung der TiO_2 -Deckschicht mit Nafion schützte die darunter liegende ZnO-Schicht nur unzureichend vor einer Korrosion in 0,5M H_2SO_4 (B, Abb.: 6.4). Der Kurzschlussstrom der untersuchten Zellen sank im Mittel um 20% ab. Die Leerlaufspannung, der Füll-Faktor und die Inneren Widerstände der Zelle wurden dagegen nicht beeinflusst. Die gegenüber dem n-Dodecylphosphat verringerte Schutzwirkung kann aus freien, nicht an der TiO_2 -Oberfläche chemisorbierten Sulfonylgruppen resultieren. Nach einem Kontakt mit Wasser können diese dissoziieren (pKS-Wert Methansulfonsäure: -2,6) und damit Protonen in der Nähe der ZnO-Schicht freisetzen. Die fluorinierten Seitenketten verstärken den Dissoziationsgrad der Sulfonsäure noch zusätzlich. Damit bleibt festzuhalten, dass in unmittelbarer Nähe der ZnO-Schicht keine stark dissoziierenden amphiphilen Detergentien eingesetzt werden sollten.

$Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen, die ohne eine TiO_2 -Deckschicht mit unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln benetzt wurden, zeigten nur kleine Änderungen in ihrer Photostrom-Spannungscharakteristik (A+B in Abb.: 6.5). Bei Kontakt mit dem Lösungsmittel Heptan blieb der Photo- wie auch der Kurzschlussstrom konstant. Es verringerte sich jedoch leicht die Leerlaufspannung (0,6→0,57V). Bei Kontakt mit dem Lösungsmittel Xylol vergrößerten sich die Photoströme (+8%) wie auch die Leerlaufspannung (0,31→0,33 V) sogar. Die bei dieser Zelle vorhandene geringe Leerlaufspannung und die hohen seriellen Widerstände im Durchlassstrom waren schon vor der Benetzung mit dem Lösungsmittel vorhanden und resultieren aus inhomogenen Abscheidungen der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Schicht.

Die Experimente mit den Lösungsmitteln Hexan und Heptan zeigen, dass auch ungeschützte Solarzellen bei Kontakt mit unpolaren Lösungsmitteln arbeitsfähig bleiben. Als abschließende Anmerkung zu diesem Kapitel bleibt festzuhalten, dass sich die generellen Unterschiede im Kurzschlussstrom zwischen den geschützten und den ungeschützten Solarzellen aus den unterschiedlichen optischen Bedingungen bzw. den durch Reflektion an den P25-Deckschichten verringerten Lichteinfall ergeben.

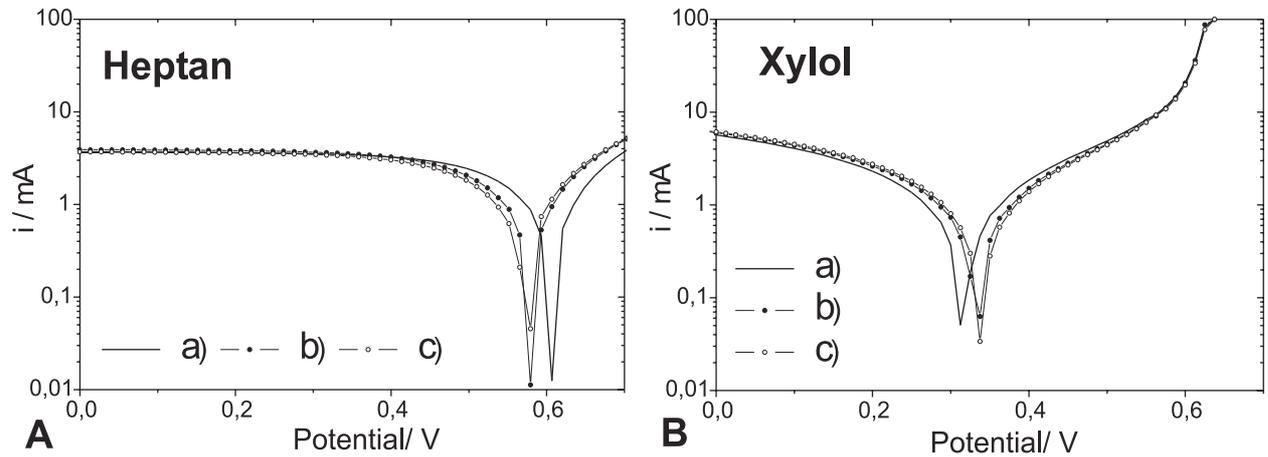


Abbildung 6.5: Einfluss der unpolaren Lösungsmittel Heptan und Xylol auf die Hellkennlinie von Standard $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen. A: a) Start, trocken, b) 1 Min., c) 8 Min. B: a) Start, trocken, b) 1 Min., c) 8 Min.

b) Zusammenfassung Hydrophobisierung poröser TiO_2 -Deckschichten

Die Experimente mit den Tensid-modifizierten porösen TiO_2 -Deckschichten haben gezeigt, dass ein Einsatz von $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen in einem stark sauren, wässrigen Elektrolyten generell möglich ist. In einem unpolaren, aprotischen Lösungsmittel können auch ungeschützte Solarzellen eingesetzt werden. Für die Zukunft können aus diesen Konzepten neue Schutzmechanismen für Chalkopyrit- und Dünnschicht-Solarzellen im allgemeinen abgeleitet werden, um neben der aufwendigen und z.T. trotzdem langzeitinstabilen Verkapselung durch eine Laminierung der Solarzellen mit Folien, einen zusätzlichen Schutz gegen die (Luft)-Feuchtigkeitsbedingte Korrosion zu besitzen.

6.3 Herstellung ZnO-freier Frontelektroden für Chalkopyritsolarzellen

Aluminium- oder Gallium-dotiertes Zinkoxid (Al/Ga:ZnO) wird aufgrund seiner guten Leitfähigkeit und der hohen Transparenz im Weißlichtbereich standardmäßig als transparenter Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen, wie z.B. $Cu(In, Ga)Se_2$ -, $CuInS_2$ -, a:Si/c:Si- oder pin- $\mu cSi:H$ -Solarzellen, eingesetzt (Abb.: 6.1). Obwohl die Korrosionsanfälligkeit des Materials gegenüber Feuchtigkeit bekannt ist und auch ausführlich untersucht wurde [263][264], wird bei der Herstellung von Solarzellmodulen eher auf eine gute und hermetisch dichte Verkapselung gesetzt, als intensiv neue Schutzmechanismen oder alternative, korrosionsstabilere Frontkontaktschichten zu erforschen. Da jedoch die in dieser Arbeit verwendeten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen später in einem polaren, protischen Elektrolyten arbeitsfähig sein sollen, muss die Al:ZnO-Fensterschicht entweder ausreichend geschützt (siehe auch Kapitel 6.2), oder aber durch ein korrosionsstabileres Metalloxid mit möglichst ähnlichen physikalischen Eigenschaften ersetzt werden.

Ein Kandidat für eine solche Substitution ist Niob-dotiertes Titandioxid (Nb: TiO_2). In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Y. Furubayashi et al., wurden dünne, mittels Plasma gestützter Laserablation (PLD) hergestellte $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ -Filme (x: 0-0,2) vorgestellt, die eine Transparenz im Weißlichtbereich von >90% (d: 40 nm) und einen äußerst geringen spezifischen Widerstand von $3 * 10^{-4} \Omega cm$ aufwiesen [267]. Das ist insofern interessant, da das verwendete Matrix-Material TiO_2 im Gegensatz zu ZnO eine hohe Stabilität gegenüber chemischer und photochemischer Korrosion unter Feuchtigkeitseinfluss besitzt. Von Vorteil ist ebenfalls, die dem ZnO (-4,3 eV vs. E_{vac} [102]) sehr ähnliche Position der TiO_2 -Leitungsbandkante (-4,4 eV vs. E_{vac} [102]) und die gleichfalls hohe Bandlückenenergie von mehr als 3,0 eV (TiO_2 -Anatase: 3,2eV). Wird zur Berechnung der sich zwischen dem Leitungsband der CdS-Pufferschicht und dem Leitungsband der Frontelektrode einstellenden Energiebarrieren auf das Anderson-Modell⁵ zurückgegriffen, ergibt sich für die Kombination ZnO/CdS eine Leitungsband-Diskontinuität von 0,29 eV und für die Kombination TiO_2 /CdS eine Leitungsband-Diskontinuität von 0,31 eV. Ein solch geringer Unterschied zwischen beiden Materialsystemen wäre vernachlässigbar gering. Da die von Y. Furubayashi et al. hergestellten Filme jedoch bei Temperaturen $\geq 550^\circ C$ abgeschieden wurden, schließt dies eine Beschichtung der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen unter gleichen Bedingungen mit der PLD-Methode aus. Mit Hilfe des Reaktiv-Magnetron-Sputterns konnten jedoch ebenfalls transparente und leitfähige Niob-dotierte Titanoxidschichten hergestellt, wobei die Abscheidetemperatur bis auf $150^\circ C$ gesenkt werden konnte. $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen die mit diesem neuen Frontkontakt beschichtet wurden, behielten ihre prinzipielle Funktionsfähigkeit bei (Kapitel 6.3.3) und ermöglichten so den Einsatz dieser modifizierten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen in der photoelektrochemischen Membran.

⁵Nach dem Anderson-Modell gilt zwischen zwei n-Halbleitern: $\Delta\phi_{LB} = \chi_1 - \chi_2$, mit $\Delta\phi_{LB}$ der Leitungsbanddiskontinuität und χ der Elektronenaffinität (χ_{ZnO} : 4,19 eV; χ_{TiO_2} : 4,21 eV; χ_{CdS} : 3,9 eV) [262][268].

6.3.1 Reaktives-Magnetronsputtern von $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Schichten

Mit Hilfe der Sputter-Technik können lösungsmittelfrei und bei vergleichsweise geringen Temperaturen metallische und nichtmetallische Schichten, wie z.B. Molybdän, Kupfer, Indium, Zinkoxid und Kupfer-Indiumsulfid, auf einer breiten Auswahl an Substraten abgeschieden werden [269][270][271]. Die Methode selbst ist den Plasma-gestützten Abscheidungen zu zuordnen.

a) Das Grundprinzip des Sputter-Prozesses

Das Grundprinzip des Sputterns beruht auf einem atomaren Materialübertrag von einem oder mehreren Targets auf das gewünschte Zielsubstrat mit Hilfe eines ionisierten Edelgases (Abb.: 6.6)[270]. Eine generelle Übersicht über den Aufbau eines Sputterkompartments und die im folgenden benutzten Termini gibt die Abbildung 6.6. Die durch einen Hochspannungsimpuls direkt über dem Target ionisierten Gasteilchen werden mit Hilfe eines elektrischen Feldes, und im Falle des Magnetron-Sputterns durch ein zusätzlich vorhandenes magnetisches Feld, konzentriert und auf das Target beschleunigt. Durch inelastische Stöße zwischen Gasatomen und Targetoberfläche können, sobald der Impulseintrag groß genug geworden ist, oberflächennahe Atome aus dem Target herausgeschlagen werden. Die zwischen Target und Substrat vorhandene Potentialdifferenz führt nun zur Ausbildung eines kontinuierlichen Partikelstromes an Target- und Gasatomen auf die Substratoberfläche, wobei sich die neu aufwachsende Schicht niederschlägt (Abb: 6.6). Das Plasma selbst wird durch Sekundärelektronen, welche bei den einzelnen Stoßprozessen emittiert werden, und durch ein gepulstes elektrisches Feld definierter Leistung aufrechterhalten (DC-Gleichstrommodus, RF-Wechselstrommodus). Die Menge der aus dem Target herausgeschlagenen Atome ist abhängig von der Masse und der kinetischen Energie der Gasatome sowie von der Masse und der Bindungsenergie der zu sputternden Targetatome. Beim Reaktiv-Sputtern wird neben dem Gasstrom für das Plasma ein zweites, reaktives Gas, wie z.B. Sauerstoff, zugemischt. Dieses zweite Gas kann nun mit den Atomen auf der Targetoberfläche und mit den bereits freigesputterten bzw. auf dem Substrat abgeschiedenen Targetatomen reagieren.

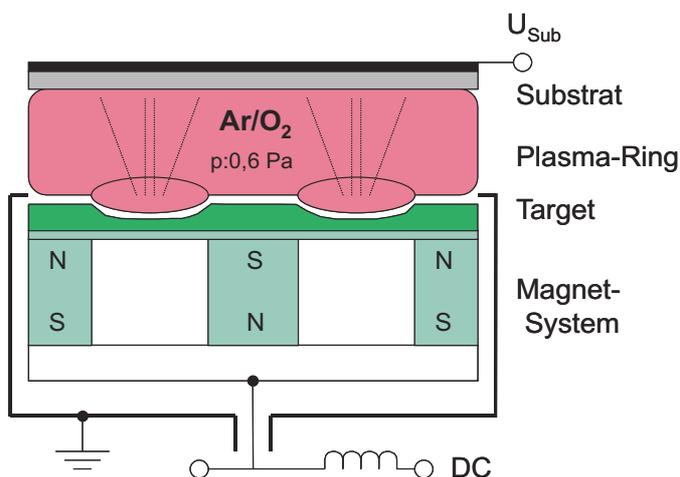


Abbildung 6.6: Übersicht zur Verdeutlichung des schematischen Aufbaus eines Sputterkompartments und des Sputterprozesses.

Parameter die im Sputterprozess typischerweise variiert werden können, sind der Sputterdruck, die Sputterleistung, die Anregungsfrequenz, der Ionenanteilv im Rezipienten, die Stärke des elektrischen und des magnetischen (sofern vorhanden) Feldes, der Target- Substrat-Abstand, die Substrattemperatur und die Gasflussrate an Plasma- und Reaktivgas (siehe auch Tab.: 6.3). Eine Messgröße, die während des Abscheideprozesses Auskunft über die Natur des abgeschiedenen Filmes gibt, ist die Entladungsspannung (U_E). Ihre Abhängigkeit von der Größe des Sekundärelektronenstroms, der wiederum von der Austrittsarbeit oberflächennaher Targetatome bestimmt wird, lässt sie empfindlich auf jede Änderung der Targetoberfläche und damit auf die Art der gesputterten Atome reagieren. Im Fall des Reaktiv-Sputterns von TiO_2 führt ein ansteigender Sauerstoffpartialdruck im Rezipienten zur Oxidbildung auf dem metallischen Titan-Target. Folglich erhöht sich die Austrittsarbeit für die Sekundärelektronen und es müssen größere Spannungen zur Aufrechterhaltung der Plasmaleistung aufgebracht werden. Die Grafik A in Abb.: 6.10 zeigt diese Abhängigkeit durch den Verlauf der Entladungsspannung (U_E) gegen die O_2 -Flussrate im Rezipienten bei einer Substrat-Temperatur von $100^\circ C$ und einem Sputterdruck von 0,6 Pa. Bei Sauerstoffflüssen von 0-1 sccm (sccm - Standard Kubikzentimeter) wurden metallische (U_E : <400 V), bei Flussraten von 1-3,0 sccm dagegen bronzartige (U_E : 400-420 V) und bei Flussraten $>3,4$ sccm hochohmige Titandioxidfilme abgeschieden ($U_E > 440$ V). Die angestrebten transparenten und leitfähigen Filme stellen einen Kompromiss zwischen den metallisch (gut leitfähig, nicht transparent) und den stark oxidisch (transparent, nicht leitfähig) gesputterten Filmen dar. Solche Filme wurden für Entladungsspannungen von 428-435 V bzw. O_2 -Flussraten von 3,25-3,34 sccm erhalten (Abb.: 6.10).

b) Besonderheiten des Sputter-Prozesses für die Filmbildung

Da bei der Sputter-Technik, zu deutsch: Kathoden-Zerstäubung, ein atomarer Materialübertrag erfolgt, spielen die Energie und die Dichte des Plasmas (Sputterleistung, Magnetfeld, Art des Plasmagases, Frequenzrate des el. Feldes), der Target-Substrat-Abstand, der Sputterdruck und die Substrat-Temperatur eine wichtige Rolle für die Eigenschaften der neu abgeschiedenen Schicht. Eine Übersicht gibt das Strukturzonen-Modell nach J. Thornton [272] sowie eine ausführliche Übersichtsarbeit von K. Ellmer [270]. Die zu Beginn dieses Abschnitts aufgezählten Parameter bestimmen z.B. mit wieviel Energie die frei-gesputterten Atome auf dem Substrat auftreffen und wieviel Restenergie diesen damit für Translationen, Keimbildung und Kristallwachstum verbleibt. Ist die Zahl der ankommenden Atome zu hoch oder ihre verbleibende Bewegungsenergie zu klein, erfolgt die Anordnung der Atome wahllos und es entstehen amorphe Filme [270]. Auch das Plasma hat einen Einfluss auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Filme [270]. Es kann konstruktiv in den Kristallisationsprozess eingreifen, indem es die Translationsenergie bereits abgeschiedener Atome erhöht oder sie in "energieärmere,, Positionen stößt. Es kann aber ebenso die bereits vorhandenen, kristallinen Bereiche wieder zerstören. Als Folge sind die Kristallitgröße⁶, die bevorzugte Kristallorientierung und der Kristallinitäts-

⁶Generell entstehen während des Sputterprozesses zunächst sehr kleine Kristallite (1-10 nm), die jedoch durch ein aktives Heizen des Substrates während der Abscheidung oder einer nachgelagerten Temperung weiter

grad stark abhängig von den im Experiment gewählten Sputter-Parametern. Die Anwendung von gesputterten Schichten in elektronischen Bauteilen, wie z.B. einer Solarzelle, bedarf oft einer hohen Leitfähigkeit und einer guten Ladungsträgerbeweglichkeit. Daher sollten die Schichten im Idealfall vollständig kristallin und epitaktisch aufgewachsen sein sowie aus großen Kristalliten mit einer geringen Anzahl an Korngrenzen und Defektzuständen bestehen.

c) Reaktiv-Sputtern von TiO_2 in der Literatur

Die optischen und elektronischen Eigenschaften reaktiv gesputterter TiO_2 -Filme (DC, RF) wurden u.a. von B. Karunagaran et al. [199], P. Löbl et al. [273], S.M. Lee et al. [274] und H. Wang et al. [275] untersucht. Demnach werden Kristallisationsgrad, Kristallmodifikation und Kristallit/Partikelgröße hauptsächlich von der Abscheidetemperatur und der kinetischen Energie der Ionen im Plasma bestimmt. Zur Antwort auf die Frage, welche Temperatur notwendig sei, um nanokristalline TiO_2 -Filme zu erhalten, wurden unterschiedliche Ergebnisse publiziert. Für Abscheidungen bei Raumtemperatur fand keine der eingangs zitierten Arbeitsgruppen kristalline TiO_2 -Filme. Für Sputter-Temperaturen $<100^\circ\text{C}$ veröffentlichte allein P. Löbl die Herstellung kristalliner TiO_2 -Anatase-Schichten [273]. Generell sank für Filme die bei Temperaturen $<500^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, die Kristallitgröße (3-14 nm für $T < 250^\circ\text{C}$) und es stieg die Fehlstellendichte und der Mikrostress im Kristallgefüge an [199][275]. In einer Veröffentlichung von M.C. Barnes werden als Kriterien, ob kristalline Filme entstehen oder nicht, die Clustergröße frei gesputterter und in der Gasphase bereits wieder in Reaktion getretener Atome, die Ladungsdichte und der Ionenstrom im Rezipienten angeführt (TCC-Theorie geladener Cluster) [276]. Diese Theorie wird für Sputterprozesse im allgemeinen jedoch kritisch diskutiert, denn aufgrund der geringen Drücke im Rezipienten und der hohen Energie der gesputterten Atome liegt ihre freie Weglänge im cm-Bereich und ihre Geschwindigkeit⁷ für die Translation von Target zum Substrat (typischerweise 5-15 cm) ist mit Werten >390 m/s sehr hoch.

Die Kristallstruktur von gesputterten, Niob-dotierten TiO_2 wurden u.a. von L. Sheppard et al. und von F. Bierau et al. untersucht [206][277]. L. Sheppard zeigte, dass es mit steigender Nb-Konzentration auch zu einer Aufweitung des TiO_2 -Kristallgitters kommt und das für gesputterte Schichten bis zu einer Nb-Konzentration von 40 at% keine Phasenseparation auftrat. F. Bierau hat im Rahmen ihrer Diplomarbeit die Unterschiede zwischen Niob-haltigen und Niob-freien reaktiv gesputterten TiO_2 -Schichten untersucht und untereinander verglichen [206]. Weitere Informationen zu den optischen und elektronischen Eigenschaften von Niob dotierten TiO_2 -Filmen, auf die später in der Diskussion der Ergebnisse eingegangen wird, geben die Arbeiten von Y. Furubayashi et al. [267], A.M. Ruiz et al. [278] und M. Valigi et al. [279].

d) Experimentelle Parameter des Reaktiv-Sputterns von $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Schichten

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und charakterisierten $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Filme wurden in

vergrößert werden können [270].

⁷Berechnung Teilchengeschwindigkeit v - Ansatz A: Kinetische Gastheorie $0,5 * m_{Ti-atom} * \bar{v}^2 = 1,5 k_B * T$, $\bar{v} = \sqrt{\frac{1,5 * k_B * T}{0,5 * 7,95 * 10^{-26}}} = 390$ m/s; Ansatz B: $E_{kin} = 0,5 * m * v^2$ mit $E_{kin} \approx 5$ eV [270], $v = \sqrt{\frac{8 * 10^{-19}}{0,5 * 7,95 * 10^{-26}}} = 4488$ m/s.

einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre von einem metallischen Titan/Niob Target (6 wt% Niob) gesputtert (siehe auch Tab.: 6.3). Der Sauerstofffluss wurde zwischen 3,0 und 3,6 sccm variiert, wobei der Gesamtgasfluss, durch Erhöhung bzw. Erniedrigung des Argon-Flusses, konstant auf 50 sccm gehalten wurde. Vor und während eines jeden Beschichtungsprozesses wurde das Substrat von der Rückseite mit einer Halogenlampe auf 120-140°C erwärmt und das Target 2 Minuten unter reiner Argon-Atmosphäre oxidfrei gesputtert. Die Sputterzeit betrug für gewöhnlich 5 Minuten, wobei, je nach Sauerstoffpartialdruck, 100 bis 300 nm dicke Filme erhalten wurden ($0,33 \frac{nm}{s}$ bzw. $1,66 \frac{nm}{s \cdot kW}$). Für eine Analyse der Film-Stöchiometrie mittels der Elastischen Rückstreuanalyse mit Schwerionen (ERDA) wurden Schichten auf zuvor frisch geätztem Siliziumträgern (110-Orientierung, 4 Minuten mit 4wt% HF-Lösung geätzt) abgeschieden, um die Fremdbestimmung von Sauerstoff nach Möglichkeit gering zu halten. Eine Übersicht zu den einzelnen Proben findet sich im Anhang in Tabelle B.4.

Parameter	Einstellungen
Sputterleistung	200 W, 25 kHz, DC
Magnetischer Fluss	34 mT
Volumen Recipient	60 l
Target-Substrat Abstand	6 cm
Sputter Druck	$6,0 \cdot 10^{-3}$ mb (0,6 Pa)
Sputter Temperatur	120-140°C (150 W Osram HLX-64635 Lampe, Pt-Fühler)
Target	Titan, 6 wt% Niob-Legierung, FHR-Dresden, ϕ :76mm
Argon	Reinheit 99,998% , Linde ; 100'er-MFC: $\pm 0,1$ sccm
Sauerstoff	Reinheit 99,9995% , Linde; 10'er-MFC: $\pm 0,01$ sccm
Substrat	Floatglas (22x22 mm), Si:[100] (10x10 mm)
Abscheiderate	$\approx 0,33 \frac{nm}{s}$ bzw. $\approx 1,66 \frac{nm}{s \cdot kW}$

Tabelle 6.3: Experimentelle Sputterparameter unter denen die $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Schichten abgeschieden wurden. MFC - Mass-Flow-Controller

6.3.2 Eigenschaften der reaktiv gesputterten $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Schichten

a) Strukturelle Eigenschaften

Die Tabelle 6.4 fasst die Ergebnisse der quantitativen Elementanalyse mit Hilfe der Elastischen Rückstreu-Analyse mit Schwerionen (ERDA, Kapitel 4.2.3) zusammen. Für die Einzel-Ergebnisse sei auf den Anhang dieser Arbeit verwiesen (Tab.: B.3). Das Niob:Titan-Verhältnis in den gesputterten $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Filmen war unabhängig von der O_2 -Flussrate während der Abscheidung und betrug im Mittel immer 1:30. Die Dichte der in die TiO_y -Schicht eingeführten Niobatome erreicht damit einen Wert von $\approx 9,61 \cdot 10^{20} cm^{-3}$. Die Konzentration der Sauerstoffatome in der Schicht wurde dagegen stark von der O_2 -Flussrate beeinflusst und es trat für dieses Element auch eine starke Streuung zwischen den einzelnen Proben auf. Ein nachträgliches Tempern der Proben erhöhte den Sauerstoffanteil in der Schicht signifikant, wobei sich der O_2 -Stöchiometrikoeffizient von 1,84 auf 1,96 erhöhte. Die Konzentration von Argon, Chlor und Natrium wurde zu 0,27-0,41 at%, 0,1-0,2 at% bzw. 0,07-0,1 at% bestimmt. Aus den aufge-

stellten Filmzusammensetzungen geht hervor, dass es sich, insbesondere bei den gut leitfähigen Schichten, um unterstöchiometrische Titanoxide handelt. Dem TiO_2 -Phasendiagramm in

Abscheidebedingungen	Status	[Nb]/[Ti]	([Nb]+[Ti])/[O]	Film-Zusammensetzung
F_{O_2} : 3,25-3,34 sccm, U_E : 428-435 V	TCO	0,033-0,035	0,539-0,546	$Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$
F_{O_2} : >3,35 sccm, U_E : >435 V	Isolator	0,031-0,033	0,523-0,528	$Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,91}$
Temperaturung 450°C, 1h		0,030-0,033	0,501-0,521	$Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,96}$

Tabelle 6.4: Quantitative Analyse der Schichtzusammensetzung mittels elastischer Rückstreuunganalyse (ERDA). U_E -Entladungsspannung, TCO-transparent und leitfähige Oxidschicht.

Abb.: 3.13 entsprechend, wird bei den in Tabelle 6.4 aufgeführten Stöchiometrieverhältnissen die Grenze zu den Ti_nO_{2n-1} -Magneli-Phasen ($n=2,3,\dots$) erreicht und zum Teil auch überschritten. Die Röntgendiffraktogramme (XRD) von gesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filmen zeigten keine charakteristischen, schmalbandigen Reflexe von Anatase- oder Rutil- TiO_2 -Kristalliten, sondern nur ein einzelnes, stark verbreitertes Signal zwischen 10 und $40^\circ 2\theta$. Dies kann einer Abwesenheit kristalliner Domänen geschuldet sein, oder aber auf eine zu kleine Partikelgröße zurückgeführt werden. Eine höhere Empfindlichkeit im Nachweis geordneter Kristallstrukturen bzw. regelmäßig angeordneter und polarisierbarer Atombindungen ermöglichen RAMAN-Messungen (Kapitel 4.2.4). Die Abbildung 6.7 zeigt das Raman-Spektrum eines TiO_2 -P25-Films (Graph d) im Vergleich zu verschiedenen, bei unterschiedlichen O_2 -Gasflüssen gesputterten, $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Schichten. Für die P25-Probe treten die 4 stärksten Anatase-Moden bei 144 , 399 , 519 und 639 cm^{-1} deutlich hervor, während die typischen Rutil-Moden bei 447 und 612 cm^{-1} nur als Schulter erkennbar sind. Der Graph a) zeigt das Raman-Spektrum der bronze-artigen Schicht S1. Die Signale sind stark verbreitert und einzelne Moden, z.B. bei 166 und 312 cm^{-1} , sind nur im Ansatz erkennbar. Eine Entfaltung der Messkurve (Anhang B.1) ergibt Peak-Maxima bei 162 , 268 , 419 und 561 cm^{-1} bei einem Fehlerquotienten (R^2) von $0,982$. Diese Moden stimmen nur näherungsweise mit den TiO_2 - und Ti_2O_3 -Referenzdaten in Tabelle 4.1 überein. Die Probe S2, welche einem leitfähigen und transparenten Film der Stöchiometrie $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ entspricht, zeigte ebenfalls stark verbreiterte Raman-Signale. Aber im Bereich von 140 - 180 cm^{-1} bildete sich eine neue, deutliche Bande aus. Eine Entfaltung der Messkurve (gleiche Bedingungen wie bei S1) ergab Maxima bei 142 , 218 , 355 und 578 cm^{-1} ($R^2 = 0,986$).

Die Signale bei 142 , 218 und 355 cm^{-1} können den Moden von Rutil bzw. Ti_2O_3 zugeordnet werden. Das Signal bei 578 cm^{-1} könnte einer NbO_2 -Spezies zugeordnet werden, für die ein Referenzwert von 580 cm^{-1} angegeben ist (Tab.: 4.1). Das Raman-Spektrum eines stark oxidisch gesputterten Films (S3) der Stöchiometrie $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,91}$ zeigt der Graph c in Abb.: 6.7. Die ermittelten Peakmaxima bei 146 , 447 und 608 cm^{-1} stimmen gut mit den Raman-Moden der TiO_2 -Rutil-Konfiguration zusammen (143 , 447 , 612 cm^{-1}). Da keine der untersuchten Proben eine Signal bei 996 cm^{-1} zeigte, kann die Gegenwart von Nb_2O_5 Spezies ausgeschlossen werden (Tab.: 4.1). Das verwendete Substrat (Floatglas) zeigte, ebenso wie die metallisch gesputterten Schichten, nur äußerst schwache Raman-Signale ($<1000\text{ cps}$) ohne charakteristische Moden. Sie

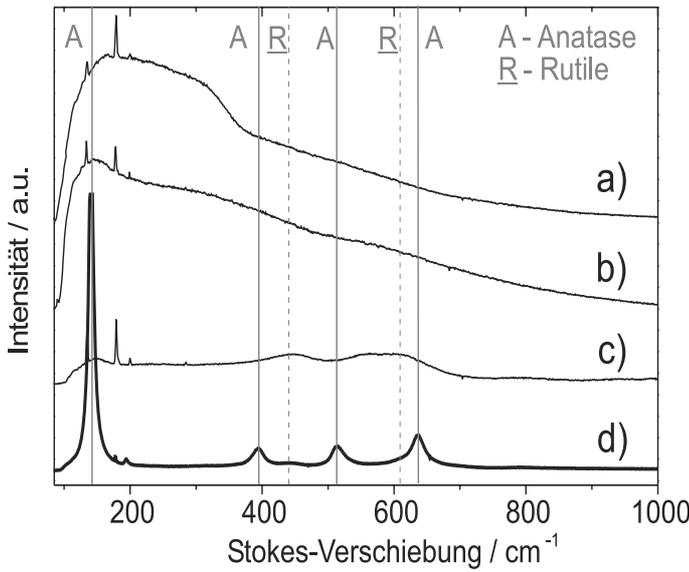


Abbildung 6.7: Raman-Spektren von TiO_2 -P25- und reaktiv gesputterten $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Filmen ($x: 0,03; y: 1-1,91$). a) S1, b) S2, c) S3, d) TiO_2 -P25-Film (gesintert). Weitere Informationen zu den einzelnen Proben befinden sich im Text und im Anhang (Tab.: B.4).

wurden aus diesem Grund nicht weiter dargestellt. Im folgenden wurde eine Probe der Stöchiometrie $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,91}$ (S3) und der Stöchiometrie $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ (S4) einer nachträglichen Temperung bei $450^\circ C$ unterworfen (A+B, Abb.: 6.8). Die jeweils nach der Temperung aufgenommenen Spektren zeigten für beide Proben neue, schmalbandige Raman-Moden bei $142, 386, 514$ und 636 cm^{-1} . Diese Signale können zweifelsfrei TiO_2 -Anatase Moden zugeordnet werden (Tab.: 4.1). Da die für die Probe S3 bereits im Vorfeld gefundenen Rutil-Banden nicht gewachsen sind (Diagramm A), kann davon ausgegangen werden, dass durch die Temperung an Luft ehemals amorphe Bereiche auskristallisiert sind. Aus der Position der Ramanbanden kann u.a. auch die Kristallitgröße geschlossen werden [151][203]. Da jedoch die Niob-Dotierung in den TiO_2 -Filmen ebenfalls zu einer Verschiebung der Banden führt und ferner die Banden der nicht zusätzlich getemperten Filme unscharf sind, sollten die nachfolgenden Werte nur als grobe Orientierung dienen. Für die Proben S3 und S4 wurden Partikelgrößen von 4 bzw. 2 nm vor der Temperung und von 25 bzw. 13 nm nach der Temperung bestimmt.

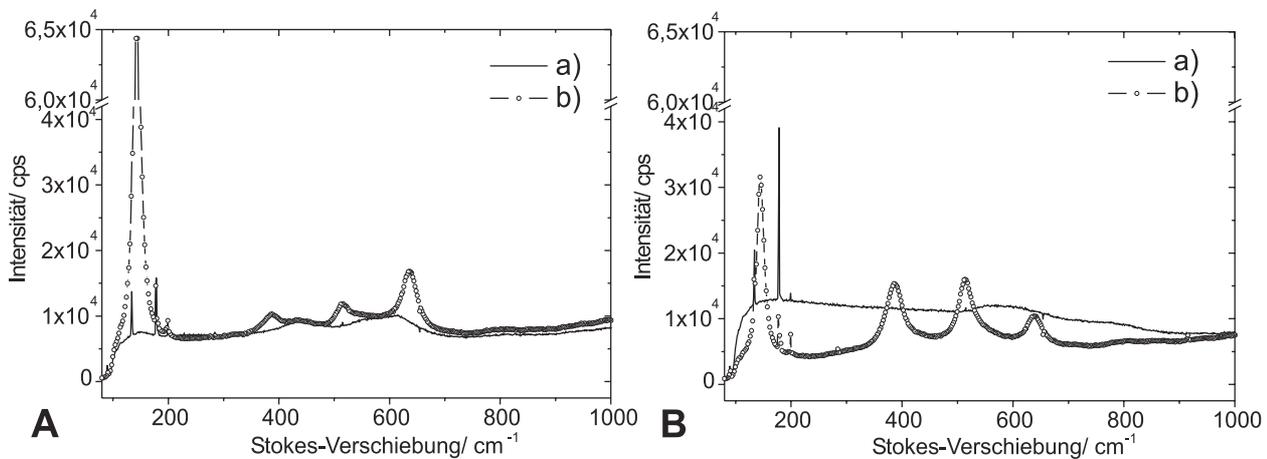


Abbildung 6.8: RAMAN-Spektren der Probe S3 (A) und der Probe S4 (B) vor (Graph a) und nach einer zusätzlichen Temperung an Luft bei $450^\circ C$ (Graph b).

Tiefemperatur Raman-Messungen könnten eine feinere Auflösung der Raman-Moden ermöglichen, da die Lebensdauern schwingungsangeregter Zustände dann erhöht sind [280]. Aus den Raman-Experimenten können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. In den transparent und leitfähigen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ (S4) existieren ohne eine Nachtemperung nur äußerst kleine und isoliert zueinander vorliegende Rutil-Kristallite (<3 nm). Die diese Kristallite umgebende Matrix ist größtenteils amorph. Sie kann jedoch unter Temperaturzufuhr in die Anatase-Modifikation übergehen. Die Gegenwart von Ti_2O_3 - und NbO_2 -Phasen ist wahrscheinlich, für eine eindeutige Zuordnung waren die Signale jedoch nicht vollständig und die Signalintensitäten zu gering. Allen gesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filmen gemein war ein starker Signalanstieg bei ≈ 110 cm^{-1} , was charakteristisch für TiO_x -Kristallite der Raumgruppe D_{4h} ist [201]. Dass für die sehr oxidisch gesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,91}$ -Filme (S3) die thermodynamisch stabilere Rutil-Modifikation ohne vorherige Bildung von Anatase-Kristallen auftritt, kann auf den hohen Energieeintrag durch das Plasma (Stoßprozesse) zurück geführt werden.

Auf glatten Substraten, wie z.B. Floatglas, zeigten die abgeschiedenen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten im REM-Bild sehr homogene und glatte Strukturen (Abb.: 6.9). Nur vereinzelt zeigten sich Risse in den Schichten. Auch auf einem rauhen Substrat, wie z.B. einer $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorberschicht, passten sich die Filme, wie im rechten Bild der Abbildung 6.9 dargestellt, gut der vorgegebenen Struktur an.

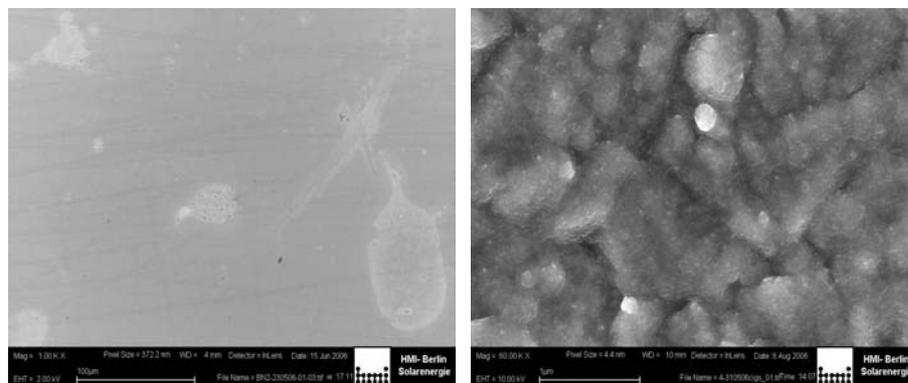


Abbildung 6.9: Rasterelektronenaufnahme einer $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht abgeschieden auf einem Floatglas-Substrat (li., Skalierungsbalken: $100 \mu m$) und auf einer $Cu(In, Ga)Se_2$ -Schicht (re., Skalierungsbalken: $1 \mu m$).

b) Die elektronischen und optischen Eigenschaften

Die Grafik A in Abbildung 6.10 zeigt den Verlauf der Entladungsspannung (U_E) in Abhängigkeit von der O_2 -Flussrate, der Sputter-Temperatur und dem Sputterdruck. Transparente und leitfähige Filme wurden für Entladungsspannungen zwischen 425 und 432 V erhalten (T: $100^\circ C$, p: $0,6$ Pa). Da die Verwendung der Entladungsspannung eine bessere Auflösung ermöglicht als die Verwendung der O_2 -Flussrate, sind in der Grafik B der Abbildung 6.10 die spezifischen Widerstände der $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Schichten gegen die Entladungsspannung ihrer Abscheidung auf-

getragen. Der so erhaltene Graph folgt in groben Zügen dem Verlauf der Kurve in Grafik A. Die kleinsten spezifischen Widerstände wurden naturgemäß für die metallischen Schichten erhalten (Tab.: 6.5). Mit zunehmender Abscheidespannung (bzw. Sauerstofffluss) entstehen zunächst bronzefarbene Filme, die im Mittel einen spezifischen Widerstand von $0,01 \Omega cm$ zeigten. Die transparenten und leitfähigen, leicht blautönigen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme besaßen im Mittel einen spezifischen Widerstand von $0,34 \Omega cm$, wenn sie im Bereich 428-430 V, und von $5,51 \Omega cm$, wenn sie im Bereich von 432-435 V abgeschieden wurden (Tab.: 6.5 + Tab.: B.4). Aufgrund der logarithmischen Darstellung des spezifischen Widerstandes R_{spz} sind die Standardabweichungen in Grafik B der Abbildung 6.10 nur schwer erkennbar. Es wurden jedoch zwischen den einzelnen Abscheideprozessen und auch auf einzelnen Proben Schwankungen im spezifischen Widerstand von 10-60% gefunden. Die Ursachen dafür können aus einer räumlich inhomogenen Verteilung des Plasmas bzw. des dadurch bedingten inhomogenen Materialabtrages vom Target, und aus einem Gradienten in der O_2 -Konzentration zwischen dem äußeren und dem inneren Plasmaring und den sich daraus ergebenden lokalen Schwankungen in der Sauerstoffkonzentration in der Schicht resultieren.

Klassifikation	Probe	U_E [V]	R_{spz} [Ωcm]
Metall	S14	385	$2,8 * 10^{-4}$
	S15	390	$1,1 * 10^{-4}$
Bronze	S17	403	0,009
	S18	403	0,011
$Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$	S19	430	0,234
	S20	428	0,363
	S21	428	0,434
	S24	433	2,85
	S26	435	9,38
Isolator	S35	450	$3,49 * 10^7$
	S37	449	$3,41 * 10^8$

Tabelle 6.5: Spezifische Widerstände R_{spz} von $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Schichten. U_E -Entladungsspannung.

In der Grafik C und D der Abbildung 6.10 ist die Leitfähigkeit (σ) und die Ladungsträgerkonzentration (n_e) einer $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht (Probe: S12) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Sowohl σ als auch n_e fallen zunächst linear mit sinkender Temperatur ab. Dies zeigt deutlich den Halbleiter-Charakter der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht an. Für Temperaturen $< -85^\circ C$ verringert sich die Leitfähigkeit jedoch nur noch wenig, obwohl es weiterhin zu einem annähernd linearen Abfall der Ladungsträgerdichte kommt (Bild C und D in Abb.: 6.10). Das beobachtete Verhalten von σ deutet auf die Gegenwart flacher und tiefer Defekte in der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht hin, was durch die Auftragung $\ln \sigma$ gegen $1/T$ und die so gefundenen zwei linearen Bereiche zusätzlich bestätigt wird. Es liegen demnach in den Schichten Defekt-/Donatorzustände mit unterschiedlichen Ionisierungsenergien vor. Mit Hilfe der in Kapitel 3.2 eingeführten Relation $\sigma \sim e^{\frac{-E_A}{2k_B T}}$, wurden für die flachen Defekt/Donatorzustände Aktivierungs- bzw. Ionisierungs-

energien von 50,0 meV und für die tiefen Defekt-/Donatorzustände von 192,4 meV ermittelt. Da die temperaturabhängigen Leitfähigkeits-Messungen im Rahmen von Hall-Messungen durchgeführt wurden, muss darauf hingewiesen werden, dass aufgrund der vergleichsweise geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten in den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten, die Messwerte für den

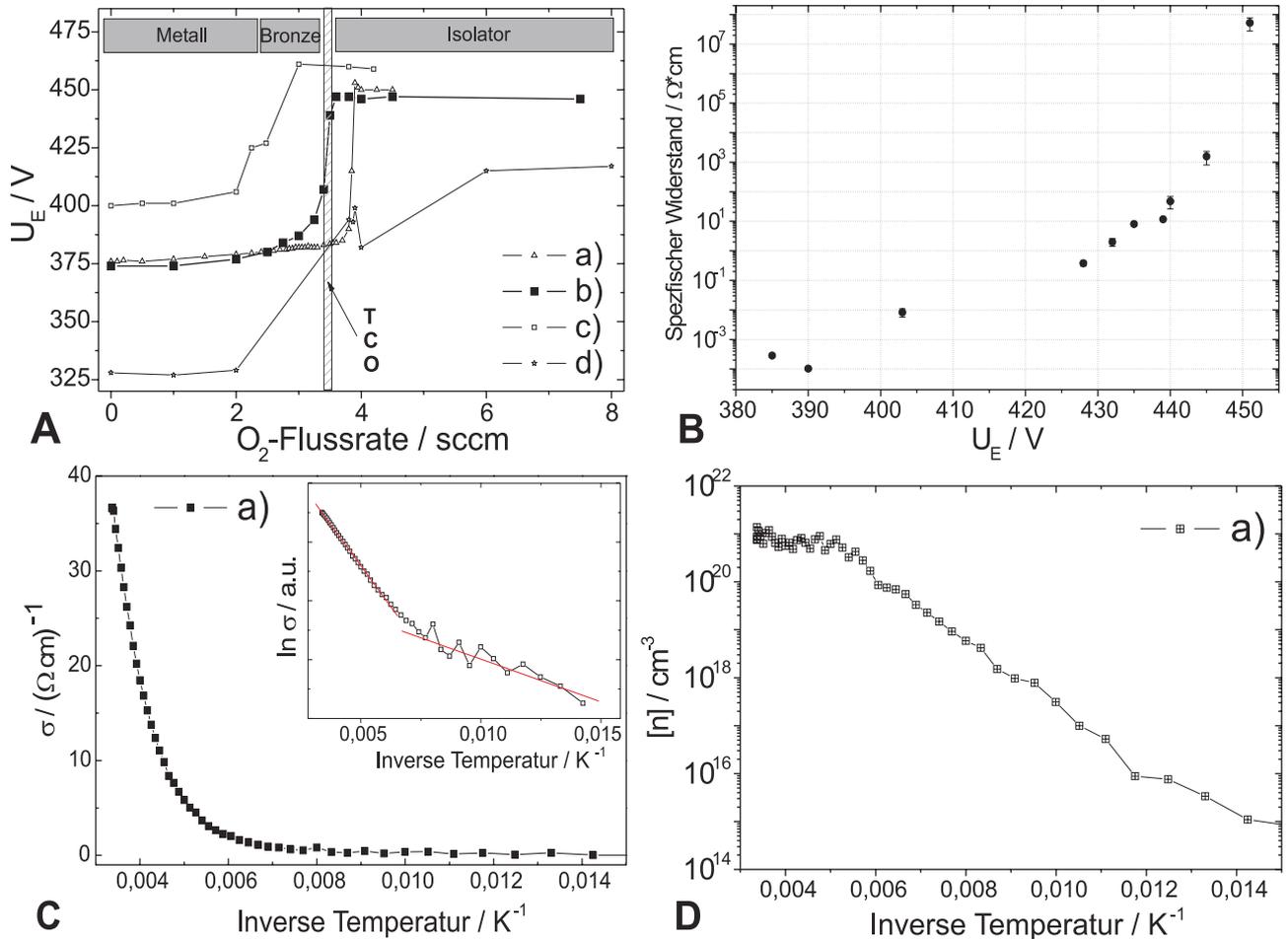


Abbildung 6.10: Elektronische Eigenschaften der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten. A: Entladungsspannung (U_E) als Funktion des O_2 -Flusses und der Sputterparameter. a) $25^\circ C$, $0,6 Pa$; b) $100^\circ C$, $0,6 Pa$; c) $100^\circ C$, $0,16 Pa$; d) $100^\circ C$, $0,9 Pa$ (TCO-leitf. u. transp. Oxid). B: Spezifische Widerstände verschiedener Proben aufgetragen gegen die U_E ihrer Abscheidung. C: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit σ . a) Probe S12 D: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration $[n]$. a) Probe S12.

Tieftemperaturbereich fehlerbehaftet sein können. Es bleibt jedoch folgendes aus diesem Abschnitt festzuhalten. Aus der starken Abhängigkeit zwischen R_{spz} und U_E (bzw. der O_2 -Flussrate, siehe auch Tab.: B.4) ist ersichtlich, dass die elektrischen Eigenschaften der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme stark von der während der Abscheidung vorliegenden effektiven Sauerstoffflussrate beeinflusst werden. Da bereits im Abschnitt zur Quantitativen Analyse der Schichtzusammensetzung (ERDA) gezeigt wurde, dass nur die Sauerstoff- nicht aber die Niob-Konzentration von

der O_2 -Flussrate beeinflusst wird, kann daraus geschlossen werden, dass die elektronischen Eigenschaften der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme hauptsächlich von der Anzahl an O_2 -Fehlstellen im Titanoxid-Gitter abhängen. So zeigen sehr oxidisch gesputterte Schichten ($U_E > 440$ V), trotz der Niob-Dotierung, hohe spezifische Widerstände von $> 1,0 \cdot 10^7 \Omega cm$ (Tab.: 6.5).

Hall-Messungen erlauben eine Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit in den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten. Die Ergebnisse sind in Abb.: 6.11 und in Tab.: 6.6 dargestellt. Die Ladungsträgerkonzentration der Niob-dotierten TiO_2 -Filme betrug zwischen $2,8 \cdot 10^{18}$ und $5 \cdot 10^{21} cm^{-3}$ (Tab.: 6.6). Sie ist damit ähnlich groß wie in Aluminium-dotierten Zinkoxidschichten (Tab.: 6.6). Der Wert an sich steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Niob-Konzentration von 3 at% (Tab.: 6.4).

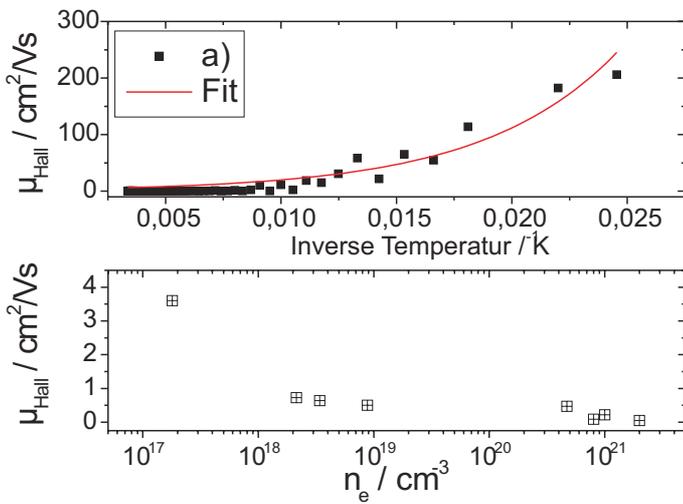


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der Hall-Ladungsträgerbeweglichkeit (μ_{Hall}) der Probe S12 von der Temperatur (oben) und von der Ladungsträgerdichte in den Schichten (unten, $T: 25^\circ C$).

In einer Abschätzung der Niob-Atomdichte ergibt sich aus dem Nb:Ti-Verhältnis und der Dichte von TiO_2 ($4,25 \frac{g}{cm^3}$, Tab.: 3.3) eine Niob-Atomdichte von $9,61 \cdot 10^{20} cm^{-3}$. Diese steht wie folgt im Zusammenhang mit der Majoritätsladungsträgerdichte im TiO_2 -Kristall. Unter der Annahme, dass die Niobatome in der Schicht mit der Oxidationsstufe +5 vorliegen und jede zusätzliche positive Ladung im Gitter durch eine Sauerstofffehlstelle bzw. aus einem dann vorliegenden Ti^{3+} -Ion kompensiert wird, ist die Niob-Atomdichte proportional zur Ladungsträgerdichte. Das gleiche gilt, wenn die eingebrachten Niobatome-/ionen donatorartige Zustände unterhalb des TiO_2 -Leitungsbandkante hervorbringen. Ist deren Dichte hoch, kann neben der klassischen Dotierung des Halbleiters auch ein Ladungstransport innerhalb dieses Defektbandes erfolgen, was u.a. von Y. Furubayashi et al. diskutiert wird [267]. Wie die ERDA-Messungen gezeigt haben, war die Niob-Konzentration in den $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Schichten nicht aber die Anzahl der O_2 -Fehlstellen unabhängig von der O_2 -Flussrate während der Abscheidung. Dass in vakuum-prozessierten Niob-dotierten Titanoxidfilmen die Niobionen vornehmlich als Nb^{5+} -Ion vorliegen wurde u.a. von M. Valigi et al. gezeigt und von A. Ruiz et al und L. Shepard et al. kritisch diskutiert [277][278][279]. Für die in dieser Arbeit vorgestellten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme ist ebenfalls denkbar, dass Magneli-Phasen zu den hohen Ladungsträgerkonzentration beitragen (siehe auch Kapitel 3.5.1). So liegt beispielsweise in der Magneli-Phase Ti_4O_7 jedes zweite

Titan-Atom in der Oxidationsstufe +3 vor, woraufhin sich die Anzahl delokalierter Elektronen im Leitungsband und ferner die Leitfähigkeit dieser Titanoxid-Modifikation so stark erhöhen, dass die spezifische Leitfähigkeit σ Werte von $\approx 1580 \frac{1}{\Omega \text{cm}}$ erreicht [147]. Allerdings würde für solche Art Schichten für Temperaturen $150 < T < 293$ K ein metallisches Verhalten erwartet werden, was einem Anstieg von σ und einen konstanten Wert für n_e bei fallender Temperatur entspräche. Für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme wurde jedoch ein gegenteiliges Verhalten beobachtet. Die Beweglichkeit der Ladungsträger in den untersuchten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filmen war mit Werten zwischen 0,2 bis 3,4 gering (Tab.: 6.6). Sie ist damit um mehr als eine Größenordnung kleiner als in i-ZnO und Al:ZnO Schichten ($20\text{-}100 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$) [123][126][281]. Wurde die Temperatur verringert, stieg die Ladungsträgerbeweglichkeit (μ_{Hall}) in der Probe S12 bis auf einen Wert von $200 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ an (T: -230°C). Zu den Faktoren, die μ_{Hall} bei Raumtemperatur reduzieren können zählt die Streuung an schwingenden Atomrümpfen und anderen Ladungsträgern, ein Trapping- und De-Trappingeffekt an ionisierten Stör- und Defektzuständen sowie eine Wechselwirkung mit neutralen Störstellen. Die Auftragung von μ_{Hall} gegen die bei Raumtemperatur bestimmte Ladungsträgerkonzentration (n_e) verschiedener $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ Schichten zeigt deutlich, dass μ_{Hall} mit steigendem n_e sinkt (Abb: 6.11). Auch in gesputterten ZnO-Schichten wurde ein Absinken von μ_{Hall} für $n_e > 1 * 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet [126]. Aus den in Abbildung 6.10 und Abbildung 6.11 dargestellten Ergebnissen wird abgeleitet, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger in den gesputterten Schichten bei Raumtemperatur stark gestört ist und dass die Leitfähigkeit der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme hauptsächlich auf die überaus hohe Defektdichte bzw. Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist (Gl.: 4.18). Da n_e für Schichten, die bei kleinen O_2 -Flussraten abgeschieden wurden, größer ist als für Schichten, die sehr oxidisch gesputtert wurden, liegen bei hohen n_e sehr wahrscheinlich auch hohe Sauerstoff-Defektdichten vor. Da die Defektdichte in polykristallinen Materialien für gewöhnlich an den Korngrenzen am größten ist, liegt es nahe, dass die energetischen Barrieren an diesen Korngrenzen die Ladungsträgerbeweglichkeit limitieren. Zudem sind die Kristallite in den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filmen besonders klein (< 4 nm), wie anhand der Raman-Messungen gezeigt wurde. Mit Hilfe von Gleichung 3.24 kann nun zwischen der Beweglichkeit innerhalb der Kristallite (μ_0) und der letztlich gemessenen, effektiven Beweglichkeit unterschieden werden. Aus der angefitzten Funktion in Abb.: 6.11 wurde für die Probe S12 ein μ_0 von $3,53 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ermittelt. In den Kristalliten ist die Beweglichkeit damit um eine Größenordnung größer, als die Beweglichkeit über die gesamte Schicht.

In Diagramm A der Abbildung 6.12 ist das Transmissionsspektrum zweier transparenter und leitfähiger $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme (S4, S5), eines sehr oxidisch gesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,91}$ -Filmes (S6) und der Probe S7, die aus alternierenden metallisch und oxidisch gesputterten Schichten aufgebaut ist, dargestellt. Die Transmissionskurven der Proben S4, S5 und S6 zeigen einen wellenförmigen Verlauf mit einem Maxima bei 449, 410 bzw. 377 nm. Anhand der ebenfalls aufgenommenen Reflektionsmessungen zeigt sich jedoch, dass der wellenförmige Verlauf aus Interferenzen resultiert und nicht aus optischen Übergängen, da die Transmissions-Minima mit den Reflektions-Maxima zusammenfallen. Im Wellenlängenbereich 400-1200 nm beträgt die Transmission des Filmes S5: 60 bis 70% (d: 157 nm) und des Filmes S4: 63-78% (d: 136 nm).

	Probe	δ [$\frac{1}{\Omega cm}$]	μ_{Hall} [$\frac{cm^2}{Vs}$]	n_e [cm^{-3}]
$Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$	S8	$2,28 \pm 0,3$	$0,47 \pm 0,04$	$4,72 * 10^{20}$
	S9	$0,24 \pm 0,09$	$0,73 \pm 0,41$	$2,14 * 10^{18}$
	S10	$0,35 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,3$	$3,41 * 10^{18}$
	S11	$0,26 \pm 0,04$	$3,6 \pm 2,4$	$1,83 * 10^{17}$
	S12	$36,88 \pm 2,5$	$0,22 \pm 0,18$	$1,03 * 10^{21}$
	S13	$0,21 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,11$	$8,85 * 10^{18}$
Al:ZnO	[123][126][266]	800-2000	20-100	$5 * 10^{19}$ - $5 * 10^{20}$
$Nb_xTi_{1-x}O_2$ (x:0,002-0,2)	[267]	1000	15-40	$8 * 10^{20}$

Tabelle 6.6: Vergleichende Darstellung der Leitfähigkeit σ , der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{Hall} und der Ladungsträgerdichte n_e von $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten, von Aluminium-dotierten Zinkoxid- (Al:ZnO) und von PLD-prozessierten $Nb_xTi_{1-x}O_2$ -Schichten (x: 0,002-0,2) [267].

Das Transmissionsspektrum der Probe S7 unterscheidet sich deutlich von den anderen Spektren (S4-S6). Die tief dunkelblaue Schicht transmittierte mit 24-35% deutlich weniger Licht und die Transmissionskurve zeigt keinen wellenförmigen Verlauf. Der kontinuierliche Abfall in der Transmission für Wellenlängen >500 nm wird auf die Absorption der freien Ladungsträger in den dünnen metallischen Schichten zurückgeführt. Diese Probe S7 wurde als Test verstanden, inwieweit in den gesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filmen ausgedehnte metallische Bereiche vorliegen. Dies kann zumindest für ausgedehnte metallische Bereiche verneint werden. Das Innendiagramm in Grafik A der Abb.: 6.12 zeigt den, für die Probe S4 berechneten Absorptionskoeffizienten als Funktion der Energie vor und nach einer Temperung der Probe bei 450°C.

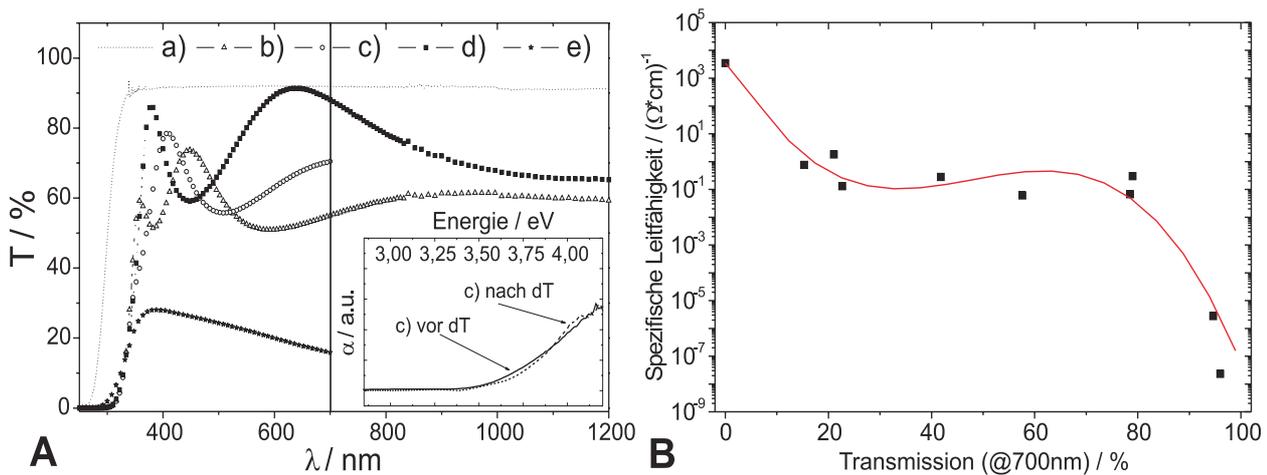


Abbildung 6.12: A: Transmissionsspektren: a) Substrat (Floatglas), b) S5, c) S4, d) S6, e) S7. Innendiagramm: α der Probe S4 vor und nach einer Temperung bei 450°C (1h). B: Korrelation der Transmission (700 nm) gegen die spezifische Leitfähigkeit von $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Filmen (x: 0,03; y: 0-1,96) unterschiedlicher Stöchiometrie.

Der Anstieg von α ist für die nachträglich getemperte Probe steiler und er beginnt bei größeren Energien. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich die Zahl der Defektzustände in der Probe S4 durch die Temperung an Luft verringert hat. Die ermittelten Band-Bandübergangsenergien (indirekte Übergänge) betragen 3,32 eV für die ungetemperte Schicht und 3,34 eV für die getemperte Schicht. Im Vergleich zu TiO_2 -Rutil- und TiO_2 -Anatase-Filmen, ist die Bandlückenenergie der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten damit um 0,32 eV bzw. um 0,12 eV erhöht. Diese Blauverschiebung der Bandlückenenergie resultiert sehr wahrscheinlich aus den kleinen Partikelgrößen ($d_{Partikel} < 4$ nm, Raman-Messungen) und der damit einhergehenden Aufweitung des energetischen Abstandes zwischen Valenz- und Leitungsband (Quantensize-Effekt) [102]. In der Grafik B der Abbildung 6.12 ist die spezifische Leitfähigkeit (σ) mehrerer Proben gegen ihre Transmission bei 700 nm aufgetragen. Die metallischen Schichten mit 0% Transmission zeigten erwartungsgemäß die größten Leitfähigkeiten, während die sehr transparenten, stöchiometrischen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_2$ -Schichten eine äußerst geringe Leitfähigkeit vorweisen. Das interessante an dieser Auftragung ist das breite Plateau in der Leitfähigkeit für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_y$ -Filme ($1,84 < y < 2$). Obwohl die Transmission von 30 auf 80% anstieg, was u.a. eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration, der Defektdichte und der Anzahl der Farbstoffzentren anzeigt, blieb die Leitfähigkeit der Proben nahezu unbeeinflusst konstant. Wurde jedoch ein gewisser Punkt überschritten ($T > 78\%$ und $T < 17\%$), sank bzw. stieg σ drastisch ab bzw. an.

c) Zusammenfassung $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -Filme

Mit Hilfe des Reaktiv Magnetron-Sputterns konnten transparente und leitfähige Niob-dotierte Titandioxid-Filme bei Temperaturen kleiner 150°C hergestellt werden. Die Niob-Konzentration in den Schichten wurde zu 3 at% bestimmt. Sie war unabhängig von der O_2 -Flussrate während der Abscheidung. Aus dem ebenfalls bestimmten Kation:Anion Verhältnis von 1:1,84 wurde die folgende allgemeine Zusammensetzung für die transparenten und leitfähigen Schichten abgeleitet: $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$. XRD- und Raman-Messungen haben gezeigt, dass in den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten amorphe und kristalline Bereiche vorliegen, wobei die Partikelgrößen der identifizierten Rutil-Kristallite mit 2-4 nm sehr klein sind. Eine zusätzliche Temperung bei 450°C erhöht den Sauerstoffanteil in den Schichten und die vormals amorphen Bereiche werden kristallin (Anatase). Die optischen und elektronischen Eigenschaften der Schichten wurden insbesondere von der Höhe der Sauerstoff-Flussrate während der Abscheidung beeinflusst. Anhand von Hall- und temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wurde festgestellt, dass die geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\approx 0,7 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ limitierend auf die Leitfähigkeit der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten wirken, sodaß diese, trotz einer vergleichsweise großen Ladungsträgerkonzentration, im Endeffekt eine um 2 Größenordnungen geringere Leitfähigkeit zeigten als Aluminium dotierten Zinkoxid Schichten. Darüber hinaus zeigten die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme das Verhalten eines thermisch aktivierten Halbleiters, wobei jedoch zwei unterschiedliche Ionisierungsenergien zu 50,0 und 192,5 eV gefunden wurden.

Es wird angenommen, dass die Niob-Ionen in den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten im Oxidationszustand +5 vorliegen und dass die zusätzliche positive Ladung im Kristallgitter durch Ti^{3+} -

Atome bzw. durch die Bildung von O-Fehlstellen im Gitter kompensiert wird. Diese Aussage wird u.a. mit den experimentellen Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen und aus der für Nb^{5+} zu erwartenden kleineren Gitterstörung⁸ begründet [267][277][278]. Ferner wird die Ausbildung von Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter durch die Abscheidungsmethode des Reaktiv-Sputterns und den dabei vorliegenden Vakuumbedingungen noch begünstigt. Auch eine Bildung von Magneli-Phasen, wie z.B. Ti_2O_3 , Ti_4O_7 und Ti_5O_9 , innerhalb der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten erscheint aufgrund des stark unterstöchiometrischen Sauerstoffgehaltes möglich. Diese Schichten müssten jedoch ebenfalls stark gestört bzw. isoliert voneinander vorliegen, da in den temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen kein metallisches Verhalten beobachtet wurde.

Im Vergleich zu den mittels Laser-Ablation hergestellten $Nb_xTi_{1-x}O_2$ (x : 0,002-0,2)-Filmen von Y. Furubayashi et al. [267], zeigten die reaktiv gesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filme geringere Transmissionsgrade, kleinere Leitfähigkeiten und kleinere Ladungsträgerbeweglichkeiten (Tab.: 6.6). Nur in der Höhe der Ladungsträgerkonzentration wurden übereinstimmende Werte erhalten. Da in der Arbeit von Furubayashi ein ähnlicher Bereich der Niob-Dotierkonzentration untersucht wurde und die Abscheidung der Schichten ebenfalls unter Vakuumbedingungen erfolgte, müssen die Ursachen für die Unterschiede in den physikalischen- und elektrischen Eigenschaften in der Kristallstruktur, in der Kristallorientierung und in der Kristallitgröße gesucht werden. So waren z.B. die mittels Laserablation bei Abscheidetemperaturen von 550°C hergestellten Filme, im Gegensatz zu den reaktiv gesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten, auch vollständig kristallin und sie wurden zudem auf vororientierte $SrTiO_3$ -Oberflächen abgeschieden (100-Orientierung). Dieser Vergleich der Struktur-Eigenschaften bestätigt, dass in den reaktiv gesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten eine hohe Zahl an Korngrenzen, bedingt durch die kleinen Kristallitgrößen und den amorphen Bereichen zwischen den einzelnen Kristalliten, den elektrischen Widerstand für den Ladungstransport erhöhen.

6.3.3 Solarzellen mit ZnO- und mit $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektroden

Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit die Eigenschaften der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen durch die neuen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektroden beeinflusst werden. In Kapitel 3.3.2 wurde bereits auf mögliche Probleme, die aus einem gestörten Heteroübergang resultieren können, eingegangen. Für die miteinander verglichenen Solarzellen wurde der Absorber und die Pufferschicht in ein und demselben Prozess (Batch) abgeschieden. Neben der Art ihrer Frontelektrode unterschieden sich die Solarzellen jedoch bezüglich der Gegenwart einer 100 nm starken i-ZnO-Schicht und in der Art ihres Kontaktgrids. Das Kontaktgrid der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Standard-Zellen mit einer i-ZnO-Zwischenschicht und einer ZnO-Frontelektrode bestand aus einer Nickel:Aluminium-Schicht (d: 10/900 nm, R: $0,27 \frac{\Omega}{cm^2}$), für die ein deutlich geringerer Flächenwiderstand bestimmt wurde, als für das Titan-Grid (d: 200 nm, R: $48,03 \frac{\Omega}{cm^2}$) was für die $Nb_xTi_{1-x}O_y$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen verwendet wurde.

Die Abbildung 6.13 zeigt die Dunkel- und Hellkennlinie der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Standard-Solarzelle

⁸Ionenradius: Nb^{5+} : 0,064 nm; Nb^{4+} : 0,068 nm; Ti^{4+} : 0,061 nm [84].

Z2 (Graph: a,b) zusammen mit den Kennlinien der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzelle Z6 (Graph c,d) und einer CdS-freien, $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle (A36, Graph e,f). Die Kennwerte dieser drei Solarzellen sowie die Kennwerte weiterer untersuchter Zellen sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst.

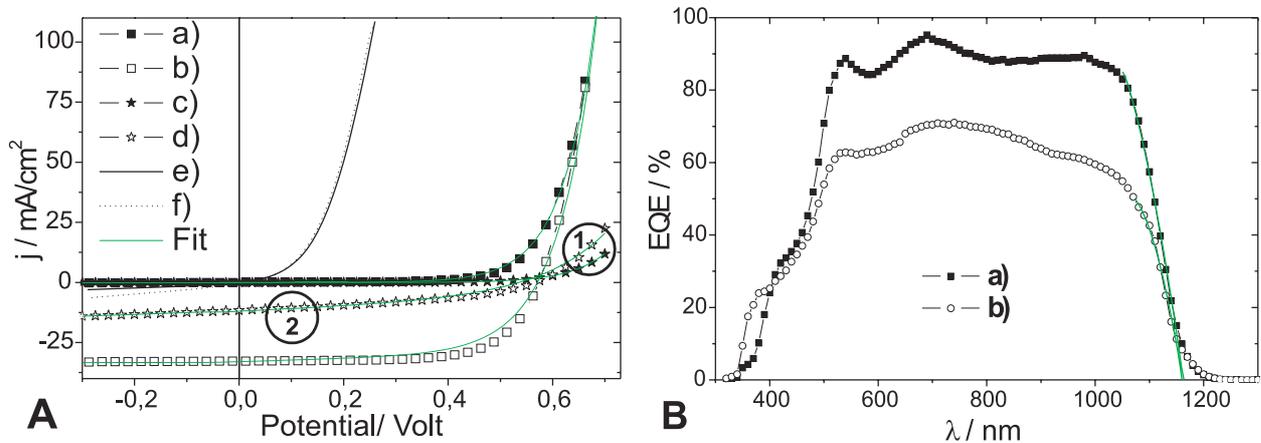


Abbildung 6.13: A: Vergleich der Dunkel- und der Hellkennlinie einer Standard i -ZnO/Al:ZnO- (Z2) und einer $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle (Z6). a) Dunkel Z2, b) AM1.5 Z2, c) Dunkel Z6, d) AM1.5 Z6, e) und f) Dunkel bzw. AM1.5, CdS-freie $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Solarzelle. B: Spektrale externe Quanteneffizienz der i -ZnO/Al:ZnO- (a) und der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle Z2 bzw. Z6.

Die Solarzelle Z2 mit der i -ZnO und der Al:ZnO-Frontelektrode zeigte ein annähernd ideales Verhalten mit einem parallel zur x-Achse verlaufenden Photostrom und einem steilen Anstieg des (Photo)-Stromes, wenn die Durchlassspannung der Diode überschritten wurde ($U > U_{OC}$). Die Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung der Solarzelle Z2 betrug $32,77 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bzw. $0,57 \text{ V}$. Aus der an die Dunkelkennlinie angefitzten Funktion wurde ein Diodenfaktor von 2,2, ein serieller (Flächen)-Widerstand von $0,16 \frac{\Omega}{\text{cm}^2}$ und ein paralleler (Flächen)-Widerstand von $1455 \frac{\Omega}{\text{cm}^2}$ ermittelt (siehe auch Tab.: 6.7 und Kapitel 4.3.2). Der Füll-Faktor und der Wirkungsgrad der Solarzelle Z2 betragen $67,8\%$ bzw. $14,17\%$. Die Solarzelle Z6 mit einer $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht als Frontelektrode zeigte ebenfalls ein deutliches Diodenverhalten. Der unter Beleuchtung erhaltene Photostrom war jedoch mit $11,6 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ($U=0$) deutlich kleiner als der der Solarzelle Z2. Dies resultiert nicht nur aus der um 2 Größenordnungen geringeren Leitfähigkeit, sondern auch aus der geringeren Transparenz der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht im Vergleich zur Al:ZnO-Schicht. Die Leerlaufspannung der Solarzelle wird durch die neue $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode dagegen nicht beeinflusst (Tab.: 6.8). Dies kann sowohl als ein Ausschlusskriterium für hohe Energiebarrieren, als auch als Ausschlusskriterium für eine starke Oberflächenrekombination an der neuen Grenzfläche angesehen werden. Wie in der Einleitung von diesem Kapitel 6.3 bereits diskutiert, ist der erwartete Unterschied in den Leitungsbanddiskontinuitäten zwischen Al:ZnO/CdS und TiO_2 /CdS mit $0,02 \text{ eV}$ nur sehr gering. Desweiteren zeigten die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzellen vergrößerte seriel-

le (Flächen)-Widerstände, ersichtlich an dem flacheren Anstieg des Durchlassstrom-Astes und höheren Diodenfaktoren als die i-ZnO/Al:ZnO-beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen (Tab.: 6.7). Letztgenanntes deutet auf elektronisch inhomogene Bereiche innerhalb der Frontelektrode hin, die sich in „diodenartige“ ($n \rightarrow 1$) und „nichtdiodenartige“ -Bereiche ($n \rightarrow \infty$) aufteilen. Inhomogen leitfähige Bereiche wurde auch in den Widerstandsmessungen der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten beobachtet (Kapitel 6.3.2). Der parallele (Flächen)-Widerstand der Solarzellen blieb mit Werten um $1000 \frac{\Omega}{cm^2}$ dagegen annähernd gleich zwischen i-ZnO/Al:ZnO- und $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Zellen. Dies ist insofern beachtenswert, da für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzellen die nur mäßig leitfähige i-ZnO-Schicht (i.d.R.: d: 100 nm, R_{spz} : 50-100 Ωcm) als zusätzlicher Schutz gegen Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt fehlt. Der kleinere Photostrom, der erhöhte serielle Widerstand und das nicht-ideale Diodenverhalten bedingen letztlich, dass der Füll-Faktor der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzellen auf $\approx 40\%$ abfällt und damit letztlich auch der Gesamtwirkungsgrad mit Werten zwischen 2,0 und 3,0% sehr klein wird (Tab.: 6.8).

Frontelektrode	Kennung/(Batch)	n_{Diode}	R_S [$\frac{\Omega}{cm^2}$]	R_P [$\frac{\Omega}{cm^2}$]	j_0 [$\frac{mA}{cm^2}$]
ZnO	Z2 (d)	2,05	0,16	1455	$3,83 * 10^{-7}$
	Z2 (h)	2,20	0,19	857	$1,26 * 10^{-6}$
	Z3 (d)	1,83	0,23	1053	$1,08 * 10^{-7}$
$Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$	Z6 (d)	2,20	2,82	1399	$9,3 * 10^{-9}$
	Z9 (d)	2,41	1,13	1484	$5,43 * 10^{-7}$
	Z8 (h)	2,35	22,8	387	$5,31 * 10^{-8}$

Tabelle 6.7: Die Kenngrößen Diodenfaktor (n_{Diode}), Sättigungsstromdichte (j_0), Serienwiderstand (R_S) und Parallelwiderstand (R_P) wurden nach Anfitzen der experimentell bestimmten Dunkel- (d) bzw. Hellkennlinie (h) mittels Gleichung 4.8 erhalten (1-Diodenmodell).

Weitere Unterschiede zwischen i-ZnO/Al:ZnO- und $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen zeigten sich bezüglich der Stärke des Cross-over-Effektes und der spannungsabhängigen Photostromsammlung. Den als Cross-Over bezeichneten Effekt zeigt die Markierung 1 in Bild A der Abbildung 6.13. Der Stromanstieg der in Durchlassrichtung gepolten Diode ist unter Beleuchtung größer als im Dunkeln. Als Folge davon kreuzen sich die Dunkel- und die Hellkennlinie. Für die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle heißt das, dass sich der serielle Widerstand in der Solarzelle unter Beleuchtung verringert. Da Grenzflächendefekte an Korngrenzen durch eine Beleuchtung mit Licht ionisiert (donorartige Zustände) oder aber neutralisiert (akzeptorartige Zustände) werden können, wird aus der obigen Beobachtung geschlossen, dass die Beleuchtung die Barrierenhöhe an den Korngrenzen innerhalb der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht verringert und dadurch den Elektronentransport verbessert (siehe auch Abb.: 3.2). Gesondert durchgeführte Experimente zur Photoleitfähigkeit von $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten auf Floatglaträgern stützen diese These insofern, dass Veränderungen zwischen den Dunkel- und Hellkennlinien nur dann auftraten, wenn UV-Anteile im Spektrum des Sonnensimulators enthalten waren (Farbfilter). Die Markierung 2 in der Abbildung: 6.13 soll auf den nicht-

parallelen Verlauf des Photostrom-Astes relativ zum Dunkelstrom-Ast hinweisen. Die Photostromsammlung ist in einem solchen Fall spannungsabhängig, wodurch das in Gleichung 4.8 postulierte Superpositionsprinzip ungültig wird. Dieses nichtideale Verhalten kann auf zwei unterschiedliche Ursachen zurück geführt werden. Weicht beispielsweise der parallele Widerstand von seinem im Idealfall unendlich hohen Wert ab, treten, besonders bei in Durchlassrichtung gepolten Dioden, Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt auf. Ein um Größenordnungen verringerter Parallel-Widerstand hätte jedoch auch die Leerlaufspannung verkleinert, was für die mit einer CdS-Pufferschicht beschichteten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Solarzellen aber nicht der Fall war. Die zweite Ursache kann auf eine geringe Ausdehnung der Raumladungszone oder aber auf eine verringerte Diffusionslänge von photogenerierten Ladungsträgern beruhen. Beide Faktoren beeinflussen, wie stark die Photostromsammlung von dem externen Potential abhängt. Die effektive Sammlungslänge L_{col} an photogenerierten Ladungsträgern in der Solarzelle kann mit Hilfe von Gleichung 4.12 aus der spektral aufgelösten Quanteneffizienz Messung bestimmt werden (Kapitel 4.3.3; Grafik B Abb.: 6.13). Für die i-ZnO/Al:ZnO-beschichtete Solarzelle wurde mit L_{col} : 675 nm eine geringfügig größere Sammlungslänge bestimmt als für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzelle mit einem Wert von $L_{col} = 580$ nm. Da der p-Cu(In, Ga)Se₂-Absorber beider Zelltypen in ein und demselben Prozess abgeschieden wurde, sollten die Defektdichten im Bulk des Absorbers, und damit auch die Diffusionslängen photogenerierter Elektronen, ähnlich hoch sein. Aus den unterschiedlichen Sputter-Bedingungen der Frontelektroden-Abscheidung können diesbezüglich jedoch Änderungen innerhalb des Heterokontaktes aufgetreten sein. Die Ladungsträgerdichte in den Al:ZnO und in den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten war mit $\approx 5 * 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ annähernd gleich hoch (Tab.: 6.6), sodaß auch die Ausdehnung der RLZ im p-Halbleiter in einer ähnlichen Größenordnung vorliegen sollte. Die Unterschiede in den effektiven Sammlungslänge können auch aus einer unterschiedlichen optischen Transparenz der Frontelektroden im Bereich der Bandlücke des Absorbers resultieren, die definitiv zwischen i-ZnO/Al:ZnO- und $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Zellen vorhanden ist. Generell gilt für hochdotierte und entartete Halbleiter, dass sich ihre Plasmafrequenz⁹ zu kürzeren Wellenlängen verschiebt, wenn die Dichte quasifreier Elektronen im Leitungsband zunimmt. Eine Abschätzung der zu der Plasmafrequenz gehörigen Wellenlänge ergibt für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten einen Wert 1490 nm. Das jedoch bereits eine deutliche Absorption im Wellenlängenbereich von 1000 bis 1200 nm vorliegt, zeigen die Transmissionsmessungen der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten in Abbildung 6.12. Ein Effekt der für beide Zelltypen gleichermaßen vorhandener war, ist das Light-Soaking. Mit fortdauernder Bestrahlung der Solarzelle erhöhte sich der Kurzschlussstrom der Solarzellen um 1-5%.

Da die Leitfähigkeit der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten zwei Größenordnungen kleiner ist als die der Al:ZnO-Schichten, wurde testweise versucht, auf die Cadmiumsulfid-Pufferschicht (CdS) zu verzichten (Kennlinien e,f, Abb.: 6.13 A). Es zeigte sich jedoch, dass auch für die Funktion

⁹Formel zur Berechnung der Plasmakante: $\nu_{Plasma} = \sqrt{\frac{n_e * e^2}{\epsilon * m_e^*}} [116]$. Mit $n_e \approx 5 * 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $m_e^* = m_e^0$ sowie $\epsilon_{HL} = 1$ ergibt sich ν_{Plasma} zu $2,01 * 10^{14} \text{ s}^{-1}$ bzw. λ_{Plasma} zu 1490 nm.

Kennung/(Batch)	J_{SC} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} [V]	η [%]	FF [%]
Z1(F0432)*	28,81	0,58	12,63	67,4
Z2(F0432)*	32,77	0,57	14,17	67,8
Z3(F0432)*	29,0	0,58	13,6	71,7
Z4(F0432)*	31,23	0,58	14,52	71,17
MW ± s	30,5±1,6	0,577±0,04	13,7±0,7	69,5±1,9
Z5(F0432)	8,2	0,57	2,1	39,85
Z6(F0432)	11,6	0,56	2,9	39,7
Z7(F0432)	10,32	0,48	2,02	36,6
Z8(F0528)	4,33	0,64	1,32	43,07
Z9(F0528)	8,8	0,51	1,92	38,46
Z10(F0528)	3,9	0,64	1,22	44,2
MW ± s	7,9±2,9	0,56±0,05	1,9±0,6	40,3±2,6
Z11(F1044)§	4,84	0,59	1,54	53,80
Z12(F1044)§	7,14	0,53	1,73	35,71
Z13(F1044)§	6,02	0,56	1,93	43,9
Z14(F1044)§	6,84	0,54	1,83	38,49
MW ± s	6,2±0,9	0,55±0,02	1,8±0,1	43,0±6,9
Z15(F1044)*§	32,23	0,67	15,9	69,7
Z16(F1044)*§	31,36	0,61	12,31	63,9
Z17(F1044)*§	32,18	0,65	13,54	64,5
Z18(F1044)*§	30,99	0,66	13,68	66,5
MW ± s	31,7±0,5	0,64±0,03	13,6±0,9	66,2±2,3

Tabelle 6.8: Kennwerte von *i*-ZnO/Al:ZnO- und $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen. *-*i*-ZnO/Al:ZnO-Frontelektrode, §-Glassubstrat. MW-Mittelwert, s-Standardabweichung.

der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen eine CdS-Pufferschicht notwendig ist. Die in Bild B der Abbildung 6.13 dargestellten spektralen aufgelösten externen Quanteneffizienz-Messungen (EQE) zeigen ferner, dass die EQE-Differenz zwischen *i*-ZnO/Al:ZnO- und $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzellen von von 21% (λ : 580 nm, B, Abb.: 6.13) gut mit den Unterschieden in der Transmission von $\approx 20\%$ deckt (Abb.: 6.12). Es gilt also, dass für kleine Beleuchtungsstärken mit kleinem Fokus nahe des Kontaktgrids (wie es bei den EQE-Messungen der Fall war), resultieren die Unterschiede zwischen beiden Zelltypen also primär aus der unterschiedlichen Anzahl photogenerierter Ladungsträger in der Absorberschicht und nicht aufgrund unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften der Frontelektroden. Mit einer Erhöhung der Transmission der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten sollte sich demnach auch die Effizienz der Solarzellen deutlich verbessern lassen.

6.3.4 Stabilität der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektroden

Die zuvor in Kapitel 6.3.3 vorgestellten Standard- und $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ beschichteten Solarzellen wurden nach einmonatlicher Lagerung an Luft erneut in ihrem Kennlinienverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.9 aufgeführt. Für beide Solarzell-Typen wurden Veränderungen im Kurzschlussstrom und im Gesamtwirkungsgrad festgestellt. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor sind dagegen nur wenig beeinflusst worden. Für die *i*-ZnO/Al:ZnO-

beschichteten Solarzellen fiel der Kurzschlussstrom j_{SC} im Mittel um $6,17 \pm 4,4\%$, die Leerlaufspannung U_{OC} um $0,43 \pm 0,86\%$, der Füll-Faktor um $0,23 \pm 0,5\%$ und der Gesamtwirkungsgrad um $7,31 \pm 3,6\%$ ab. Für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ beschichteten Zellen war der Leistungsabfall deutlich stärker: j_{SC} : $33,53 \pm 16,4\%$; U_{OC} : $1,24 \pm 2,4\%$; FF: $1,34 \pm 1,4\%$ und η : $35,05 \pm 21,2\%$ (Tab.: 6.9). Die hohen Standardabweichungen zeigen, dass die Werte auch stärker streuten als für die i-ZnO/Al:ZnO-beschichteten Solarzellen. Folgende Punkte müssen jedoch bei diesem Vergleich berücksichtigt werden. So waren z.B. die i-ZnO/Al:ZnO-Schichten mit Schichtdicke um 500 nm etwa 3x mächtiger als die abgeschiedenen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten mit Schichtdicken von 150-200 nm. Ferner ist Zahl der dahingehend untersuchten Proben vergleichsweise gering und es muss zudem auch die Messungenauigkeiten des Potentiostaten im Sonnensimulator berücksichtigt werden, welche allein schon zu $\pm 5\%$ spezifiziert ist. Es ist ferner bekannt, dass das Ti-Grid stärker zu Korrosion neigt als das Ni:Al-Grid der Standardzellen und dass die Korrosion an dünnen Schichten auf rauen Substraten signifikant höher ist als für dicke Schichten auf glatten Substraten [266]. Der Grund für die erhöhte Korrosion sind Störungen im Kristallgefüge, wenn eine feinkörnigere Schicht auf einer grobkörnigen Schicht aufwächst.

Im Fall des Zinkoxids führt eine Korrosion an Luft/Luftfeuchte zu einer Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit, was sich letztlich in der Zunahme des Flächenwiderstandes äußert und sich in erhöhten seriellen Widerständen bzw. einer daraus resultierenden Abnahme des Füll-Faktors in der Solarzelle widerspiegelt [266]. Für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzellen ist eine Reaktion von Sauerstoff und Wasser (Luftfeuchte) mit O- und Ti^{3+} -Defektzuständen in der Schicht nicht auszuschließen. Wie in Kapitel 6.3.2 gezeigt wurde, basiert die Leitfähigkeit der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten hauptsächlich aus einer großen Zahl an Sauerstoff-Defektstellen bzw. einer daraus resultierenden hohen Konzentration and Ti^{3+} -Donatorzuständen. Dass sowohl die Sauerstoff-Fehlstellen, als auch die daraus resultierenden Ti^{3+} -Zustände bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden mit Wassermolekülen aus der Luft reagieren können (Oxidation zu Ti^{4+}), zeigen u.a. auch eigene Experimente bezüglich der zeit- und spektral-aufgelösten Oberflächenphotospannungsmessungen (Kapitel 5.2.1) [89][169].

Kennung/(Batch)	J_{SC} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} [V]	η [%]	FF [%]	ΔJ_{SC} [%]	ΔU_{OC} [%]	$\Delta \eta$ [%]	ΔFF [%]
Z1(F0432)*	28,81 (28,5)	0,58 (0,57)	12,63 (12,34)	67,4 (67,2)	-1,07	-1,72	-2,30	-0,29
Z2(F0432)*	32,77 (31,5)	0,57 (0,57)	14,17 (13,72)	67,8 (67,2)	-3,87	0	-6,9	-0,88
Z3(F0432)*	29,0 (26,12)	0,58 (0,58)	13,6 (12,18)	71,7 (71,6)	-9,96	0	-10,44	-0,14
Z4(F0432)*	31,23 (28,17)	0,58 (0,58)	14,52 (13,12)	71,17 (71,45)	-9,79	0	-9,64	+0,39
Z5(F0432)	8,2 (3,47)	0,57 (0,45)	2,1 (0,72)	39,85 (40,75)	-57,68	-21,05	-65,71	+2,26
Z6(F0432)	11,6 (9,3)	0,56 (0,57)	2,9 (2,38)	39,7 (39,93)	-19,82	+1,78	-17,93	+0,58
Z7(F0432)	10,32 (7,57)	0,48 (0,5)	2,02 (1,52)	36,6 (35,66)	-26,64	+4,16	-24,75	-2,57
Z8(F0528)	4,33 (3,03)	0,64 (0,63)	1,32 (0,90)	43,07 (42,58)	-30,0	-1,56	-31,82	-1,14

Tabelle 6.9: Kennwerte von i-ZnO/Al:ZnO- (*-Kennung) und $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen vor und nach einmonatlicher Lagerung an Luft.

Dass das Ausheilen von Defektzuständen in den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten deutlich langsamer vor sich geht, kann aus der Koexistenz von stöchiometrischen- und unterstöchiometrischen

TiO_2 -Bereichen resultieren. Erstere können einen schnellen, direkten Kontakt der Fehlstellen mit Sauerstoff bzw. Wasser aus der Luft verhindern bzw. verlangsamen. Diese These wird u.a. auch zur Erklärung der Stabilität von Magneli-Phasen herangezogen, die auch bei Normaldruck ihre hohe Leitfähigkeit über lange Zeiträume behalten [147]. In den daraufhin ebenfalls wiederholten Widerstandsmessungen wurde für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten ein um 10 bis 30% erhöhter Schichtwiderstand gemessen (5 Proben). Um diesem „Korrosionseffekt“ in Zukunft vorzubeugen, könnte versucht werden die O-Fehlstellen durch anderwertige Ionen, wie z.B. durch die Einführung von Stickstoffatomen und eine partielle Titanitrid-Bildung zu stabilisieren. Eine andere Möglichkeit bestünde in der Erhöhung der Kristallitgröße, um die Ausdehnung der schützenden, stöchiometrischen Kristallebenen zu erweitern. Letztlich könnte auch versucht werden, durch eine geeignete Co-Dotierung die Nb^{5+} und O-Fehlstellen in den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten zu stabilisieren.

6.4 Zusammenfassung Kapitel 6

In diesem Kapitel wurde drei grundlegenden Strategien nachgegangen, wie eine $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle vor einem Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten und damit vor einer Korrosion geschützt werden kann. Das Konzept 1 bezog sich auf einen Schutz mit Hilfe dünner, kompakter TiO_2 -Deckschichten. Auf der rauhen Zinkoxid-Oberfläche der Standard $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle wiesen die abgeschiedenen TiO_2 -Schichten jedoch Risse auf, die die Schutzwirkung einschränkten. Der Einsatz einer deutlich dickeren (5-10 μm), porösen, aber dafür mit Tensiden partiell hydrophobisierten TiO_2 -Deckschicht brachte hier mehr Erfolg (Konzept 2). Eine mit einer Dodecylphosphat modifizierten TiO_2 -Deckschicht versehene $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle zeigte auch nach der Benetzung ihrer Oberfläche mit 0,5M Schwefelsäure (pH 1) stabile Kennwerte bezüglich ihres Kurzschlussstromes, ihrer Leerlaufspannung, ihres Füll-Faktors und ihres Wirkungsgrades. Aufgrund freier, nicht an die TiO_2 -Oberfläche chemisorbierter Sulfonsäuregruppen war die Schutzwirkung des ebenfalls als hydrophobisierendes Amphiphil untersuchten protonenleitenden Nafion-Polymers schlechter. Im Fall einer ungeschützten Solarzelle verringerte sich bei Kontakt mit 0,5M Schwefelsäure aufgrund der in saurer Lösung stark erhöhten Korrosion der Zinkoxid-Frontelektrode der Photostrom der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle innerhalb einer Minute um -58%, bei einer gleichzeitig für die spätere Anwendung in der photoelektrochemischen Membran besonders kritischen Verschlechterung der Leerlaufspannung von 0,51 auf 0,36 V.

Die dritte Strategie bezog sich auf einen Austausch der Zinkoxidschichten gegen einen anderen, korrosionsstabileren Frontkontakt mit ähnlichen optischen und elektronischen Eigenschaften. Mit Hilfe des Reaktiv-Magnetron-Sputterns konnten leitfähige und transparente Niobium dotierte Titanoxidfilme bei Temperaturen $<150^\circ C$ hergestellt werden. Die mittels Schwerionen-Rückstreu-Analyse ermittelte Zusammensetzung der neuen Fensterschichten wurde zu $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ ermittelt. Aus XRD- und Raman-Messungen wurde abgeleitet, dass in den Schichten amorphe und kristalline Bereiche nebeneinander vorliegen, wobei die Partikelgrößen

der identifizierten Rutil-Kristallite mit 2-4 nm sehr klein sind. Die spezifische Leitfähigkeit der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten betrug 0,1-1,1 $\frac{1}{\Omega cm}$, bei einer Transmittivität von 55-75% im Wellenlängenbereich von 400 bis 1200 nm. Die Ladungsträgerkonzentration war mit Werten von $5 * 10^{18} - 1 * 10^{21} cm^{-3}$ hoch. Doch aufgrund der vergleichsweise geringen Ladungsträgerbeweglichkeit von nur 0,1-3,4 $\frac{cm^2}{Vs}$ blieb die spezifische Leitfähigkeit der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten zwei Größenordnungen kleiner als die der Al:ZnO Frontelektroden. In temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen zeigten die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ Filme das Verhalten eines thermisch aktivierten Halbleiters, wobei zwei unterschiedliche Ionisierungsenergien gefunden wurden. Nach einer einstündigen Temperung bei 450°C sowie nach einmonatlicher Lagerung an Luft bei Raumtemperatur veränderten sich die strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften der Schichten. Ersteres führte zu einer Auskristallisation vormals amorpher Bereiche, was mit Hilfe von Raman-Messungen nachgewiesen wurde. Für letzteres wird angenommen, dass unzureichend geschützte Sauerstoff-Fehlstellen und Ti^{3+} -Donatorzustände im Gitter mit Sauerstoff und Wasser aus der Luft (Luftfeuchte) reagieren, wodurch die Anzahl quasifreier Ladungsträger bei Raumtemperatur stark verringert wird.

$Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen, die mit den $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Filmen beschichten wurden, zeigten im Vergleich zu den Standard i-ZnO/Al:ZnO beschichteten Solarzellen keine Änderungen in ihren Leerlaufspannungen, was u.a. die Gegenwart starker Energiebarrieren an der neuen Grenzfläche ebenso ausschließt wie eine abnormal erhöhte Ladungsträgerrekombination. Aufgrund der im Vergleich zu Zinkoxid-Fensterschichten geringeren Transmittivität ($\approx 20\%$) und der geringeren Leitfähigkeit ist jedoch der Kurzschlussstrom und der Gesamtwirkungsgrad der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzellen deutlich geringer. Im Hinblick auf die Anwendung dieser Zellen in der photoelektrochemischen Membran muss angemerkt werden, dass dort kein lateraler Stromtransport über mehrere Millimeter hinweg notwendig ist, sondern allein ein vertikaler Ladungstransport durch die Frontelektrode. Die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen erfüllen die Anforderungen für einen Einsatz in der photoelektrochemischen Membran.