

URSACHE DER LEITFÄHIGKEITSABNAHME NACH
KÜNSTLICHER ALTERUNG IN FEUCHTER WÄRME
BEI HOCHDOTIERTEN ZINKOXID-SCHICHTEN
FÜR DIE DÜNNSCHICHTFOTOVOLTAIK

Dissertation

zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dieter Greiner

eingereicht im

Fachbereich Physik

der

Freien Universität Berlin

Berlin, April 2010

Eingereicht am 15. April 2010
Disputation am 23. Juni 2010

1. Gutachter: Frau Prof. Dr. M. C. Lux-Steiner
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. P. Fumagalli

Diese Arbeit wurde ausgeführt am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (vormals Hahn-Meitner-Institut Berlin).

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Abkürzungen, Symbole und Notation	vii
1 Einleitung	1
1.1 Langzeitstabilität und beschleunigte Alterung	1
1.2 Chalkopyritbasierte Fotovoltaik	2
1.3 Transparent leitfähiges Zinkoxid	5
1.4 Gliederung der Arbeit	5
2 Abscheidung von ZnO auf Modellsubstraten	7
2.1 Kathodenzerstäubung von ZnO	7
2.1.1 Prinzip des Hochfrequenz-Magnetronspütern	7
2.1.2 HF-Magnetronspütern von Aluminium-dotiertem ZnO (ZnO:Al)	9
2.1.3 HF-Magnetronspütern von undotiertem ZnO (i-ZnO)	10
2.2 Substrate und deren Präparation	10
2.2.1 Glattes und raues Quarzglas	11
2.2.2 Poliertes Silizium	13
2.2.3 Texturgeätztes Silizium (Pyramiden)	14
2.2.4 Periodische Zinnenstruktur durch Fotolithografie von Silizium	14
3 Strukturelle Eigenschaften von polykristallinen ZnO:Al-Schichten	17
3.1 Struktur von ZnO-Schichten	17
3.2 Röntgenbeugungsspektroskopie an ZnO-Schichten vor und nach Alterung	19
3.3 Texturbestimmung mittels Polfiguren	20
3.3.1 Polfiguren von ZnO:Al-Schichten	20
3.3.2 Diskussion, Wachstumsmechanismen und Schlussfolgerung	22
3.4 REM-Aufnahmen von ZnO:Al-Schichten auf Modellsubstraten vor und nach Alterung	24
3.4.1 ZnO:Al-Wachstumsaufnahmen	24
3.4.2 Diskussion der REM-Aufnahmen und der Begriff der Makrokorngrönde	24
3.5 Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen vor und nach Alterung	27
3.6 Strukturelle Stabilität und Strukturmodell	30
4 Optische Eigenschaften von ZnO-Schichten	33
4.1 Spektrometer zur Messung von Transmission und Reflexion	33
4.1.1 UV-VIS-NIR Gitterspektrometer	34
4.1.2 FTIR-Spektrometrie	34
4.1.3 Typisches optisches Spektrum von ZnO:Al vom UV bis ins IR	35
4.2 Theoretische Grundlagen zu den optischen Spektren	36
4.2.1 Einführung optischer Grönden, Gütekriterium für ein TCO	36
4.2.2 Transfermatrixmethode für planparallele Mehrschichtsysteme	39

4.2.3	Einfluss der Dotierung auf die optischen Eigenschaften	40
4.2.4	Optische Bandlücke und Bandkantenmodelle	41
4.2.5	Drude- und erweitertes Drudemodell für Intrabandübergänge	45
4.2.6	Effektive Medien Theorie	49
4.3	Modellierung optischer ZnO-Spektren	49
4.3.1	Optisches Simulationsprogramm RIG-VM	50
4.3.2	Modellierung und Optimierung der Simulation für ZnO:Al	50
4.3.3	Diskussion der Modelle für die ZnO:Al-Bandkantenbeschreibung	53
4.3.4	Ergebnisse und Diskussion des Infrarotmodells für ZnO:Al	54
4.3.5	Modellierung von i-ZnO	58
4.3.6	Modellierung von ZnO auf rauen Schichten	58
4.4	Optische Eigenschaften von ZnO:Al unter feuchter Wärme	59
4.4.1	Transmission und Reflexion von ZnO auf glattem und rauem Quarzglas	60
4.4.2	Ergebnisse der Modellierung	62
4.4.3	Diskussion der Modellierung und der Stabilität des ZnO-Korns	66
4.4.4	Schlussfolgerungen aus der Optik	68
5	Elektrische Charakterisierung von ZnO:Al-Schichten	69
5.1	Theoretische Grundlagen für den elektronischen Ladungstransport in ZnO:Al	69
5.1.1	Ladungsträgertransport, Leitfähigkeit und Widerstand	69
5.1.2	Halleffekt im homogenen Medium	71
5.1.3	Elektronische Transportmechanismen im hochdotierten ZnO:Al	72
5.2	Leitfähigkeits- und Halleffektmessung	75
5.2.1	Leitfähigkeitsmessung nach der Vierpunktmethode, Vierspitzenmessplatz	75
5.2.2	Hallmessplatz	76
5.2.3	Hall-/Leitfähigkeitsmessung in Van-der-Pauw- und Barrengometrie	78
5.2.4	Präparation und Vergleich der Van-der-Pauw- und Barrengometrie	79
5.3	Leitfähigkeit von ZnO:Al vor und nach feuchter Wärmebehandlung	81
5.3.1	Leitfähigkeitsmessung am gealterten ZnO:Al im Vergleich zur Drudeleitfähigkeit	81
5.3.2	Folgerungen aus den makroskopischen Messungen für die ZnO:Al-Mikrostruktur	82
5.3.3	Beitrag von Korn, Korngrenze und Makrokorngrenze zur ZnO:Al-Degradation	82
5.4	Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit von ZnO:Al unter feuchter Wärme	83
5.4.1	Kombinierte Hall-/Leitfähigkeitsmessung am ZnO:Al auf Quarzglas und Silizium	83
5.4.2	Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit von gealtertem ZnO:Al	84
5.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	86
6	Elektronische Charakterisierung von Makrokorngrenzen	87
6.1	Makrokorngrenze als Flächenbarriere	87
6.1.1	Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit bei künstlicher Alterung	88
6.1.2	Analyse der $\sigma(T)$ -Abhängigkeit	89
6.2	Leitfähigkeit von ausgedehnten Makrokorngrenzen	91
6.2.1	Parametrisierung des Makrowiderstands durch die Mikrowiderstände	91
6.2.2	Leitfähigkeitsmessung an ZnO:Al mit schräg ausgerichteten c-Achsen	93
6.2.3	Zusammenhang zwischen R und σ bei einer rechtwinkligen Ecke	94
6.2.4	Bestimmung der Leitfähigkeit der Makrokorngrenze	96
6.3	Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit einer ausgedehnten Makrokorngrenze	96
6.3.1	Halleffekt im heterogenen Medium	97
6.3.2	Bestimmung richtungsabhängiger Hallkonstanten an zwei TCOs	101
6.3.3	Messung des Halleffekts an ZnO:Al auf Siliziumzinnen	104
6.4	Degradationsmodell für den Ladungstransport über Makrokorngrenzen	107
6.5	Schlussfolgerungen und Zusammenfassung	111
7	Zusammenfassung	113

A Steckbrief Zinkoxid	117
B Ausgewählte Mess- und Charakterisierungsmethoden	119
B.1 Künstliche Alterung in feuchter Wärme	119
B.2 Bestimmung der Schichtdicke und Oberflächenrauheit	119
B.3 Methoden zur Texturanalyse und TEM-Probenpräparation	120
B.3.1 Messprinzip zur Bestimmung von Textur und Polfiguren	120
B.3.2 Präparation von TEM-Querschnitten	120
B.4 Ergänzungen zur Leitfähigkeits- und Halleffektmessung	121
B.4.1 Einfluss der Probengeometrie bei der Vierpunktmessung	121
B.4.2 Inbetriebnahme des Vertikalmagneten VM6 für Hallmessungen	122
B.4.3 Modifizierte Messalgorithmen zum Halleffekt an degradierten ZnO:Al-Schichten	124
B.4.4 Korngrenzenbarrierenmodell von Seto	125
B.4.5 Effektiver Hallkoeffizient im senkrechten Fall der Siliziumzinnen	125
C Weitere Einflüsse auf die Stabilität der ZnO:Al-Leitfähigkeit	127
C.1 Einfluss der ZnO:Al-Schichtdicke	127
C.2 Dynamische Abscheidung und Einfluss des Sputterdrucks	128
C.3 Korrelation der Alterungsstärke mit der Substratrauheit	129
C.4 Degradationsverhalten bis 10 000 h und Einfluss von i-ZnO und CdS	130
C.5 Persistenz und Reversibilität der ZnO:Al-Degradation	131
Verzeichnisse	135
Abbildungsverzeichnis	135
Tabellenverzeichnis	136
Literaturverzeichnis	137
Addendum	149
Kurzfassung der Arbeit	149
Veröffentlichungen	150
Erklärung	150
Danksagung	151

Abkürzungen, Symbole, Notation

α	Absorptionskoeffizient
$\alpha_{\mathcal{P}}$	Polarisierbarkeit
$\epsilon(\omega)$	dielektrische Funktion, $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante, $\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$
κ	Extinktionskoeffizient
\mathcal{D}	Degradationsindex
\mathfrak{k}	Betrag des Wellenvektors
\mathfrak{s}	Streuexponent im erweiterten Drudemodell
\mathfrak{T}	Transparenz
A	Absorption
MSE	mittlere quadratische Abweichung (engl. mean square error)
R	(totale) Reflexion
T	(totale) Transmission
μ	Beweglichkeit (unter Gleichstrom)
μ_{D}	Drudebeweglichkeit
μ_0	Permeabilitätskonstante, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{As}} = 1,2566 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Vs}}{\text{As}}$
Ω_p	physikalische Plasmakante aus $\epsilon'(\Omega_p) = 0$
ω_p	Plasmafrequenz, $\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m^*}}$
σ	Leitfähigkeit (unter Gleichstrom)
σ_{D}	Drudeleitfähigkeit
τ	Stoßzeit
$\underline{\chi}$	Suszeptibilitätstensor, Tensor zweiter Stufe
$\underline{\epsilon}$	Dielektrizitätstensor, Tensor zweiter Stufe
\underline{D}	Verschiebungsdichte, $[D] = \frac{\text{As}}{\text{m}^2}$
\mathcal{P}	Polarisation

\mathbf{k}	Wellenvektor
\mathcal{B}	magnetische Flussdichte (oft: „Magnetfeld“), $[\mathcal{B}] = \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} = \text{T}$
\mathcal{E}	elektrische Feldstärke, $[\mathcal{E}] = \frac{\text{V}}{\text{m}}$
\mathcal{H}	magnetische Feldstärke, $[\mathcal{H}] = \frac{\text{A}}{\text{m}}$
E_L	Leitungsbandminimum
E_V	Valenzbandmaximum
E_g	optische Bandlücke
G	Leitwert, $[G] = \text{S}$ (Siemens)
k	Boltzmann-Konstante $k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
N	komplexer Brechungsindex $N = n' + i\kappa$
n	Ladungsträgerkonzentration des n-Halbleiters
n'	Brechungsindex, Brechzahl
R	Widerstand, $[R] = \Omega$
R_{sq}	Schichtwiderstand, $[R_{\text{sq}}] = \Omega/\text{sq}$
T	Temperatur
\mathbf{P}	Patterningvektor, Strukturierungsvektor
DH	damp heat, Klimaschrank mit 85 °C und 85% relative Luftfeuchtigkeit, Synonym für Klimaschrank, feuchte Wärme, künstliche Alterung
EMA	effective medium approximation; Effektive Medien Theorie
PVD	physical vapour deposition
REM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy (SEM))
TCO	transparent conductive oxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl. transmission electron microscopy (TEM))
XRD	x-ray diffraction, Röntgenbeugungsdiffraktogramm

Kapitel 1

Einleitung

Wirkungsgrad, Herstellungskosten, Skalierbarkeit und Stabilität sind entscheidende Kenngrößen, die in der Fotovoltaikforschung optimiert werden [1]. Chalkopyritbasierte Dünnschichtsolarmodule erreichen auf Laborskala Wirkungsgrade bis 20% [2]. Weltweit gibt es mehrere Firmen, die zertifizierte Chalkopyritsolarmodule auf einer Fläche von über einem Quadratmeter produzieren [3]. An allen Kenngrößen wird geforscht und es werden Fortschritte erzielt. In dieser Arbeit wird ein grundlegender Aspekt der Langzeitstabilität untersucht.

1.1 Langzeitstabilität und beschleunigte Alterung

Eine Fotovoltaikanlage muss unter verschiedenen klimatischen Bedingungen wie in den feucht-warmen Tropen, einer heiß-strahlungsintensiven Wüste oder auf dem Dach einer verschmutzten Großstadt bis zu 25 Jahren arbeiten. Die Solarzellen müssen dazu vor Degradation geschützt werden, welche durch Materialkorrosion, Eindringen von Wasserdampf, Hagel oder Sturm, thermische Ausdehnung oder durch UV-Strahlung hervorgerufen werden können. Alle Komponenten müssen langlebig, wartungsfrei und stabil sein. Eine wichtige Rolle übernimmt dabei die Verkapselung des Solarmoduls [4].

Chalkopyrit- aber auch andere Dünnschichtsolarmodule sind noch nicht lange genug kommerziell verfügbar, um ihre Lebenszeit unter realen Umweltbedingungen beurteilen zu können [5]. Die Frage der Lebenszeit, also der Zeitspanne in welcher das Bauteil „ausreichend“ nutzbare elektrische Energie liefert, ist für die Energierücklaufzeit (energy payback time) und Garantie der Solarmodule wichtig. Freiluft-Testanlagen sind eine Möglichkeit für Langzeitstabilitätsuntersuchungen, allerdings dauern sie lange und sind weniger definierten Umweltbedingungen als im Labor ausgesetzt. Daher wurden beschleunigte Alterungsprozeduren entwickelt. Die Fragen nach der realistischen Lebenszeit des Bauteils und ob und wie beschleunigtes Testen diese Information liefern kann waren zentral für die Aufstellung der Zertifizierungsrichtlinien, die heute im IEC-Teststandard (IEC 61646) [6] verankert sind. Nach diesem Teststandard wird ein Fotovoltaikbauteil als stabil angesehen, wenn es nach Durchlaufen einer Alterungsprozedur 95% des Ausgangswirkungsgrads hat.

In den späten 1970ern entwickelte die NASA verschiedene Alterungsprozeduren mit Temperatur-, Feuchtigkeits- und Druckzyklen u. a. zum Testen von Solarmodulen verschiedener Hersteller. Das Augenmerk dieser Arbeit liegt auf dem Feuchtigkeits-Wärmetest (Damp Heat, DH), der auch in anderen industriellen Sparten zur Langzeitstabilitätsuntersuchung von Produkten angewendet wird. Bis in die 1990er Jahre änderte sich dieser für den Test von Solarmodulen in seiner Zeitdauer (168 – 2000 h), Temperatur (23 – 90 °C) und relativen Luftfeuchtigkeit (90 – 100%).

DESOMBRE [7] untersuchte, wie sich die Lebensdauer aus den Beschleunigungsfaktoren der Degradationsmechanismen bestimmen lässt. Dazu wurde einerseits ein Arrheniusmodell $t_\delta(T) \propto \exp\{E_a/kT\}$ mit absoluter Temperatur T und Aktivierungsenergie E_a für die Zeitdauer t_δ , bis zu der ein Bauteilparameter unter die Schranke δ des Ausgangswerts fällt, diskutiert, das an die *Black'sche Gleichung* zur Prüfung von Chipleitungen in der Mikroelektronik angelehnt ist [8]. Dieses Modell geht von einer thermisch aktivierten Veränderung eines Parameters z. B. des Füllfaktors aus [9]. Das Bauteil wird bei verschiedenen Temperaturen gealtert. In einem Arrheniusgraphen wird der Zeitpunkt $t_\delta(T)$, für den der untersuchte

Parameter auf z. B. $\delta = 95\%$ des Anfangswerts gefallen ist, in Abhängigkeit der verschiedenen Alterungstemperaturen eingetragen. Aus der Geradenextrapolation lässt sich daraus die Lebensdauer des Bauteils ermitteln, wenn es statt der Alterungstemperatur der (niedrigeren) Betriebstemperatur ausgesetzt wäre. Nach diesem Modell bewirkt die beschleunigte Alterung eines Bauteils bei 85°C für 1000 h bei einer Aktivierungsenergie $E_a = 1\text{ eV}$ einen Beschleunigungsfaktor von 848 gegenüber der Lagerung bei 25°C , d. h. einer Lagerung bei Raumtemperatur von 97 Jahren¹.

Andererseits wurde eine empirische Funktion in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchtigkeit aufgestellt. Nach der Abschätzung von OTTH und ROSS [10] wird eine 20-jährige Aussetzung in Miami, Florida auf 144 h bei 85/85 DH (das bedeutet 85°C und 85% rel. Feuchtigkeit) abgebildet. Die Korrelation bezieht sich lediglich auf die galvanische oder elektrolytische Korrosion von Siliziumzellen und ihrem Metallgitter aufgrund chemischer Zersetzung des Verkapselungspolymeres. 1988 veröffentlichte SOLAREX [11] eine Kalkulation, wonach 135 h Aussetzung an 85/85 DH äquivalent zu 20 Jahren bei 25/90 DH sei und daraus wurde geschlussfolgert, dass 2000 h bei 85/85 DH als „Torturtest“ angesehen werden könne. Ausgehend von den Untersuchungen von DESOMBRE, OTTH und ROSS, die in verschiedenen Modellen die 85/85 DH-Dauer mit der Lebenszeit des Bauteils in einem feuchten Klima korrelierten, wurden 1000 h als Länge für den Standard-Feuchtigkeits-Wärmetest festgelegt. Es sei betont, dass in das zugrundeliegende Modell lediglich *ein* Ausfall eingeht und andere Beschleunigungsfaktoren unberücksichtigt bleiben.

Die Motivation zur Untersuchung der Zinkoxidstabilität rührt von seiner Anwendung als Fensterschicht in chalkopyritbasierten Dünnschichtsolarzellen. Dort ist das Zinkoxid i. Allg. durch den Substrataufbau stärker als andere Dünnschichtsolarzellen (in Superstratkonfiguration) von der Instabilität betroffen. Das Problem der Degradation von ZnO:Al unter feuchter Hitze tritt allerdings auch in anderen Anwendungen wie z. B. Flachbildschirmen (LCD) auf [12, 13].

1.2 Chalkopyritbasierte Fotovoltaik

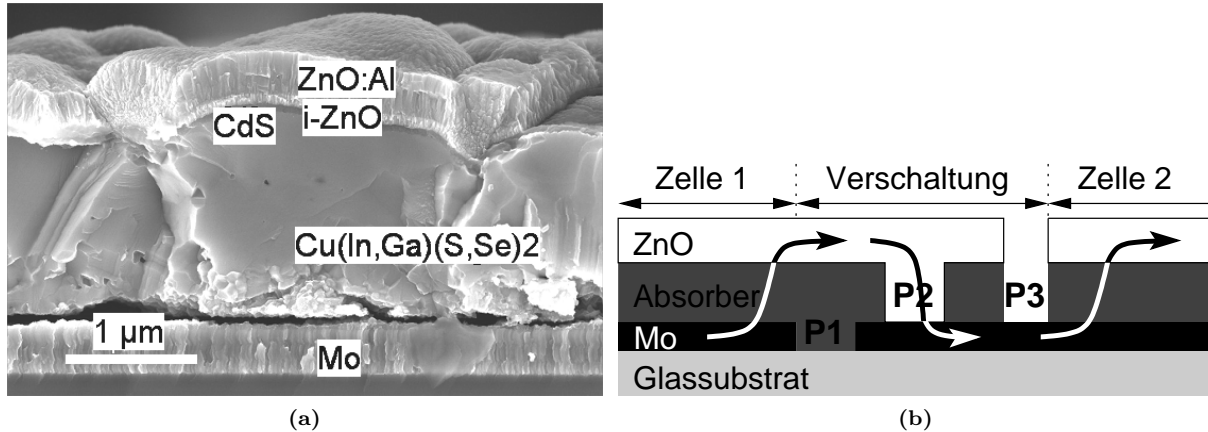


Abbildung 1.1: (a) Querschnittsaufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle [14]. Der Ni/Al-Frontkontakt ist nicht zu sehen. (b) Schematischer Aufbau der Serienschaltung von Chalkopyritmodulen durch monolithische Integration. Die Pfeile geben den lateralen Stromfluss an.

Aufbau einer Chalkopyritsolarzelle. Der Aufbau einer typischen Chalkopyritsolarzelle zeigt die Querschnittsaufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop in Abb. 1.1a. Als Substrat wird üblicherweise Kalknatronglas verwendet. Auf das Trägermaterial wird eine $0,5\text{--}1\ \mu\text{m}$ dicke Molybdänschicht gesputtert, die als metallischer Rückkontakt dient.

Das Herzstück der Solarzelle ist der Chalkopyritabsorber, der die einfallende Strahlung absorbiert und den p-leitenden Teil des Heteroübergangs bildet. Er ist ein Verbindungshalbleiter aus den Elemen-

¹Um 25 Jahre bei 25°C auf 1000 h bei 85°C abzubilden, bedarf es einer Aktivierungsenergie von 27 meV.

Tabelle 1.1: Chalkopyrit als Verbindungshalbleiter aus den Elementen Cu, In, Ga, S, Se. Die Angabe der Bandlücke E_g hängt vom In/Ga-Verhältnis (alloying) ab. Erzielte Höchstwirkungsgrade η für chalkopyritbasierte Dünnschichtsolarzellen (Stand März 2010).

Abkürzung	Zusammensetzung	E_g (eV)	η (%)	Ref.
CGS	CuGaS ₂	2,3	-	-
CGSe	CuGaSe ₂	1,68	9,3	[23]
CIS	CuInS ₂	1,50	11,4	[24]
CISE	CuInSe ₂	1,04	15,0	[25]
CIGS	Cu(In, Ga)S ₂	1,56	12,9	[26]
CIGSe	Cu(In, Ga)Se ₂	1,15	19,9	[2]

ten Cu, In/Ga und S/Se in der Zusammensetzung Cu(In, Ga)(S, Se)₂ mit einer direkten Bandlücke, die durch Variation der Stöchiometrie zwischen 1,0 – 2,3 eV liegt [15, 16]. Der Absorptionskoeffizient liegt bei $\alpha^{-1} = 100$ nm für Energien oberhalb der Bandlücke, so dass Absorberdicken von 1 μ m für nahezu gesättigte interne Quanteneffizienzen genügen [17]. Die verschiedenen Chalkopyritabsorber mit den erzielten Höchstwirkungsgraden und den in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen stellt Tab. 1.1 gegenüber. Die am HZB durch einen sequenziellen Prozess mit schneller thermischer Sulfurisierung hergestellten CIS und CIGS-Absorber haben eine typische Schichtdicke von 2 μ m [18, 19].

Den n-leitenden Teil des Heteroübergangs bildet im Wesentlichen die ca. 60 nm dicke CdS-Pufferschicht mit einer Bandlücke von etwa 2,4 eV, die durch Abscheidung im chemischen Bad² aufgebracht wird. Zur Verminderung des Einflusses von Pinholes und zum Ausgleich von lateralen Inhomogenitäten wird auf die Pufferschicht eine 50 nm dicke undotierte ZnO-Schicht (i-ZnO) gesputtert [20].

Darauf wird die 400 – 800 nm dicke, hoch dotierte n^+ -ZnO-Schicht gesputtert, wobei sich industriell Aluminium-dotiertes ZnO (ZnO:Al) durchgesetzt hat. Die Aufgaben dieser Schicht sind:

1. Lateraler Transport des Fotostroms (Hauptfunktion): Der Stromfluss in der *Solarzelle* erfolgt im Wesentlichen senkrecht zur Oberfläche, im n^+ -ZnO jedoch auch lateral zu den Frontmetallkontakten hin, welche bei Laborzellen einen typischen Abstand von wenigen Millimetern haben. Beim *Solarmodul* gibt es keine Frontkontaktgitter, so dass der laterale Stromtransport alleine von der n^+ -ZnO-Schicht getragen wird [21]. Daher wird eine hohe laterale Leitfähigkeit von über 1000 S/cm an dieser Schicht gefordert; dennoch ist diese im Vergleich zum metallischen Frontkontaktgitter oder Rückkontakt immer noch resistiver und bestimmt den Serienwiderstand und damit teilweise auch den Füllfaktor des Bauteils.
2. Hohe Transparenz für Photonenenergien oberhalb der Absorberbandlücke.
3. Mitwirkung bei der Bildung des Heterokontakts. Der Beitrag ist unklar und Gegenstand aktueller Forschung [22].

Bei der Solarzelle werden Fingerkontakte aus Nickel/Aluminium zum Stromabgriff aufgedampft (2 μ m Al auf 10 nm Ni). Nickel bildet einen stabilen Ohm'schen Kontakt auf ZnO:Al und vermeidet die Oxidation des Al-Kontakts am ZnO:Al/Al-Übergang.

Serielle Verschaltung zum Modul. Zur Erhöhung der Spannung³ werden Chalkopyritsolarzellen seriell zu Solarmodulen verschaltet [27]. Ein Vorteil der Dünnschichttechnologie ist, dass diese Serienschaltung mittels dreier Schnitte in den Herstellungsprozess integriert werden kann (monolithische Integration, s. Abb. 1.1b): Der P1-Schnitt⁴ im Molybdän trennt den Rückkontakt von Zelle 1 mit dem Rückkontakt von Zelle 2. Beim P2-Schnitt wird der Absorber mechanisch geschnitten, womit der Frontkontakt von Zelle 1 mit dem Rückkontakt der Zelle 2 verbunden wird. Der P3-Schnitt erfolgt durch Fenster- und Absorberschicht und trennt den Frontkontakt zwischen Zelle 1 und 2.

²chemical bath deposition, CBD

³Analog zu Hochspannungsnetzen führt bei gleicher Leistung eine höhere Spannung zu einer geringeren Ohm'schen Verlustleistung U^2/R als eine höhere Stromstärke, wo die Verlustleistung RI^2 beträgt.

⁴P steht für Patterning, engl. für Strukturierung/Musterung

Langzeitstabilität der Chalkopyritmodule. Sowohl Langzeitmessungen im Freien (Outdoortests) als auch Laborversuche bei erhöhter Temperatur (trockene Wärme, 85 °C) zeigen eine exzellente Stabilität von Chalkopyritmodulen [18, 28–30]. Es findet keine licht-induzierte Degradation statt. Chalkopyrite sind außerordentlich strahlungsresistent und eignen sich daher für Weltraumanwendungen, da sich Defekte bei vergleichsweise geringen Temperaturen ausheilen [29, 31].

(Nur) feuchte Hitze verringert die Langzeitstabilität von unverkapselten Chalkopyritmodulen [22, 32]. Im Prinzip kann dies an der Degradation der Solarzelle selbst⁵, an der Degradation der seriellen Verschaltung⁶ oder an der Zunahme Ohm'scher Verluste liegen. Der dauerhafte Anstieg des Serienwiderstands durch Wasserdampf wurde schon in den ersten Stabilitätsuntersuchungen von CIGSe-basierte Modulen durch TARRANT ET AL. [37, 38] Anfang der 1990er Jahre festgestellt. WENNERBERG ET AL. [34] veröffentlichten den ersten Artikel über den Einfluss der ZnO/CdS-Fensterdegradation auf die Bauteileigenschaften unter verlängertem Aussetzen an Wärme und Feuchtigkeit. Der erhöhte Serienwiderstand kann prinzipiell am Anstieg des Kontaktwiderstands zwischen Front- und Rückkontakt (ZnO/Mo), des Mo-Schichtwiderstands, des Kontaktwiderstands zwischen Mo/CIS, des Absorberwiderstands oder des Schichtwiderstands des ZnO:Al liegen. Als Hauptfaktor für die Abnahme des Wirkungsgrads eines unverkapselten Chalkopyritmoduls wird die Abnahme der ZnO:Al-Leitfähigkeit gesehen, welche zum Anstieg des lateralen Schichtwiderstands und damit des Serienwiderstands und zur Abnahme des Füllfaktors führt [27, 34–36, 39].

Gegenüber Korrosion bzw. feuchter Wärme (Sauerstoff bzw. Wasserdampf) sind derzeit nur Module und Zellen mit einer entsprechenden Verkapselung stabil. Eine adäquate Verkapselung muss dem Bauteil eine Eindringbarriere gegen Feuchtigkeit, Temperaturstabilität, hohe optische Transmission und mechanische Stabilität verleihen - und zudem kostengünstig sein [40]. Als Standardverkapselung für das verschaltete Modul hat sich eine Frontscheibe aus (typischerweise 4 mm dickem) Floatglas durchgesetzt, die z. B. mit Hilfe einer Ethenylen-Vinyl-Acetat(EVA)-Folie in einem Laminierungsverfahren mit der Moduloberfläche verklebt wird; zwischen dem Substrat- und Deckglas wird eine Kantenversiegelung laminiert und i. d. R. ein Aluminiumrahmen angebracht. Das so verkapselte CIS-Modul der Firma SULFURCELL [41] hat sogar nach 3000 h in feuchter Hitze 95% der ursprünglichen Ausgangsleistung. Bei WÜRTH SOLAR [36] fallen 16% der Materialkosten auf die Verkapselung und 28% auf das Deckglas an. Die Verkapselung trägt somit zu etwa einem Drittel der Materialkosten und zu einem hohen Kostenanteil am Solarmodul bei. Damit sinkt die aus den Vorteilen der Prozessierung und des geringeren Materialeinsatzes der Dünnschichttechnologie resultierende relative Kostenersparnis. Desweiteren ist die Laminierung zeitaufwändig und die verwendete Glasscheibe trägt zu einem hohen Gewicht des Moduls bei. Gerade in Hinsicht auf den mobilen Einsatz sind aber möglichst flexible und leichte Module gefragt [42].

Eine zweite Strategie zur Erhöhung der Langzeitstabilität ist neben der Entwicklung geeigneter Verkapselungstechnologien, die das Eindringen von Wasserdampf verzögern/verhindern, die inhärente Modulstabilität zu verbessern. Kann statt eines aufwändigen, teuren, energie-intensiven Aluminiumrahmens lediglich ein Plastikband und ein dünneres Deckglas verwendet werden, schlägt sich das positiv auf die Kostenstruktur des Solarmoduls nieder. Ein intern stabiles Solarmodul ist auch für alternative Anwendungen wie z. B. flexible Solarmodule ohne Deckglas günstig [43, 44].

In dieser Arbeit wird die Stabilität der ZnO:Al-Schicht unter dem Einfluss feuchter Hitze untersucht. Da die verschiedenen Degradationsbeiträge in integrierten Modulen schwierig zu trennen [45] und die experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren manchmal widersprüchlich sind [22], ist die Herangehensweise dieser Arbeit, die ZnO-Degradation isoliert zu betrachten, d. h. die Kopplung zwischen der Mikrostruktur der Unterlage und der Stabilität des ZnO aufzuheben, so dass sich andere Degradationseffekte dann gezielter untersuchen lassen. Durch Ursachenerforschung soll der dahinterstehende ZnO:Al-Degradationsmechanismus aufgedeckt werden. Wegen des lateralen Stromtransports in der Fensterschicht geht es insbesondere um das Verständnis des elektronischen Ladungsträgertransports in Schichten, die auf μm -Skala oder kleiner inhomogen sind. Diese Erkenntnisse lassen sich u. U. auch auf andere polykristalline

⁵Die Alterung der Solarzelle betrifft z. B. die Degradation des pn-Heteroübergangs oder die Abnahme der Transparenz, was sich auf die Solarzellenparameter Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte oder Diodenfaktor auswirkt und wurde in [9, 33, 34] untersucht.

⁶Diese können sein (Abb. 1.1b): Ein Kurzschluss über dem P1-Graben, wenn der Absorber zu niederohmig wird. Erhöhung des Widerstands zwischen dem Mo/ZnO-Kontakt im P2-Graben [35] oder die Korrosion des freigeätzten Molybdäns im P3-Graben [36].

Materialien oder für strukturiertes ZnO für amorphe Siliziumsolarzellen anwenden.

1.3 Transparent leitfähiges Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist ein II-IV-Verbindungshalbleiter. Es hat eine hohe direkte Bandlücke von 3,4 eV und ist im gesamten sichtbaren Spektralbereich farblos und transparent. Wegen seiner physikalischen Eigenschaften (vgl. Anhang A), seines hohen Vorkommens und seines atoxischen Zuges werden jährlich 10^5 Tonnen ZnO für verschiedene Anwendungen⁷ produziert [46]. Die hier interessante Anwendung wird durch sehr hohe Dotierung der ZnO-Schicht erzielt, wodurch das Oxid außer transparent auch n-leitfähig wird und als *transparent conductive oxide* (TCO) als leitfähige Elektrode in Dünnschichtsolarzellen (s. Abschn. 1.2) oder in LCD-Flachbildschirmen verwendet wird. Eine ZnO:Al-Schicht lässt sich großflächig und kostengünstig bspw. durch Magnetronspütern (s. Abschn. 2.1) aufbringen. Die so abgeschiedene Schicht ist polykristallin und hat durch ihre hohe Dotierung Ladungsträgerkonzentrationen von über 10^{20} cm^{-3} und Leitfähigkeiten über 1000 S/cm [22].

Die ZnO-Stabilität unter feuchter Wärme wurde u. a. in [12, 13, 43, 44, 47–55] untersucht. MINAMI ET AL. [12, 13], TOHSOPHON ET AL. [47] und LIN ET AL. [48] untersuchten die Alterungseffekte von polykristallinen Al- und Ga-dotiertem ZnO und fanden einen höheren Abfall der Leitfähigkeit bei dünneren (140 nm) Schichten. Der Degradationseffekt wird durch die Adsorption von Wasserdampf an den ZnO-Korngrenzen⁸ erklärt, der zu einer verstärkten Streuung und zum Einfang von freien Ladungsträgern führt, wodurch die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit abnehmen. Der Degradationseffekt beginnt an der Oberfläche, wodurch dickere und kompaktere Schichten stabiler sind.

MEDVEDKIN ET AL. [53] fanden Veränderungen der polykristallinen ZnO:Al-Schicht nach DH aufgrund von Mikrodefekten der Größe zwischen 5 – 40 μm . Die Autoren führen das auf die Oxidation und Hydroxidation der ZnO-Schicht durch den Sauerstoff und Wasserdampf zurück. Diese Reaktion findet durch Eindringen der Sauerstoff- und Wassermoleküle an den Mikrodefekten statt und führt zum Abbau der Al-Dopanten.

OWEN ET AL. [54] wiesen durch Sekundärionen-Massenspektroskopie⁹ an ZnO:Al-Schichten, die in warmer Feuchtigkeit mit schwerem Wasser D_2O ausgesetzt wurden, eine Durchdringung des ZnO-Films mit Deuterium bereits nach 24 h nach. Außerdem zeigten in Wasserdampf gealterte texturgeätzte ZnO:Al-Schichten einen Abfall der Leitfähigkeit um den Faktor 8, der v. a. auf das Absinken der Ladungsträgerbeweglichkeit zurückgeführt wird. Es wurde ein Barrierenmodell für die ZnO-Schicht aufgestellt, wonach die ZnO-Korngrenzen an Ladungsträgern verarmen und eine Barriere für den Ladungstransport bilden. Dafür wurden thermisch aktivierte Barrieren für die Beweglichkeit von knapp 50 meV ermittelt.

LINKE [43, 44] untersuchte die ZnO-Stabilität in einem breiten Parameterfeld von Elektrokorrosion (Substrate unterschiedlicher Dotierung) über chemische Einflüsse (NaF-Zwischenschicht) bis zur ZnO-Dotierung (ZnO:Al, ZnO:Ga) und der Morphologie. Die Morphologie hat den größten Einfluss und eine Unebenheit in der Unterlage führt zu Bereichen mit gestörtem ZnO-Wachstum, die *Makrokorngrenzen* genannt wurden. Es wurde die These aufgestellt, dass die Feuchtigkeit durch Kapillarkräfte verstärkt an den Makrokorngrenzen in die ZnO-Schicht eindringt und Defekte generiert, die den Ladungstransport behindert.

1.4 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit knüpft an bestehende Untersuchungen an und gliedert sich in die folgenden Kapitel:

⁷Der Großteil des ZnO wird in der Gummi- (zum Aktivieren des Vulkanisierungsprozesses) und Zementindustrie verwendet. ZnO wird auch als weißes Pigment für die Färbung von Papier, als UV-Blocker in Sonnencreme oder als Nahrungsergänzungsmittel verwendet. ZnO wird als energiesparender und wärmedämmender Fensterschutz aufgebracht. Durch Anpassung der elektrischen Eigenschaften wird ZnO als Varistor und in Dünnschichttransistoren verwendet. Durch seine piezoelektrischen Eigenschaften dient ZnO als Temperatur-, Feuchtigkeits-, Massen- und Spannungssensor.

⁸An dieser Stelle sei bemerkt, dass ZnO (als Einkristall, Pulver oder polykristalline Schicht) auch als Gassensor für Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und entflammbare Gase verwendet wird. Die Gasdetektion beruht ebenfalls auf der Desorption des an der Oberfläche oder Korngrenze des Metalloxids adsorbierten Gases bei Temperaturen zwischen 300 – 500 °C. Das ZnO kann undotiert oder leicht dotiert sein und hat Leitfähigkeiten von 1 – 100 S/cm [56–61].

⁹Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)

In *Kapitel 1* wird die ZnO:Al-Degradation nach Alterung in feuchter Wärme in den Kontext der Stabilität eines Chalkopyritsolarmoduls eingeordnet und die Motivation für die Untersuchung der Langzeitstabilität der ZnO:Al-Schicht gegeben.

In *Kapitel 2* wird das Hochfrequenz-Magnetronspütern vorgestellt, mit dem die ZnO-Schichten in dieser Arbeit abgeschieden wurden. Außerdem werden die Modellsubstrate aus Quarzglas und Silizium mit unterschiedlicher Oberflächenmorphologie eingeführt und die Probenpräparation beschrieben.

Gegenstand von *Kapitel 3* sind strukturelle Untersuchungen mittels Bragg-Brentano-Röntgenspektroskopie, Polfiguranalyse sowie Aufnahmen mit dem Raster- und Transmissionselektronenmikroskop an frisch abgeschiedenen und gealterten ZnO:Al-Schichten. Daraus wird ein Wachstumsmodell für die inhomogene ZnO-Schicht aufgestellt, die aus Körnern, Korngrenzen und Makrokorgrenzen aufgebaut ist.

Kapitel 4 behandelt die optischen Transmissions- und Reflexionseigenschaften der untersuchten ZnO:Al-Schichten vor und nach künstlicher Alterung. Durch die dielektrische Funktion für die ZnO:Al-Schicht bestehend aus einem Bandkanten- und erweiterten Drudeterm werden die aufgenommen Spektren modelliert und die Veränderung der elektrischen Eigenschaften im Infrarotbereich nach feuchtem Wärmeeinfluss bestimmt.

Bei der elektrischen Charakterisierung der ZnO:Al-Schichten in *Kapitel 5* werden die elektronischen Transporteigenschaften unter Gleichstrombedingungen untersucht. Dazu werden kombinierte Hall- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Es wird der Einfluss der Substratmorphologie, der ZnO:Al-Schichtdicke, zweier Abscheideparameter (statische/dynamische Deposition und Sputterdruck), von i-ZnO und CdS sowie die Aussetzung in trockener Wärmeumgebung untersucht. Es wird gezeigt, dass die Makrokorgrenzen für das Absinken der Leitfähigkeit nach feuchtem Wärmeeinfluss verantwortlich sind.

In *Kapitel 6* wird das elektrische Modell für die Makrokorgrenzen verfeinert und die Makrokorgrenze in zwei Grenzfällen betrachtet: Zum einen als flächenhafte Barriere und zum anderen als ausgedehnter Bereich. Im ersten Fall werden temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung der thermischen Aktivierungshöhe durchgeführt. Im zweiten Fall wird die Leitfähigkeit im Gebiet der Makrokorgrenze bestimmt. Im zweiten Schritt wird deren Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit durch Verwendung der Theorie des heterogenen Halleffekts ermittelt. Aus den Ergebnissen der Grenzbeobachtungen wird ein Transportmodell von ZnO:Al unter feuchter Hitze abgeleitet, das die Leitfähigkeit und ihre zeitliche Veränderung in feuchter Wärme beschreibt.

Kapitel 7 fasst die Untersuchungsmethoden und Ergebnisse dieser Arbeit zur Stabilität von ZnO:Al-Schichten nach künstlicher Alterung in feuchter Wärme zusammen.

Die künstliche Alterung der ZnO-Schichten erfolgte bei der Temperatur von 85 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85% in einem Klimaprüfschrank (s. Anhang B.1). Als Abkürzung für die feuchte Wärme wird oft DH (damp heat) verwendet. Zinkoxid wird als ZnO abgekürzt; undotiertes Zinkoxid als i-ZnO und Aluminium-dotiertes Zinkoxid als ZnO:Al (s. Anhang A). Es werden SI-Einheiten verwendet.

Kapitel 2

Abscheidung von ZnO auf Modellsubstraten

Nachdem die Aufgabenstellung bekannt ist, wird in diesem Kapitel das Rüstzeug für diese Arbeit dargestellt. Dies ist zuerst die Herstellung der ZnO-Schichten, die auf ihre Langzeitstabilität untersucht wurden.

In diesem Kapitel wird die Abscheidung durch Hochfrequenz-Magnetronspütern von i-ZnO- und ZnO:Al-Schichten in zwei verschiedenen Anlagen vorgestellt (Abschn. 2.1).

Die Wahl der Substrate spielt eine zentrale Rolle für die Untersuchung der ZnO-Stabilität. Deshalb wird in Abschn. 2.2 zunächst erörtert, wieso die ZnO-Untersuchung auf verschiedenen Quarz- und Siliziumsubstraten und nicht an der fertigen Chalkopyritsolarzelle erfolgte. Darauf folgend werden die Modellsubstrate und ihre Präparation bis zur ZnO-Abscheidung vorgestellt.

2.1 Kathodenzerstäubung von ZnO

Kathodenzerstäubung oder *Sputtern* ist ein ionengestütztes physikalisches Abscheideverfahren¹, bei dem das feste Beschichtungsmaterial (Target) durch Ionenbeschuss „zerstäubt“ (engl. sputtern) wird, d. h. in die Gasphase übergeht, und als dünne Schicht auf Unterlagen kondensiert. Ein weitverbreitetes industrielles Verfahren zur kostengünstigen und großflächigen ($> 1 \text{ m}^2$) Abscheidung von dünnen Metall- und Halbleiterschichten ist das *Magnetronspütern* (s. u.). Damit werden in der Fertigung von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen i. Allg. der Metallrückkontakt, die Absorber-Prekursoren und die beiden ZnO-Schichten aufgebracht [62]. Generell zeichnet sich hochfrequenz-magnetrongesputtertes ZnO durch gute Filmeigenschaften (hohe Transmission und Leitfähigkeit) aus [22, 63–65] und ist Stand der Technik zur Deposition von ZnO:Al und i-ZnO auf Solarzellen und monolithisch integrierten Teststrukturen (Minimodule) auf Labormaßstab² [18].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den grundlegenden Degradationsmechanismus am ZnO zu untersuchen, welches auch als Fensterschicht in den HZB-Fertigungslinien für Zellen und Module auf Chalkopyritbasis abgeschieden wird. Durch Variation der Sputterparameter die Stabilität der ZnO:Al-Schichten zu verbessern stand nicht im Fokus dieser Arbeit. Daher wird in 2.1.1 nur kurz das Prinzip des Hochfrequenz-Magnetronspüterns vorgestellt und in 2.1.2 und 2.1.3 werden die Anlagen und Depositionsparameter für ZnO:Al und i-ZnO dargestellt.

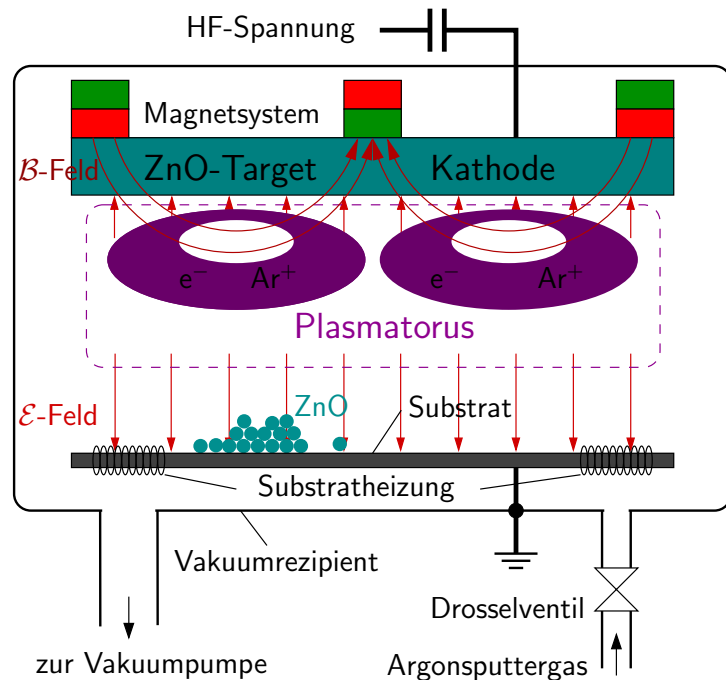
2.1.1 Prinzip des Hochfrequenz-Magnetronspüterns

Sputtern als plasmagestützte Abscheideverfahren wurde 1940 von PENNING und MOUBIS [68] entwickelt und das erste ZnO ist 1960 von HICKERNELL [69] gesputtert worden. Seit der Erfindung des planaren

¹(engl.) physical vapour deposition (PVD)

²Allerdings sind die leistungsbezogenen Kosten beim HF-Sputtern größer als beim Gleichstromspütern (DC) und die Beschichtungsrate ist niedriger als beim DC-Sputtern. Bei großen Rechteckkathoden ($> 1 \text{ m}$) können Ungleichmäßigkeiten in der Plasmadichte und damit in der Schichtdickenverteilung auftreten. Daher wird das HF-Magnetronspütern i. Allg. nicht zur Beschichtung großflächiger Module im Industriemaßstab verwendet. [22, 66, 67]

Abbildung 2.1: Schematischer Querschnitt einer Magnetronsputterkammer: Der Rezipient wird evakuiert und mit Argonsputtergas über ein Drosselventil geflutet. Zwischen der Targetkathode und dem geerdeten Substrat und Vakuumrezipienten wird eine HF-Spannung angelegt. Das ringförmige Magnetsystem formt das Plasma aus Ar^+ -Ionen und Elektronen e^- zu einem Torus. Die zerstäubten ZnO-Moleküle scheiden sich auf dem heizbaren Substrat ab.



Magnetrons durch CLARKE und CHAPIN [70, 71] wird Sputtern technisch eingesetzt.

Den prinzipiellen Aufbau einer Anlage für hochfrequente Kathodenzerstäubung zeigt Abb. 2.1. In einem Rezipienten wird ein Vakuum von $\sim 10^{-7}$ mbar erzeugt. Über ein Drosselventil wird soviel Arbeitsgas (hier Argon) zugeführt, dass sich bei der gegebenen Saugleistung der Vakuumpumpe ein bestimmter Argon-Partialdruck, der sog. *Sputterdruck*, einstellt. Das *Target* besteht aus dem Beschichtungsmaterial und ist die Kathode für den Glimmentladungsprozess. Es handelte sich hierbei um eine Scheibe aus ZnO bzw. $\text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3$, welche in der gewünschten Materialzusammensetzung gepresst oder gesintert worden war. Gegenüber der Targetscheibe befindet sich das zu beschichtende Substrat, welches zusätzlich geheizt werden kann (*Substrattemperatur*).

Über ein Anpassnetzwerk wird zwischen dem Target und dem geerdeten Rezipienten und dem geerdeten Probenhalter eine hochfrequente (HF) Wechselfspannung angelegt, die ein Niedertemperaturplasma durch elektrische Gasentladung anregt. In Stoßvorgängen übertragen die Ar^+ -Ionen Energie und Impuls auf die Targetatome und schlagen diese aus der Kathode. Die zerstäubten Targetmoleküle werden durch das Plasma transportiert und kondensieren auf das zu beschichtende Substrat und innerhalb des Rezipienten. Die Kondensation der meist neutralen Atome sowie die Filmbildung geschieht unter ständigem Teilchenbeschuss aus dem Plasma, was Nukleation, Zusammensetzung und Filmwachstum beeinflusst. Ein wesentlicher Vorteil dieser plasmagestützten Abscheidemethode ist die Möglichkeit der Schichtherstellung bei niedrigeren Substrattemperaturen als bei rein thermischen Prozessen. Das ist insbesondere bei der ZnO-Beschichtung auf dem Chalkopyritabsorber in Substratkonfiguration wichtig, bei der Temperaturen über 250°C zur Degradation des pn-Übergangs³ führen.

Magnetronsputtern. Hinter einer kreisförmigen Kathode sind ringförmig Permanentmagnete mit einer Flussdichte von einigen 0,1 T angebracht. Das elektrische Feld der Elektrodenanordnung und das magnetische Feld schließen das Plasma in einen torusförmigen Raum nahe der Kathode ein. Die Elektronen bewegen sich auf Zykloidenbahnen, die parallel zum Target verlaufen⁴. Dadurch wird der Weg

³Die Substrattemperatur ist der Schlüsselparameter. Je höher diese ist, desto besser ist die Qualität des ZnO:Al. Der Absorber wird bei über 500°C prozessiert und sollte bei kleineren Temperaturen stabil sein. Allerdings ist schon bei $200 - 250^\circ\text{C}$ Substrattemperatur eine kritische Schwelle erreicht, bei der möglicherweise Interdiffusionsprozesse an der Puffer-/Absorbergrenzfläche stattfinden [72]. Der Mechanismus ist nicht vollständig verstanden [22].

⁴Infolge der hohen Plasmadichte ist der Ionenbeschuss des Targets im Bereich des Plasmatorus am höchsten und in runden Targets entsteht dort der charakteristische ringförmige Erosionsgraben.

verlängert und die Zahl der Ionisationsvorgänge pro Elektron erhöht. Der größere Ionenstrom führt zu einer höheren Abscheiderate. Außerdem lässt sich der Sputterdruck reduzieren ohne dass das Plasma erlischt, was zu weniger Streuung in der Gasphase führt und damit die Filmeigenschaften verbessert. [22]

Hochfrequenzsputtern (HF-Sputtern⁵). Zwischen dem Target und der Anode wird eine hochfrequente Wechselspannung von üblicherweise 13,56 MHz angelegt. Diesem elektrischen Wechselfeld folgen die Elektronen, aber nicht die Ionen wegen ihrer größeren Masse. Die Elektronen oszillieren im Gebiet des Plasmas und es kommt vermehrt zu Stößen mit Argonatomen, was zu einer hohen Plasmarate führt. Das Plasma wird also durch die im elektrischen Feld oszillierenden Elektronen erzeugt; Sekundärelektronen und eine hohe Elektrodenspannung sind für die Plasmaerhaltung im Gegensatz zur Gleichspannungsentladung (DC-Sputtern) nicht nötig.

Bei gleicher Sputterratenrate kann der Sputterprozess bei niedrigerem Sputterdruck bis zu $\sim 1 \mu\text{bar}$ stattfinden. Dadurch werden die Wechselwirkungen der Targetmoleküle in der Gasphase auf wenige Stöße verringert und der Großteil ihrer kinetischen Energie wird auf das Substrat übertragen, was die Oberflächendiffusion und Reaktivität verstärkt und dadurch zu besseren Filmeigenschaften als beim DC-Sputtern führt. [22]

Durch die kapazitive Entkopplung der Wechselspannung auf das Target und die höhere Beweglichkeit der Elektronen im Plasma gegenüber den Ionen lädt sich die Kathode negativ auf. Die Ar^+ -Ionen bewegen sich deshalb in Richtung des Targets und schlagen dort wie beim DC-Sputtern durch Stöße Atome aus dem Targetmaterial. Dies führt zu dem großen Vorteil des HF-Sputterns, dass sich auch Isolatoren und Halbleiter wie ZnO als Targetmaterial zerstäuben lassen.

Statische und dynamische Abscheidung. Wenn das zu beschichtende Substrat kleiner als die Targetfläche ist, wird in der Regel eine *statische Abscheidung* des ZnO durchgeführt. Dabei befindet sich das Substrat ortsfest hinter dem Argonplasma und die Targetatome fliegen während der gesamten Abscheidezeit senkrecht zur Substratoberfläche ein. Die *dynamische Abscheidung* wird verwendet, wenn das zu beschichtende Substrat eine größere Fläche als die Targetfläche hat. Bei dem dynamischen Verfahren bewegt sich das Substrat auf einem Schlitten unter dem Target hin und her. Dadurch ändert sich der Winkel zwischen der Substratnormalen und der Sputterrichtung, was zu einer besseren Kantenabdeckung als bei der statischen Deposition führt⁶.

2.1.2 HF-Magnetronsputtern von Aluminium-dotiertem ZnO (ZnO:Al)

Statische ZnO:Al-Abscheidung (Standardverfahren in dieser Arbeit). Die Sputterkammer Cluster System CS 520 vom Hersteller VonArdenne war die Standardanlage zur Beschichtung von Al-dotiertem ZnO (ZnO:Al) in dieser Arbeit. Wurde in den folgenden Kapiteln eine andere ZnO:Al-Abscheidung verwendet, so wird dies explizit angegeben. Der Standardprozess wurde mit den folgenden Parametern durchgeführt:

Eingebaut war ein keramisches $\text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Target vom Hersteller Heraeus mit einer Dotierkonzentration von 1 wt% (Gewichtsprozent) Al_2O_3 . Der Durchmesser des kreisrunden Targets betrug 125 mm. Die Kammer wurde auf $< 4 \cdot 10^{-7}$ mbar abgepumpt und der Sputterdruck mit Argon als Trägergas betrug $5 \mu\text{bar}$. Das Substrat wurde nicht geheizt; das ZnO:Al schied also bei Raumtemperatur ab. Bei einer Sputterleistung von 0,2 kW und damit der Leistungsdichte von $1,6 \text{ W/cm}^2$ betrug die Sputterratenrate⁷ 40 nm/min .

Das Substrat wurde auf eine Scheibe mit 100 mm Durchmesser gelegt. Auf diese Scheibe ließen sich mehrere Proben „beliebiger“ Größe legen, wodurch sich mehrere Proben für Alterungsreihen im selben Sputterprozess beschichten ließen. Die Scheibe war während des Sputterns ortsfest und die Abscheidung damit statisch. Über die Beschichtungsdauer ließ sich die Schichtdicke einstellen.

⁵(engl.) radio frequency (RF) sputtering

⁶Reiner Klenk (Private Kommunikation)

⁷Die *Sputterratenrate* ist das Verhältnis von abgeschiedener Schichtdicke zu Sputterzeit. Sie hängt von Anzahl, Energie und Masse der einfallenden Ionen ab.

Dynamische ZnO:Al-Abscheidung. In dem VISS 300 S Sputter System (2) vom Hersteller Von Ardenne lassen sich TCOs und Metalle bis zu einer Größe von $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ beschichten⁸. Für das ZnO:Al wurde ein keramisches ZnO : Al₂O₃-Target vom Hersteller Heraeus mit einer Dotierkonzentration von 1 wt% Al₂O₃ verwendet. Der Untergrunddruck betrug $< 4 \cdot 10^{-7}$ mbar und der Argon-Sputterdruck standardmäßig $1,5\ \mu\text{bar}$. Für Experimente mit verändertem Sputterdruck wurde außerdem bei $0,9\ \mu\text{bar}$, $3,0\ \mu\text{bar}$ und $4,0\ \mu\text{bar}$ Argondruck gesputtert. Es wurde mit $2,5\text{ kW}$ Sputterleistung gearbeitet. Die Substratheizung wurde auf 275 °C eingestellt, wobei die mit einem Pyrometer gemessene Temperatur am Substrat ca. 160 °C betrug. Die Abscheidung geschah dynamisch und der Substratträger bewegte sich mit $4,1\text{ mm/s}$ unter dem Target hin und her. Die dynamische Sputterrate⁹ betrug $12,5\text{ nm m/min}$, womit bei 30 cm Substrathalterlänge eine Rate von $41,7\text{ nm/min}$ erzielt wurde.

2.1.3 HF-Magnetronsputtern von undotiertem ZnO (i-ZnO)

Statische i-ZnO-Abscheidung. Die statische Abscheidung von undotiertem ZnO (i-ZnO) wurde im Cluster System CS 520 mit einem keramischen ZnO-Target (Hersteller Heraeus) mit 99,999% Reinheit und 125 mm Durchmesser durchgeführt. Der Argonpartialdruck wurde auf $8\ \mu\text{bar}$ eingestellt. Die Sputterleistung betrug $0,175\text{ kW}$, die Leistungsdichte $1,4\text{ W/cm}^2$ und die Abscheiderate 30 nm/min .

Dynamische i-ZnO-Abscheidung. Das undotierte ZnO in der VISS 300 S Sputter System (2) wurde von einem keramischen ZnO-Target von Heraeus der Reinheit 99,99% zerstäubt. Da dennoch eine Al-Konzentration im Target festgestellt worden war, wurde Sauerstoff mit einem Fluss von 13 scm^{10} beigemischt, um die Nettodotierung herabzusetzen. Der Argondruck ist $8\ \mu\text{bar}$. Die Leistung betrug $1,5\text{ kW}$. Das Substrat wurde nicht geheizt. Die dynamische Sputterrate war $7,2\text{ nm m/s}$, was hier einer statischen Rate von $24,0\text{ nm/min}$ entsprach.

2.2 Substrate und deren Präparation

Bei der anwendungsorientierten Untersuchung der Stabilität des ZnO-Films würde sich dieser direkt auf der Absorber-/Pufferschicht befinden, doch treten dabei eine Reihe von Schwierigkeiten auf. Die anderen Beiträge zur Degradation (vgl. Abschn. 1.2) im Chalkopyritmodul sind zwar kleiner, doch ist ihr Einfluss und ihre Interaktion mit dem ZnO unklar. Zum Letzteren zählt z.B. die mögliche Interdiffusion der elf Elemente, die in einer CIGS-Solarzelle eingebaut sind. Die Absorberoberfläche mit ihrer stochastisch verteilten Rauheit (s. Abb. 1.1a) im μm -Bereich erschwert die quantitative Analyse und sie lässt sich nicht ohne weiteres variieren. Die Bestimmung der Leitfähigkeit am fertigen Bauteil ist schwierig, da stets die Möglichkeit besteht, dass ein Teil des Stroms über den pn-Übergang transversal zum Molybdän gelangt, über den metallischen Rückkontakt fließt und dann wieder durch den pn-Übergang zum abfließenden Stromkontakt führt. Somit wird nicht nur der laterale Widerstand der ZnO:Al-Schicht gemessen, sondern parallel auch ein unbekannter Widerstand der anderen Zellschichten. Außerdem ist die fertige Solarzelle nicht transparent und eignet sich nicht zur optischen Transmissionsmessung.

Zur isolierten Untersuchung der ZnO-Stabilität finden deshalb verschiedene Substrate Verwendung, die Modell für eine „raue“ Absorberoberfläche mit ähnlicher Rauheit sind. Wenn das Substrat strukturelle ZnO-Eigenschaften wie Epitaxie oder Ausrichtung der Kristallite unverändert lässt, lassen sich durch Variation der Modellsubstrate gezielt Eigenschaften wie Morphologie, Transparenz oder Leitfähigkeit beeinflussen. Desweiteren entkoppelt ein elektro-chemisch stabiles Substrat die ZnO-Instabilität von anderen Degradationsmechanismen des Chalkopyritmoduls.

Abhängig vom Experiment müssen die Modellsubstrate transparent, hochohmig und unter feuchter Hitze stabil sein. Ferner soll sich die Oberflächenrauheit von glatt über absorberrau bis periodisch rau einstellen lassen und das Material muss sich für die ZnO-Abscheidung durch Sputtern eignen. Die

⁸Hierin wird die ZnO-Standardbeschichtung innerhalb der Fertigungslinien von Chalkopyritzellen und -module am HZB durchgeführt.

⁹Die *dynamische Sputterrate* in der Einheit nm m/min ist das Produkt der Geschwindigkeit des Substratträgers und der Schichtdicke nach einmaligem Passieren der Kathode. [73]

¹⁰Die Einheit scm steht für Standardkubikzentimeter und bedeutet das Volumen unter Normalbedingungen.

Tabelle 2.1: Mittlere Rauheit \mathcal{R}_a von Absorbern und Substraten. Die Rauheit des fotolithografierten Siliziumwafers beträgt bei allen symmetrischen Graben- und Stegbreiten 750 nm; wegen der Periodizität sind das aber keine statistischen Rauheitswerte.

Substrat	\mathcal{R}_a (nm)
CIGS	255
CIGSe	130
glattes Quarzglas	< 1
raues Quarzglas	2420
glattes Silizium	< 1
texturgeätztes Silizium	525
fotolithografiertes Silizium	750

Wahl des Substratmaterials fällt auf Quarzglas und Silizium. In Kap. 3 wird untersucht, ob und wie das Substrat das ZnO-Wachstum beeinflusst und wie genau das Modellsubstrat die Wirklichkeit der Puffer-/Absorberschicht simuliert. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit beschafften und verwendeten Substrate, ihre Eigenschaften und ihre Präparation bis zur ZnO-Deposition vorgestellt.

Eine Übersicht einiger Modellsubstrate zeigen die REM-Aufnahmen in Abb. 2.2 und Tab. 2.1 stellt die Oberflächenrauheiten gegenüber. Die *mittlere Rauheit* (auch arithmetischer Mittelwert) \mathcal{R}_a ist ein Parameter für die Rauheit einer Oberfläche. Er gibt die arithmetische Abweichung von der Mittellinie an und ist definiert als [74]

$$\mathcal{R}_a = \frac{1}{l} \int_0^l dx |y(x)| = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i|, \quad (2.1)$$

mit der Messlänge l des abgefahrenen Strecke und der Differenz $y(x)$ vom Messwert zur Mittellinie an der Stelle x .

Die Rauheiten der Substrate wurden mit dem **Dektak 8-Profilometer** (s. Anhang B.2) gemessen. Dazu wurde mit einer Messspitze mit einem Radius von $2,5 \mu\text{m}$ die Oberfläche der zu untersuchenden Probe abgefahren. Das Auswerteprogramm berechnet so dann die oben eingeführte Rauheit aus dem abgefahrenen Profil. Mit dem eingestellten Messbereich von $65,5 \mu\text{m}$ beträgt die Auflösung 1 nm. Die mit einem Rasterkraftmikroskop¹¹ ermittelte Rauheit an CIS- und CIGS-Oberflächen beträgt 700 nm und die Größe dieser Körner ist $2 - 3,5 \mu\text{m}$.

2.2.1 Glattes und raues Quarzglas

Quarzglas¹² [75] besteht aus reinem SiO_2 und wird durch Schmelzen von natürlichem, kristallinen Quarz gewonnen bzw. durch die Oxidation von SiCl_4 hergestellt. Es hat eine gute chemische Widerstandsfähigkeit und eine geringe elektrische Leitfähigkeit von $\sigma = 10^{-20} \text{ S/cm}$. Quarzglas wird als Substrat für die optischen Messungen in Kap. 4 wegen seiner niedrigen intrinsischen Ultraviolettante bei 139 nm, die durch metallische Verunreinigungen zu 180 nm verschoben ist, aber noch weit unter der Bandlücke von ZnO liegt, und seiner hohen Infrarotabsorptionskante bei $3,5 \mu\text{m}$. Wasser erzeugt Absorptionsbänder direkt unterhalb der Infrarotkante; das stärkste dieser Bänder ist das Band der fundamentalen O – H-Streckschwingung bei $2,73 \mu\text{m}$. Zwischen $0,18 - 2,73 \mu\text{m}$ hat Quarzglas einen hohen Transmissionsgrad und einen Brechungsindex von 1,54 bei einer Wellenlänge von 800 nm.

Mit den genannten Eigenschaften eignet sich Quarzglas als Modellsubstrat besser als das Kalknatronglas, welches als Substrat in der Chalkopyritsolarzelle verwendet wird. Dieses enthält mehr Natrium, das ins ZnO diffundieren kann und seine Absorption liegt bei Photonenenergien in der Nähe der ZnO-Bandkante, was die optische Auswertung erschwert.

¹¹Die Messungen wurden von HEIDEMANN und BAUER (Universität Oldenburg) durchgeführt.

¹²genauer: synthetisches Quarzglas (optical grade fused quartz)

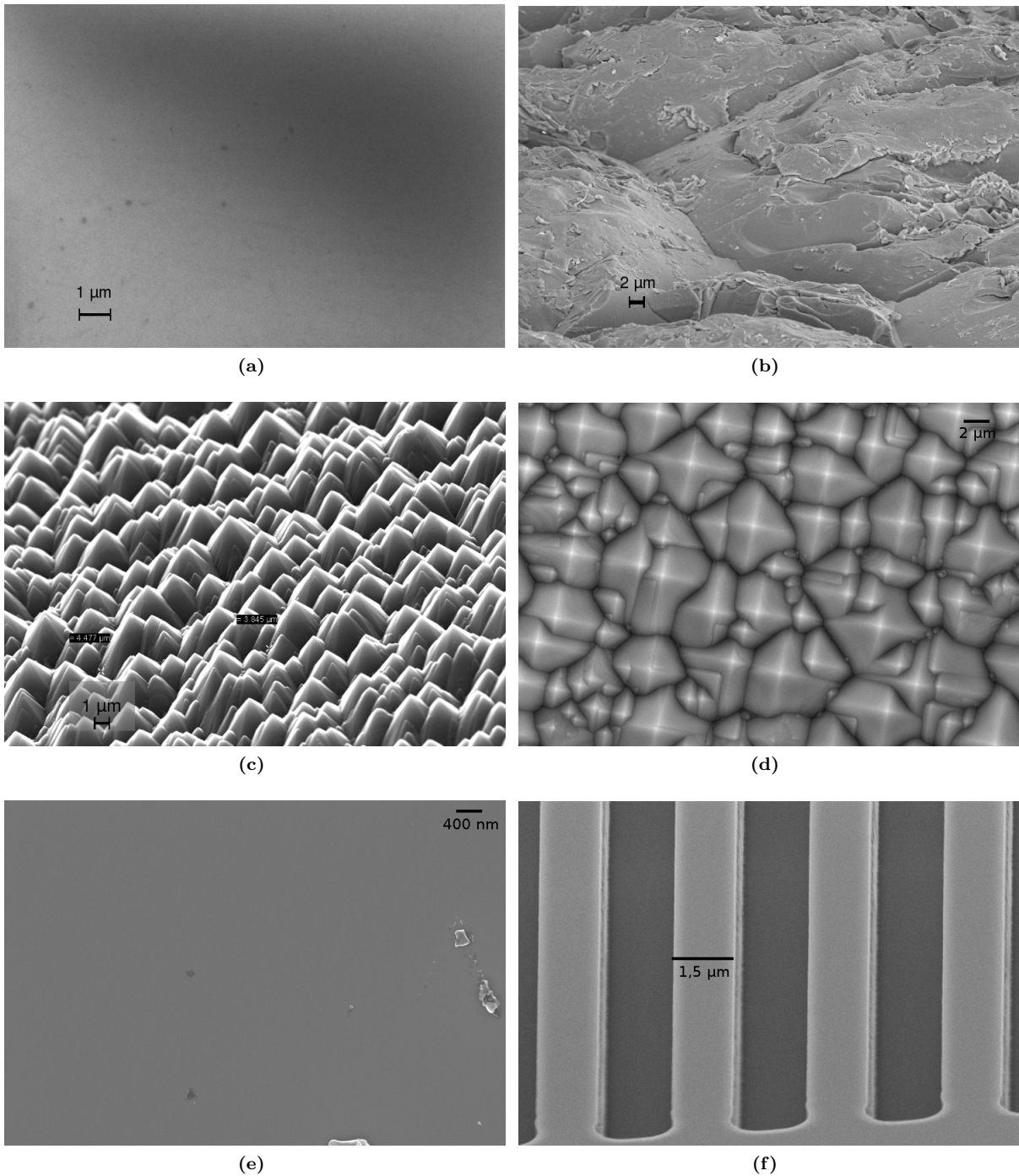


Abbildung 2.2: REM-Aufnahmen von Modellsubstraten aus Quarzglas und Silizium: (a) glattes Quarzglas, (b) mit Glasperlen gestrahltes raues Quarzglas, (c) texturgeätztes Silizium (Pyramiden) in Schräg- und (d) Aufsicht, (e) glatter Siliziumwafer und (f) fotolithografiertes Silizium mit je $1,5 \mu\text{m}$ Steg- und Grabenbreite.

Glattes Quarzglas. Beidseitig poliertes Quarzglas wie in Abb. 2.2a wird von der Firma Hellma Optik¹³ bezogen. Es ist 1 mm dick und hat die Abmessungen 10 mm × 10 mm, 25,4 mm × 25,4 mm und 25 mm × 50 mm. Die Kanten sind zur Vermeidung von Absplitterungen gesäumt. Die mittlere Rauheit liegt unterhalb der Auflösungsgrenze des Profilometers von 1 nm und damit eine Größenordnung unterhalb der mittleren Abmessung des ZnO-Korns. Deshalb wird für diese Morphologie der Terminus *glatt* verwendet.

Raues Quarzglas. Durch Hochdruckstrahlen des glatten Quarzglases mit Glasperlen von 90 – 150 μm Durchmesser und 3 bar Beschleunigungsdruck im Abstand von ca. 10 cm und für 10 s wird die Oberfläche angeraut (s. Abb. 2.2b). Um eine homogene Rauheit zu erzielen werden die kleinen Quarzgläser in eine Halterung gelegt, so dass es nicht zur Abschattung der Bestrahlung durch den dicken Gummihandschuh kommt¹⁴. Die mittlere Rauheit beträgt etwa 3 μm (s. Tab. 2.1).

Zur Reinigung vor der ZnO:Al-Abscheidung werden die rauen und glatten Quarzgläser in Ethanol¹⁵ für 10 – 15 Min ins Ultraschallbad gestellt. Nach dem Bad werden sie mit trockenem Stickstoff abgeblasen und bis zur ZnO-Deposition in einer Plastikbox verpackt.

2.2.2 Poliertes Silizium

Kristallines Silizium lässt sich sehr rein herstellen und ist chemisch stabil unter feuchter Hitze. Ohne Verunreinigungen bei der Herstellung und ohne Fremddotierung ist der Siliziumwafer hochohmig und eignet sich als nicht-leitfähiges Substrat. Es wurde v. a. als glattes Referenzsubstrat für elektrische Untersuchungen in Kap. 5 u. 6 verwendet.

Um abzuschätzen, wie groß die untere Schranke für den spezifischen Widerstand ρ_{Si} des Siliziumsubstrats sein muss, so dass der Substratwiderstand kaum den ZnO:Al-Widerstand bei der DC-Widerstandsmessung beeinflusst, wird eine Parallelschaltung aus dem Schichtwiderstand $R_{\text{sq,Si}}$ des Siliziums und $R_{\text{sq,ZnO}}$ des ZnO:Al-Films betrachtet:

$$\frac{1}{R_{\text{sq}}} = \frac{1}{R_{\text{sq,Si}}} + \frac{1}{R_{\text{sq,ZnO}}}, \quad R_{\text{sq}} = \frac{\rho}{d}, \quad (2.2)$$

wobei R_{sq} der gemessene Schichtwiderstand, ρ der spezifische Widerstand und d die Schichtdicke ist. Wenn der Substratwiderstand nur zu einem Hundertstel zum Gesamtwiderstand R_{sq} beitragen soll und die Schichtdicke des Siliziumwafers $d_{\text{Si}} = 525 \mu\text{m}$ ist, während die des ZnO-Films $d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ nm}$ beträgt und $\rho_{\text{ZnO}} = 1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ist, muss der spezifische Widerstand des Siliziums mindestens

$$\rho_{\text{Si}} = 100 \frac{d_{\text{Si}}}{d_{\text{ZnO}}} \rho_{\text{ZnO}} = 525 \Omega\text{cm} \quad (2.3)$$

sein¹⁶. Wegen seiner mangelnden Transparenz im optischen Spektralbereich eignet sich Silizium nicht als Substrat für eine Transmissionsmessung. Die folgenden Siliziumwafer wurden in dieser Arbeit als Substrate verwendet:

Si Typ 1 Siliziumwafer (s. Abb. 2.2e) bezogen von der Firma CrysTec. Hergestellt mit Zonenschmelzverfahren (float zone). 100 mm Durchmesser, 525 μm Dicke. <100>-Orientierung. Filmseite poliert, Rückseite geätzt. Undotiert, n-Typ mit $\rho > 3000 \Omega\text{cm}$. Vier dieser Wafer wurden für die Fotolithografie (s. 2.2.4) verwendet.

¹³www.hellmaoptik.com

¹⁴Es sei darauf hingewiesen, dass eine raue Oberfläche des harten Quarzglases weder mit 1200er Schmirgelpapier noch durch Ätzen mit Flußsäure erzielt wurde. Das Ätzen mit einer 5 – 25%-HF-Lösung bis zu 12 Stunden trägt die Oberfläche zwar gleichmäßig ab, raut sie aber nicht an.

¹⁵Ethanol vom Hersteller Sigma-Aldrich, p. a., reag. ISO, Gehalt 99,8%.

¹⁶In [76] wird das Siliziumsubstrat mit einer 400 nm dicken SiO₂ thermisch oxidiert, um das (leitfähigen) Silizium vom ZnO:Al zu isolieren. Diese Technik stand für diese Arbeit nicht ohne Weiteres zur Verfügung. Außerdem kann die Oxidation bei strukturierten Siliziumsubstraten nicht ohne Glättung der gewünschten Oberflächenrauheit durchgeführt werden, so dass aus Vergleichsgründen auf eine thermische Oxidation verzichtet wurde. Wegen der Lagerung im Schrank bildet sich eine native Oxidschicht von wenigen Nanometern aus, die die konservative Abschätzung von oben weiter absichert.

Si Typ 2 Siliziumwafer bezogen von der Firma CrysTec. Hergestellt mit Zonenschmelzverfahren. 100 mm Durchmesser und $525 \mu\text{m}$ Dicke. $\langle 100 \rangle$ -Orientierung. Filmseite poliert, Rückseite geätzt. Undotiert, n-Typ mit $\rho > 8000 \Omega\text{cm}$. Zwei dieser Wafer wurden für die Fotolithografie (s. 2.2.4) verwendet.

Si Typ 3 Siliziumwafer bezogen von EI-1. 100 mm Durchmesser und $525 \mu\text{m}$ Dicke. $\langle 100 \rangle$ -Orientierung. Filmseite poliert, Rückseite geätzt. Undotiert, n-Typ mit $\rho > 3000 \Omega\text{cm}$. Ein Wafer wurde texturgeätzt (s. 2.2.3), der andere diente als glatte Referenz.

Si Typ 4 Siliziumwafer bezogen von der Universität Konstanz. Hersteller Wacker Silicones. 100 mm Durchmesser und $525 \mu\text{m}$ Dicke. $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. Filmseite poliert, Rückseite geätzt. n-Typ mit $\rho = 53,5 \Omega\text{cm}$. Dieser Wafer wurde nicht für Leitfähigkeitsmessungen verwendet.

In Abhängigkeit des durchzuführenden Experiments wurden die Siliziumwafer mit einem Diamantstift auf die gewünschte Größe geritzt und gebrochen. Ein Teil der Wafer vom Typ 1 und 2 wurden an der TU Berlin durch Diamantsägen auf eine Größe von $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ vereinzelt, da dadurch eine geringere Toleranz der Abmessungen erzielt wird. Vor der ZnO-Abscheidung wurden die Substrate genauso wie die Quarzgläser gereinigt. Das ZnO wurde stets auf die polierte Seite gesputtert. Diese hat eine mittlere Rauheit von unter 1 nm (s. Tab. 2.1), weshalb sie als glatte Siliziumoberfläche bezeichnet wird.

2.2.3 Texturgeätztes Silizium (Pyramiden)

Eine pyramidenförmige Oberfläche mit $\{111\}$ -Facettierung wird durch Texturätzen von Siliziumwafern mit $\langle 100 \rangle$ -Orientierung erzielt [77–79]. Dieses Ätzen ist ein kostengünstiges Verfahren, das in der Siliziumtechnologie für eine bessere Lichteinkopplung in der Fotovoltaik verwendet wird [80]. Zur Herstellung¹⁷ wird der Si-Wafer vom Typ 3 zunächst in verschiedenen Schritten mit Schwefelsäure H_2SO_4 , Wasserstoffperoxid H_2O_2 , Fluorwasserstoff HF und einer RCA-Lösung [81] vorgereinigt. Die Ätzung geschieht in Kaliumhydroxidlösung KOH in Isopropylalkohol (IPA) bei etwa 90°C für acht Minuten. Die Pyramidenstruktur entsteht durch selektives Ätzen der wesentlich instabileren (100)-Oberfläche im Vergleich zu den $\{111\}$ -Flächen. Nach dem Ätzen erfolgt die Endreinigung, welche wie die Vorreinigung durchgeführt wird.

Die Pyramiden¹⁸ (s. Abb. 2.2c u. 2.2d) sind vierseitig und die entsprechenden Seiten sind bei allen Pyramiden gleich ausgerichtet ($\{111\}$ -Facettierung). Die Pyramiden variieren in ihrer Höhe zwischen $1,7 - 2,9 \mu\text{m}$ und Grundseite zwischen $2,4 - 4,1 \mu\text{m}$. Ihre Größe der Grundfläche ist stochastisch verteilt, aber die Pyramiden bedecken die Oberfläche mit einer Dichte von $0,21 - 0,25 \mu\text{m}^{-2}$ vollständig. Das theoretische Verhältnis von Oberfläche zu Grundfläche beträgt $1,73$. Der Pyramidenwinkel ist durch den Winkel zwischen der (111)- und (100)-Ebene festgelegt und beträgt¹⁹ $54,7^\circ$ (Winkel zwischen Grundfläche und Seitenfläche, nicht der Winkel in der Pyramidenspitze). Die mittlere Rauheit liegt bei etwa 525 nm (vgl. Tab. 2.1) und ist etwa doppelt so groß wie die des CIGS-Absorbers.

Der texturgeätzte und endgereinigte Siliziumwafer wurde im Reinraum vereinzelt und vor der ZnO-Deposition nicht mehr zusätzlich gereinigt.

2.2.4 Periodische Zinnenstruktur durch Fotolithografie von Silizium

Die zinnenförmige Siliziumsubstrate wie in Abb. 2.2f wurden v. a. für die elektrische Charakterisierung der ZnO:Al-Schichten in Kap. 6 verwendet, da sie eine zweidimensionale, regelmäßige Oberflächenmorphologie ausweisen. Diese Oberflächeform wurde durch Fotolithografie eines Siliziumwafers erzielt²⁰. Das

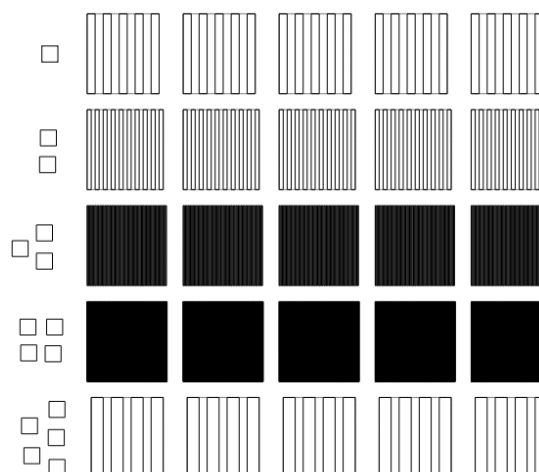
¹⁷An dieser Stelle sei H. Angermann vom Institut für Silizium-Fotovoltaik (E-I1) am HZB für das Texturätzen eines Siliziumwafers gedankt.

¹⁸In der Diplomarbeit [44] entsprechen die Pyramiden mit acht Minuten Ätzzeit den großen Pyramiden (Substrat C).

¹⁹Der Winkel α ergibt sich als Arkuskosinus vom Skalarprodukt der beiden Ebenenvektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} also $\alpha = \arccos \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| |\mathbf{b}|}$; hier ist $\arccos(1/\sqrt{3}) = 54,74^\circ$.

²⁰Die Fertigung der Maske, die Fotolithografie und Vereinzelung der Wafer wird an der Technischen Universität Berlin, Fachgebiet für Hochfrequenztechnik / Photonics (J. Bruns) durchgeführt.

Abbildung 2.3: Layout der Fotolithografiemaske II. In jeder Zeile wurden fünf gleiche Siliziumoberflächen der Größe $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ belichtet. Die linken Quadrate dienen der Identifizierung der Zeilennummer. Zeilenweise änderte sich die Strukturweite von Steg und Graben: 1. Zeile: $1\text{ mm}/1\text{ mm}$. 2. Zeile: $500\text{ }\mu\text{m}/500\text{ }\mu\text{m}$. 3. Zeile: $100\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$. 4. Zeile: $10\text{ }\mu\text{m}/10\text{ }\mu\text{m}$; die kleine Strukturweite ist nicht auflösbar. 5. Zeile: $1\text{ mm}/1,5\text{ mm}$.



Layout für die Fotomaske wurde mit dem Programm **Layed** erstellt²¹. Es wurden zwei verschiedene Masken mit einem HeCd-Laser gefertigt, mit denen Siliziumwafer vom Typ 1 und 2 belichtet wurden. Aus Platzgründen ließen sich nicht mehr als 25 Proben der Größe $12\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ auf einem Wafer unterbringen. Der strukturierte Bereich beträgt $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ und ist umgeben von einem 1 mm breiten Rand. Die zinnenförmige Strukturierung erstreckt sich über die ganzen 10 mm Breite des Substrats. In jeder Zeile zu je fünf Proben wird die Strukturweite des Stegs (unbelichtet) und Grabens (belichtet) variiert. Bei Maske I sind die Abstände Steg/Graben: $1,5\text{ }\mu\text{m}/1,5\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}/3\text{ }\mu\text{m}$ und $6\text{ }\mu\text{m}/6\text{ }\mu\text{m}$; bei Maske II (s. Abb. 2.3) betragen sie $1\text{ mm}/1\text{ mm}$, $500\text{ }\mu\text{m}/500\text{ }\mu\text{m}$, $100\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\mu\text{m}/10\text{ }\mu\text{m}$ und $1\text{ mm}/1,5\text{ mm}$.

Die kleinste Auflösung für die Maskenherstellung und Fotolithografie beträgt $0,8\text{ }\mu\text{m}$. Allerdings ist die Ungenauigkeit dabei größer als die $\pm 0,15\text{ }\mu\text{m}$, die bei größeren Strukturweiten erzielt wird. Als kleinste Strukturweite wurden deshalb $1,5\text{ }\mu\text{m}$ gewählt, um einerseits möglichst nahe an die Absorberrauheit heranzukommen. Als Ätztiefe (gleich Grabentiefe) wurde bei allen Fotolithografierten Wafern $1,5\text{ }\mu\text{m}$ gewählt, so dass andererseits eine Waferreihe eine symmetrische Abmessung von je $1,5\text{ }\mu\text{m}$ für Flanke, Graben und Steg erzielt wird.

Bei der hier durchgeführten Fotolithografie wird der gereinigte Wafer mit einem Positiv-Fotolack überzogen. Dann wird die Fotomaske aufgelegt und der Wafer wird mit einem **Karl Süss MJB 3 UV 400 Mask Aligner** belichtet. Durch wohldefiniertes Ätzen frisst sich die Säure senkrecht nach unten durch den belichteten Fotolack (Graben). Ist die gewünschte Ätztiefe von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ erreicht wird der Wafer neutral gespült. Die Vereinzelung in 25 fotolithografierte Siliziumstücke geschieht mit einer Diamantsäge.

Um den Sägeschaden und den Fotolack von dem Siliziumstück abzulösen, wird die folgende Reinigungsprozedur durchgeführt: zwei Minuten ins Aceton²²-Ultraschallbad stellen, so dass der Lack auch an den Flanken und in den Grabenecken abgelöst wird²³; Neutralspülen unter fließendem destillierten Wasser; Schwenken in neuem, sauberen Aceton; dann schnell in Propanol²⁴ schwenken; Neutralspülen unter fließendem destilliertem Wasser und anschließend Abblasen mit trockenem Stickstoff. Anschließend werden sie zur ZnO-Deposition gebracht.

Die Rauheit beträgt formal die halbe Grabentiefe also $0,75\text{ }\mu\text{m}$ (vgl. Tab. 2.1) und ist für alle Strukturweiten, bei denen die Graben- gleich der Stegbreite ist, gleich groß. Bei der periodischen Struktur ist die Angabe einer stochastischen Rauheit allerdings nur mathematisch sinnvoll, denn die lokale Rauheit auf dem Steg ist so niedrig wie beim polierten Siliziumwafer. Die Flanken weisen einen herstellungsbedingten Versatz von mehreren 10 nm auf etwa halber Höhe auf. Der Grabenboden sieht nach REM-Aufnahmen leicht verrundet aus (z. B. Abb. 3.5f). Dennoch lässt sich die Morphologie der Flanken und Gräben in guter Näherung als glatt annehmen.

²¹**Layed** ist ein Platinenerstellprogramm und es speichert das Maskenlayout u. a. als **dxg** (2000)-Datei ab. Diese wird an der TU Berlin in eine **gds**-Datei transformiert und kann vom Maskenschreiber gelesen werden.

²²Aceton vom Hersteller Sigma-Aldrich, reag. ISO, Gehalt $> 99,5\%$.

²³Die Überprüfung mit dem Lichtmikroskop zeigte keine Spuren des rötlichen Fotolacks mehr.

²⁴2-Propanol vom Hersteller Riedel-deHäan, reag. ISO, Gehalt $99,8\%$.

Kapitel 3

Strukturelle Eigenschaften von polykristallinen ZnO:Al-Schichten

Da Korngröße und Textur des ZnO:Al die optischen und elektrischen Eigenschaften wie z. B. die Beweglichkeit bestimmen können [76], wird in diesem Kapitel zunächst untersucht, welche strukturellen Eigenschaften ZnO-Schichten auf den in Abschn. 2.2 vorgestellten Substraten aus Quarzglas und Silizium aufweisen. Ein weiterer zentraler Punkt dieses Kapitels ist die Frage nach der strukturellen Stabilität der ZnO:Al-Filme unter dem Einfluss feuchter Hitze. Außerdem wird gezeigt, wie sich geometrische Abmessungen der ZnO-Schicht (z. B. die Schichtdicke) mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmen lassen.

Das Kapitel ist folgendermaßen aufgebaut: Um das Wachstum auf den Modellsubstraten in den Kontext dieser Arbeit einzuordnen, wird ein kurzer Literaturüberblick über die Struktur von ZnO-Schichten (Abschn. 3.1) gegeben. In Abschn. 3.2 werden Röntgendiffraktogramme von i-ZnO- und ZnO:Al-Filmen vor und nach Damp Heat (DH) gezeigt, um den Einfluss der Dotierung und der Alterung auf den polykristallinen Aufbau zu untersuchen. Die Textur der polykristallinen ZnO:Al-Schichten auf den verschiedenen Modellsubstraten wird in Polfiguren dargestellt (Abschn. 3.3) und mit der Orientierung der ZnO-Kristallite in einer Chalkopyritzelle verglichen. In Abschn. 3.4 werden REM-Aufnahmen vom ZnO-Film auf verschiedenen Substraten gezeigt und daran die Ausrichtung der ZnO-Körner und -Korngrenzen auf den verschiedenen Modellsubstraten studiert. In der Diskussion der REM-Bilder wird der zentrale Begriff der Makrokorngrenze für einen unregelmäßigen ZnO-Wachstumsbereich eingeführt. Mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden für den Abschn. 3.5 hochaufgelöste Aufnahmen erstellt, die einen komplementären Zugang zu den ZnO-Eigenschaften eröffnen. Für die REM- und TEM-Untersuchung werden jeweils ZnO-Proben vor und nach künstlicher Alterung durch feuchte Hitze miteinander verglichen und so die strukturelle Stabilität dieser Schichten untersucht.

3.1 Struktur von ZnO-Schichten

Zunächst wird ein Literaturüberblick über die Mikrostruktur von ZnO-Filmen auf verschiedenen Substratmaterialien mit unterschiedlichen Morphologien gegeben, um die ZnO-Abscheidung auf den Modellsubstraten mit der Abscheidung auf der Absorber-/Pufferunterlage zu vergleichen. Einige kristallografische Eigenschaften von ZnO sind im Anhang A zusammengetragen.

ZnO und ZnO:Al kristallisieren unter Normalbedingungen in der hexagonalen Wurtzitstruktur [76, 82]. Die Filme zeigen eine Vorzugsorientierung der Körner. Die kristallografische c-Achse ist parallel zur Substratnormalen ausgerichtet. Diese Orientierung ergibt sich bei unterschiedlichen Depositionsmethoden wie DC- und HF-Magnetronspütern (s. Abschn. 2.1.1), Pulsed Laser Deposition (PLD) oder metallorganischer Gasphasenabscheidung (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD).

HONG ET AL. [83] zeigten, dass gesputterte (HF-Magnetron) ZnO:Al-Filme auf glattem Kalknatronglas Beugungsreflexe bei $(10\bar{1}0)$, (0002) , $(10\bar{1}1)$ haben und dass diese Filme eine starke Fasertextur¹

¹Unter *Textur* versteht man in der Kristallografie die Gesamtheit der Orientierungen der Kristallite eines polykristallinen

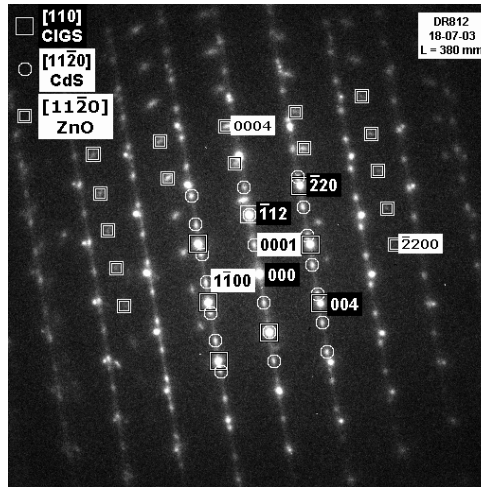


Abbildung 3.1: Elektronenbeugung am Schichtstapel ZnO/CdS/CIGSe. Die Analyse der Überlagerungen von Reflexen zeigt keine Orientierungsbeziehungen zwischen dem ZnO und dem CdS oder CIGSE. Bild aus [90].

mit (0002)- und (10 $\bar{1}$ 1)-Komponenten aufweisen. In dem Artikel von LEE ET AL. [84] wird das allgemein akzeptierte Modell der Ausbildung einer Fasertextur von ZnO-Schichten auf nicht-gitterangepassten Substratoberflächen diskutiert. Auf den meisten traditionellen Halbleitersubstraten wie Silizium oder Galliumarsenid wachsen die ZnO-Filme ebenfalls texturiert [76, 85], wobei oft unklar ist, ob diese Substrate eine amorphe oxidische Oberfläche haben oder nicht. BIRKHOLZ ET AL. [76] oxidierten thermisch einen Siliziumwafer, wodurch sich eine 400 nm dicke Siliziumoxid (SiO_2) gebildet hat. JIANG ET AL. [85] präparierten TEM-Dünnschliffe von gesputterten ZnO:Al-Filmen auf einem Siliziumwafer. Bei diesem wurde das natürliche Oxid vor der ZnO-Abscheidung nicht entfernt und nach der TEM-Aufnahme bedeckt das SiO_2 die Si-Oberfläche mit einer Dicke von ca. 3 nm vollständig. Der ZnO:Al-Film zeigt ausgeprägte säulenförmige Körner mit einer definierten Textur, bei der die c-Achsen der Kristallite senkrecht auf der Substratoberfläche stehen. Durch Ätzen des Siliziums wurde die Oberfläche abgeschrägt und zeigt vier glatte {111}-Wände; auch auf der schrägen Substratoberfläche stehen die c-Achsen der ZnO-Körner senkrecht. An der Grenzfläche zwischen der (001)- und (111)-Siliziumebene ändert sich die Textur des ZnO:Al-Films und die c-Ebenen parallel zu den beiden Substratebenen durchdringen sich gegenseitig. Die Wachstumskeime der Körner bilden sich direkt auf der amorphen SiO_2 -Oberfläche und die Körner wachsen in ihrer lateralen Richtung nahezu unverändert durch die ganze Filmdicke (Länge des Kornes).

Auf manchen oxidischen Einkristallen wie Saphir (Al_2O_3) lässt sich HF-Magnetron gesputtertes ZnO:Al epitaktisch² wachsen [86–89].

WADA ET AL. [91] untersuchten die Grenzflächen zwischen CISE- bzw. CIGSe-Absorbern und CBD-CdS sowie zwischen dem CdS und HF-Magnetron gesputterten ZnO. Die CdS-Schicht bedeckt vollständig die CISE-Absorberoberfläche und die ZnO-Schicht bedeckt ebenso die CdS-Lage. Lücken werden an beiden Grenzschichten nicht beobachtet und die Schichten sind somit eng miteinander verbunden. Aus dem Elektronenbeugungsmuster von hochaufgelösten TEM-Aufnahmen schließen die Autoren, dass lokal epitaktische Beziehungen zwischen der {112}-orientierten CISE- und CIGSe-Kornoberfläche, dem kubischen CBD CdS und dem HF-Magnetron gesputterten ZnO bestehen. Die Basalebene {0001} des ZnO-Korns tendieren dazu, sich parallel zu den {111}-Ebenen der kubischen CdS-Körner und damit auch zu den {112}-Ebenen der CISE-Körner auszurichten. Gegen epitaktisches Wachstum im engeren Sinne spricht, dass die Elektronenbeugungsreflexe vom Absorber, CdS und ZnO nicht übereinander angeordnet sind. Außerdem ist uns keine andere Veröffentlichung bekannt, die die These in [91] belegt.

So gelingt FURLONG ET AL. [92] die epitaktische Abscheidung von CdS aus einer wässrigen Ammoniaklösung mit Thioharnstoff nur auf einkristallinem CISE, welches mit MBE auf $\langle 111 \rangle$ -Si- und $\langle 100 \rangle$ -GaAs-Substraten gewachsen wurde. Die Gitterparameter von hexagonalem CdS betragen $a = 0,413$ nm

Festkörpers. Wenn die Vorzugsrichtung der Kristallite eine Rotationssymmetrie bezüglich der Substratnormalen aufweist, wird die Ausrichtung der Kristallite als *Fasertextur* bezeichnet. Bei der *Epitaxie* wächst das Material monokristallin auf einem Substrat und übernimmt dessen Kristallstruktur (Gitterkonstante, Symmetrie).

²Und das bei Raumtemperatur und einer nominellen Gitterfehlangepassung von -31% zwischen der a-Achse von Saphir und a-Achse von ZnO [86, 87].

und $c = 0,671$ nm. Damit beträgt die Gitterfehlpassung zum ZnO nominell $\Delta a/a = 27,1\%$ und $\Delta c/c = 28,9\%$.

ABOU-RAS³ führte Elektronenbeugung an TEM-Dünnschliffen von ZnO/CdS/CIGSe⁴ durch (s. Abb. 3.1). Das Elektronenbeugungsbild ist eine zweidimensionale Abbildung der gebeugten Elektronen auf die rückwärtige Brennebene. Alle Elektronen, die an äquivalenten Netzebenen gebeugt werden, bilden einen Reflex. Der (000)-Reflex im Zentrum entsteht durch die ungebeugten Elektronen. Anhand der beiden linear unabhängigen Reflexe (0004) und ($\bar{2}$ 200) und dem zentralen Reflex konnte das ZnO in der Wurtzit-Struktur identifiziert werden (das gleiche gilt für das CdS und CIGSe). Das streifenförmige Muster entsteht durch Verspannungen (planare Kristalldefekte). Durch Analyse der Überlagerungen von Reflexen werden die Orientierungsbeziehungen untersucht. Nach dem Beugungsbild fallen die Reflexe des gesputterten ZnO nicht mit denen des CdS oder des Absorbers zusammen. Danach besteht keine epitaktische Beziehung zwischen dem ZnO und der Absorber-/Pufferunterlage in der Chalkopyritsolarzelle.

3.2 Röntgenbeugungsspektroskopie an ZnO-Schichten vor und nach Alterung

Mit Hilfe von Röntgendiffraktogrammen (XRD) von i-ZnO- und ZnO:Al-Schichten vor und nach künstlicher Alterung wird der Einfluss der Dotierung und der Alterung auf die Gitterabstände und damit auf die Kristallphasen untersucht.

Ein Röntgenbeugungsreflex tritt auf, wenn ein Röntgenstrahl der Wellenlänge λ die *Bragg-Bedingung*

$$2d_{hkl} \sin \theta = p\lambda \quad (3.1)$$

erfüllt, wobei d_{hkl} der Kristallgitterabstand, θ der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Gitterebene und p eine ganze Zahl ist. Die Wellenlänge muss dabei kleiner als d_{hkl} sein.

Die Röntgendiffraktogramme von 800 nm ZnO:Al auf glattem und rauem Quarzglas sowie von 800 nm i-ZnO auf glattem Quarzglas an Proben direkt nach der ZnO-Abscheidung und an für 330 h im Klimaschrank gelagerten Proben zeigt Abb. 3.2. Die Spektren wurden in der Bragg-Brentano-Geometrie ($\theta - 2\theta$ -Anordnung) mit einem Bruker Axis D8 Advance Diffraktometer mit einer Kupferkathode als Quelle für die gefilterte $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -Röntgenstrahlung ($\lambda_1 = 0,1540598$ nm, $\lambda_2 = 0,1544426$ nm) aufgenommen. Als Detektor diente ein Szintillationszähler. Die Schrittweite der Messung betrug $0,02^\circ$, wobei die Proben während jedem Messschritt vollständige Drehungen um ihren Azimutalwinkel durchführten.

Die ersten Beugungswinkel 2θ treten bei $31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $36,2^\circ$ und $47,5^\circ$ auf. Der Vergleich mit den ZnO-Reflexen nach JCPDS⁵ 36-1451 zeigt, dass diese Winkel den ($10\bar{1}0$)-, (0002)-, ($10\bar{1}1$)- und ($10\bar{1}2$)-Reflexen zugeordnet werden können. Außerdem beobachtet man eine Abweichung der Reflexintensitäten von dem Pulverdiffraktogramm JCPDS (hier nicht gezeigt), was typisch für das Wachstum von Dünnschicht-ZnO ist [83, 84].

Der Vergleich der Beugungsspektren von undotiertem und Al-dotiertem ZnO auf glattem Quarzglas weist außer dem nur schwach ausgeprägten ($10\bar{1}0$)-Reflex beim i-ZnO keine charakteristischen Merkmale für die Al-Dotierung in diesem Auflösungsbereich auf. Daher lässt sich das hier verwendete XRD nicht als Werkzeug für den Nachweis einer Veränderung des Al-Gehalts in der ZnO:Al-Schicht durch DH verwenden.

Das ZnO:Al auf der angerauten Unterlage zeigt eine bevorzugte Textur in $[10\bar{1}3]$ -Richtung. Die Diffraktogramme der Proben vor und nach künstlicher Alterung⁶ zeigen nur bei der glatten ZnO:Al-Probe nach DH höhere Reflexintensitäten bei $39,4^\circ$ und $43,1^\circ$. Diese Reflexe lassen sich zwar nicht ZnO-Reflexen zuordnen, allerdings tritt dieser Effekt in entgegengesetzter Richtung bei der viel stärker degradierten ZnO:Al-Schicht auf rauem Quarzglas auf.

Anhand dieser XRD-Analyse lässt sich keine Verschiebung der Gitterabstände im i-ZnO oder ZnO:Al oder eine Bildung neuer Phasen durch feuchte Hitze feststellen.

³Kommunikation mit D. Abou-Ras, Institut für Technologie am HZB, [90].

⁴Hergestellt an der ETH Zürich mit gesputtertem ZnO und PVD CdS-Puffer.

⁵Datenbank der Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

⁶Die ZnO:Al-Schichtwiderstände stiegen nach DH von $16 \Omega/\text{sq}$ auf $13 \Omega/\text{sq}$ auf dem glatten Substrat und von $32 \Omega/\text{sq}$ auf $1200 \Omega/\text{sq}$ auf dem rauhen Substrat.

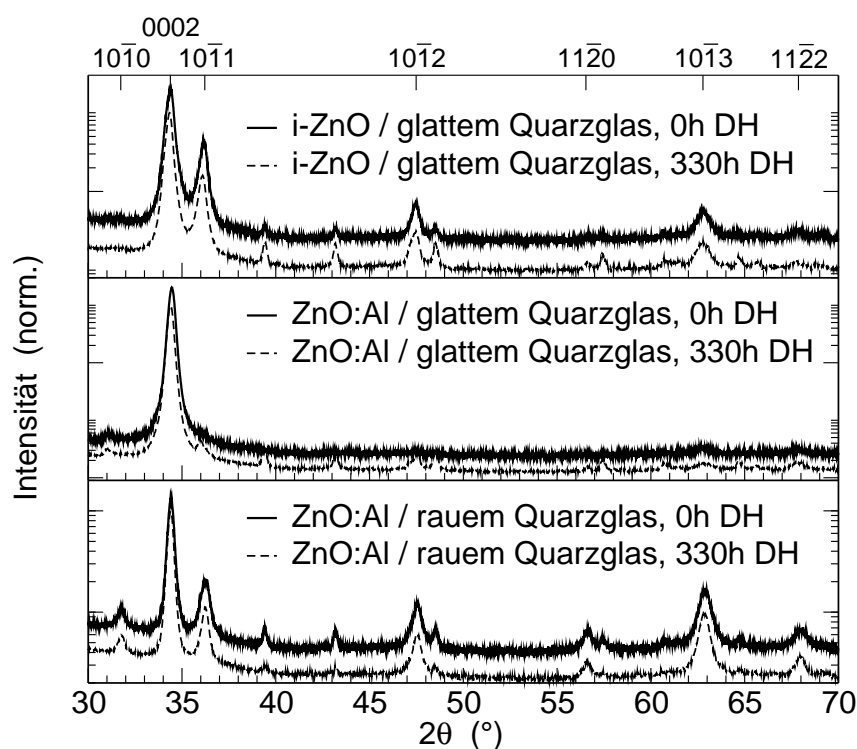


Abbildung 3.2: Röntgenbeugungsdiffraktogramm (in $\theta - 2\theta$ -Anordnung mit $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung) von i-ZnO und ZnO:Al vor und nach künstlicher Alterung. Die Diffraktogramme wurden auf die Intensität der (0002)-Hauptreflexe bei $39,4^\circ$ normiert und gegeneinander verschoben. Die obere Abszisse zeigt die Beugungswinkel für ZnO nach JCPDS 36-1451.

3.3 Texturbestimmung mittels Polfiguren

Um die Textur des polykristallinen ZnO:Al-Films auf Quarz- und Siliziumsubstraten zu untersuchen, wurden Polfiguren gemessen. Dies dient der Überprüfung mit der Literatur aus Abschn. 3.1 und der Feststellung der Korrelation zwischen ZnO-Textur und Substrat. Andererseits wird verglichen, ob sich das Wachstum auf den Modellsubstraten prinzipiell von der Textur des ZnO auf der polykristallinen Puffer-/Absorberunterlage in der Fotovoltaikanwendung unterscheidet. Wenn das der Fall ist und die Mikrostruktur die ZnO-Eigenschaften beeinflusst, ist die Verwendung von Modellsubstraten für die Interpretation der ZnO-Stabilität in der Anwendung zu überdenken.

3.3.1 Polfiguren von ZnO:Al-Schichten

Für dieses Experiment wurden vier Proben mit einer $1,5 \mu\text{m}$ dicken ZnO:Al-Schicht auf glattem Quarzglas, glattem Silizium mit $\langle 111 \rangle$ -Orientierung, glattem Silizium mit $\langle 100 \rangle$ -Orientierung und texturgeätztem $\{111\}$ -Silizium präpariert (s. Abschn. 2.2). Die relativ dicke ZnO:Al-Schicht ist für ein hohes Wechselwirkungsvolumen notwendig, um ein ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis zu erhalten. Die Röntgenpolfiguren (s. Anhang B.3.1) wurden mit dem ETA-Diffraktometer aufgenommen⁷.

Abb. 3.3 zeigt zeilenweise die Polfiguren des ZnO:Al auf den vier Substraten. Spaltenweise sind die aufgenommenen Polfiguren der (0002), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 2)-Diffraktionspeaks von ZnO:Al dargestellt. Die XRD-Reflexe bei größeren 2θ -Winkeln führen zu den gleichen Polfiguren, wenn sie lediglich höhere Beugungsordnungen sind, z. B. ist der (10 $\bar{1}$ 3)-Reflex eine höhere Ordnung von (10 $\bar{1}$ 1), dito für (20 $\bar{2}$ 0) \leftrightarrow (10 $\bar{1}$ 0) und (0004) \leftrightarrow (0002).

Die (0002)-Polfiguren auf den drei glatten Substraten zeigen *eine* Polhäufung im Zentrum bei $\chi = 0$. Auf dem texturgeätzten Silizium gibt es dagegen vier Häufungen dieser (0002)-Pole, die bei dem Verkipfungswinkel $\chi = 48^\circ$ und bei $\varphi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ ihr Maximum haben.

Die Polfiguren um den (10 $\bar{1}$ 0)-Beugungsreflex weisen eine isotrope Verteilung um den Drehwinkel φ auf. Auf dem glatten Quarzglas ist die Verkipfung der Seitenflächen geringer als auf den beiden glatten

⁷I. Denks (Abteilung SF2 am HZB), www.helmholtz-berlin.de/forschung/funkma/werkstoffe/methoden/eddi-diffraktometer_en, [93].

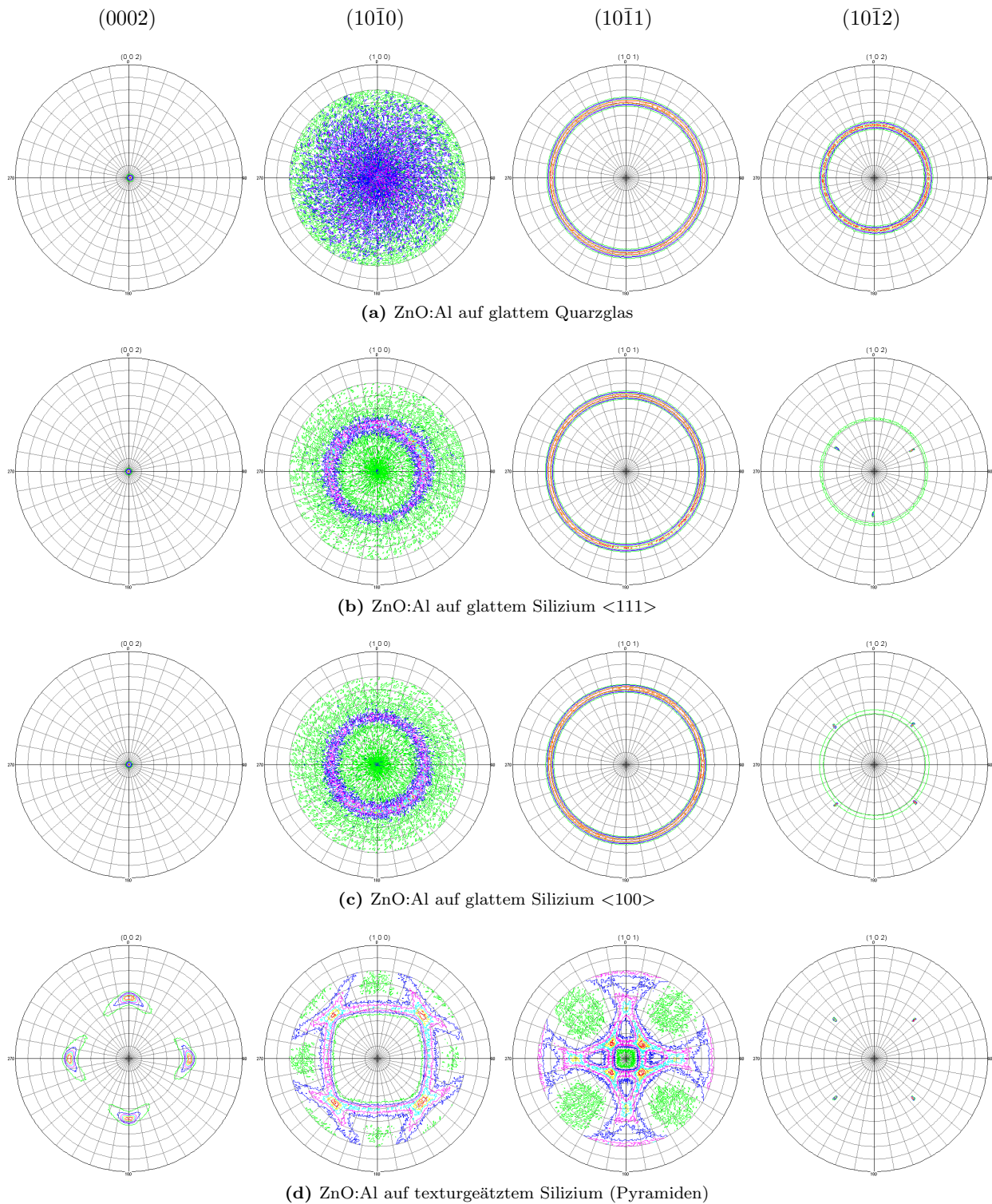
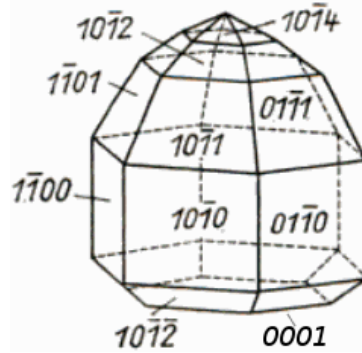


Abbildung 3.3: Polfiguren von ZnO:Al auf (a) glattem Quarzglas, (b) glattem Silizium <111>, (c) glattem Silizium <100> und texturettem Silizium (Pyramiden). Spaltenweise sind die Polfiguren der (0002), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 2)-Diffraktionspeaks von ZnO:Al dargestellt. In den Polardiagrammen ist die Intensität mit der Farbkodierung rot (hohe Intensität), gelb, lila, blau, grün (niedrige Intensität) in Abhängigkeit des Kippwinkels χ in radialer Richtung (von 0° bis 90° mit 10°-Aufteilung) und Drehwinkel φ axial im Uhrzeigersinn (von 0° bis 360° mit 10°-Aufteilung) aufgetragen. Die Intensität jeder Polfigur ist jeweils auf ihre höchste Detektionsanzahl normiert.

Abbildung 3.4: Habitus von Wurtzit nach [94]. Die Polfiguren wurden für die (0002)-Reflexe (Grundfläche), die $(10\bar{1}0)$ -Reflexe (senkrechte Flächen) sowie die $(10\bar{1}0)$ - und $(10\bar{1}2)$ -Reflexe (schräge Flächen oben) aufgenommen.



Siliziumunterlagen, wo eine leichte Häufung (mittlere Intensität) der Verkippung bei etwa 40° liegt. Auf den beiden glatten Siliziumsubstraten kommt es jeweils zu einer leichten Abweichung von der isotropen Verdrehung. Auf dem Pyramidensubstrat sind bei $\chi = 48^\circ$ und $\varphi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ Abweichungen von der Fasertextur zu beobachten.

Beim Beugungswinkel in $[10\bar{1}1]$ -Richtung tritt auf allen drei glatten Substraten eine kreisförmige Häufung bei dem Verkippungswinkel $\chi \approx 58^\circ$ auf. Auf der Pyramidenunterlage häufen sich die Pole bei $\chi = 15^\circ$ und $\varphi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ sowie schwächer bei $\chi = 40^\circ$ und $\varphi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$.

Die $(10\bar{1}2)$ -Polfigur zeigt auf dem glatten Quarzglas eine kreisförmige hohe Intensität bei $\chi = 42^\circ$. Auf den glatten Siliziumsubstraten ist diese Textur viel schwächer und auf dem texturgeätzten Silizium ist sie gar nicht ausgeprägt. Außerdem treten bei den Proben mit den Siliziumsubstraten scharfe Peaks unter $\chi = 45^\circ$ auf: drei Stück im Azimutalwinkelabstand von 120° beim $\langle 111 \rangle$ -Silizium und jeweils vier im Abstand von $\Delta\varphi = 90^\circ$ bei den $\langle 100 \rangle$ -orientierten Siliziumsubstraten (auch texturgeätzt).

3.3.2 Diskussion, Wachstumsmechanismen und Schlussfolgerung

Diskussion. Zunächst wird das Auftreten der scharfen Peaks in der $(10\bar{1}2)$ -Polfigur bei $\chi = 45^\circ$ erklärt. Silizium kristallisiert im kubischen Kristallsystem. $\langle 111 \rangle$ -orientiertes Silizium besitzt eine dreizählige Drehachse parallel dieser Richtung. Die drei Spots in der $(10\bar{1}2)$ -Polfigur lassen sich auf das Silizium zurückführen, wenn die in allen drei Raumrichtungen schräg verlaufende (111) -Beugungsebene um 45° gekippt und um $60^\circ, 180^\circ$ und 240° gedreht wird. Für Si $\langle 111 \rangle$ mit seiner vierzähligen Drehachse parallel der Würfelkanten tauchen entsprechend vier Spots auf. Die Punkthäufungen in den $(10\bar{1}2)$ -Polfiguren sind also den Siliziumsubstraten zuzuordnen.

Das polykristalline Wachstum des ZnO:Al-Films wird in den Polfiguren durch das Auftreten unterschiedlicher Pole bestätigt. Auf den glatten Substraten gibt es bei dem Verkippungswinkel $\chi = 0^\circ$ ein Maximum der (0002)-Reflexion und das abgeschiedene ZnO:Al kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Zur Verdeutlichung der Kristallflächen von Wurtzit wird Abb. 3.4 für die Diskussion herangezogen, in dem auch die hier untersuchten Flächen eingetragen sind. Die $\{0001\}$ -Flächen sind im Kristallbild alle zur horizontalen Grundfläche parallelen Ebenen und die c -Richtung ($[0002]$ -Richtung) ist der Normalenvektor dieser Ebenen. Die $\{10\bar{1}0\}$ -Flächen sind die sechs zur Grundfläche senkrechten Seitenwände. Die daran anschließenden schräg verlaufenden $\{10\bar{1}1\}$ -Flächen in Abb. 3.4 haben einen Winkel zur (0002)-Ebene von 58° [76]⁸. Weiter schräg gestellt sind die $\{10\bar{1}2\}$ -Flächen, die einen Winkel von $42,4^\circ$ zur Grundfläche haben [95].

In der Diskussion kommen wir zurück zu den Polfiguren auf den glatten Substraten. Nach den (0002)-Polfiguren sind nahezu alle ZnO-Basalebene der Kristallite auf den glatten Substraten mit ihrer (0001)-Ebene (gleich c -Ebene) parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. Die Tatsache, dass so gut wie keine Verkippung gemessen wird, bedeutet, dass während des Filmwachstums diese Orientierung beibehalten wird und sich keine neuen dazu verkipperten oder anders orientierten Kristallite bilden. Da die $\{10\bar{1}0\}$ -Flächen nach Abb. 3.4 gerade die senkrechten Kristalloberflächen sind, bedeutet die Isotropie im Azimutalwinkel φ in den $(10\bar{1}0)$ -Figuren, dass diese Flächen in alle Drehrichtungen zeigen und die ZnO-Kristallite eine extreme Fasertextur aufweisen. Die Verteilung in χ -Richtung gibt an wie stark die Seitenflächen um

⁸Die einfache Berechnung mit dem Skalarprodukt funktioniert nicht im hexagonalen Kristallsystem.

die senkrechte Richtung verteilt sind. Die Fasertextur schlägt sich auch in den schräg gestellten $\{10\bar{1}1\}$ - bzw. $\{10\bar{1}2\}$ -Ebenen nieder und die Pole tauchen bei der Verkippung auf, deren Winkel zwischen der $(10\bar{1}1)$ - und (0001) -Ebene (58°) bzw. der $(10\bar{1}2)$ - und (0001) -Ebene ($42,4^\circ$) liegt.

Auf dem texturgeätzten Silizium tauchen beim (0002) -Reflex mit einer kleinen Verteilung vier Polhäufungen auf, die auf die wiederum $[0002]$ -orientierte Ausrichtung der ZnO-Kristallite auf den vier Seitenflächen der Pyramide zurückzuführen sind. Die leichte Verteilung der Pole könnte durch unterschiedlich orientierte Pyramiden oder durch verschieden angeordnete ZnO-Kristallite hervorgerufen sein. Da die REM-Aufnahme in Abb. 2.2c eine Verdrehung der Pyramidenseitenflächen von Pyramide zu Pyramide gegeneinander ausschließt, führen wir die Verteilung auf die ZnO-Kristallite zurück. Ein Teil der Kristallite wächst nicht auf den Seitenflächen sondern z. B. auf den Pyramidenkanten oder -furchen (vgl. Abb. 3.5c - 3.5d) und steht auf diesen exponierten Bereichen verkippt und verdreht. Genauso lässt sich die Abweichung von der isotropen Fasertextur in der $(10\bar{1}0)$ -Polfigur (gleiche Verkippung wie die (0002) -Ebene und bei um 45° verschoben Drehwinkeln) erklären. An den Pyramidenkanten sind die senkrechten Flächen des Wurtzits stärker und mit einer breiteren Verteilung verkippt.

In der (0002) -Polfigur (s. Abb. 3.3d) tauchen die Polhäufungen nicht bei dem erwarteten Winkel von $54,7^\circ$ zwischen Pyramidenrund- und Seitenfläche auf (s. 2.2.3), sondern sie sind nur um 48° verkippt. Damit stehen die c -Achsen nicht senkrecht auf den jeweiligen Seitenflächen der Siliziumpyramide sondern sind um 6° zur Pyramiden spitze bzw. gegen die makroskopischen Substratoberfläche aufgerichtet. Bevor diese Differenz diskutiert wird, werden drei Modelle für das Filmwachstum vorgestellt.

Wachstumsmechanismen VAN DER DRIFT [96] führt das *Modell des Überleben des Schnellsten* ein. Die Ausbreitung einer Textur in gesputterten ZnO-Filmen kommt durch die mehr oder weniger zufällige Ausrichtung der Nukleationskeime während des Nukleationsprozesses auf nicht-gitterangepassten Substratoberflächen zustande. Wenn beim Sputtern ständig Material nachgeliefert wird, wachsen die Körner zunächst entsprechend der durch die Wachstumskeime vorgegebenen schnellwachsenden c -Richtung. Die schräg zur Substratoberfläche wachsenden Körner stoßen aber an die säulenartigen Wände der schneller in die Höhe wachsenden Körner mit senkrechter Wachstumsrichtung und nur die senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichteten Keime bleiben erhalten und wachsen weiter. Die Fasertextur kommt also durch unterschiedliche Wachstumsraten zwischen den verschiedenen Kristallseiten der Körner auf der Oberfläche des Films zustande.

Nach dem Wulff'schen Satz dominieren die Kristallebenen, die die *Oberflächenenergie minimieren* [94]. Die Ebenen mit der geringsten freien Energie haben die Tendenz parallel zum Substrat zu wachsen. Da die (0002) -Ebene im ZnO-Kristall die Ebene mit der geringsten Oberflächenenergie (freie Energie $1,6 \text{ J/m}^2$)⁹ ist, tendieren die ZnO-Kristallite dazu, in die $[0002]$ -Richtung zu wachsen (Selbsttextur).

Ein drittes Modell ist ein *Teilchenfluss-bestimmter selektiver Wachstumsvorgang* [84]: Körner mit einer speziellen Orientierung werden durch den Ioneneinschlag beim Wachstum unterstützt während andere beim Wachsen durch einen selektiven Ionenätz- oder Um-Sputterprozess unterdrückt werden. Der Ionenstrahl wird durch die parallele Ausrichtung des Sputtertargets und des Substrats vorgegeben und ist somit senkrecht zum Substrat ausgerichtet.

Zur Klärung des Wachstums der hier untersuchten ZnO:Al-Filme wird zunächst nochmal das glatte Substrat betrachtet. Da dort die (0002) -Polfiguren alle Pole im Zentrum haben und keine Verkippungen aufweisen, ist wie in [85] das Modell der Oberflächenenergieminimierung dem Van-der-Driftmodell vorzuziehen, welches in Substratnähe schräg wachsende Körner zulassen würde. Dieses Argument lässt sich durch TEM-Hochauflösungsaufnahmen am Übergang vom Siliziumsubstrat zum ZnO verifizieren (s. Abschn. 3.5).

Die Winkeldifferenz zwischen der Ausrichtung der $[0002]$ -Normalen und der schräg verlaufenden Pyramidenseitenflächennormalen kommt unserer Meinung nach durch die vorgegebene Richtung der Ionenabscheidung beim Sputtern bei der statischen Deposition (ortsfestes Substrat) zustande. Die vorgegebene Richtung induziert eine bevorzugte Ausbildung der $[0002]$ -Richtung parallel zum Ionenfluss. Im Gegensatz zu [85], wo diese Abweichung im Winkel nicht festgestellt wird, orientieren sich die c -Achsen der hier untersuchten ZnO:Al-Kristallite gemäß einer Kombination von zwei Wachstumsmechanismen: einerseits

⁹Die freie Energie der $(11\bar{2}0)$ -Ebene beträgt $2,0 \text{ J/m}^2$, die der $(10\bar{1}0)$ -Ebene $3,4 \text{ J/m}^2$ [97].

dem Modell der minimierten Oberflächenenergie, nach dem die *c*-Achse senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet wird, und andererseits durch einen weniger stark ausgeprägten Teilchenfluss-bestimmter selektiven Wachstumsvorgang, der die *c*-Achse parallel zur Sputterrichtung ausrichtet.

Schlussfolgerung. Die Polfiguren an den hier untersuchten Substraten aus planarem Quarzglas und planarem sowie texturiertem Silizium zeigen eine Fasertextur des polykristallinen ZnO:Al-Films, d. h. die ZnO:Al-Kristallite richten sich mit ihrer *c*-Achse in [0002]-Richtung überwiegend senkrecht zur Substratorientierung aus und die senkrechten Flächen der säulenförmigen Körner sind isotrop um die *c*-Achse verdreht. Das abgeschiedene ZnO:Al zeigt auf den glatten Substraten unabhängig vom amorphen Quarzglas oder kristallinen (plus amorphen SiO₂) Silizium und dessen kristalliner Orientierung im Wesentlichen das gleiche Verhalten und setzt dadurch seine Textur selbst. Somit unterscheidet sich das hier untersuchte ZnO:Al strukturell nicht von typischem ZnO aus der Literatur (vgl. Abschn. 3.1).

Aus den Polfiguren an ZnO:Al auf den texturgeätzten Siliziumpyramiden ist naheliegend, dass die Ausrichtung der Kristallorientierung neben dem Effekt der Minimierung der Oberflächenenergie auch durch die Richtung der Ionenabscheidung beim Sputtern beeinflusst wird.

3.4 REM-Aufnahmen von ZnO:Al-Schichten auf Modellsubstraten vor und nach Alterung

Den unmittelbaren Zugang zur Mikrostrukturbildung der abgeschiedenen ZnO-Filme auf einem Substrat geben direkte Aufnahmen mit einem Mikroskop [98]. In diesem Abschnitt werden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) von ZnO:Al auf verschiedenen Modellsubstraten gezeigt. Anhand dieser wird der strukturelle Aufbau des polykristallinen ZnO:Al-Films, sein Bedeckungsgrad, seine Homogenität und Dicke auf unterschiedlichen Modellsubstraten ermittelt. Insbesondere wird der in dieser Arbeit zentrale Begriff der Makrokorngränze eingeführt. Zusätzlich werden die Aufnahmen der abgeschiedenen Filme mit gealterten Proben aus dem Klimaschrank verglichen.

3.4.1 ZnO:Al-Wachstumsaufnahmen

Für die REM-Aufnahmen wurde ein LEO 1530 (GEMINI) von Zeiss mit einer Schottky-Feldemissionskathode und einem Inline-Elektronendetektor benutzt. Abb. 3.5 zeigt Aufnahmen vom abgeschiedenen ZnO:Al auf glatten Siliziumwafern, auf den texturgeätzten Pyramiden und auf dem zinnenförmigen Silizium mit 1,5 μm bzw. 3 μm Strukturweite. Ein typisches Beispiel für eine um 1000 h gealterte Probe zeigen die Querschnittsaufnahmen in Abb. 3.6. Dabei handelt es sich um dieselbe zinnenförmige Probe mit 1,5 μm Strukturweite. Abb. 3.6a zeigt die Querschnittsfläche, die direkt der Klimaschrankatmosphäre ausgesetzt war. Die Probe wird dann parallel zu dieser Fläche gebrochen; die vergrößerten Querschnitte des Stegs und des Grabens zeigt Abb. 3.6b u. 3.6c.

3.4.2 Diskussion der REM-Aufnahmen und der Begriff der Makrokorngränze

Auf dem glatten Silizium (s. Abb. 3.5a) bedeckt der ZnO:Al-Film das Substrat vollständig und die Schichtdicke ist homogen. Das ZnO:Al wächst polykristallin und im Querschnitt sind einzelne Körner und Korngränzen deutlich zu erkennen¹⁰. Ihre Länge erstreckt sich über die gesamte Filmstärke, d. h. alle initialen ZnO-Körner sind ausgerichtet und eine zweite Nukleation von Körnern während des Filmwachstums findet nicht statt. Somit lässt sich der Wachstumsmechanismus nach VAN DER DRIFT [96] (s. Abschn. 3.3.2) ausschließen. Der Durchmesser (bzw. die obere Schranke für den Durchmesser, vgl. Fußnote 10) der fast säulenartigen Kristallite beträgt 32 ± 6 nm (Mittelwert und Standardabweichung der Durchmesser von zehn beliebig herausgegriffenen Körnern). Die ZnO:Al-Körner wachsen mit ihrer langen Achse fast senkrecht zur Substratoberfläche. Wenn ein Korn einen breiteren „Bauch“ in seiner lateralen Ausdehnung hat, schmiegte sich das benachbarte Korn um diesen und gleicht die leichte Unregelmäßigkeit wieder aus. An

¹⁰ Es sei angemerkt, dass die in der REM-Aufnahme „sichtbaren“ Korngränzen nicht unbedingt alle Korngränzen sind. Was im REM als *eine* Korngränze erscheint, zerfällt im TEM oder im Elektronen-Rückstreu-Diffraktogramm (electron-backscatter diffraction, EBSD) manchmal in mehrere Korngränzen [99, 100].

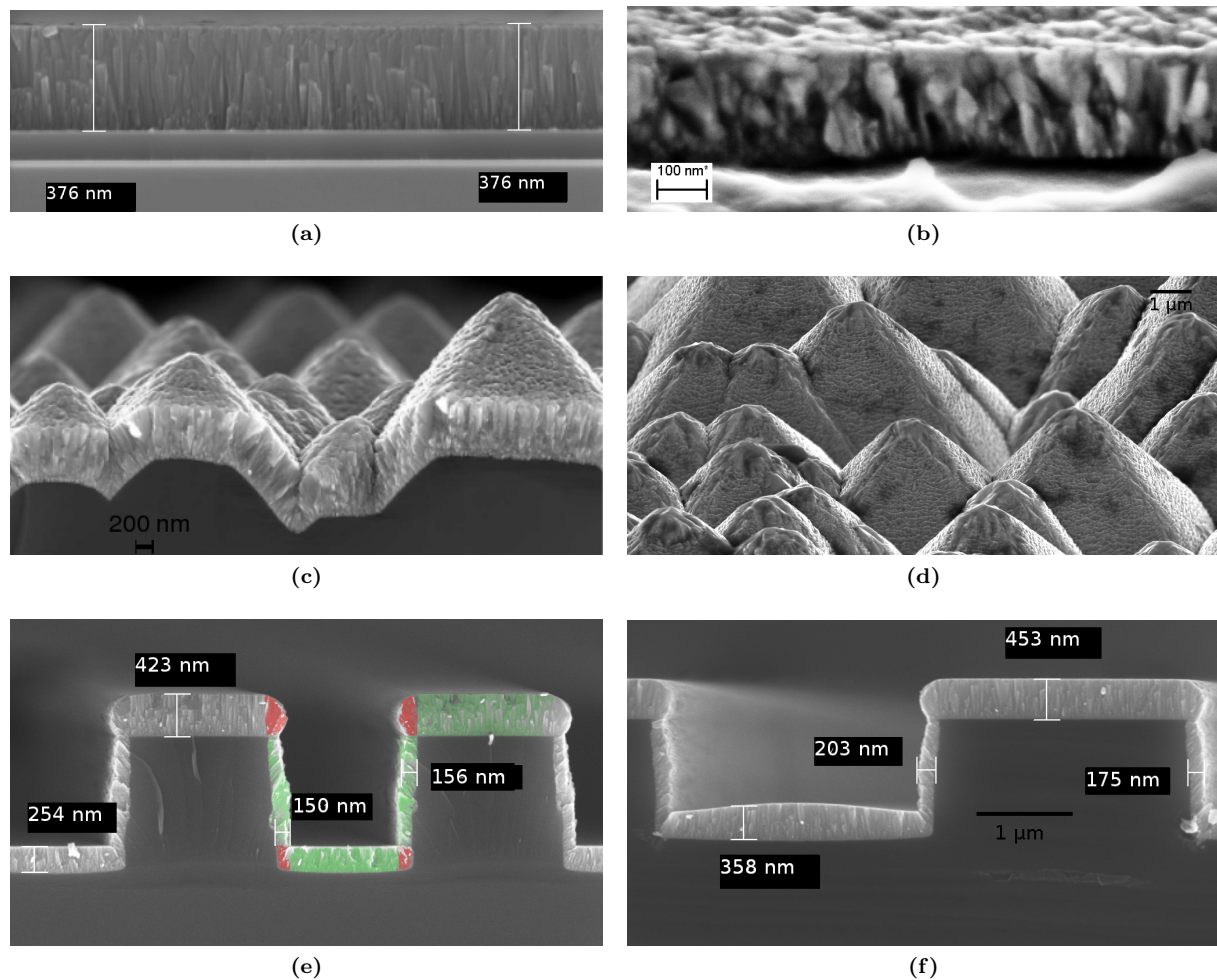


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen von ZnO:Al auf Modellsubstraten: (a) Querschnitt von 376 nm ZnO:Al auf glattem Silizium, (b) Querschnitt von ZnO:Al auf glattem Silizium, welches bei der Abscheidung um 45° schräg ausgerichtet war, (c) Querschnitt von ZnO:Al auf Siliziumpyramiden (Aufnahme aus [44]), (d) Schrägansicht von ca. $1,5 \mu\text{m}$ ZnO:Al auf Siliziumpyramiden, (e) Querschnitt von ZnO:Al auf Siliziumzinnen mit $1,5 \mu\text{m}$ Strukturweite und (f) $3 \mu\text{m}$ Strukturweite. Rot eingefärbt sind vier Gebiete einer Makrokorngrenze.

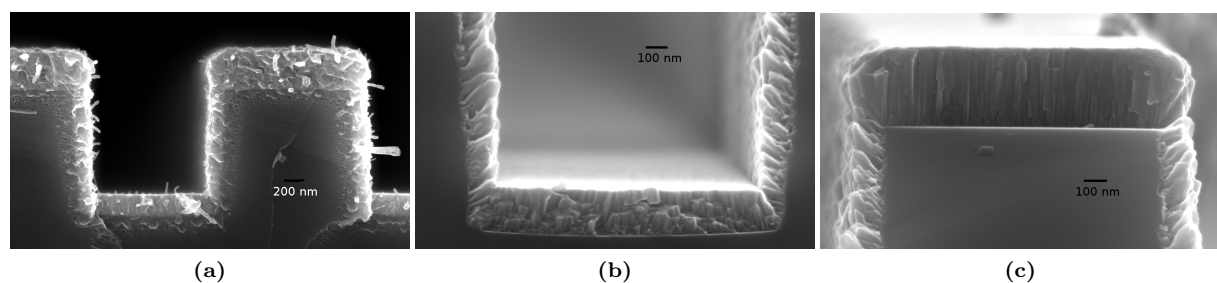


Abbildung 3.6: REM-Querschnittsaufnahmen von ca. 400 nm ZnO:Al auf Siliziumzinnen mit $1,5 \mu\text{m}$ Strukturweite: (a) dem Klimaschrank offen ausgesetzte Querschnittsfläche, (b) frisch gebrochener Graben und (c) Steg derselben Probe.

den unterschiedlichen Schattierungen ist erkennbar, dass die säulenartigen Körner teilweise in sich aber auch von Korn zu Korn verdreht sind. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Ergebnis der Polfiguren, wonach die ZnO:Al-Kristallite eine Fasertextur aufweisen und entlang ihrer c-Achse fast senkrecht zur Substratoberfläche wachsen. Dennoch stehen die Körner dicht gepackt in Reih und Glied nebeneinander und bilden einen kompakten Film. ZnO:Al auf einem glatten Quarzglas weist keinen strukturellen Unterschied zum glatten Silizium auf (hier nicht gezeigt).

Für die Abschätzung des Einflusses der Korngrenzenausrichtung auf die Leitfähigkeit in 6.2.2 wurde das ZnO:Al auf ein 45° schräg ausgerichtetes glattes Siliziumsubstrat abgeschieden. Abb. 3.5b) zeigt den Querschnitt senkrecht zur Drehachse des Substrats. Zu erkennen ist ein kompakt gewachsener ZnO:Al-Film mit leicht verkippten Korngrenzen in Abscheiderichtung weg von der Substratnormalen. Diese Ausrichtung lässt sich durch die beiden in 3.3.2 diskutierten Wachstumsmechanismen (Minimierung der Oberflächenenergie und Teilchenfluss-bestimmter selektiver Wachstumsvorgang) erklären.

Auf den texturgeätzten Siliziumpyramiden (Abb. 3.5c - 3.5d) bedeckt das ZnO:Al ebenfalls vollständig die Substratoberfläche - insbesondere auch auf der Pyramidenspitze und an den Kanten. In der Aufsicht treten die Furchen zwischen zwei Pyramiden als dunkle Linie hervor. Die stochastisch verteilte Pyramidenstruktur bleibt also wegen der in guter Näherung homogenen Filmdicke erhalten und ein Glättung der Morphologie durch eine stärkere Abscheidung in den Tälern verglichen mit den Spitzen findet nicht statt. Nach der Querschnittsaufnahme 3.5c stehen die ZnO:Al-Körner nicht ganz senkrecht auf den schräg verlaufenden Pyramidenseiten sondern sind um etwa $5,8^\circ \pm 1,8^\circ$ (Mittelwert aus zehn Winkeln zwischen Pyramidenflanke und „REM-Korngrenze“ plusminus Standardabweichung) aufgerichtet. Verglichen mit der Polfigur zeigt sich demnach, dass die Verkipfung der c-Achse in den Körnern etwa so groß ist wie die Verkipfung der Korngrenzen, d. h. die c-Achse verläuft im Wesentlichen parallel zur ZnO-Korngrenze.

Im Vergleich zum glatten Substrat tauchen auf den Pyramiden markante Bereiche auf, die in dieser Arbeit eine zentrale Rolle einnehmen werden: Im Bereich einer Pyramidenfurche (Abb. 3.5c), wo benachbarte Pyramidenseiten zusammenfallen, ist das ZnO:Al-Wachstum gestört. In diesem Bereich sind die ZnO:Al-Kristallite kleiner, die Körner müssen ihre Form anpassen und sind unregelmäßig nebeneinander angeordnet. Direkt über der Siliziumfurche können beim Wachstum kleine Spalten entstehen, an denen sich nur die Ecken einzelner ZnO-Körner berühren. Diese sind die dunkler erscheinenden Furchen in der Aufsicht. Das unregelmäßige ZnO-Wachstum lässt sich mit dem Modell der minimalen Oberflächenenergie aus Abschn. 3.3.2 erklären. Im Falle des pyramidenförmigen Substrats können die ZnO-Körner an zwei aufeinander zulaufenden Seitenflächen auch zunächst nur unter dem 48° -Winkel wachsen. Allerdings stoßen die Körner auf benachbarten Pyramidenseiten zusammen und ein weiteres Wachstum ist ausgeschlossen. Die weiter oben liegenden Körner können sich auch gerade so berühren, dass sich darunter ein Hohlraum bildet.

Die Ansammlung der unregelmäßig angeordneten Körner und Korngrenzen bezeichnen wir als *Makrokorngrenze*¹¹. Eine Makrokorngrenze entsteht also durch eine Unregelmäßigkeit in der Substratmorphologie (z. B. durch einen Versatz in der Oberfläche oder der Übergang von einem Korn zum nächsten) und führt zu einer Störung im ZnO-Wachstum. Die Makrokorngrenzen auf den Siliziumpyramiden sind ebenfalls stochastisch verteilt und hängen sehr von der Anordnung benachbarter Pyramiden und ihrer Größe ab. Die laterale Ausdehnung der Makrokorngrenze liegt zwischen 150 – 500 nm und sie erstreckt sich über die ganze Dicke des Films und die Furche der Pyramide. Innerhalb einer Pyramidenfurche bilden in lateraler Richtung etwa 10 – 20 Körner eine Makrokorngrenze.

Auf den Siliziumzinnen (Abb. 3.5e u. 3.5f) wird die Oberfläche ebenfalls vollständig vom ZnO:Al bedeckt. Die Schichtdicken innerhalb einer Periode hängen von der Strukturweite und vom Ort (Steg, Graben und Flanken) ab. Der Vergleich der Schichtdicken an verschiedenen Perioden zeigt eine vernachlässigbare Abweichung zwischen den Perioden. Auf einem Steg scheidet sich etwa genauso viel ZnO:Al ab wie auf einem glatten Referenzsubstrat. Im Graben ist die Schichtdicke geringer als auf dem Steg, allerdings nimmt die Differenz bei größerer Grabenbreite ab. An den Flanken ist die Schichtdicke geringer als im Graben und benachbarte Korngrenzen stehen wie im Fall der Siliziumpyramiden aufgerichtet zur Sputterrichtung hin.

¹¹In [55] wurde diese Stelle *extended grain boundary* (eGB) genannt. Mögliche andere Bezeichnungen sind erweiterte Korngrenze, Strukturstörung, Wachstumsanomalie oder Substrat-induzierte ZnO-Störung.

Auf dem Steg und im Graben - außer bei den rot eingefärbten Ecken in Abb. 3.5e - sind die ZnO-Körner parallel zueinander angeordnet und bilden einen ebenso kompakten Film wie auf einem glatten Substrat. An den Flanken sind die ZnO-Körner ebenso parallel angeordnet - wenn auch schräg - und die Körner reichen vom Silizium bis zur freien Oberfläche. An den vier Ecken innerhalb einer Strukturperiode sind die Kristallite ungeordneter gewachsen und bilden jeweils eine Makrokorngrenze (rot eingefärbt), wobei sich zwischen den gestörten Eckbereichen oben am Steg und unten im Graben Unterschiede feststellen lassen: Im Graben ist die Ecke konvex gekrümmt, es kommt wie in der Pyramidenfurche zu Platzmangel und die Körner müssen ihre Form der Geometrie anpassen. Am Steg ist die Oberfläche konkav gekrümmt und führt zu einem zu großen Bereich, der vom ZnO gefüllt werden muss. Die Körner sind hier größer und bilden sogar einen Wulst. Es ist anzunehmen, dass sich eine Makrokorngrenze an der Pyramidenspitze sehr ähnlich zur Ecke am Steg verhält.

Trotz der Unterschiede zwischen Steg- und Grabenmakrokorngrenze lässt sich festhalten, dass bei beiden Typen das ZnO:Al-Wachstum gestört ist. Wie in Abb. 3.5e rot dargestellt erstreckt sich die Makrokorngrenze im Querschnitt in guter Näherung über einen rechteckförmigen Bereich, bei dem die Seitenlängen durch die ZnO:Al-Dicke an der Flanke und auf dem Steg bzw. Graben vorgegeben sind.

Anhand einer zinnenförmigen Probe wird das strukturelle Aussehen im REM nach Aussetzung der Probe für 1000 h im Klimaschrank diskutiert, da sie die interessanten Merkmale Korn, Korngrenze und Makrokorngrenze enthält. Die Aussetzung im Klimaschrank greift in der exponierten Querschnittsfläche das Silizium und das ZnO:Al an (Abb. 3.6a). Aus dem ZnO:Al wachsen Nanostäbchen-ähnliche Strukturen. Dahinter lässt sich schwach die polykristalline Anordnung des ZnO:Al erkennen. Ähnliche Nanostäbchen wurden nach Aussetzen eines Chalkopyritmoduls im Klimaschrank am ZnO:Al/Molybdän-Übergang (P3-Schnitt bei der seriellen Verschaltung) beobachtet. Eine EDX-Analyse zeigte dort, dass es sich dabei um ZnO-Nanostäbchen handelt, die kein Molybdän enthalten¹². Die feucht-warme Atmosphäre scheint offensichtlich das Wachstum von ZnO-Nanostäbchen zu aktivieren.

Wird diese Probe parallel zur exponierten Querschnittsfläche gebrochen, so erhielt man die REM-Aufnahmen in Abb. 3.6b u. 3.6c. Sowohl auf den glatten Flächen wie auch an der Makrokorngrenzen ist keine strukturelle Veränderung im ZnO:Al mit dem REM auflösbar. Insbesondere findet kein Aufplatzen oder Abtrag der ZnO-Schicht im Bereich der Makrokorngrenzen statt.

3.5 Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen vor und nach Alterung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde keine strukturelle Veränderung durch feuchte Hitze mit dem REM aufgelöst. Mit dem höheren Auflösungsvermögen des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) sollen jetzt die gleichen Fragestellungen nach dem Wachstum des ZnO:Al und seiner strukturellen Stabilität unter feuchte Hitze beantwortet werden.

Experiment. Etwa 400 nm dickes ZnO:Al wurde statisch auf zwei zinnenförmigen Siliziumsubstraten mit 1,5 μm Graben- und Stegbreite (s. 2.2.4) abgeschieden. Die zinnenförmigen Siliziumsubstrate haben den Vorteil, dass sie sowohl definiert glatte Bereiche als auch Makrokorngrenzen aufweisen. Eine der beiden Proben wird 1000 h im Klimaschrank gestresst, die andere solange in einem Plastikbehälter gelagert. Anschließend werden aus beiden Proben Dünnschliffe für hochauflösende TEM-Untersuchungen präpariert (s. Anhang B.3.2). Die Aufnahmen wurden mit einem Philips CM12/STEM mit bis zu 120 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Das Gerät hat eine LaB₆-Kathode und eine Super TWIN Linse für Hochauflösung (0,30 nm Punktauflösung; 0,14 nm Linienauflösung).

TEM-Aufnahmen der unbehandelten und gealterten Probe sind in Abb. 3.7 und Abb. 3.8 gezeigt.

Abb. 3.7a und 3.8a zeigen eine Übersichtsaufnahme des Stegs mit der etwa 400 nm dicken ZnO:Al-Schicht. In 3.7a ist der für die Präparation notwendige Epoxidharz zu sehen. Am rechten Rand ist das ZnO:Al mitsamt dem Epoxidharz durch das Ionenätzen abgetragen. Beide Aufnahmen bestätigen, dass das ZnO:Al polykristallin ist und die einzelnen Körner vom Substrat bis zur freien Oberfläche wachsen.

¹²Kommunikation mit J. Klaer, Institut für Technologie (E-I3) am HZB.

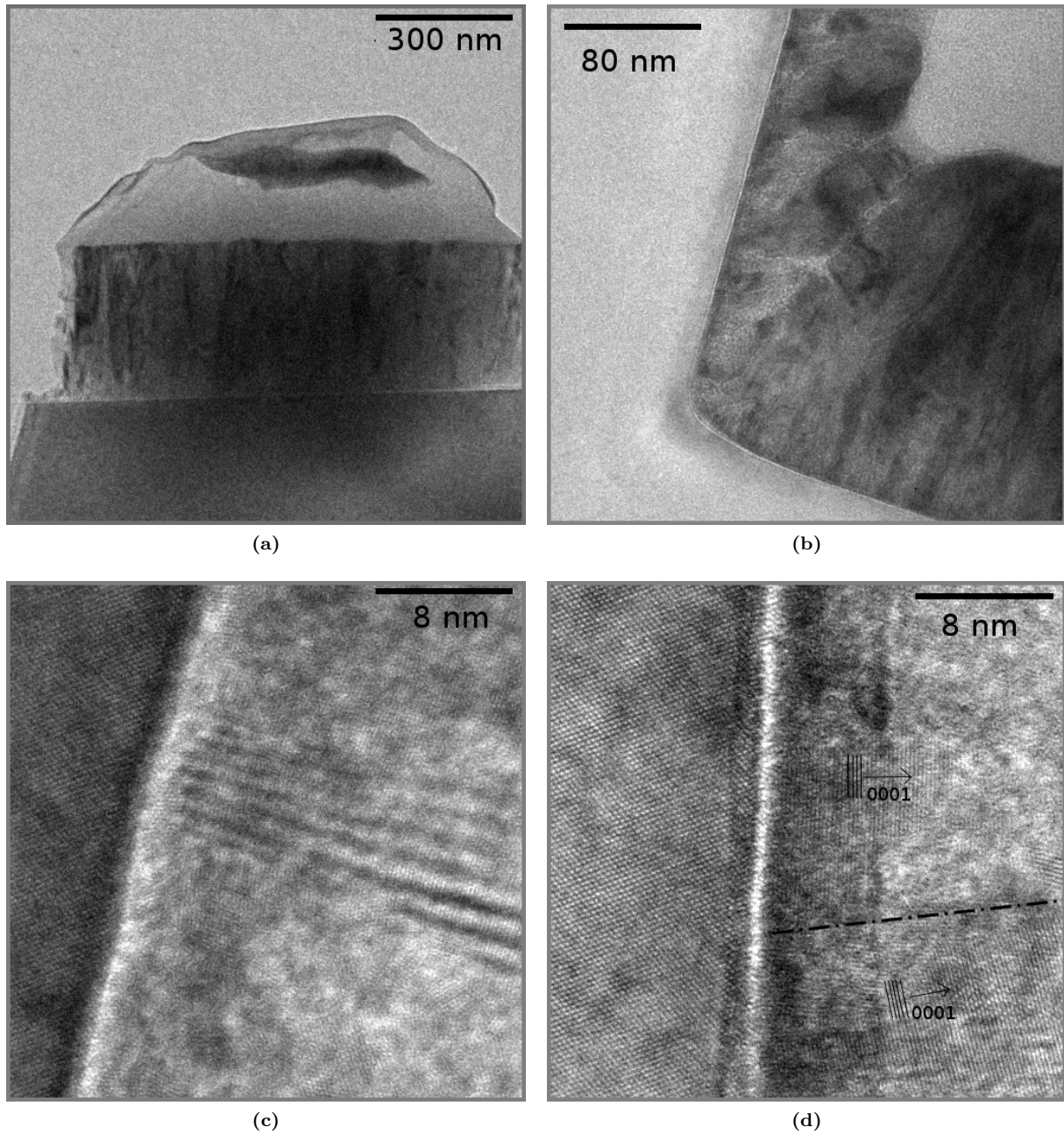


Abbildung 3.7: TEM-Aufnahmen von undegradiertem ZnO:Al auf Siliziumzinnen: (a) Teilansicht des Stegs mit Epoxidharz, (b) Übersicht einer Makrokorngrenze in einer Grabenecke, (c) und (d) Hochauflösung an zwei Stellen der Flanke mit Silizium (links) und ZnO:Al (rechts). In (d) wurde die Korngrenze (gestrichelt) zwischen zwei ZnO-Kristalliten sowie deren (0001)-Netzebenen eingezeichnet.

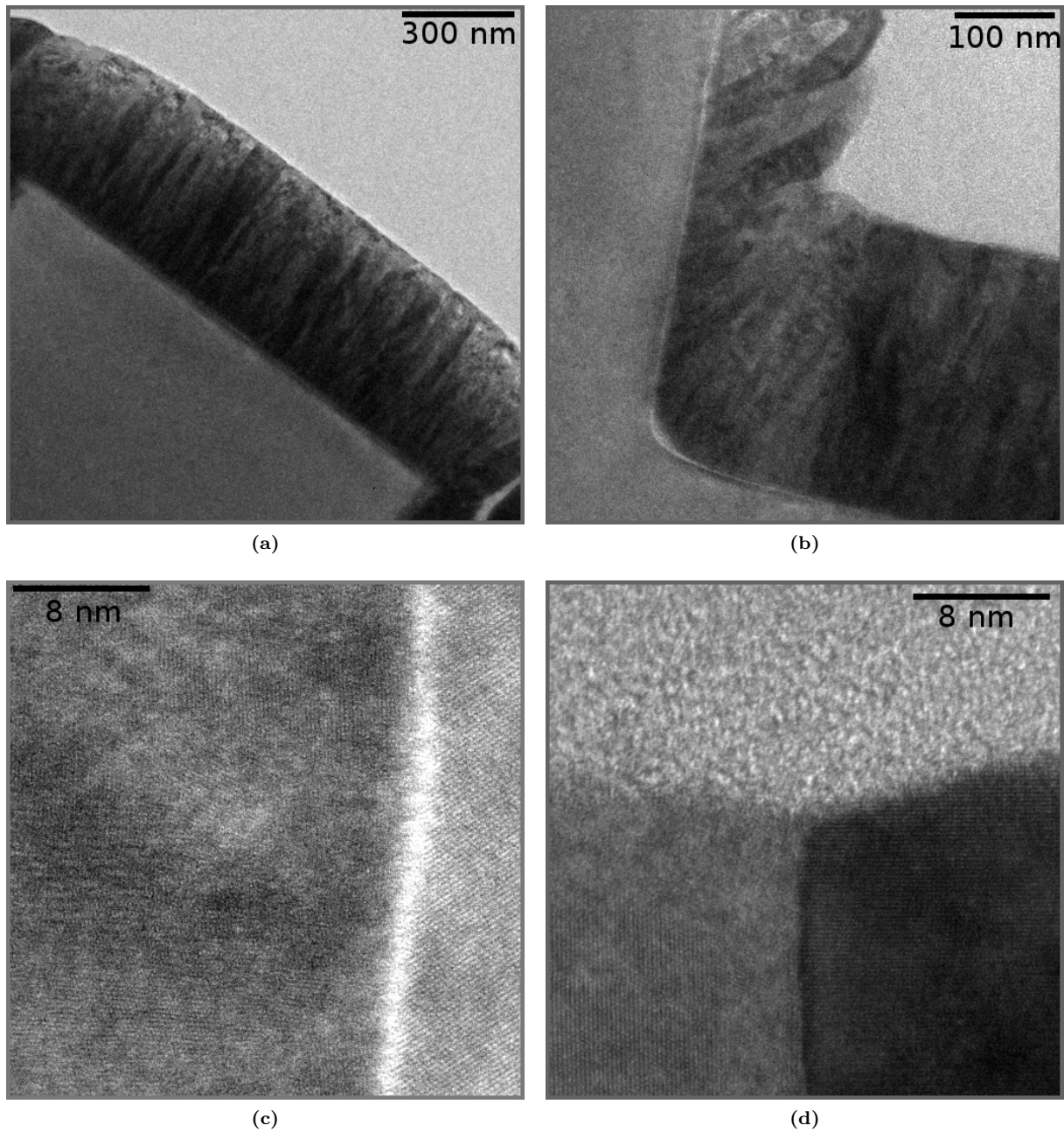


Abbildung 3.8: TEM-Aufnahmen von 1000 h DH-gealtertem ZnO:Al auf Siliziumzinnen: (a) Übersicht des Stegs, (b) Übersicht einer Makrokorngrenze in einer Grabenecke, (c) Hochauflösung an der Siliziumflanke (rechts) und ZnO:Al (links) und (d) Hochauflösung von zwei ZnO:Al-Körnern mit Epoxidharz (oben).

Die Schattierungen rühren von der von Korn zu Korn unterschiedlichen Rotation um die c -Achse her. Nach 1000 h beschleunigter Alterung in feuchter Hitze bleiben nach Abb. 3.8a die ZnO:Al-Körner auf dem Siliziumsteg genauso kompakt ausgerichtet wie im unbehandelten Fall.

Beispiele für Makrokorn Grenzen zeigt Abb. 3.7b u. 3.8b, wo jeweils eine Übersicht einer Ecke zwischen der linken Flanke und dem Graben aufgenommen ist. Dort sind die ZnO:Al-Körner wiederum durch unterschiedliche Graustufen zu erkennen. Im Graben ist das ZnO:Al dicker als an der Flanke. Während die Ausrichtung der ZnO:Al-Körner im Graben (rechter Bildrand, von der Ecke entfernt) senkrecht zur Substratoberfläche ist, sind die ZnO-Körner (oberer Bildrand, von der Ecke entfernt) etwas nach oben zur Sputterrichtung hin aufgestellt. Im Bereich der Ecke sind die Körner unregelmäßig angeordnet und sie reichen nicht mehr vom Substrat bis zur Oberfläche. Die helle Verästelung in Abb. 3.7b kann ein Bereich ohne ZnO:Al sein. Dieser taucht aber nicht an allen Ecken wie z. B. in der Ecke der degradierten Probe auf.

Das hochaufgelöste Bild 3.7c zeigt einen Ausschnitt einer Siliziumflanke (links) und dem ZnO:Al (rechts). Die Aufnahme 3.8c von der gealterten Probe ist an einer Stelle der rechten Flanke auf etwa der gleichen Höhe aufgenommen; hier befindet sich rechts das Silizium und links das ZnO:Al. Man erkennt jeweils die $\langle 100 \rangle$ -Orientierung des kristallinen Siliziumgitters und den kleinen Versatz in der Flanke, der bei der Fotolithografie entsteht¹³. Das ZnO:Al wächst bereits nach wenigen Monolagen kristallin. In der höher aufgelösten Abb. 3.7d, wo sich auf der linken Bildseite das Silizium und rechts das ZnO:Al befindet, ist ebenfalls ein weißer Streifen am Übergang zwischen Silizium und ZnO zu erkennen. Dabei handelt es sich vermutlich um einen optischen Kanteneffekt, der zu einer höheren Transmission führt, und nicht um eine amorphe Zwischenschicht¹⁴. Die mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhandene SiO₂-Schicht lässt sich nicht ausmachen und kann folglich nur wenige Monolagen dick sein.

In allen Hochauflösungsaufnahmen sind mehrere Netzebenen zu erkennen. Die Hauptwachstumsebene (c -Ebenen mit Normalenvektor $[0001]$, vgl. Abb. 3.7d) bildet sich schon nach wenigen Monolagen und verläuft im Wesentlichen parallel zur Grenzfläche Silizium/ZnO:Al. Das ZnO:Al nimmt nicht die Orientierung des Substrats an, d. h. es wächst in Übereinstimmung mit den Polfigurmessungen in 3.3 nicht epitaktisch.

Ein Beispiel für zwei ZnO:Al-Körner auf dem Steg an der exponierten Oberfläche zeigt Abb. 3.8d (oben befindet sich das amorphe Epoxidharz). An dieser Oberfläche, die direkt der Klimaschrankatmosphäre für 1000 h ausgesetzt war, weisen die Körner weiterhin kristalline Gitterebenen auf.

Diskussion. Die ZnO:Al-Kristallite wachsen entlang ihrer c -Achse und fasertexturiert auf dem Siliziumsubstrat. Das kann an der amorphen Siliziumoxidschicht (SiO₂) zwischen dem Siliziumsubstrat und ZnO-Film liegen, die sich natürlich auf dem Siliziumwafer bildet oder beim Sputtern mit Sauerstoff entsteht.

Der Vergleich der TEM-Aufnahmen vor (Abb. 3.7) und nach (Abb. 3.8) künstlicher Alterung zeigt keinen strukturellen Unterschied der ZnO:Al-Schichten. Selbst nach der Aussetzung im Klimaschrank zeigen die ZnO:Al-Körner an der exponierten Oberfläche ihre kristallinen Gitterebenen. Auch im Bereich der Makrokorn Grenzen lassen sich keine strukturellen Veränderungen durch feuchte Hitze feststellen. Die TEM-Aufnahmen untermauern also die Ergebnisse der Polfiguren und des REM.

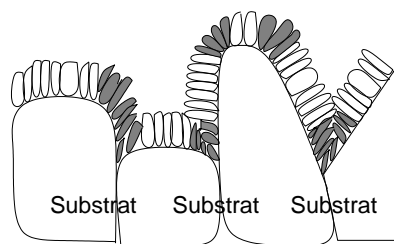
3.6 Strukturelle Stabilität und Strukturmodell

Die strukturellen Untersuchungen am ZnO:Al-Film in diesem Kapitel zeigten: Das ZnO:Al wächst polykristallin auf allen Substraten. Die statische Abscheidung in der Sputteranlage führt zu einer vollständigen Bedeckung der Substratoberfläche und zu einer fast homogenen Filmdicke. Die Polfiguren (Abschn. 3.3) zeigten, dass die Kristallite eine Fasertextur aufweisen und mit ihrer c -Achse überwiegend senkrecht zur Substratoberfläche wachsen. Nur wenn die lokale Oberfläche zur Abscheiderichtung beim Sputtern geneigt ist, werden die Kristallite um wenige Grad in diese Richtung aufgestellt. Die Textur hängt somit nicht von

¹³Die dunklen Streifen im ZnO:Al sind Moiré-Muster. Das ist ein Interferenzmuster aufgrund einer keilförmigen Schicht, welche bei der Präparation entstehen kann.

¹⁴Das weiße Band tritt auch am Übergang zwischen Silizium und kristallinem CISE auf. Das Chalkopyrit wächst epitaktisch auf dem Silizium, so dass eine amorphe Zwischenschicht ausgeschlossen werden muss. (Kommunikation P. Schubert-Bischoff)

Abbildung 3.9: Skizze des ZnO:Al-Strukturmodells: Auf dem Substrat mit einer μm -Rauheit scheidet sich das polykristalline ZnO ab (Körner (blau), ZnO-Korngrenze (lila) und Makrokorngrenze (grün)).



der kristallografischen Struktur des Substrats sondern von einem sich selbst-ordnenden Effekt ab. Dieser ist bedingt durch die Minimierung der Freien Energie der Kristalloberfläche sowie dem Abscheidewinkel zwischen dem Depositionsmaterial und der Substratoberfläche. Solche Kristallisationsphänomene werden auch als Selbsttextur bezeichnet [85]. Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen (Abschn. 3.5) bestätigen diese Beobachtungen und sind mit den Ergebnissen aus der Literatur (vgl. Abschn. 3.1) in Übereinstimmung.

Mit diesem Ergebnis und dem Vergleich des Wachstums auf der Puffer-/Chalkopyritunterlage aus der Literatur stellen wir daher fest: Kristallografisch und strukturell unterscheidet sich das auf den Modellsubstraten abgeschiedene ZnO:Al nicht von dem in der Anwendung als Frontkontakt der Chalkopyritsolarzelle (Abb. 3.1). Damit eignen sich die Modellsubstrate zur isolierten Untersuchung der ZnO:Al-Stabilität.

Nach den REM-Aufnahmen führt die Abscheidung der ZnO-Schicht auf einer rauen Substratoberfläche lediglich zur Glättung aufgrund der fast homogen aufgetragenen Filmdicke, aber nicht zu einem Ausgleich der Topografie durch eine verstärkte ZnO-Ablagerung im Graben. Die vollständige Bedeckung mit dem dünnen Film z. B. auf einem Chalkopyritabsorber oder der texturgeätzten Siliziumpyramiden (Abb. 3.5) führt deshalb zu einem komplex aufgebauten ZnO:Al-Film.

Um die Komplexität zu reduzieren, stellen wir ausgehend von den Untersuchungen dieses Kapitels das in Abb. 3.9 skizzierte Strukturmodell auf. Die Oberfläche eines Substrats hat eine Rauheit im μm -Bereich (vgl. Tab. 2.1). Es weist lokal glatte Bereiche wie die Oberfläche eines Chalkopyritkorns oder die Seitenfläche einer Pyramide, aber auch Unstetigkeiten oder Störungen wie der Übergang von einem CIS-Korn zum nächsten, einer Pyramidenfurche oder die Ecke bei den zinnenförmigen Siliziumsubstraten auf. Auf der (lokal) glatten Unterlage scheidet sich das polykristalline ZnO:Al homogen ab. Die Körner sind etwa gleich lang und gleich groß; ihre Korngrenzen stehen nahezu parallel zueinander und sie bilden eine kompakte Schicht. Im Bereich einer Störung in der Substratmorphologie kommt es zu einer *Makrokorngrenze* im ZnO:Al. Das ist ein lokal begrenztes Gebiet oberhalb der Substratstörung, in dem die ZnO:Al-Kristallite kleiner sowie unregelmäßig angeordnet sind und mehr Korngrenzen auftreten.

Der Vergleich der REM- und TEM-Aufnahmen von einem ZnO:Al-Film vor und nach dem Aussetzen für 1000 h in feuchter Hitze zeigt keine strukturelle Veränderung der Kristallinität in den Körnern, der Ausrichtung der Korngrenzen und auch keine Veränderung der Makrokorngrenzen.

Kapitel 4

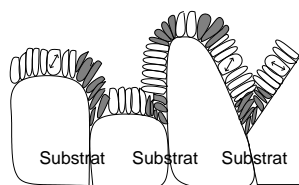
Optische Eigenschaften von ZnO-Schichten

Ein TCO zeichnet sich neben der Leitfähigkeit durch seine Transparenz aus. In diesem Kapitel wird der Einfluss feuchter Wärme auf die Stabilität der optischen Eigenschaften von ZnO:Al-Schichten untersucht.

Dazu werden in Abschn. 4.1 die optischen Spektrometer vorgestellt, mit denen die Transmission und Reflexion von ZnO gemessen wird. Motiviert von einem Beispielspektrum wird der theoretische Hintergrund zur Modellierung der ZnO-Bandkante und der Infrarotabsorption durch freie Ladungsträger erarbeitet (Abschn. 4.2). Mit den vorgestellten Modellen für die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ lässt sich die gemessene Transmission und Reflexion von dotiertem und undotiertem ZnO modellieren, und es zeigt sich, dass sich die Schichten parametrisieren lassen (Abschn. 4.3). Es wird diskutiert, dass die optische Anregung im Infraroten sensitiv auf die Intrakorneigenschaften der polykristallinen ZnO:Al-Schicht ist (Abb. 4.1). Daher lassen sich aus der Transmissions-/Reflexionsmessung die elektrischen Parameter Leitfähigkeit, Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration der ZnO:Al-Körner isoliert von den Korngrenzen und Makrokorngrenzen bestimmen.

Mit diesem Hintergrund werden in Abschn. 4.4 verschiedene Alterungsreihen mit ZnO:Al unterschiedlicher Dicke auf glatten und rauen Quarzglassubstraten durchgeführt. Damit lässt sich einerseits die Frage nach der Transparenz unter feuchter Wärme beantworten. Andererseits lässt sich das Verhalten der aus der Anpassung ermittelten elektrischen Korneigenschaften studieren.

Abbildung 4.1: Durch optische Anregung werden die Intrakorneigenschaften der ZnO-Schicht gemessen.



4.1 Spektrometer zur Messung von Transmission und Reflexion

Zur Messung von Transmission und Reflexion wird die Probe mit einer stabilen Lichtquelle beleuchtet und ihr transmittiertes bzw. reflektiertes Licht detektiert. Der für die Untersuchung der ZnO-Bandkante und freie Ladungsträgerabsorption interessante Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung wird in den ultra-violetten Bereich (UV) zwischen 200 – 380 nm, den sichtbaren (VIS) 380 – 780 nm sowie den nahen (NIR) 780 – 2500 nm, mittleren (MIR) 2,5 – 25 μm und fernen Infrarotbereich (FIR) 25 – 1000 μm aufgeteilt. Der für die Lichteinkopplung der CIGS-Solarzelle wichtige Wellenlängenbereich liegt zwischen der Bandlücke des ZnO und der des Absorbers (vgl. Tab. 1.1), also etwa zwischen 340 – 1100 nm. Der Spektralbereich von 250 – 2500 nm kann mit dem Cary-Spektrometer (s. 4.1.1) abgedeckt werden; für den mittleren Infrarotbereich dient die fouriertransformierte IR-Spektroskopie (FTIR), die in 4.1.2 vorgestellt wird.

4.1.1 UV-VIS-NIR Gitterspektrometer

Das Cary 500 UV-VIS-NIR Spektrometer vom Hersteller Varian [101] ist ein Gitterspektrometer, mit dem die Transmission T und Reflexion R zwischen 250 – 2500 nm aufgenommen wurde. Als Lichtquelle zwischen 250 – 380 nm diente eine Deuteriumlampe; für höhere Wellenlängen wurde eine Wolframhalogenlampe verwendet. Das erzeugte Licht wird von einem Lottrow-Gittermonochromator zerlegt und hat eine Wellenlängenauflösung von $\pm 0,1$ nm (UV-VIS) bzw. $\pm 0,4$ nm (NIR). Ein Chopper (30 Hz) dient als Frequenzgeber für die Lock-In-Technik zur Detektion, um das Signal-zu-Rauschverhältnis zu verringern. Außerdem teilt er den Lichtstrahl in einen Proben- und Referenzstrahl und gleicht so Schwankungen der Lichtintensität aus. Zusätzlich werden Baselines für 0% und 100% Transmission und Reflexion aufgenommen, um parasitäre Untergrundlinien (wie z. B. Wasser aus der Luft bei 1429 nm oder CHCl_3 bei 2365 nm) herauszufiltern und die Messung zu kalibrieren.

Das Spektrometer ist mit einer Integrationskugel (Ulbrichtkugel) ausgestattet, welche das in alle Raumrichtungen gestreute Licht solange reflektiert bis alle Photonen durch die kleine Öffnung auf den Detektor fallen. Dadurch lässt sich auch der diffuse Anteil der totalen Reflexion¹ messen. Die Kugel ist mit hochreflektierendem Teflon (PTFE) auf der Innenseite beschichtet und das Verhältnis der Zugangsöffnungen zu Kugelfläche beträgt 3%. Die Detektoren sind an der Integrationskugel angebracht. Der Referenzstrahl wird direkt detektiert, der Probenstrahl in der Ulbrichtkugel gesammelt und zu den Detektoren gestreut. Ein Photomultiplier (R928 PMT) sammelt im Bereich von 250 – 905 nm mit einer Schrittweite von zwei Nanometern eine Sekunde lang das Licht. Zwischen 905 – 2500 nm wird ein PbS-Halbleiterdetektor eingesetzt, der aufgrund der niedrigeren Auflösung und Trägheit im Vergleich zum Photomultiplier alle 4 nm misst und zwei Sekunden sammelt. Die Zeit für die Aufnahme eines T- oder R-Spektrums beträgt somit ca. 25 Minuten.

Die spektrale Bandbreite bei der Aufnahme eines Spektrum beträgt 2,5 nm. Dadurch wird die Detektionsgenauigkeit durch Rauschen limitiert und beträgt nach Herstellerspezifikation $\pm 0,03\%$ absolut (Photomultiplier) bzw. 0,3% absolut (PbS) [101]. Detektor- und Lichtquellenwechsel führen zu Sprüngen in den Spektren, die durch geeignete Wahl der Wechselwellenlänge und der spektralen Bandbreite minimiert werden. Alle Spektren werden mit obiger Einstellung aufgenommen.

Bevor die erste Baseline aufgenommen wird, sollten die Lampen mindestens eine halbe Stunde warmgelaufen sein. Eine systematische Fehlerquelle ist die oben erwähnte apparativ-bedingte Detektionsgenauigkeit. Die Absorption $A = 1 - T - R$ kann somit nur auf 0,6% absolut bestimmt werden, was insbesondere in Bereichen niedriger Reflexion zu einem unphysikalischen $A < 0$ führen kann.

Der Photonenfluss des Lichtstrahls am Probenort lag unterhalb des Messbereichs eines Laserintensitätsmessers (Coherent, FieldMate) von $0,26 \frac{\text{mW}}{\text{m}^2}$ (gemessen auf einer kreisrunden Fläche von 7 mm Durchmesser bei 280, 500 und 600 nm). Diese durch die Gitterapparatur bedingte kleine Intensität ist der wesentlich Grund für die lange Aufnahmezeit von 30 min eines Spektrum.

4.1.2 FTIR-Spektrometrie

Beim FTIR-Spektrometer wird statt des Gitterspektrometers ein *Interferometer* verwendet. Im Interferometer wird der von der Lichtquelle ausgesandte Strahl in zwei Teilstrahlen zerlegt, die zwei getrennte optische Wege zurücklegen und anschließend wieder interferieren. Der interferierte Strahl wird durch die Probe (oder eine Vakuumreferenz) geschickt und dann detektiert. Die optische Wegdifferenz s zwischen den beiden Wegen ist variabel - realisiert durch einen beweglichen Spiegel - und der Detektor misst die auftreffende Strahlungsintensität $I(s)$, was als *Interferogramm* bezeichnet wird. Aus der Fourierrücktransformation des Interferogramms erhält man das Spektrum. [102]

Das Transmissionsvermögen $T(\lambda) = I_{\text{Probe}}(\lambda)/I_e(\lambda)$ ist das Verhältnis des Spektrums I_{Probe} , bei dem der interferierte Strahl durch die Probe geht, und des einfallenden Spektrums I_e , bei dem keine Probe im Strahlengang liegt und der 100%-Transmission entspricht. Für die Reflexionsmessung wird der Strahlengang über eine Spiegelanordnung so umgeleitet, dass der einfallende Strahl an einem goldbeschichteten Plättchen (entspricht 100% Reflexion) oder an der Probe reflektiert werden muss, um detektiert zu werden.

¹Die totale Transmission T setzt sich aus der direkten und diffusen zusammen: $T = T_{\text{direkt}} + T_{\text{diffus}}$ (R dito). Das Einsatzbauteil mit der Ulbrichtkugel erlaubt auch die separate Messung von T_{diffus} und R_{diffus} .

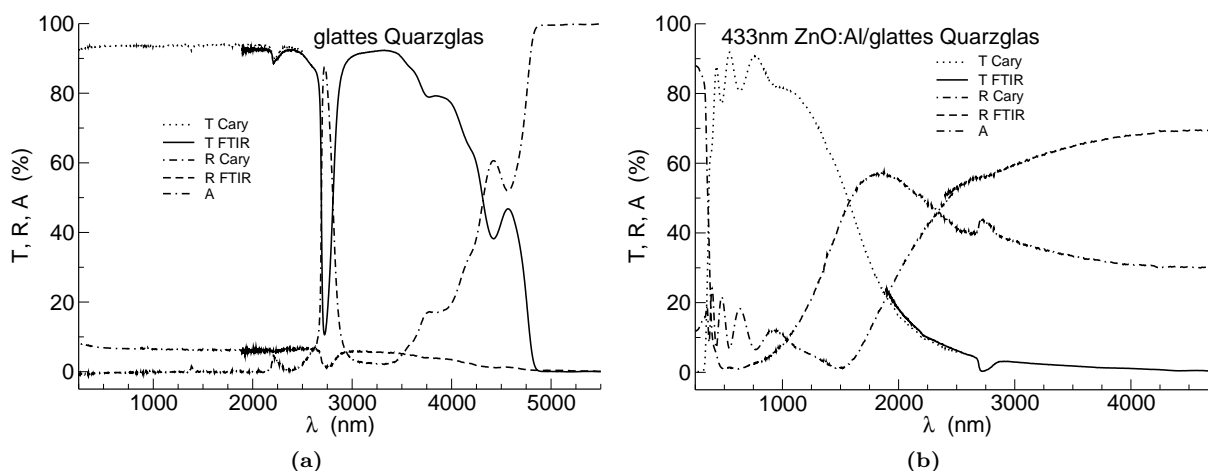


Abbildung 4.2: Die Transmission T, Reflexion R und Absorption A in Abhängigkeit der Wellenlänge λ von (a) 1 mm dickem glatten Quarzglas und (b) einer 433 nm dicken ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas (Schichtdicke durch Fit bestimmt). Die Spektren wurden im UV-VIS-NIR-Bereich am Cary und im NIR-MIR am FTIR-Brucker aufgenommen. In (b) deutlich zu erkennen ist die Bandkante des ZnO:Al bei ca. 340 nm, die Interferenzen aufgrund von Mehrfachreflexionen zwischen 340 – 1000 nm und die Absorption im Infraroten.

Die Probe wird mit dem kontinuierlichen, kreisförmig ausgedehnten Lichtbündel des gesamten Lampenspektrums bestrahlt. Dadurch ergeben sich zahlreiche Vorteile gegenüber einem Gitterspektrometer: ein höherer Photonenfluss und damit eine geringere Messzeit von wenigen Sekunden für ein Spektrum; weniger Verzerrungen im berechneten Spektrum, da Schwankungen in der Lichtquelle alle Wellenlängenbereiche gleichermaßen betreffen. Der Nachteil einer langen Berechnung der Rücktransformation stellt sich mit den heutigen Rechnern nicht mehr.

Zur Abdeckung des NIR/MIR-Spektralbereichs wurde ein FTIR-Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker verwendet. Dabei wird das Interferogramm mit einem Genzel-Interferometer hergestellt, bei dem der zentrale Scannerspiegel so fährt, dass der optische Weg in beiden Interferometerarmen entgegengesetzt verändert wird. Während einer Messung ist das Gesamtsystem in einem Grobvakuum von ~ 10 mbar, was CO_2 - und H_2O -Absorptionsbanden unterdrückt. Als Lichtquellen dient eine Wolframlampe (NIR) und ein Globalstab (Siliziumcarbid, MIR). Der Strahlteiler im NIR und MIR ist aus Ge/KBr und die Signalaufnahme geschieht mit einem InSb- (NIR) und DTGS-Detektor (MIR). Die Fouriertransformation wird mit dem Programm OPUS berechnet. Für eine Transmissions- oder Reflexionsmessung werden jeweils zehn Scans mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt.

4.1.3 Typisches optisches Spektrum von ZnO:Al vom UV bis ins IR

Zur Vergleichbarkeit der beiden Spektrometer im Übergangsbereich und für einen ersten Überblick wird ein typisches T/R-Spektrum von Quarzglas und einer ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas gezeigt.

Abb. 4.2 zeigt die totale Transmission und Reflexion von glattem Quarzglas und ein Beispiel für eine typische ZnO:Al-Schicht auf dem glatten Quarzglas. Ferner ist das Absorptionsvermögen eingezeichnet. Die Spektren wurden zwischen 250 – 2500 nm am Cary und zwischen 2,2 – 25 μm am FTIR aufgenommen und zeigen im Übergangsbereich eine gute Übereinstimmung. Quarzglas hat zwischen 250 – 2700 nm eine konstant hohe Transmission über 90%, eine niedrige Reflexion von unter 10% und so gut wie keine Absorption; daher eignet es sich vorzüglich als Substrat für optische Messungen in diesem Wellenlängenbereich. Um 2750 nm liegt ein durch OH-Gruppen verursachtes Absorptionsband vor [75]. Ab etwa 3750 nm steigt die Absorption aufgrund von (Multiphonon-)Gitterschwingungen des Si – O-Netzwerks an und ab 5000 nm ist es völlig intransparent und reflektiert nicht mehr.

Mit einem zusätzlichen ZnO:Al-Film auf dem Quarzglas ändert sich die Transmission und Reflexion dieses optischen Stapels erheblich und weist drei interessante Bereiche auf: Um 350 nm zeigt sich die

optische Bandlücke des ZnO:Al von $\sim 3,7$ eV durch den starken Abfall der Absorption einhergehend mit einem starken Anstieg der Transmission. Die Energie des Photons unterhalb der Bandlücke reicht nicht mehr aus, um ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband anzuregen, d. h. die Absorption des Photons für Intrabandübergänge findet nicht mehr statt. Im Sichtbaren treten *Interferenzen* in der Transmission und Reflexion auf. Der Grund sind Mehrfachreflexionen im ZnO-Film an den Grenzflächen zum Quarzglas und zur Luft und damit vermehrte Durchgänge des reflektierten Lichts durch den Film; dabei kommt es zu Gangunterschieden, die konstruktiv und destruktiv interferieren können. Im Absorptionsspektrum fallen diese Interferenzen in guter Näherung heraus, da es sich dabei um eine grenzflächen- aber keine materialabhängige Erscheinung handelt. Somit ist das hier gezeigte kaum interferenzabhängige Absorptionsspektrum ein Maß für die Güte der optischen Messung.

Im NIR sinkt die Transmission während die Reflexion zunimmt, was am Anstieg der Absorption mit einem Maximum bei 1840 nm liegt. Wie in 4.2.5 diskutiert wird, liegt das an der *Absorption freier Ladungsträger* im hochdotierten ZnO:Al. Das Absorptionsband im Quarzglas bei 2750 nm zeigt sich als kleiner Einbruch in der Transmission in Abb. 4.2b.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die aus T und R zusammengesetzte Absorption maximal $-0,9\%$ beträgt. Diese kann nicht vollständig durch die Messungenauigkeit des Cary-Spektrometers erklärt werden. Es gibt also einen zusätzlichen systematischen Fehler von etwa $0,3\%$ absolut.

4.2 Theoretische Grundlagen zu den optischen Spektren

Um aus einem wie im vorangegangenen Abschnitt gemessenen Spektrum physikalische Größen wie Schichtdicke, Bandlücke, Ladungsträgerkonzentration oder Beweglichkeiten herauszuziehen, werden hier die Grundlagen für das aufzustellende optische Modell zusammengestellt. Dieses berücksichtigt den Aufbau des Schichtstapels mit Hilfe der Mehrschichtoptik (in 4.2.2), die Art der Bandlücke im UV (in 4.2.4) und die Absorption durch freie Ladungsträger (in 4.2.5). Für den UV- und IR-Bereich werden jeweils verschiedene Modelle vorgestellt, deren Übereinstimmung und physikalische Relevanz bei der Modellierung in Abschn. 4.3 gegenübergestellt werden.

4.2.1 Einführung optischer Größen, Gütekriterium für ein TCO

Aus den Maxwellgleichungen ohne Raumladung in einem nicht-leitfähigen und nicht-magnetischen Material ergibt sich als Bewegungsgleichung für eine elektromagnetische Welle [103]

$$\Delta \mathcal{E} - \epsilon_0 \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (4.1)$$

mit der elektrischen Feldstärke \mathcal{E} , Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 , Permeabilitätskonstanten μ_0 und Permittivität oder *dielektrischen Funktion* ϵ .

Ihre eindimensionale Lösung ist eine ebene gedämpfte in x -Richtung propagierende Welle ($c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$)

$$\mathcal{E}(x, t) = \mathcal{E}_0 \exp \left\{ i \left[\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon} x - \omega t \right] \right\} = \mathcal{E}_0 \exp \left\{ -\frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\epsilon} x \right\} \exp \left\{ i \left[\frac{\omega}{c} \text{Re} \sqrt{\epsilon} x - \omega t \right] \right\} \quad (4.2)$$

mit der Amplitude \mathcal{E}_0 . Im zweiten Term wurde ϵ in Real- und Imaginärteil aufgespalten. Nach (4.1) kann die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ von der Energie abhängen. Sie vermittelt die Antwort der Probe in Form der durch ein äußeres elektrisches Feld \mathcal{E} hervorgerufenen *elektrischen Polarisation* $\mathcal{P} = (1 - \epsilon)\mathcal{E}$. Ihre spektrale Abhängigkeit beschreibt alle optischen Anregungen wie Interband- und Intrabandübergänge, Gitterschwingungen, Exzitonen, usw. Da die Maxwellgleichungen linear sind, ist auch $\epsilon(\omega)$ eine lineare Funktion, d. h. verschiedene Beiträge gehen additiv in die dielektrische Funktion ein². Der Zusammenhang von ϵ mit dem optischen *Brechungsindex* n' , *Extinktionskoeffizienten* κ und komplexem Brechungsindex

²Es sei hier angemerkt, dass deshalb eine Zusammensetzung des Absorptionskoeffizienten α (s. Gl. (4.7)) als Summe einzelner Absorptionsbeiträge lediglich eine Näherung ist.

N ist gegeben durch

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' = (n' + i\kappa)^2 = N^2 \quad \leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} \epsilon' \\ \epsilon'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n'^2 - \kappa^2 \\ 2n'\kappa \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Für die Umrechnung von $(n', \kappa) \rightarrow (\epsilon', \epsilon'')$ wird der Real-/Imaginärteil der komplexen Wurzel aus ϵ gebildet (stets ist $\epsilon'' \geq 0$):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} n' \\ \kappa \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \operatorname{Re} \sqrt{\epsilon} \\ \operatorname{Im} \sqrt{\epsilon} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \operatorname{Re} \left\{ \sqrt{|\epsilon|} e^{i\varphi/2} \right\} \\ -\operatorname{Im} \left\{ \sqrt{|\epsilon|} e^{i\varphi/2} \right\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{|\epsilon|} \cos \frac{\varphi}{2} \\ -\sqrt{|\epsilon|} \sin \frac{\varphi}{2} \end{pmatrix}, \\ |\epsilon| &= \sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}, \quad \varphi = \arg \epsilon = \begin{cases} \arctan \frac{\epsilon''}{\epsilon'} & (\epsilon' > 0), \\ \arctan \frac{\epsilon''}{\epsilon'} + \pi & (\epsilon' < 0), \\ \frac{\pi}{2} & (\epsilon' = 0). \end{cases} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Alternativ wird das quadratische Gleichungssystem (4.3) gelöst:

$$n' = \begin{cases} \sqrt{\frac{\epsilon'}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} \right)} & (\epsilon' > 0), \\ \sqrt{\frac{\epsilon'}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} \right)} & (\epsilon' < 0), \\ \sqrt{\frac{\epsilon''}{2}} & (\epsilon' = 0), \end{cases} \quad \kappa = \frac{\epsilon''}{2n'}. \quad (4.5)$$

Damit genügt die Kenntnis *eines* Datensatzes (ϵ', ϵ'') oder (n', κ) für die optische Charakterisierung einer Schicht. ϵ' und ϵ'' (bzw. n' und κ) sind wegen des Kausalitätsprinzips miteinander verknüpft (*Kramers-Kronig-Relation*³).

Die Absorption ergibt sich unmittelbar aus dem exponentiell abklingenden Term in (4.2), woraus sich der *Absorptionskoeffizient* α unter Berücksichtigung der absorbierten Intensität ($I \propto \mathcal{E}^2$), welche den Faktor 2 erklärt, ablesen lässt

$$\alpha := 2 \frac{\omega}{c} \operatorname{Im} \sqrt{\epsilon} = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} = \frac{\omega\epsilon''}{cn'}. \quad (4.7)$$

Aus den Maxwellgleichungen und mit Hilfe des Ohm'schen Gesetzes lassen sich die (reale) Leitfähigkeit σ mit der dielektrischen Funktion ϵ verknüpfen zur *frequenzabhängigen, verallgemeinerten Leitfähigkeit* oder dynamische Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}$ bzw. umgekehrt zur *verallgemeinerten dielektrischen Funktion* $\tilde{\epsilon}$:

$$\tilde{\sigma} = \sigma - i\omega\epsilon_0\epsilon, \quad \tilde{\epsilon} = \epsilon + i \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}. \quad (4.8)$$

Demnach gibt es eine Phasenverschiebung zwischen der angreifenden Kraft (\mathcal{E} -Feld) und dem Strom (dielektrische Verschiebung $\mathcal{D} = \epsilon_0\epsilon\mathcal{E}$); oder für ϵ ausgedrückt: ϵ' ist ein Maß für die Verschiebung der Ladungen und ϵ'' ein Maß für die infolge der Phasenschiebung auftretenden Energieumwandlungen (dielektrische Verluste). Die *optische Leitfähigkeit* wird als reale Größe durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktion bestimmt

$$\sigma_{\text{op}} := \epsilon_0\omega\epsilon''. \quad (4.9)$$

³Die Kramers-Kronig-Relation verbindet den Realteil der Antwortfunktion eines linearen, passiven Systems mit deren Imaginärteil, also z. B. ϵ' mit ϵ'' , gemäß

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathfrak{P} \int_0^\infty d\nu \frac{\nu\epsilon''(\nu)}{\nu^2 - \omega^2}, \quad \epsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathfrak{P} \int_0^\infty d\nu \frac{\nu\epsilon'(\nu)}{\nu^2 - \omega^2}, \quad (4.6)$$

wobei der Cauchy-Hauptwert des Integrals zu nehmen ist. Allerdings kann aus den experimentell ermittelten $\epsilon''(\omega)$ -Werten nur dann der Realteil $\epsilon'(\omega)$ bestimmt werden, wenn die Reflektivität einer unendlich dicken Probe bei „allen“ Frequenzen bekannt ist, um die erforderliche numerische Integration nach (4.6) durchführen zu können.

Ist I_e die einfallende Lichtintensität und entsprechend I_a die absorbierte, I_t die transmittierte und I_r die reflektierte, so können *Absorption* A, *Transmission* T und *Reflexion* R definiert werden als

$$A := \frac{I_a}{I_e}, \quad T := \frac{I_t}{I_e}, \quad R := \frac{I_r}{I_e}. \quad (4.10)$$

Aus der Intensitätsbilanz $I_e = I_a + I_t + I_r$ ergibt sich die Beziehung

$$A + T + R = 1. \quad (4.11)$$

Die Transmission einer planparallelen Schicht der Dicke d , bei der der Lichtstrahl einmal die Schicht durchquert, beträgt $T_{\text{einfach}} = (1 - R)e^{-\alpha d}$; sie ist gerade um die Reflexion R der ersten Grenzschicht und die Absorption gemäß dem *Lambert-Beer-Gesetz* in der Schicht vermindert. An der zweiten Grenzfläche wird das Licht wieder reflektiert, so dass zunächst nur der Teil $(1 - R)^2 e^{-\alpha d}$ die Schicht verlässt. Allerdings wird der reflektierte Anteil an der zweiten Grenzfläche nochmal an der ersten zurückreflektiert, von dem wieder der Teil $R^2(1 - R)^2 e^{-3\alpha d}$ transmittiert wird, usw. Dies führt auf eine unendlich geometrische Reihe und schließlich auf

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha d}. \quad (4.12)$$

Die Näherung erhält man bei großer Absorption $\alpha d \gg 1$, weil dann das zurückreflektierte Licht in der Schicht absorbiert wird [104]. Vernachlässigt man die Mehrfachreflexionen wird die Transmission überschätzt ($T_{\text{einfach}} > T$).

Bei senkrechtem Lichteinfall von Luft auf eine Schicht mit (n', κ) gilt für die einfache Reflexion

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 = \frac{(n' - 1)^2 + \kappa^2}{(n' + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (4.13)$$

Ein Minimum der Reflexion gegen Luft liegt somit bei $\epsilon = 1$ vor. Gl. (4.13) gilt nur für eine einfache Schicht an Luft und vernachlässigt die oben genannten Mehrfachreflexionen, so dass die Reflexion an dieser Stelle nicht vollständig verschwindet. Kompliziertere optische Stapel, bei denen Mehrfachreflexionen, Absorptionen und Phasensprünge berücksichtigt werden, sind Gegenstand von 4.2.2.

Kriterien für die Güte eines TCO und seine Transparenz. Nach [105] lässt sich aus (4.12) und mit der Formel für den Schichtwiderstand $R_{\text{sq}} = 1/(\sigma d)$ (5.12) ein einfaches Maß für die Güte eines TCOs ableiten:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{R_{\text{sq}} \ln \frac{(1-R)^2}{T}}. \quad (4.14)$$

Also ein wellenlängenabhängiges Verhältnis von elektrischer Leitfähigkeit σ und optischem Absorptionskoeffizienten. Je höher das Verhältnis σ/α ist, desto besser sind die opto-elektronischen Eigenschaften des TCO⁴. Zur Bestimmung dieses Verhältnisses wird das TCO auf ein transparentes, isolierendes Substrat aufgebracht und T/R sowie der Schichtwiderstand R_{sq} gemessen. Da der gesamte Schichtaufbau die Transmission und Reflexion beeinflusst, ist dieses Vorgehen lediglich eine Vereinfachung.

Für eine quantitative Analyse der Transparenz des ZnO:Al in der Anwendung einer Chalkopyritsolarzelle muss der gesamte optische Stapel aus Fensterschichten und Absorber berücksichtigt werden, um Effekten wie Mehrfachreflexionen oder dem Brechzahlengineering Rechnung zu tragen. Die Transparenz \mathfrak{T} ist das Verhältnis des in einer idealen Solarzelle mit Quanteneffizienz $QE = 1$ oberhalb der Bandlücke

⁴In der Originalarbeit von GORDON [106] wird das modifizierte Argument $1 - A = R + T$ im Logarithmus verwendet:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{R_{\text{sq}} \ln(T + R)}.$$

E_g^A des Absorbers erzeugten Photostroms mit dem ZnO:Al, welches im optischen Gesamtsystem die Transmission $T(\lambda)$ hat, und ohne das „störende“ ZnO:Al (was $T = 1$ entspräche):

$$\mathfrak{T} = \frac{\int_{E_g^A} d\lambda \lambda F_{AM1,5}(\lambda) T(\lambda)}{\int_{E_g^A} d\lambda \lambda F_{AM1,5}(\lambda)}.$$

Hierin ist $F_{AM1,5}$ die spektrale Bestrahlungsstärke, für die typischerweise das tabellierte AM1,5-Sonnenspektrum verwendet wird [66, 107–109].

4.2.2 Transfermatrixmethode für planparallele Mehrschichtsysteme

Das optische Modell für Mehrschichtsysteme beschreibt jede Schicht l durch ihre dielektrische Funktion $\epsilon_l(\omega)$, ihre Dicke d_l und ihren Kohärenztyp (Abb. 4.3). Es benützt die Transfermatrixmethode für einen Stapel planparalleler Schichten, um sukzessive die Veränderung des elektrischen Feldes innerhalb jeder Schicht und an Grenzfläche von einer Schicht zur Nachbarschicht zu berechnen. Die kohärente Ausbreitung ist möglich, wenn die spektrale Bandbreite [110]

$$\Delta\lambda \ll \frac{\lambda^2}{2\pi n' d}. \quad (4.15)$$

Dies ist für dünne Schichten, bei denen die Dicke im Bereich der Wellenlänge liegt, und bei kleinen Brechzahlen erfüllt. Bei der inkohärenten Propagation gilt der umgekehrte Fall der Ungleichung.

Zur Berechnung⁵ von Transmission und Reflexion werden für jede Schicht zwei Transferoperationen berechnet: einmal die Transformation des elektrischen Feldes am Übergang zweier Schichten und zweitens die Transformation durch die Schicht. Wir betrachten senkrecht oder transversal polarisiertes Licht⁶, das senkrecht zur Oberfläche (y -Ebene) schwingt. Dann ist das elektrische Feld $\mathcal{E}_l = (0, \mathcal{E}_l, 0)$ in der Schicht l , das unter dem Winkel β_l einfällt:

$$\mathcal{E}_l(x, z, t) = e^{i\left(\frac{\omega}{c} x \sin \beta_l - \omega t\right)} \left(\mathcal{E}_l^+(z) + \mathcal{E}_l^-(z) \right) = e^{i\left(\frac{\omega}{c} x \sin \beta_l - \omega t\right)} \left(\mathcal{E}_l^+ e^{i\frac{\omega}{c} N_l z} + \mathcal{E}_l^- e^{-i\frac{\omega}{c} N_l z} \right), \quad (4.16)$$

mit dem verallgemeinerten komplexen Brechungsindex $N_l = \sqrt{\epsilon_l \mu_l - \sin^2 \beta_l}$. $\mathcal{E}_l^+(z)$ ist eine nach rechts ($+z$) propagierende Welle; $\mathcal{E}_l^-(z)$ eine nach links propagierende. Das von links einfallende Feld ist dann $\mathcal{E}_0^+(z_1)$, das reflektierte $\mathcal{E}_0^-(z_1)$ und das transmittierte am Stapelende $\mathcal{E}_{L+1}^+(z_{L+1})$. Wir nehmen an, dass von rechts kein Licht auf den Stapel falle, d. h. $\mathcal{E}_{L+1}^-(z_{L+1}) = 0$. Das Feld $\mathcal{E}_l(z_l)$ an der linken Grenzfläche der Schicht l ist mit dem Feld $\mathcal{E}_{l+1}(z_{l+1})$ an der rechten Grenzfläche der Schicht l mit der Transfermatrix \mathcal{M}_l verbunden

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_l^+ \\ \mathcal{E}_l^- \end{pmatrix}_{|z_l} = \mathcal{M}_l \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{l+1}^+ \\ \mathcal{E}_{l+1}^- \end{pmatrix}_{|z_{l+1}}, \quad \mathcal{M}_l := \begin{pmatrix} \frac{1}{\tau_{l-1,l}} & \frac{\rho_{l-1,l}}{\tau_{l-1,l}} \\ \frac{\rho_{l-1,l}}{\tau_{l-1,l}} & \frac{1}{\tau_{l-1,l}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_l^{-1} & 0 \\ 0 & \phi_l \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

Die Transfermatrix setzt sich aus der Übergangsmatrix an der linken Grenzfläche und der Matrix für die Propagation in der Schicht l zusammen. Die letztere enthält den Ausdruck

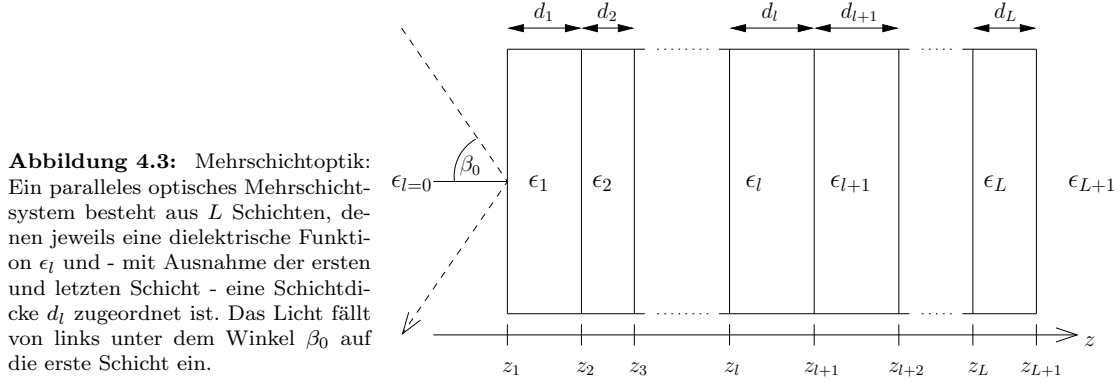
$$\phi_l = \exp \left\{ i \frac{\omega}{c} d_l N_l \right\}. \quad (4.18)$$

Mit (4.7) wird $\phi_l \phi_l^* = \exp \{-\alpha_l d_l\}$. Der Übergang wird durch die komplexen *Fresnelkoeffizienten* für die Reflexion und Transmission beschrieben, welche sich aus der Bedingung nach der Stetigkeit der Tangentialkomponenten von \mathcal{E} und der Stetigkeit der Normalkomponenten von $\epsilon \mathcal{E}$ ergeben. Sie sind definiert als:

$$r_{i,j} = \frac{\frac{N_i}{\mu_i} - \frac{N_j}{\mu_j}}{\frac{N_i}{\mu_i} + \frac{N_j}{\mu_j}}, \quad t_{i,j} = \frac{2 \frac{N_i}{\mu_i}}{\frac{N_i}{\mu_i} + \frac{N_j}{\mu_j}}. \quad (4.19)$$

⁵Die Zusammenstellung der Gleichungen erfolgt in Anlehnung an SERNELIUS [111].

⁶Für p-polarisiertes Licht wird das \mathcal{H} -Feld parallel zur Oberfläche verwendet.



Die Aneinanderreihung der l planparallelen Schichten entspricht der Multiplikation von l Transfermatrizen; zusätzlich muss die Transmission und Reflexion an der hintersten Grenzschicht bei z_{L+1} mitberücksichtigt werden, so dass gilt:

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_0^+ \\ \mathcal{E}_0^- \end{pmatrix} \Big|_{z_1} = \prod_{l=1}^L \mathcal{M}_l \begin{pmatrix} \frac{1}{\tau_{L,L+1}} & \frac{\rho_{L,L+1}}{\tau_{L,L+1}} \\ \frac{\rho_{L,L+1}}{\tau_{L,L+1}} & \frac{1}{\tau_{L,L+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{L+1}^+ \\ \mathcal{E}_{L+1}^- \end{pmatrix} \Big|_{z_{L+1}} \equiv \mathcal{M} \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{L+1}^+ \\ \mathcal{E}_{L+1}^- \end{pmatrix} \Big|_{z_{L+1}}. \quad (4.20)$$

Mit der so eingeführten Matrix \mathcal{M} lassen sich die gewünschten Felder angeben:

$$\mathcal{E}_0^+ = \mathcal{M}_{11} \mathcal{E}_{L+1}^+, \quad \mathcal{E}_0^- = \mathcal{M}_{21} \mathcal{E}_{L+1}^+. \quad (4.21)$$

Damit wird der Transmissions- und Reflexionskoeffizient

$$t_{1,L+1} = \frac{\mathcal{E}_{L+1}^+}{\mathcal{E}_0^+} = \frac{1}{\mathcal{M}_{11}}, \quad r_{1,L+1} = \frac{\mathcal{E}_0^-}{\mathcal{E}_0^+} = \frac{\mathcal{M}_{21}}{\mathcal{M}_{11}}. \quad (4.22)$$

Und schließlich ergibt sich für die Reflexion, Transmission und Absorption durch den gesamten Stapel:

$$R = |r_{1,L+1}|^2, \quad T = |t_{1,L+1}|^2 \frac{\operatorname{Re}[N_{L+1} \cos \beta_{L+1}]}{\operatorname{Re}[N_0 \cos \beta_0]}, \quad A = 1 - T - R. \quad (4.23)$$

Für eine einfache Reflexion und Transmission führt dieser Formalismus auf den Ausdruck in Gl. (4.13) und (4.12), d. h. die Terme sind im Wesentlichen durch die Fresnelkoeffizienten (4.19) gegeben. Die Ausdrücke gelten für die kohärente Ausbreitung des Lichts in allen Schichten. Eine inkohärente Propagation in der Substratschicht l wird berücksichtigt, wenn der Absolutbetrag von ϕ_l , $r_{l,j}$ und $t_{l,j}$ genommen wird [112].

Werden die Intensitäten der transmittierten und reflektierten Wellen betrachtet, so lassen sich über die Anzahl und den Hub der Interferenzen im Transmission- und Reflexionsspektrum die folgenden Aussagen treffen: Die Anzahl der Interferenzminima und -maxima ist bestimmt durch die optische Weglänge $n' d$, wobei n' die Brechzahl des Films und d seine Dicke ist. Mit zunehmender optischer Weglänge, also durch größere Schichtdicke d und/oder höhere Brechzahl n' , steigt die Anzahl der Interferenzen. Eine Veränderung der Schichtdicke hat im Gegensatz zur Veränderung von n' keinen Einfluss auf den Hub der Interferenzen. Erhöht sich dagegen n' relativ zu den Brechzahlen der benachbarten Medien, so nehmen auch beide Fresnelkoeffizienten einen höheren Wert an und bewirken eine Erhöhung der transmittierten oder reflektierten Maximalintensität, was zu einem höheren Hub führt.

4.2.3 Einfluss der Dotierung auf die optischen Eigenschaften

Beim undotierten Material ist das Fermineau E_F näherungsweise in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. Bei einer kleinen Donatorkonzentration bilden sich Donatorniveaus unter der Leitungsbandkante aus und E_F liegt zwischen dem obersten Donatorniveau und der Leitungsbandkante. Steigt die Donatorkonzentration weiter, überlappen ab einer kritischen Dichte n_c die wasserstoffähnlichen Zustände

der Donatorelektronen und bilden ein freies Elektronengas aus. Diese Dichte lässt sich mit dem *Mott-Kriterium* abschätzen [113, 114]:

$$n_c^{1/3} a_0^* \approx 0,25, \quad a_0^* = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_{\text{st}}}{\pi e^2 m_{\text{L}}^*}, \quad (4.24)$$

wobei a_0^* der effektive Bohrradius mit der statischen Dielektrizitätszahl $\epsilon_{\text{st}} = \epsilon(0)$ (s. Gl. (A.3)) des Gitters und der effektiven Leitungsbandmasse m_{L}^* ist. Die kritische Mott-dichte⁷ für ZnO beträgt $n_c = 7,75 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Das in dieser Arbeit untersuchte ZnO:Al liegt in dieser Größenordnung. Das bedeutet, die Dotieratome sind ionisiert, die Elektronen besetzen das Leitungsband bis zur Fermienergie und das ZnO:Al ist ein entarteter Halbleiter.

Die Dotierung hat drei Effekte: Sie beeinflusst die Form des Leitungs- und des Valenzbandes und damit ihre effektiven Massen $m_{\text{L,V}}^*$, welche sich insbesondere von der des undotierten Materials unterscheiden [115, 116]. Die optische Bandlücke verändert sich durch verschiedene Vielkörpereffekte und den Burstein-Moss-Shift (s. 4.2.4). Die Anwesenheit von Donatorpotenzialen, die sich nicht in die perfekte Gitterstruktur einfügen, führen zur Absorption freier Ladungsträger (s. 4.2.5). Das hat für die optischen Eigenschaften die folgenden Konsequenzen:

$\omega \gtrsim \omega_g$ Ist die Frequenz des einfallenden Lichts ω größer als die Bandlücke $\hbar\omega_g$ kommt es zu Interbandübergängen und das ZnO absorbiert das einfallende Licht.

$\omega_g > \omega \gg \Omega_p$ Zwischen der Bandlücke und der Plasmakante finden Intradbandübergänge statt und die Absorption ist gering. Die Ladungsträger streuen nach einem für das Material charakteristischen Mechanismus. Die Stoßzeit bzw. der Realteil der dynamischen Leitfähigkeit ist von der Frequenz und einem Streuexponenten \mathfrak{s} gemäß $\sigma \propto \omega^{-\mathfrak{s}}$ abhängig. Die freien Ladungsträger sind zu träge, um der schnellen Anregung zu folgen.

$\omega \gtrsim \Omega_p$ Es kommt zur Plasmaresonanz und Plasmonen können erzeugt werden.

$\omega < \Omega_p$ Unterhalb der Plasmakante können die freien Ladungsträger dem Antrieb des elektromagnetischen Feldes folgen und absorbieren die eingestrahlte Energie (Drudebereich). Die freie Wellenlänge ist kürzer als oberhalb der Plasmaenergie und die Streuung an den Störstellen wird abgeschirmt.

Dotierte Halbleiter reflektieren also das meiste Licht bei kleinen Energien und absorbieren das einfallende Licht für große Anregungsenergien. Zwischen der Plasmakante und der Bandlücke befindet sich das optische Fenster, in dem das Material transparent ist. In den beiden folgenden Abschnitten werden diese Bereiche diskutiert und geeignete Modelle vorgestellt.

4.2.4 Optische Bandlücke und Bandkantenmodelle

Die *optische Bandlücke* E_g ist definiert als die minimale Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband anzuregen.

Direkte und indirekte Bandlücke. Bei einem direkten Halbleiter oder einer *direkten Bandlücke* liegt das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum am Γ -Punkt übereinander und es gilt [110]

$$\epsilon''_{\text{direkt}}(\omega) = \frac{e^2 (2m_{\text{VL}}^*)^{3/2} |p_{\text{VL}}|^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g}}{2\pi \hbar \epsilon_0 m_e^2 (\hbar\omega)^2}, \quad \frac{1}{m_{\text{VL}}^*} = \frac{1}{m_{\text{V}}^*} + \frac{1}{m_{\text{L}}^*}, \quad (4.25)$$

$$\alpha_{\text{direkt}} = \frac{\omega \epsilon''_{\text{direkt}}(\omega)}{c n'(\omega)} \propto \frac{\sqrt{\hbar\omega - E_g}}{\hbar\omega},$$

mit dem Impulsmatrixelement p_{VL} , das die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Bändern angibt, und den effektiven Leitungs- und Valenzbandmassen $m_{\text{L,V}}^*$ ⁸.

⁷Die kritische Mott-dichte von ZnO liegt im Bereich der effektiven Zustandsdichte des Leitungsbands (vgl. Anhang A).

⁸Statt der quantenmechanischen Herleitung erhält man auch aus der folgenden Überlegung den Ausdruck für die Absorption beim direkten Übergang [117]: Da die Photonen im Vergleich zum Gitterimpuls kaum Impuls mitbringen bleibt bei der

Tauc-Graph. Nach (4.25) und (4.26) lässt sich α für einen gegebenen Übergang in Abhängigkeit von der Photonenenergie $\hbar\omega$ schreiben als [104, 118]

$$\alpha = \frac{A(\hbar\omega - E_g)^{\gamma/2}}{\hbar\omega}, \quad (4.27)$$

wobei $\gamma = 1$ bei einer direkten Bandlücke und $\gamma = 4$ bei einem indirekten Halbleiter ist. A ist eine Konstante und E_g die optische Bandlücke. Nach Tauc [119] lässt sich die optische Bandlücke E_g aus dem Graphen, in dem $(\alpha\hbar\omega)^{2/\gamma}$ gegen $\hbar\omega$ aufgetragen wird, als Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse erhalten (*Tauc-Graph*).

Der Einfluss der Dotierung auf die Bandlücke. Im reinen, undotierten Kristall ist die optische Bandlücke gleich der Energie E_{g0} zwischen den Bandkanten. Im dotierten Fall müssen verschiedene Effekte beachtet werden, die die optische Bandlücke vergrößern [114]:

$$E_g = E_{g0} + E_{\text{pol}}^e - E_{\text{pol}}^h + \Delta E_g^{\text{BM}} + \text{Re} \left(\Sigma_{\mathbf{k}_F}^{\text{ee,ei;V,L}} \right) \equiv \tilde{E}_{g0} + \Delta E_g^{\text{BM}}. \quad (4.28)$$

Die ersten drei Terme beschreiben die Bandlücke des undotierten Kristalls in Abwesenheit der Verschiebungspolarisation. Der Burstein-Moss-Shift ΔE_g^{BM} verschiebt die optische Bandlücke zu höheren Energien. Die vier Selbstenergierterme $\Sigma_{\mathbf{k}_F}^{\text{ee,ei;V,L}}$ sind alle negativ und bewirken eine Reduzierung der Bandlücke. In der rechten Gleichung ist die Bandlücke \tilde{E}_{g0} eingeführt, die alle Effekte außer dem Burstein-Moss-Shift enthält.

Der *Burstein-Moss-Shift* [120, 121]⁹ ΔE_g^{BM} tritt in einem entarteten Halbleiter auf und erklärt teilweise die Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien mit steigender Ladungsträgerkonzentration. Die Ursache liegt an der Lage des Fermi-niveaus E_F oberhalb der Leitungsbandkante, so dass ein Elektron keinen freien Platz an der Unterkante des Leitungsbandes findet und eine etwas höhere Energie als \tilde{E}_{g0} benötigt um auf das Niveau E_F angeregt zu werden. Für die Herleitung wird angenommen, dass die Leitungs- und Valenzbandkanten parabolisch verlaufen und durch die jeweiligen effektiven Massen charakterisiert werden [115]:

$$E_V(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_V^*}, \quad E_L(\mathbf{k}) = \tilde{E}_{g0} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_L^*}, \quad (4.29)$$

wobei \tilde{E}_{g0} die Bandlücke mit allen Effekten außer dem Burstein-Moss-Shift ist. Ein angeregtes Elektron aus dem Valenzband mit Fermiimpuls $\mathbf{k}_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ wird einen senkrechten Übergang ins Leitungsband

Absorption der Gitterimpuls erhalten. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption hängt von der Zustandsdichte im Anfangs- und Endzustand ab. Nahe der Leitungsbandkanten ist die Zustandsdichte $N(E) \propto \sqrt{E - E_L}$. Die meisten Zustände der Elektronen, welche sich noch im Valenzband befinden, liegen wiederum nahe der Valenzbandkante und haben die Energie E_V . Wenn ein Elektron aus dem Valenzband mit $\hbar\omega$ angeregt wird, hat es die Energie $E = E_V + \hbar\omega$. Daher ist

$$\alpha_{\text{direkt}}(\hbar\omega) \propto N_V(E_V)N(E) = \text{const} \sqrt{E - E_L} = \text{const} \sqrt{E_V + \hbar\omega - E_L} = \text{const} \sqrt{\hbar\omega - E_g}.$$

Ist das Leitungsband- und Valenzbandextremum an verschiedenen Punkten im \mathbf{k} -Raum, handelt es sich um einen indirekten Halbleiter oder eine *indirekte Bandlücke*. Ein Elektron, das ein Photon absorbiert, muss hierbei mit einer Gitteranregung (Phonon) wechselwirken. Bei dieser Phononenwechselwirkung kann ein Phonon erzeugt oder vernichtet werden. Phononen sind Bosonen und gehorchen der Bose-Einsteinstatistik $f_{\text{Ph}}(E_{\text{Ph}}) = \left[\exp \left\{ \frac{E_{\text{Ph}}}{kT} \right\} - 1 \right]^{-1}$ und für ihre Existenz ist die thermische Energie kT nötig. Es ist

$$\begin{aligned} \epsilon''_{\text{indirekt}}(\omega, E_{\text{Ph}}) &\propto \frac{(\hbar\omega - E_g + E_{\text{Ph}})^2}{\exp \left\{ \frac{E_{\text{Ph}}}{kT} \right\} - 1} + \frac{(\hbar\omega - E_g - E_{\text{Ph}})^2}{1 - \exp \left\{ \frac{E_{\text{Ph}}}{kT} \right\}}, \\ \alpha_{\text{indirekt}} &= \frac{\omega \epsilon''_{\text{indirekt}}(\omega)}{c n'(\omega)} \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

⁹Die Originalarbeiten von Burstein und Moss untersuchen die Verschiebung der Absorptionskante (bei der Transmission) von InSb zu höheren Energien mit steigender Elektronendichte n beim degenerierten HL.

machen und braucht dafür die Energie der optischen Bandlücke

$$E_g := E_L(\mathbf{k}_F) - E_V(\mathbf{k}_F) = \tilde{E}_{g0} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_F^2}{2} \left(\frac{1}{m_V^*} + \frac{1}{m_L^*} \right)}_{\Delta E_g^{\text{BM}}}. \quad (4.30)$$

Aus dem Vergleich mit (4.28) erhalten wir die Gleichung für den Burstein-Moss-Shift

$$\Delta E_g^{\text{BM}}(n) = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{VL}}^*} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad \frac{1}{m_{\text{VL}}^*} = \frac{1}{m_V^*} + \frac{1}{m_L^*}. \quad (4.31)$$

Mit steigender Ladungsträgerkonzentration nimmt die Burstein-Moss-Verschiebung also zu. Experimentell lässt sich der Beitrag ΔE_g^{BM} nur aus einem Graphen mit der optischen Bandlücke in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration bestimmen und unter der Annahme einer schwachen Abhängigkeit von \tilde{E}_{g0} von n . Wegen des unbekanntem Beitrags der Vielteilcheneffekte ist die einfache Differenzbildung $E_g - E_{g0} = \Delta E_g^{\text{BM}}$ zur Bestimmung der Burstein-Moss-Verschiebung nicht richtig [122].

In *nicht-polaren Halbleitern* führt das Pauli-Prinzip und die Coulombabstoßung dazu, dass ein Elektron von einem effektiven Austausch- oder Korrelationsloch umgeben ist, welches die Energie des Elektrons vermindert und die Leitungsbandkante herabsetzt. Der gleiche Effekt findet für das Loch im Valenzband statt und erhöht dessen Energie. Bei *polaren Halbleitern* ist das Atomgitter aufgrund der Verschiebung einer Atomsorte gegen die andere geladen. Ein sich bewegendes Teilchen verursacht dann eine Verschiebungspolarisation, die wiederum die Selbstenergiebeiträge aufgrund von Vielteilchenwechselwirkungen beeinflusst. Die Selbstenergien $\Sigma_{\mathbf{k}_F}^{\text{ee,ei;V,L}}$ sind *Vielteilcheneffekte* der Elektron-Elektron- und Elektron-Störstellenstreuung im Valenz- und Leitungsband. [114]

Lorentzoszillator. Optische Interbandübergänge lassen sich im Modell der stark gebundenen Elektronen als Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Energieniveaus einzelner Atome beschreiben [110, 123]. Aufgrund der Wechselwirkung mit den Nachbarn sind die diskreten Niveaus zu Bändern verschwommen. Nach Lorentz werden die gebundenen Elektronen als negative Ladungswolke um den Kern beschrieben, die durch eine einfallende elektromagnetische Welle $\mathcal{E}_{\text{lok}}(t)$ zu Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage $u(t)$ angeregt werden. Wegen der Kleinheit der Elongation sind die Rückstellkräfte linear und die Schwingung ist harmonisch. Die schwingenden Ladungen strahlen Energie ab, was eine Dämpfung Γ bewirkt. Ihre Bewegungsgleichung lautet mit der elektrischen Ladung q :

$$m\ddot{u}(t) + m\Gamma\dot{u}(t) + m\omega_0^2 u(t) = q\mathcal{E}_{\text{lok}}(t). \quad (4.32)$$

Mit der stationären Lösung wird die Polarisierbarkeit berechnet und mit Hilfe der Lorentzbeziehung erhält man als Ausdruck für die dielektrische Funktion des *Lorentzoszillators*

$$\epsilon_{\text{Lorentz}}(\omega) = 1 + \frac{\omega_v^2}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}, \quad \omega_v^2 = \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m}, \quad \tilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{3}\omega_v^2. \quad (4.33)$$

Dabei ist die Oszillatorstärke ω_v^2 mit der Anzahl N_v der Gitteratome pro Volumeneinheit verknüpft. Die Resonanzfrequenz $\tilde{\omega}_0$ ist dichteabhängig und wegen des von den Nachbarn hervorgerufenen lokalen Felds gegenüber der Resonanzfrequenz des Oszillators ω_0 rotverschoben. Die quantenmechanische Herleitung führt auf die gleiche Struktur und Frequenzabhängigkeit wie in (4.32), allerdings ist die Oszillatorstärke durch das Matrixelement des Übergangs und die Resonanzfrequenz durch die Übergangsfrequenz, also die optische Bandlücke, bestimmt.

Jellison-Modine-Modell für direkte Bandübergänge: Tauc-Lorentzoszillator. Das Jellison-Modine-Modell wurde für amorphe Materialien (v. a. amorphes Silizium), die eine direkte Bandlücke aufweisen, entwickelt [124, 125]. Den Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon_{\text{TL}}''(\omega)$ erhält man durch Multiplikation der Tauc-Dichte mit dem Imaginärteil des Lorentzoszillators, weshalb das Produkt *Tauc-Lorentz-Oszillator* heißt. Er beschreibt lediglich Interbandübergänge und vernachlässigt alle Urbach-Tail-,

Defekt- oder Intradbandabsorptionen unterhalb der Bandlücke. Der Ausdruck für die Tauc-Dichte oberhalb der Bandkante ist gegeben durch

$$\epsilon''_{\text{T}}(\omega) = \frac{A(\omega - \omega_g)^2}{\omega^2} \theta(\omega - \omega_g), \quad (4.34)$$

mit der Konstanten A , Bandlücke $\hbar\omega_g$ und Stufenfunktion $\theta(x)$. Der Imaginärteil des Lorentzoszillators (4.33) ist mit $\tilde{\omega}_0 = \omega_g$

$$\epsilon''_{\text{Lorentz}}(\omega) = \frac{\omega_v^2 \Gamma \omega}{(\omega_g^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}. \quad (4.35)$$

Die Multiplikation von (4.34) mit (4.35) ergibt den Ausdruck für den Imaginärteil des Tauc-Lorentz-Oszillators:

$$\epsilon''_{\text{TL}}(\omega) = \epsilon''_{\text{T}}(\omega) \epsilon''_{\text{Lorentz}}(\omega) = \frac{1}{\omega} \frac{A \omega_v^2 \Gamma (\omega - \omega_g)^2}{(\omega^2 - \omega_g^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \theta(\omega - \omega_g). \quad (4.36)$$

Den Realteil $\epsilon'_{\text{TL}}(\omega)$ erhält man mit dem Kramers-Kronig-Integral (4.6). Das Modell enthält die vier Parameter: Bandlücke $\hbar\omega_g$, Oszillatorstärke ω_v , Lorentzdämpfung Γ und das Übergangsmatrixelement, das proportional zu A ist¹⁰.

Leng-Oszillator. Die analytische Darstellung der dielektrischen Funktion von LENG ET AL. [126, 127] ist für direkte und indirekte Übergänge möglich¹¹. Ausgangspunkt¹² ist wieder eine Lorentzform für *einen* Übergang, der verallgemeinert wird, indem die Brüche als Potenzen von ξ beschrieben und mit einer komplexen Phase β multipliziert werden:

$$\frac{2\omega_g}{\omega_g^2 - (\omega + i\omega\Gamma)^2} = \frac{1}{\omega_g - \omega - i\Gamma} + \frac{1}{\omega_g + \omega + i\Gamma} \rightarrow e^{i\beta} (\omega_g - \omega - i\Gamma)^\xi + e^{-i\beta} (\omega_g + \omega + i\Gamma)^\xi \quad (4.37)$$

Damit erhält man als verallgemeinerten Ausdruck für die dielektrische Funktion

$$\epsilon_{\text{kompl}}(\omega) = C_0 \left\{ e^{i\beta} (\omega_g - \omega - i\Gamma)^\xi + e^{-i\beta} (\omega_g + \omega + i\Gamma)^\xi \right\}. \quad (4.38)$$

Dabei ist C_0 die Amplitude, ξ die Ordnung des Pols, ω_g die Energie der optischen Bandlücke¹³ und Γ der Dämpfungsparameter (Verbreiterung der Kurve). Der komplexe Oszillator (4.38) erfüllt das Kausalitätsprinzip (alle Pole liegen in der oberen Halbebene), das Realitätsprinzip ($\epsilon(-\omega) = \epsilon(\omega)$) und der Ausdruck ist konsistent mit der Kramers-Kronig-Relation, d. h. er konvergiert für $\omega \rightarrow \infty$ solange $\xi < 0$. Er erfüllt aber nicht die Plasmasummenregel, nach der für $\omega \rightarrow \infty$ der Term gegen $-\omega_p^2/\omega^2$ konvergieren muss.

¹⁰Als fünfter Parameter lässt sich die reale Konstante ϵ_∞ einführen.

¹¹In [126] wurde das Modell auf kristallines und amorphes Silizium und Si_3N_4 angewendet.

¹²Theoretisch lassen sich alle dielektrischen Funktionen in einer allgemeinen spektralen Form schreiben als

$$\epsilon(\omega) = 1 + 2 \int_0^\infty d\nu \frac{\chi(\nu)\nu}{\nu^2 - (\omega + i0^+)^2},$$

wobei $\chi(\nu)$ die spektrale Gewichtsfunktion ist, die auch Effekte wie Dipolstärke und kombinierte Zustandsdichte enthält. 0^+ steht für eine infinitesimale positive Verschiebung. In der Praxis werden die Spektralfunktionen als Summe von funktionalen Formen geschrieben, wobei die bekannteste die Lorentzform ist

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{gj}^2 - \omega^2 - 2i\omega\Gamma_j}.$$

Dabei ist $\hbar\omega$ die Photonenenergie, ω_{pj} die Plasmafrequenz, ω_{gj} die Frequenz des kritischen Punkts und Γ_j die Verbreiterung/Dämpfung des j -ten Oszillators.

¹³Allgemein ist ω_g die erste Singularität im Bänderschema, die i. d. R. der optischen Bandlücke entspricht.

Diese kann durch den Vorfaktor $1/\omega^2$ wiederhergestellt werden. Allerdings ist $\epsilon_{\text{kompl}}(\omega)/\omega^2$ divergent für $\omega \rightarrow 0$. Die Divergenz lässt sich beseitigen, wenn (4.38) bis zur ersten Ordnung in ω um $\omega = 0$ entwickelt wird und diese Entwicklung mit dem Vorfaktor $1/\omega^2$ von $\epsilon_{\text{kompl}}(\omega)/\omega^2$ abgezogen wird. Damit wird der Ausdruck für den Lengoszillator, der in der Modellierung Verwendung findet:

$$\epsilon_{\text{Leng}}(\omega) = \frac{C_0}{\omega^2} \left\{ e^{i\beta} (\omega_g - \omega - i\Gamma)^\xi + e^{-i\beta} (\omega_g + \omega + i\Gamma)^\xi - 2 \operatorname{Re} \left[e^{-i\beta} (\omega_g + i\Gamma)^\xi \right] - 2i\xi\omega \operatorname{Im} \left[e^{-i\beta} (\omega_g + i\Gamma)^{\xi-1} \right] \right\}. \quad (4.39)$$

Dieser Ausdruck ist wiederum Kramers-Kronig konsistent und erfüllt bei geeigneter Wahl der Konstanten C_0 die Plasmasummenregel. Für $\omega \rightarrow 0$ verschwindet der Imaginärteil und der Realteil strebt gegen den statischen Wert

$$\epsilon_{\text{Leng,st}} = C_0 \xi (\xi - 1) \operatorname{Re} \left[e^{-i\beta} (\omega_g + i\Gamma)^{\xi-2} \right]. \quad (4.40)$$

Der Lengoszillator hat die fünf Parameter $(C_0, \beta, \xi, \omega_g, \Gamma)$, wobei lediglich aus der Bandlückenenergie ω_g eine physikalische Information gewonnen wird.

4.2.5 Drude- und erweitertes Drudemodell für Intrabandübergänge

Beschreibung der Infrarotabsorption durch freie Elektronen mit dem Drudemodell. Die dielektrische Funktion des Drudemodells¹⁴ wird über die Bewegungsgleichung der quasi-freien Ladungsträger hergeleitet. Dies hat im Gegensatz zu der Herleitung über die elektrische Leitfähigkeit unter dem Einfluss eines elektromagnetischen Feldes den Vorteil, dass die maximale Verschiebung des Elektronengases unter dem Einfluss des externen Feldes bestimmt werden kann. Damit lässt sich die Amplitude der Oszillation mit der Korngröße des ZnO vergleichen und auf die Sensitivität der Infrarotabsorption schließen, d. h. es lässt sich abschätzen, ob es sich bei der optischen Anregung im ZnO um einen reinen Korn- oder aber einen kombinierten Korn und Korngrenzeneffekt (und Makrokorngrenzeneffekt) handelt.

Bei der Bewegung der Elektronen unter dem Einfluss des Feldes $\mathcal{E}_{\text{lok}}(t)$ im stark dotierten Halbleiter (oder im Metall) handelt es sich um die *kollektive Anregung des freien Elektronengases* und nicht um eine Anregung einzelner Elektronen. Im freien Elektronengas gibt es keine rücktreibende Kraft, d. h. $\omega_0 = 0$, und aus (4.32) wird die Differenzialgleichung

$$m^* \ddot{u}(t) + \omega_\tau m^* \dot{u}(t) = -e \mathcal{E}_{\text{lok}}(t). \quad (4.42)$$

Dabei ist $u(t)$ die kollektive Verschiebung des gesamten Elektronengases gegen die Ionenrümpfe, m^* die effektive Masse (für den n^+ -Halbleiter also m_{L}^*), ω_τ die Dämpfungsfrequenz und e die Positronladung.

Die Anregung erfolge durch ein harmonisch oszillierendes elektrisches Feld $\mathcal{E}_{\text{lok}}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-i\omega t}$. Als Ansatz für die inhomogene Lösung verwenden wir $\dot{u}(t) = \dot{u}_0 e^{-i\omega t}$, setzen diesen in (4.42) ein und erhalten als spezielle Lösung¹⁵ ($e^{-i\omega t}$ weggelassen):

$$-i\omega m^* \dot{u}_0 + \omega_\tau m^* \dot{u}_0 = -e \mathcal{E}_0 \quad \Rightarrow \quad \dot{u}_0 = -\frac{e}{m^* (\omega_\tau - i\omega)} \mathcal{E}_0. \quad (4.43)$$

¹⁴Strenggenommen verwenden wir nicht die klassische Drudetheorie (1900), sondern berücksichtigen nach der Theorie von Sommerfeld die Quantenmechanik des (idealen) Gitter durch die Verwendung der effektiven Masse m^* und Abweichungen vom idealen Gitter stecken in der Stoßzeit τ , die als Relaxationszeit $\tau(E_{\text{F}})$ der Elektronen an der Fermifläche interpretiert wird:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \tau(E_{\text{F}}), \quad \mu = \frac{e\tau(E_{\text{F}})}{m^*}. \quad (4.41)$$

In der Drudetheorie tragen alle Elektronen des Leitungsbands zum Stromtransport bei und die nicht näher spezifizierte Stoßzeit τ wird als Stoß der Elektronen gegen benachbarte Atome interpretiert. [123]

¹⁵Die homogene Lösung verschwindet bei geeigneter Wahl der Anfangsbedingungen und wird daher nicht mitgeführt.

Damit ergibt sich für die Geschwindigkeit und den Ort um die Gleichgewichtslage:

$$\begin{aligned}\dot{u}(t) &= -\frac{e}{m^* (\omega_\tau - i\omega)} \mathcal{E}_{\text{lok}}(t), \\ u(t) &= \int_0^t dt' \dot{u}(t') = u_0 + \frac{e}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \mathcal{E}_{\text{lok}}(t).\end{aligned}\quad (4.44)$$

Die Konstante u_0 wird aus der Bedingung bestimmt, dass die kollektive Verschiebung verschwinde, wenn kein Feld anliegt ($\mathcal{E}_{\text{lok}} = 0$), d. h. nach (4.44) ist $u_0 \equiv 0$. Damit wird

$$u(t) = \frac{e}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \mathcal{E}_{\text{lok}}(t). \quad (4.45)$$

Mit dieser Gleichung können wir die Amplitude der kollektiven Elektronenschwingung abschätzen (in 4.3.4). Die dielektrische Funktion in skalarer Form ist gegeben durch

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{\mathcal{P}}{\epsilon_0 \mathcal{E}_{\text{lok}}}, \quad (4.46)$$

Die Polarisation \mathcal{P} besteht aus einem Anteil, der durch die Bewegung des Elektronengases erzeugt wird, welcher ein oszillierendes Dipolmoment $p(t) = -eu(t)$ hervorruft, und dem elektronischen Beitrag $\alpha_{\mathcal{P}}$ zur Polarisation:

$$\mathcal{P}(t) = -neu(t) + n\epsilon_0\alpha_{\mathcal{P}}\mathcal{E}_{\text{lok}}(t). \quad (4.47)$$

Einsetzen von (4.45) in (4.47) und das Ergebnis in (4.46) ergibt schließlich den Drudeausdruck für die dielektrische Funktion:

$$\epsilon_{\text{D}}(\omega) = \underbrace{1 + n\alpha_{\mathcal{P}}}_{\epsilon_\infty} - \underbrace{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}}_{\omega_p^2} \frac{1}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \omega_\tau}{\omega^3 + \omega\omega_\tau^2}. \quad (4.48)$$

ϵ_∞ enthält den Beitrag der gebundenen Elektronen. Der Drudeterm enthält nur die beiden Parameter Plasmafrequenz ω_p und Dämpfungsfrequenz ω_τ . ω_τ kann direkt mit dem Streumechanismus der Ladungsträger in Beziehung gesetzt werden. Wenn $1/\omega_\tau$ als mittlere Stoßzeit τ der Elektronen interpretiert wird, dann ist die Drudebeweglichkeit μ_{D} an die Dämpfung dieser Elektronenschwingungen geknüpft [82] und es gilt

$$\frac{1}{\tau} = \omega_\tau = \frac{e}{m^* \mu_{\text{D}}}, \quad \rightarrow \quad \mu_{\text{D}} = \frac{e}{m^* \omega_\tau}. \quad (4.49)$$

In (4.48) wurde die Abkürzung ω_p eingeführt, die hier als Plasmafrequenz bezeichnet wird:

$$\omega_p^2 := \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} = \frac{ne\mu}{\epsilon_0 \tau}, \quad \rightarrow \quad n = \frac{\epsilon_0 m^* \omega_p^2}{e^2}. \quad (4.50)$$

Die Plasmafrequenz nimmt also mit der Elektronenkonzentration n zu; dies hat eine Verschiebung der Reflexionskante zu kürzeren Wellenlängen zur Folge. Nach (4.9) ist die optische Leitfähigkeit im Drudemodell bei der Frequenz $\omega = 0$ die Drudeleitfähigkeit σ_{D}

$$\sigma_{\text{op}} = \epsilon_0 \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 \omega_\tau}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \xrightarrow{\omega \ll \omega_\tau} \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega_\tau} = en\mu_{\text{D}} =: \sigma_{\text{D}}, \quad (4.51)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die obige Definition der Plasmafrequenz nicht der *physikalischen Plasmakante* Ω_p entspricht, die definiert ist als Nulldurchgang des Realteils der dielektrischen Funktion, $\epsilon'(\Omega_p) \stackrel{!}{=} 0$ ¹⁶.

¹⁶Als physikalische Plasmakante aus (4.48) ergibt sich demnach

$$\Omega_p^2 = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_\infty} - \omega_\tau^2,$$

wobei ϵ_∞ der Wert von $\epsilon(\omega)$ im Spektralbereich um Ω_p ist, der alle Beiträge außer dem der freien Elektronen (Drudeterm) enthält [128].

Die Dämpfungsfrequenz von ZnO:Al liegt im Bereich $\omega_\tau = 2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (s. 4.3.4). Wird diese mit der Frequenz des einfallenden Lichts im Sichtbaren ($\omega \approx 10^{15} \text{ 1/s}$) und im fernen Infraroten ($\omega \approx 10^{13} \text{ 1/s}$) verglichen, treten zwei interessante Fälle auf: Im Sichtbaren ist $\omega_\tau \ll \omega$ und dieser Term kann in (4.48) vernachlässigt werden. Dann lässt sich $\epsilon_D(\omega)$ vereinfachend schreiben als

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\epsilon_\infty \omega^2} \right). \quad (4.52)$$

Hieraus ergibt sich, dass das Minimum der Reflektivität, das aus der Bedingung $\epsilon(\omega) = 1$ bestimmt wird, bei $\omega = \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty - 1}$ auftritt und sich demnach wie die Reflexionskante bei einer höheren Ladungsträgerkonzentration zur kleineren Wellenlänge verschiebt [123].

Der zweite Grenzfall liegt im Infraroten für $\omega_\tau \gg \omega$ vor, wenn die Dämpfung stärker als die Anregung ist. Dann wird (4.48) mit (4.51)

$$\epsilon_D(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \xrightarrow{\frac{\omega}{\omega_\tau} \ll 1} i \frac{\omega_p^2}{\omega\omega_\tau} = i \frac{\sigma_D}{\epsilon_0\omega}. \quad (4.53)$$

Wenn $\epsilon' = 0$ ergibt sich nach (4.5)

$$n' = \kappa = \sqrt{\frac{\sigma_D}{2\epsilon_0\omega}} \quad (4.54)$$

und damit für die Reflexion einer Schicht an Luft

$$R = \frac{(n' - 1)^2 + \kappa^2}{(n' + 1)^2 + \kappa^2} \xrightarrow{n' \gg 1} 1 - \frac{2}{n'} = 1 - \sqrt{\frac{8\epsilon_0\omega}{\sigma_D}}. \quad (4.55)$$

Das ist das *Hagen-Rubens-Gesetz*, das das Reflexionsvermögen im Langwelligen mit der Gleichstromleitfähigkeit verknüpft. Für Wellenlängen größer als die der Plasmakante liegt also nicht sofort Totalreflexion vor, sondern die Reflexion ist um $\sqrt{8\epsilon_0\omega/\sigma_D}$ reduziert. Für genügend kleine Anregungsfrequenzen steigt $R \rightarrow 1$.

Erweitertes Drudemodell. Bei vielen TCOs folgt die dynamische Leitfähigkeit für Energien oberhalb der physikalischen Plasmakante nicht mehr der klassischen Drudetheorie und die Leitfähigkeit sowie die Dämpfungsfrequenz in der dielektrischen Funktion hängen von der eingestrahlten Energie und vom materialspezifischen Streumechanismus ab [113, 129]. Um die Herleitung für $\omega_\tau(\omega)$ in der dielektrischen Funktion zu skizzieren, starten wir vom Ausdruck für den dynamischen Widerstand des Drudeoszillator, der sich aus (4.8) ergibt

$$\tilde{\rho}_D = \frac{\omega_\tau}{\epsilon_0\omega_p^2} - i \frac{\omega}{\epsilon_0\omega_p^2} = \rho'_D + i\rho''_D, \quad (4.56)$$

Die Dämpfungskonstante ω_τ steckt nur im Realteil ρ'_D , während der Imaginärteil ρ''_D unabhängig von der Streuung ist und die Trägheit der freien Elektronen beschreibt.

Im Allgemeinen findet die Streuung der Elektronen an Defekten, dem Gitter oder anderen Elektronen statt und dieser Streumechanismus lässt sich als Lösung der linearisierten Boltzmann'schen Transportgleichung in den Ausdruck für den spezifischen Widerstand implementieren¹⁷. Der dynamische Widerstand für ein Material mit der Ladungsdichte ρ_{el} der nicht-abgeschirmten Ionen mit Konzentration N_i und der dielektrischen Funktion $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ des Gitters und des Elektronengases ist dann gegeben durch [131]

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\omega) &= i \frac{N_i}{(2\pi)^2 \epsilon_0 n^2 e^2 \omega} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{k} \frac{\mathbf{k}_x^2}{\mathbf{k}^2} |\rho_{el}(\mathbf{k})|^2 \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, 0)} \right) - i \frac{\omega}{\epsilon_0\omega_p^2} \\ &= \rho'(\omega) + i\rho''(\omega) - i \frac{\omega}{\epsilon_0\omega_p^2}. \end{aligned} \quad (4.57)$$

¹⁷In [130] entwickeln GERLACH ET AL. die Energiedissipationsmethode, die auf denselben Ausdruck führt. Für das Beispiel der Streuung an einer ionisierten Störstelle wird dabei die Energieverminderung der sich relativ zum Elektronengas bewegenden ionisierten Störstelle, welche in Wechselwirkung mit dem Elektronengas tritt, berechnet und gleich der Erzeugung Joule'scher Wärme gesetzt, die ihrerseits die Elektronen durch Streuung an der geladenen Störstelle erzeugen.

Tabelle 4.1: Streuexponent \mathfrak{s} für verschiedene optische Streumechanismen. Der Streuexponent geht für $\omega < \Omega_p$ in die Dämpfung bzw. den Realteil des spezifischen Widerstands ($\rho'(\omega) \propto \omega^{\mathfrak{s}}$) ein. [113, 131]

Streumechanismus	Streumodell	\mathfrak{s}
geladene Schicht		$-\frac{5}{2}$
Versetzung	geladene Monopollinie	-2
geladene Störstelle	Coulombpotenzial	$-\frac{3}{2}$
	geladene Dipollinie	-1
akustische Phononen	piezoelektrisch	$-\frac{1}{2}$
optische Phononen	polare Kopplung	$-\frac{1}{2}$
Drude	freies Elektronengas	0
akustische Phononen	Deformationspotenzial	$\frac{1}{2}$
neutraler Defekt	δ -Potenzial	$\frac{1}{2}$

Der Vergleich mit (4.56) zeigt, dass $\tilde{\rho}'(\omega)$ weiterhin direkt mit dem Streumechanismus der Elektronen verbunden ist. Die ω -Abhängigkeit des Realteils von $\tilde{\rho}$ hängt vom Potenzial des Streumodells ab und dieser gehorcht dem Potenzgesetz $\tilde{\rho}'(\omega) \propto \omega^{\mathfrak{s}}$. Verschiedene Streumechnismen mit ihren charakteristischen Potenzialen und Streuexponenten \mathfrak{s} sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Die Streuexponenten erweisen sich als sehr nützlich, um experimentell den vorherrschenden Streumechanismus in einem Halbleiter zu bestimmen. Der Grund hierfür ist, dass das Elektronengas für Frequenzen oberhalb der Plamakante zu träge ist, um der Anregung zu folgen. Die im Material vorhandenen Streuzentren werden dann nicht mehr abgeschirmt und die Elektronen streuen daran.

Mit dem Zusammenhang zwischen dielektrischer Funktion und komplexem Widerstand wird dann:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{i}{\epsilon_0 \omega \tilde{\rho}(\omega)} = \epsilon_{\infty} + \frac{i}{\epsilon_0 \omega \left(\rho(\omega) - \frac{i\omega}{\epsilon_0 \omega_p^2} \right)} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_{\tau}(\omega)}, \quad (4.58)$$

$$\omega_{\tau}(\omega) = \epsilon_0 \omega_p^2 \rho(\omega).$$

Hierin wurde der ω -abhängige Widerstand als komplexe, energieabhängige Dämpfung $\omega_{\tau} \rightarrow \omega'_{\tau}(\omega) + i\omega'_{\tau}(\omega)$ geschrieben, so dass sich strukturell der gleiche Ausdruck wie im Drudemodell ergibt.

Anstatt $\rho(\omega)$ wird nun die Dämpfung für $\omega > \omega_{tr}$ entsprechend $\omega_{\tau}(\omega) = \text{const} \cdot \omega^{\mathfrak{s}}$ parametrisiert, wobei sich die Bedeutung des Streuexponenten nicht ändert. Daraus lässt sich nach PFLUG ET AL. [132] die dielektrische Funktion des erweiterten Drudemodells einführen¹⁸:

$$\epsilon_{eD}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_{\tau}(\omega)}, \quad (4.59a)$$

$$\omega_{\tau}(\omega) = f(\omega)\omega_{\tau 0} + (1 - f(\omega))\omega_{\tau 1} \left(\frac{\omega}{\omega_{tr}} \right)^{\mathfrak{s}}, \quad (4.59b)$$

$$f(\omega) = \left[1 + \exp \left\{ \frac{\omega - \omega_{tr}}{\zeta} \right\} \right]^{-1}. \quad (4.59c)$$

Der Übergang bei ω_{tr} wird durch die Fermifunktion $f(\omega)$ beschrieben, die an ihrer Kante um 2ζ aufgeweicht ist.

Für kleine Frequenzen geht das erweiterte Drudemodell also in das klassische über. Die Übergangsfrequenz ω_{tr} ist in den eher empirischen Modellen von Pflug und Mergel nicht näher spezifiziert. GERLACH argumentiert, dass sie durch die physikalische Plasmakante gegeben ist ($\omega_{tr} = \Omega_p$), weil dort die Plasmaresonanz einsetzt und die Streupotenziale bei niedrigeren Energien durch die freien Ladungsträger abgeschirmt werden [131].

Das erweiterte Drudemodell in (4.59a) hat zusätzlich zu den klassischen Drudeparametern $\epsilon_{\infty}, \omega_{\tau}$ und $\omega_{\tau 0}$ die Parameter Dämpfungskonstante $\omega_{\tau 1}$ im ω -abhängigen Regime, Streuexponent \mathfrak{s} , Breite des

¹⁸Ein ähnlicher Ausdruck nur mit arctan-Funktion für den Übergang hat Mergel [128] vorgeschlagen.

Übergangs ξ und Übergangsfrequenz ω_{tr} , wenn diese nicht gleich der Plasmakante Ω_p gesetzt wird. Für die Diskussion der Spektren in 4.4.3 schreiben wir entsprechend der Definition der Drudebeweglichkeit in (4.49) auch den Parameter $\omega_{\tau 1}$ als hier genannte „ \mathfrak{s} -Beweglichkeit“

$$\mu_{\mathfrak{s}} := \frac{e}{m^* \omega_{\tau 1}}. \quad (4.60)$$

4.2.6 Effektive Medien Theorie

Die Rauheit der Quarzglasschicht in 4.3.6 wird im Rahmen der *Effektiven Medien Theorie* (effective medium approximation, EMA) von BRUGGEMAN [133] modelliert¹⁹. Für eine homogene Mischung von Kugeln verschiedener Sorten, ist die dielektrische Funktion ϵ des Komposits durch die Lösung von

$$\sum_j f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon}{\epsilon_j + 2\epsilon} = 0, \quad \sum_j f_j = 1 \quad (4.61)$$

gegeben, wobei die Summe über alle j Kompositelemente geht. Besteht das Komposit aus zwei Komponenten ergibt sich aus (4.61) [134]

$$f \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} + (1 - f) \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} = 0, \quad (4.62)$$

wobei f die Konzentration oder der Füllfaktor der Kugeln mit komplexem ϵ_1 in einer Matrix mit komplexem ϵ_2 ist. Umstellen von (4.62) ergibt die quadratische Gleichung:

$$\epsilon^2 - \frac{(3f - 1)(\epsilon_1 - \epsilon_2) + \epsilon_2}{2} \epsilon - \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{2} = 0. \quad (4.63)$$

Hierbei ist zu beachten, den Zweig der Wurzel zu nehmen, so dass $\epsilon'' > 0$.

4.3 Modellierung optischer ZnO-Spektren

Das Ziel des optischen Modells ist es, die gemessenen T/R-Spektren möglichst genau abzubilden. Wenn daraus aber auch physikalische Parameter wie die Drudeleitfähigkeit abgeleitet werden, muss das zugrundeliegende Modell, wie in Abschn. 4.2 besprochen, physikalisch konsistent sein.

Die Prozedur zur Modellierung der optischen Spektren ist die Folgende [125]:

1. Aufstellen des optischen Stapels gemäß 4.2.2 mit allen Schichten, welche durch ihre Dicke, dielektrische Funktion und ihren Schichttyp charakterisiert sind.
2. Festsetzung oder Parametrisierung der Schichtcharakteristika, d. h. bekannte Größen wie Substratdicke oder der (n', κ) -Datensatz vom Substrat werden fest vorgegeben und bleiben während des Fits konstant, wohingegen die Dicke und Parameter in der dielektrischen Funktion des Films variiert werden können.
3. Anpassung des Modells (Fit) an die Messdaten durch ein Rechenprogramm, das mit einem passenden Algorithmus und einem Bewertungskriterium/Gütefaktor die freien Parameter berechnet.

Für die ersten beiden Punkte wurden die Grundlagen im vorangegangenen Abschnitt gelegt. Insbesondere wurden verschiedene Modelle für die dielektrische Funktion, die z. B. zur Beschreibung von ZnO geeignet sind, vorgestellt. Die numerische Auswertung erfolgt mit dem Programm RIG-VM (s. 4.3.1). In 4.3.2 führen wir o. g. Prozedur für ZnO:Al durch und diskutieren die Wahl der dielektrischen Funktion. Der Abschnitt schließt mit der Modellierung von i-ZnO und der Berücksichtigung einer rauen Schicht im optischen Stapel.

¹⁹Die Anwendung der Theorie über die „Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Strukturen“ ist erlaubt, wenn die Forderungen der Homogenität, Kleinheit, Ungeordnetheit und Gleichwertigkeit der Kompositelemente gegeben sind. Die Herleitung geschieht für dreidimensionale ungeordnete Kugelaggregate mit ϵ_1 , die nacheinander in eine Substanz mit ϵ_2 eingestreut werden. Es wird dann jeweils die Veränderung des effektiven ϵ durch eine neue Kugel betrachtet.

4.3.1 Optisches Simulationsprogramm RIG-VM

Die Simulationsumgebung RIG-VM [132, 135]²⁰ wurde ab dem Jahr 2000 am Fraunhofer IST Braunschweig zur Verknüpfung unterschiedlicher Simulationsmodule entwickelt. Bei RIG-VM handelt es sich um eine Skriptsprache mit einer C-ähnlichen Syntax, in der numerische Modelle als C++-Module eingebettet werden können. Das Programm arbeitet rein konsolenbasiert. Der optische Stapel mit den Kohärenztypen „Film“ (kohärent) und „Substrat“ (inkohärent), die Form der dielektrischen Funktion und die Wahl der Parametrisierung lässt sich beliebig vorgeben. Bei der Parametrisierung wird unterschieden zwischen veränderlichen Fitvariablen („fit parameters“) und fixen Parametern („constants“), deren Werte vor dem Fit fest vorgegeben werden und unverändert bleiben.

Ziel der Anpassung von einem Modell an die Messung ist die Minimierung der aufsummierten Differenz zwischen Mess- und Modellkurven. Als Fitmodule in RIG-VM sind hierfür der Marquardt-Levenberg-Algorithmus [136, 137] und der Simplex-Algorithmus [138] implementiert. Beide Module können eine Schar von Kurvenbeschreibungen wie z. B. die T- und R-Messkurve simultan aneinander anpassen und benutzen dafür eine einheitliche Parameterschnittstelle.

Um die Abweichung zwischen den Messwerten und der Vorhersage des Modells zu minimieren, verwenden die Fitalgorithmen als quantitatives Kriterium das fehlerbasierte *reduzierte* χ^2 [138], das gegeben ist durch

$$\chi^2 = \frac{1}{NM - l - 1} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{(g_j^{\text{exp}}(\lambda_i) - g_j^{\text{sim}}(\lambda_i))^2}{\delta g_j^2(\lambda_i)}. \quad (4.64)$$

Hierbei ist $g_j^{\text{exp}}(\lambda_i)$ und $g_j^{\text{sim}}(\lambda_i)$ die gemessene und simulierte Größe bei der Wellenlänge λ_i und dem Datensatz j (hier T und R). N ist die Gesamtzahl der Datenpunkte (gemessene Wellenlängenpunkte), M die Anzahl der Datensätze (hier 2 wegen eines T- und R-Spektrums) und l die Anzahl der Fitparameter. Im Ausdruck für das reduzierte χ^2 wird also im Wesentlichen durch die Anzahl der Freiheitsgrade $NM - l$ geteilt. Die Varianz $\delta g_j^2(\lambda_i)$ bezieht sich auf den Fehler des Messwerts $g_j^{\text{exp}}(\lambda_i)$, den wir in der T/R-Messung und für alle Wellenlängen als gleich annehmen. Anlehnend an die Messgenauigkeit des Cary (s. 4.1.1) verwenden wir $\delta g_j = 0,5 - 1\%$. Bei einer guten Kurvenanpassung ist $\chi^2 \sim 1$ und die Varianz der Messpunkte ist gleich der Varianz des Fits, d. h. bei einer Normalverteilung liegen 68% aller Messwerte in einem Band von $2\delta g_j$ -Breite um die berechneten Kurven. Falls $\chi^2 < 1$, ist der Fit überbestimmt und δg_j kann erniedrigt werden.

Ein Nachteil des reduzierten χ^2 ist, dass die „willkürliche“ Fehlergröße δg_j und die Anzahl der Fitparameter in die Berechnung von χ^2 eingehen. Deshalb verwenden wir zur Bewertung verschiedener Modellansätze für $\epsilon(\omega)$ die *mittlere quadratische Abweichung*²¹

$$\text{MSE} = \frac{1}{NM} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (g_j^{\text{exp}}(\lambda_i) - g_j^{\text{sim}}(\lambda_i))^2. \quad (4.65)$$

Für die Anpassung eines optischen Spektrums werden i. d. R. wenige Hundert Iterationen mit dem Simplex- dann etwa 50 Iterationen mit dem Marquardt-Levenberg-Algorithmus durchlaufen. Das Programm rechnet in Wellenzahlen w in der Einheit inverser Zentimeter ($[w] = \text{cm}^{-1}$)²².

4.3.2 Modellierung und Optimierung der Simulation für ZnO:Al

Am Beispiel einer etwa 400 nm dicken ZnO:Al-Schicht auf glattem Quarzglas, deren Transmission und Reflexion am Cary gemessen wurde (s. Abb. 4.4a), wird die Modellierung diskutiert. Als erstes wird

²⁰Die Namensbezeichnung entstand durch Umkehrung der Buchstaben des Vorgängerprogramms „GIR“ („Grazing internal reflectance“ infrared spectroscopy), welches zum Fitten optischer Mehrschichtspektren entwickelt wurde.

²¹MSE: mean square error; Synonym: mittlerer quadratischer Fehler.

²²Nützliche Umrechnungen in Wellenlänge, Kreisfrequenz und Energie sind:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{10^7 \text{ nm}}{w \text{ cm}}, & E &= \hbar\omega = 1,2398 \cdot 10^{-4} w \text{ cm eV}, \\ \omega &= 2\pi c w = 1,8836 \cdot 10^{11} w \frac{\text{cm}}{\text{s}}, & \omega &= \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{1,879 \cdot 10^{18} \text{ nm}}{\lambda \text{ s}}. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Tabelle 4.2: Optischer Stapel mit ZnO:Al auf glattem Quarzglas. Der Lichtstrahl fällt von der oberen Luftschicht auf die ZnO:Al-Schicht ein. Jede Schicht ist vollständig durch $\epsilon(\omega)$, ihre Dicke und ihren Kohärenztyp charakterisiert. Die zu *variierenden Größen* beim Fitten sind hervorgehoben.

Schicht	$\epsilon(\omega)$	Dicke	Typ
Luft	1	∞	inkohärent
ZnO:Al	$\epsilon_{\text{ZnO:Al}}$	<i>400 nm</i>	kohärent
Quarz (glatt)	$(n'_q + i\kappa_q)^2$	1 mm	inkohärent
Luft	1	∞	inkohärent

Tabelle 4.3: Matrixsimulation zur Bestimmung des $\epsilon_{\text{ZnO:Al}}(\omega)$ mit dem kleinsten mittleren quadratischen Fehler (MSE) bei Variation des Bandkanten- und IR-Modells. Die Matrixelemente sind die gemittelten MSE von drei Proben. Den *niedrigsten* MSE lieferte der Lengoszillator in Kombination mit dem erweiterten Drudemodell mit ω_{tr} als Fitparameter.

MSE (%)	Lorentz	Tauc-Lorentz	Leng
Drude	4,41	2,53	2,22
erw. Drude (ω_{tr} gefittet)	3,30	0,98	0,95
erw. Drude ($\omega_{\text{tr}} = \omega_p/\sqrt{\epsilon_L}$)	3,34	1,01	0,97

der optische Stapel gemäß Tab. 4.2 aufgestellt. Die Tabelle ist so zu lesen, dass der Lichtstrahl für die Transmissionsmessung von oben einfällt, d. h. er propagiert durch das luftgefüllte Spektrometer auf einem verglichen mit der Probendicke unendlich langen Weg²³. Dann trifft er auf den ZnO:Al-Film und das Quarzglassubstrat und gelangt schließlich durch Luft hindurch zum Detektor.

Die dielektrische Funktion von Luft unter Normalbedingungen ist 1. Für ϵ_q von Quarzglas wird ein hinterlegter (n'_q, κ_q) -Datensatz verwendet²⁴. Mit seiner Dicke von 1 mm ist bei $\lambda = 500$ nm das Verhältnis $\lambda^2/(2\pi n'd) = 0,03$ nm (vgl. 4.2.2, Gl. (4.15)), was viel kleiner als die spektrale Bandbreite des Cary von 2,5 nm ist, so dass sich der Lichtstrahl inkohärent im Quarzglas ausbreitet. Deshalb treten in Abb. 4.2a keine Interferenzen auf und in der Simulation wird dies durch einen inkohärenten Substrattyp beschrieben. Ebenso ist die Ausbreitung in der idealen Luft inkohärent. Im ZnO:Al breitet sich nach dieser Abschätzung das Licht kohärent aus, deshalb Filmtyp. Die ZnO:Al-Dicke und die Parameter in $\epsilon_{\text{ZnO:Al}}$ werden im Fit angepasst.

Der entscheidende Schritt ist nun, den Ansatz für die dielektrische Funktion $\epsilon_{\text{ZnO:Al}}(\omega)$ der ZnO:Al-Schicht so zu wählen, dass er den „besten Fit“ an die gemessenen T/R-Kurven liefert. Als Bewertungskriterium definieren wir einmal eine kleine mittlere quadratische Abweichung (MSE) sowie die physikalische Konsistenz des Modells - insbesondere im für die Intrakorneigenschaften wichtigen Infrarotbereich.

Motiviert vom Verlauf der Spektren in Abb. 4.2b setzt sie sich aus einem Beitrag für das Kristallgitter ϵ_L , die Bandkante ϵ_g und die freien Ladungsträger im IR ϵ_{IR} zusammen:

$$\epsilon_{\text{ZnO:Al}}(\omega) = \epsilon_L(\omega) + \epsilon_g(\omega) + \epsilon_{\text{IR}}(\omega). \quad (4.67)$$

Im untersuchten ω -Bereich kann der Beitrag der Phononen vernachlässigt werden und bei einem perfekten Kristallgitter ist $\epsilon_L(\omega) = \epsilon_L = \text{const.}$ Die Optimierung von ϵ_{IR} und ϵ_g wird folgendermaßen vorgenommen:

Für das MSE-Kriterium wurde eine Matrixsimulation für drei ZnO:Al-Schichten von etwa 100 nm, 400 nm und 800 nm Dicke durchgeführt, bei der für ϵ_g der Lorentz- (4.33), Tauc-Lorentz- (4.36) und Lengoszillator (4.39), für ϵ_{IR} das Drude- (4.48) und erweiterte Drudemodell (4.59) verwendet worden sind. Beim erweiterten Drudemodell wurde die Übergangsfrequenz ω_{tr} einmal als zusätzlicher Fitparameter angenommen und einmal an die Plasmafrequenz gemäß $\omega_{\text{tr}} = \omega_p/\sqrt{\epsilon_L}$ gekoppelt.

Beispiele für die Anpassungen an das gemessene T/R-Spektrum der ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas zeigt Abb. 4.4. Darin wird einerseits der Lengoszillator dem Tauc-Lorentzoszillator gegenübergestellt. An-

²³Numerisch wird in RIG-VM eine 1 m dicke Luftschicht verwendet.

²⁴Eine Routine unter RIG-VM ermöglicht die Berechnung eines (n', κ) -Datensatzes für ein reines Substrat aus der gemessenen Transmission und Reflexion. Für das Quarzglas in Abb. 4.2a stimmt der so berechnete Satz mit dem aus der Datenbank überein, wo $n'_q \approx 1,44$ und $\kappa_q = 0,00$ zwischen 250 – 2500 nm.

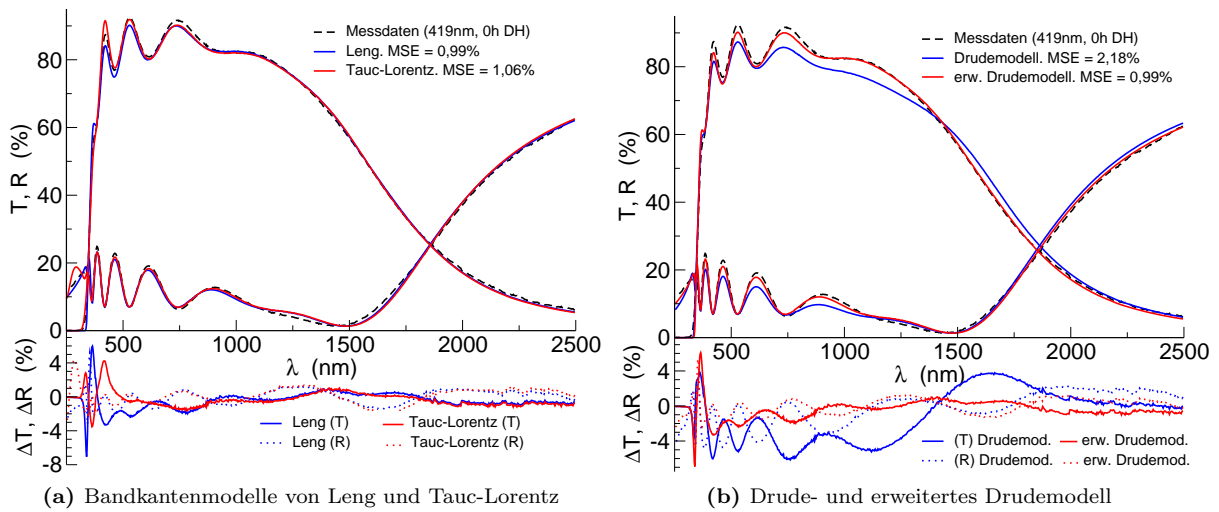


Abbildung 4.4: Vergleich der Fits an die gemessene T/R-Spektren von ZnO:Al auf glattem Quarzglas für (a) die Bandkantenmodelle (jeweils erweitertes Drudemodell im IR) und (b) freie Ladungsträgermodelle (Bandkante jeweils mit Lengoszillator). Unten ist die Abweichung der Fits zur gemessenen Kurve dargestellt.

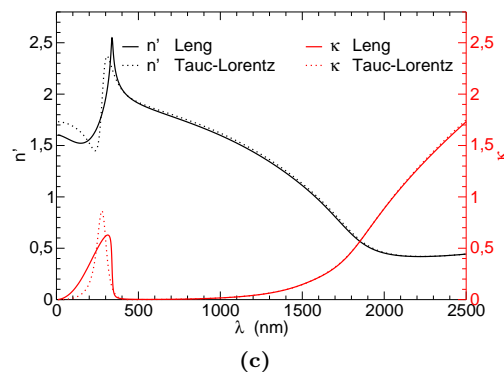
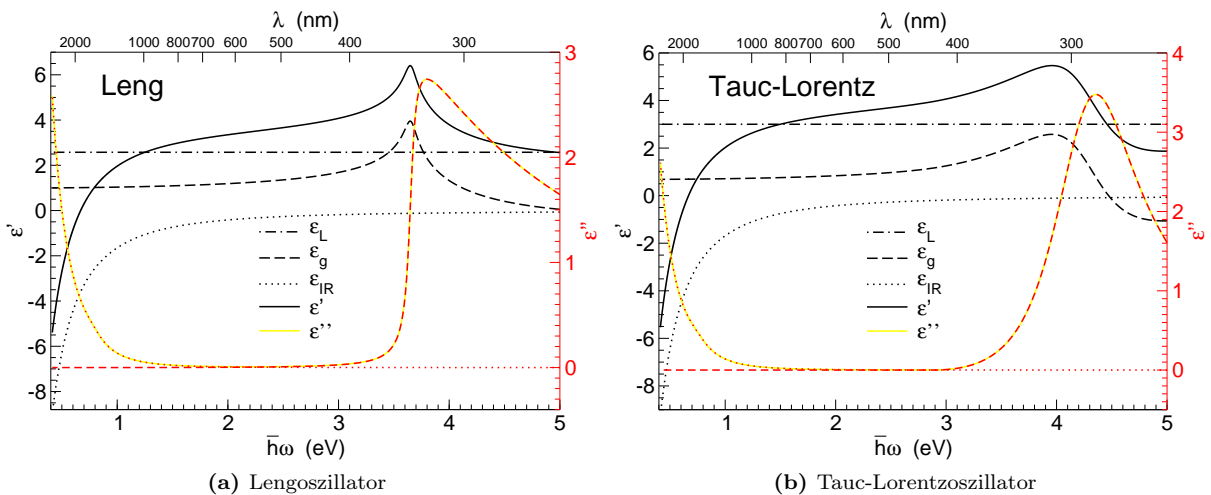


Abbildung 4.5: (a), (b): Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' der dielektrischen Funktion von Gitter ϵ_L , Bandkante ϵ_g und erweitertem Drudemodells ϵ_{IR} zur Gesamtfunktion $\epsilon = \epsilon_L + \epsilon_g + \epsilon_{IR}$ in Abhängigkeit der Photonenenergie $\hbar\omega$ (bestimmt aus dem Fit in Abb. 4.4). (c) zeigt den Verlauf der Brechzahl n' und des Extinktionskoeffizienten κ als Funktion der Wellenlänge λ .

dererseits wird das klassische Drudemodell mit dem erweiterten verglichen. In den Differenzkurven, die die Abweichung zwischen dem gemessenen und modellierten Wert angeben, zeigt sich, dass das Lengmodell im Bandkantenbereich und das erweiterte Drudemodell zwischen 400 – 1800 nm zu geringeren Abweichungen führten.

Der Kreuzvergleich für alle Modelle und die drei Proben unterschiedlicher ZnO:Al-Dicke fasst die Matrix (Tab. 4.3) zusammen. Darin sind die Mittelwerte der MSE der drei Proben als Matrixelemente eingetragen. Die Fits mit dem kleinsten MSE wurden bei der 419 nm und 836 nm dicken Schicht mit dem Lengmodell, bei der 109 nm-Probe mit dem Tauc-Lorentzoszillator erzielt. Der reine Lorentzoszillator lieferte immer eine ungenaue Anpassung. Im IR-Bereich ist das erweiterte Drudemodell klar dem klassischen Drude vorzuziehen. Beim erweiterten Drude schneidet das Modell mit ω_{tr} als zusätzlichem Fitparameter besser ab; allerdings ist die Verbesserung minimal.

Das Kriterium der physikalischen Relevanz des Bandkanten- und Infrarotmodells wird in den nächsten beiden Abschnitten diskutiert.

4.3.3 Diskussion der Modelle für die ZnO:Al-Bandkantenbeschreibung

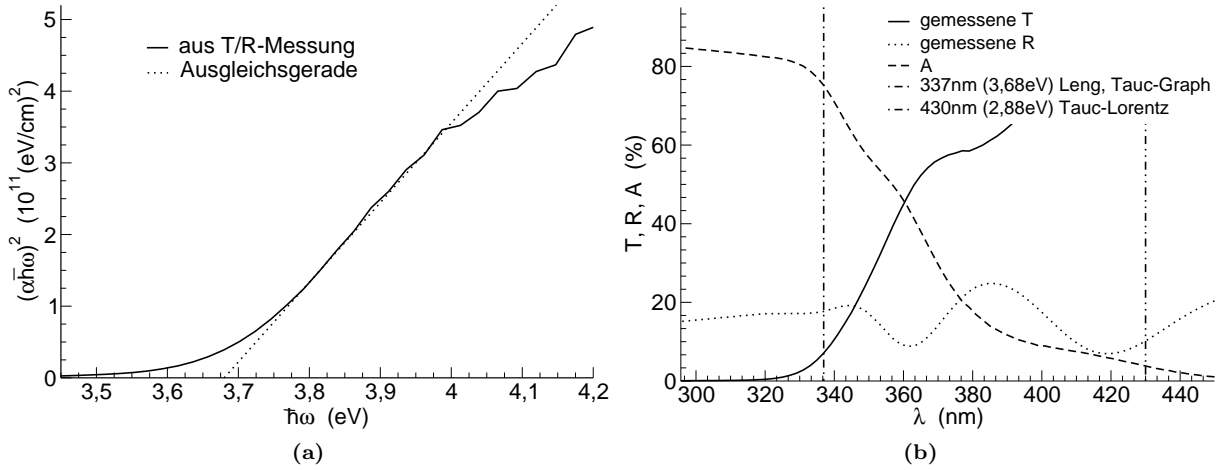


Abbildung 4.6: (a) Nach dem Tauc-Graph liegt die optische Bandlücke bei $3,68 \text{ eV} \hat{=} 337 \text{ nm}$. (b) zeigt die gemessenen Spektren in Bandkannähe sowie die ermittelten Bandkanten aus dem Lengmodell, dem Tauc-Graph und dem Tauc-Lorentzmodell.

Das Lorentzmodell liefert im Fit eine unrealistisch hohe Resonanzenergie von $4,47 \text{ eV}$. Außerdem hat es einen deutlichen höheren MSE als der Tauc-Lorentz- und der Lengoszillator, weshalb dieses Bandkantenmodell nicht weiter betrachtet wird.

Den Vergleich der Simulation des Leng- mit dem Tauc-Lorentzmodell zeigt Abb. 4.4a am Beispiel einer 419 nm-dicken ZnO:Al-Schicht. Die dazugehörigen dielektrischen Funktionen sowie die (n', κ) -Verläufe sind in Abb. 4.5 dargestellt. Für Wellenlängen oberhalb von 450 nm ist die Resonanz im Imaginärteil ϵ''_g bereits vollständig abgeklungen, während der Realteil ab $\sim 700 \text{ nm}$ auf einen statischen Wert $\epsilon'_g(\omega \rightarrow 0) =: \epsilon'_{g,st}$ zuläuft. Dieser niederenergetische Ausläufer von $\epsilon(\omega)$, der im Lengmodell bei dieser Probe $\epsilon_{Leng,st} = 0,98$ beträgt, plus der Gitterterm ϵ_L führen oberhalb von $\sim 700 \text{ nm}$ auf die gleichen Werte, d. h. beide Modelle zeigen das gleiche Infrarotverhalten (s. Abb. 4.5c). Der statische Wert $\epsilon_{Leng,st} = 0,98$ lässt sich auch mit (4.40) berechnen und führt zum gleichen Ergebnis. Der MSE bei Leng ist mit $0,99\%$ etwas kleiner als beim Tauc-Lorentzmodell mit $1,06\%$.

Die Bandlücken aus der Simulation betragen $2,88 \text{ eV}$ (Tauc-Lorentz) bzw. $3,68 \text{ eV}$ (Leng). Zur RIG-VM-unabhängigen Bestimmung²⁵ der optischen Bandlücke E_g wird der Tauc-Plot verwendet. Aus der gemessenen T/R wird α nach (4.12) bestimmt und mit (4.27) unter Verwendung eines direkten Übergangs

²⁵Wird E_g aus unabhängiger Methode bestimmt (Tauc-Graph), könnte E_g auch als fixer Parameter im Fit verwendet werden.

im Tauc-Plot $(\alpha\omega)^2 \propto \omega - \omega_g$ dargestellt (s. Abb. 4.6). Das so bestimmte E_g beträgt $3,68 \text{ eV} \hat{=} 337 \text{ nm}$. Dieser Wert für die optische Bandlücke stimmt exzellent mit dem Resultat des Lengoszillators überein.

Im Vergleich zur intrinsischen Bandlücke von $E_{g0} = 3,37 \text{ eV}$ (Anhang A) beträgt der Unterschied zur optischen Bandlücke 310 meV . Wäre diese Energieverschiebung alleine durch den Burstein-Moss-Shift bedingt, ergäbe sich nach Gl. (4.31) eine Ladungsträgerkonzentration von $6,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Im Vergleich mit dem Wert aus der Plasmafrequenz (s. Abb. 4.15c) und der Hallmessung (s. 5.1.3) ist dieser Wert zu gering. Wie schon in 4.2.4 diskutiert können wir diese einfache Berechnung der Burstein-Moss-Verschiebung nicht durchführen, da uns der Beitrag der Vielteilcheneffekte nicht zugänglich ist.

Aus den beiden Kriterien (kleiner MSE und physikalische Konsistenz des Modell) wird der Schluss gezogen: Der Lengoszillator ist das favorisierte Modell für die Beschreibung der Bandkante und er liefert die „korrekte“ optische Bandlücke.

4.3.4 Ergebnisse und Diskussion des Infrarotmodells für ZnO:Al

Ergebnisse für das Drude- und erweiterte Drudemodell. Wie schon in Tab. 4.3 ersichtlich liefert das erweiterte Drudemodell einen deutlich besseren Fit als das klassische Modell, was sich auch qualitativ in Abb. 4.4b sehen lässt. Bis $\lambda \lesssim 1800 \text{ nm}$ beschreibt der klassische Drude nicht akkurat die Interferenzen und die Transmission.

Ein Minimum der Reflexion tritt auf, wenn der Zähler in (4.13) verschwindet, also bei $n' = 1 + \kappa$. Diese Bedingung ist bei 1483 nm erfüllt und stimmt sehr gut mit der Messung in Abb. 4.4b überein.

Der dominierende Streumechanismus im Bereich zwischen der Bandlücke und dem Übergang zum klassischen Drudebereich wurde durch Variation des Streuexponenten \mathfrak{s} ermittelt. Dazu wurde \mathfrak{s} einerseits Werte zwischen $-\frac{5}{2}$ und $\frac{1}{2}$ zugewiesen, andererseits wurde es als freie Fitvariable verwendet. Es wurde jeweils eine Anpassung an das T/R-Spektrum der 419 nm ZnO:Al-Schicht durchgeführt. Abb. 4.7a zeigt den mittleren quadratischen Fehler in Abhängigkeit des variierten Streuexponenten, wobei die Übergangsfrequenz ω_{tr} wiederum als Fitparameter oder als an die Plasmafrequenz gekoppelter Parameter angenommen wurde. Die MSE-Werte der gefitteten ω_{tr} variieren dabei weniger stark als die gekoppelten. Zusätzlich ist der Fehler des klassischen Drudemodells eingetragen, der größer ist als die Anpassungen des erweiterten Drudemodells mit $\mathfrak{s} = 0$. Das liegt daran, dass neben der Drude-Dämpfungsfrequenz mit $\omega_{\tau 1}$ ein zweiter Fitparameter zur Verfügung steht. Wird \mathfrak{s} als zusätzlicher Fitparameter verwendet, ist der Wert $\mathfrak{s} = -2,02$. Dort liegt auch das Minimum des MSE - unabhängig von der Variation des Fits. Nach Tab. 4.1 entspricht dies der Streuung an einer Versetzung (geladene Monopolinie), was weiter in der Diskussion besprochen wird.

Der Übergang²⁶ von der energieabhängigen zur konstanten Dämpfung findet bei $1561 \pm 55 \text{ nm}$ statt. Der energieabhängige Verlauf der Dämpfungsfrequenz $\omega_{\tau}(\omega)$ und optischen Leitfähigkeit $\sigma_{\text{op}}(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega_{\tau}(\omega)}$ ist in Abb. 4.7b eingetragen. Für Energien unter $0,8 \text{ eV}$ ist die Dämpfung des Oszillators und somit auch die Leitfähigkeit konstant (klassischer Drudebereich). Bei höheren Energien sinkt $\omega_{\tau}(\omega)$ gemäß $\propto \omega^{-3/2}$ und die kürzere Stoßzeit bewirkt eine Zunahme der optischen Leitfähigkeit mit höherer Energie.

Wird ω_{tr} als freier Fitparameter verwendet, ergibt sich als Plasmafrequenz ω_p , Übergangsfrequenz ω_{tr} und physikalische Plasmakante Ω_p ausgedrückt in Wellenlängen:

$$\omega_p \hat{=} 956 \text{ nm}, \quad \omega_{\text{tr}} \hat{=} 1403 \text{ nm}, \quad \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_L}} \hat{=} 1566 \text{ nm}, \quad \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_L + \epsilon_{\text{Leng,st}}}} \hat{=} 1829 \text{ nm}, \quad \Omega_p \hat{=} 1852 \text{ nm}.$$

Zusätzlich sind die Wellenlängen angegeben, wenn die Permittivität ϵ_L des Kristallgitters und $\epsilon_{\text{Leng,st}}$ des statischen Werts des Bandkantenaufläufers berücksichtigt werden. Wird die Übergangsfrequenz gemäß $\omega_{\text{tr}} = \omega_p / \sqrt{\epsilon_L}$ an die Plasmafrequenz gekoppelt, so erhalten wir:

$$\omega_p \hat{=} 960 \text{ nm}, \quad \omega_{\text{tr}} \hat{=} 1549 \text{ nm}, \quad \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_L}} \hat{=} 1549 \text{ nm}, \quad \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_L + \epsilon_{\text{Leng,st}}}} \hat{=} 1816 \text{ nm}, \quad \Omega_p \hat{=} 1851 \text{ nm}.$$

Somit unterscheiden sich die ω_p und Ω_p und damit auch die Ladungsträgerdichte kaum vom zugrundeliegenden Fitansätzen für ω_{tr} . Die Übergangswellenlänge λ_{tr} unterscheidet sich um etwa 150 nm , was - da

²⁶Der Übergang ist durch eine Fermifunktion gegeben. Als Übergang wurden $280 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 34,7 \text{ meV} := \Delta E$ vorgegeben, was bei einer Übergangswellenlänge von $\lambda_{\text{tr}} = 1561 \text{ nm}$ gerade $\Delta\lambda = hc\Delta E\lambda_{\text{tr}}^2 = 55 \text{ nm}$ entspricht.

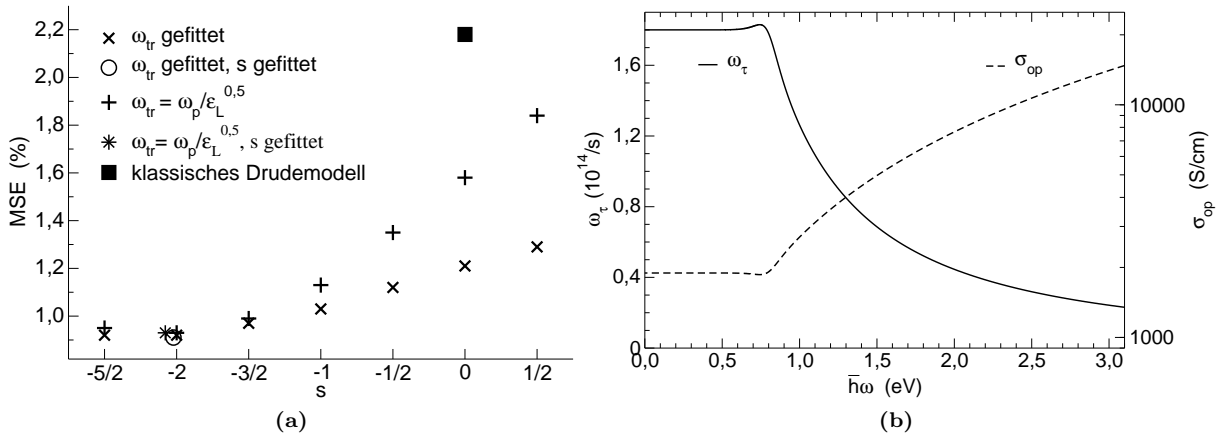


Abbildung 4.7: (a) Einfluss des Streuexponenten s im erweiterten Drudemodell auf die Güte des Fits (MSE). Die Übergangsfrequenz ω_{tr} wurde als Fitparameter angenommen und an die Plasmafrequenz gekoppelt. Außerdem wurde der Streuexponent s einmal als Fitparameter verwendet. Das MSE-Minimum liegt bei $s = -2$, was der Streuung an einer Versetzung (geladenen Monopollinie) entspricht.

(b) Verlauf von Dämpfungsfrequenz ω_{tr} und optischer Leitfähigkeit σ_{op} (in logarithmischer Auftragung) in Abhängigkeit der anregenden Energie $\hbar\omega$. Für $\omega < \omega_{tr}$ liegt der klassische Drudebereich vor. Bei höheren Energien klingt die Dämpfung mit $\omega^{-3/2}$ ab, entsprechend nimmt σ_{op} zu.

ω_p und Ω_p unbeeinflusst bleiben - den Unterschied in der Güte des Fits ausmacht. Wird die Plasmakante so berechnet, dass sie alle Beiträge des Realteils der dielektrischen Funktion, die nicht vom Drudeterm herrühren, mitberücksichtigt (hier ϵ_L und $\epsilon_{Leng,st}$), liegt die Plasmakante fast bei dem Wert Ω_p , der durch den Nulldurchgang von $\epsilon(\omega)$ bestimmt ist. Die Differenz erklärt sich dadurch, dass der Bandkantenterm noch nicht vollständig auf den statischen Wert abgeklungen ist. Nach 4.2.5 liegt der Übergang vom klassischen Drudebereich zum ω -abhängigen Regime bei der Plasmakante Ω_p . Wird die Übergangsfrequenz als Fitparameter verwendet, liegt sie zum einen weit von Ω_p entfernt und andererseits führt ein zusätzlicher freier Parameter immer zu einer schlechteren Konvergenz des Fits. Daher wurde die Übergangsfrequenz für die Modellierung in 4.4.2 vom Bandkantenterm entkoppelt und $\omega_{tr} = \omega_p / \sqrt{\epsilon_L}$ verwendet.

Diskussion. Ein energieabhängiger Streumechanismus ist keine ungewöhnliche Erscheinung in einem TCO, so liegt der Streuexponent bei InO:Sn zwischen $-2 \leq s \leq -1,3$ [113, 139]. Im dem Übersichtsartikel von ELLMER [140] wird die Streuung an geladenen Störstellen ($s = -3/2$) als dominierender Streueffekt im hochdotierten ZnO:Al benannt; bei Elektronendichten $> 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ können sich auch geladene Cluster bilden, die die effektive Ladung des Streuzentrums erhöhen und die Beweglichkeit gegenüber der Streuung an den geladenen Defekten weiter herabsetzen. Der hier ermittelte Streuexponent von $s \approx -2$ entspricht der Streuung an einer geladenen Monopollinie, welche Modell für eine Versetzung ist, und unterdrückt die Streurrate quadratisch mit zunehmender Energie. Dies spricht gegen die Clusterstreuung. HAMBERG ET AL. [139] argumentieren, dass eine kleine Abweichung von $s = -3/2$ nicht gegen die Streuung an geladenen Störstellen spräche, dennoch lässt sich nicht ausschließen, dass Unregelmäßigkeiten im polykristallinen ZnO-Wachstum zu Versetzungen führen.

Lässt sich aus der T/R-Messung bis 2500 nm und der bis dahin ansetzenden Absorption überhaupt quantitative Aussagen über die freien Ladungsträger machen oder muss jede Messung bis in MIR fortgesetzt werden? Abb. 4.2b zeigte schon, dass im Überlapp beider Spektrometer eine gute Übereinstimmung erzielt wird und Abb. 4.8a bestätigt für zwei weitere ZnO:Al-Filme, dass das am Cary gemessene Einsetzen der Reflexionskante über 2500 nm hinaus fortgeführt wird und kein der „wahren“ Drudekante vorgelagerter Effekt ist. Die Fits in Abb. 4.8a wurden für den Messbereich zwischen 250 – 2500 nm optimiert und für die daraus erzielten Parameter über 2500 nm hinaus fortgesetzt. Die Messung im NIR/MIR folgt dem Verhalten der freien Ladungsträger nach dem Drudemodell²⁷. In Zahlen für das 433 nm-ZnO:Al

²⁷Die Abweichung der T-Kurve der 112 nm-Schicht liegt an der starken Absorption des Quarzglassubstrats.

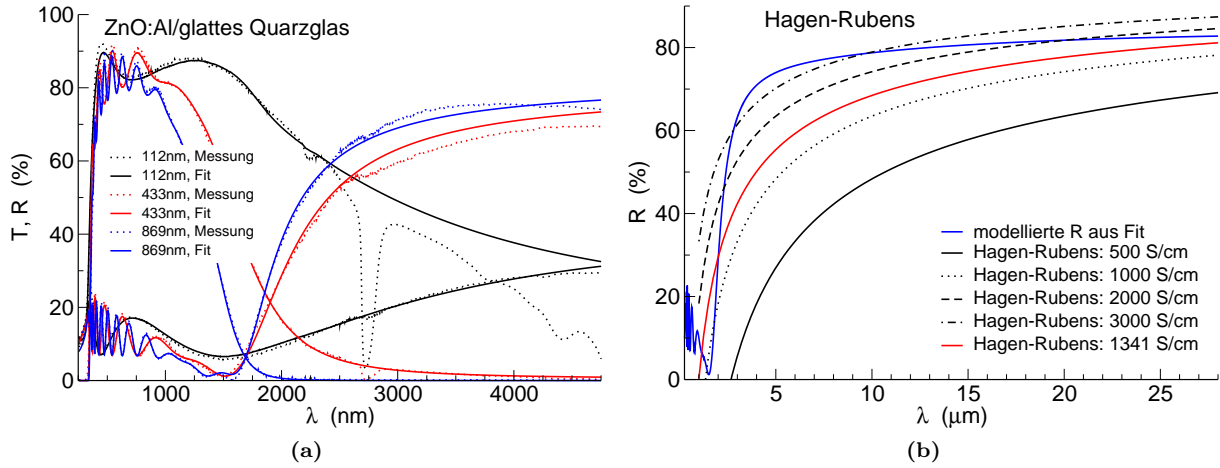


Abbildung 4.8: (a) Gemessene und modellierte Transmission T und Reflexion R in Abhängigkeit der Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts für drei ZnO:Al-Schichten auf glattem Quarzglas. (b) Vergleich der aus dem Fit berechneten Reflexion mit der Aussage des Hagen-Rubensgesetzes für eine Schar von Reflexionskurven mit unterschiedlicher Leitfähigkeit (Zahlenwerte in der Legende).

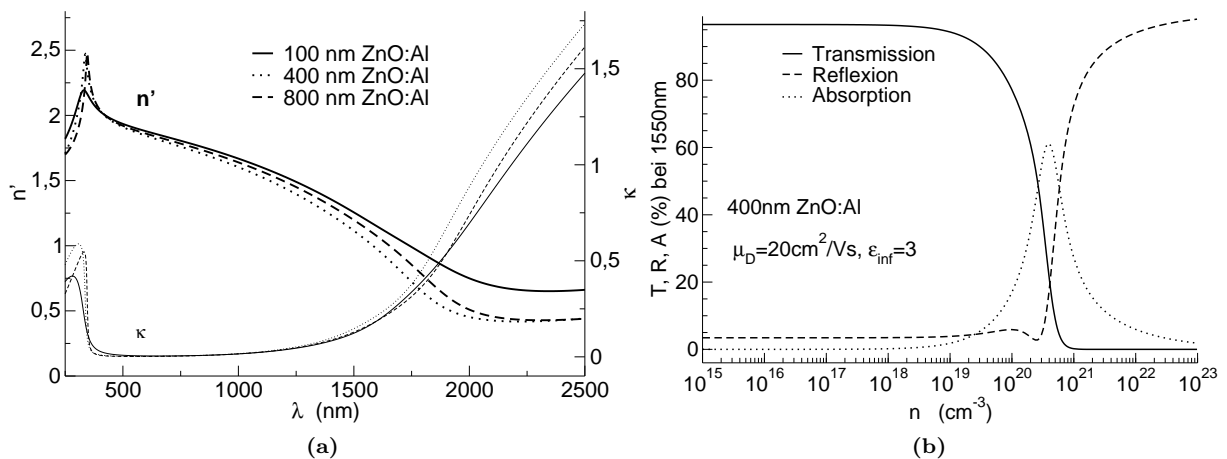


Abbildung 4.9: (a) Verlauf von Brechzahl n' und Extinktionskoeffizient κ in Abhängigkeit der Wellenlänge λ für drei verschiedene ZnO:Al-Schichtdicken. (b) Vermögen von $T/R/A$ einer 400 nm dicken, von Luft umgebenen ZnO:Al-Schicht in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n bei einer eingestrahnten Wellenlänge von 1550 nm.

ausgedrückt ergibt der Fit bis 2500 nm als Ladungsträgerkonzentration $n = 3,21 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, als Drudebeweglichkeit $\mu_D = 26,0 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und damit als Drudeleitfähigkeit $\sigma_D = 1341 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Fittet man dagegen zwischen 250 – 5000 nm erhält man das gleiche n , aber ein etwas kleineres $\mu_D = 23,7 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und $\sigma_D = 1217 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$.

Mit der so ermittelten Leitfähigkeit lässt sich das Gesetz von Hagen-Rubens verifizieren. Wie Abb. 4.8b zu entnehmen ist, führt $\sigma_D = 1341 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ zu einer niedrigeren Reflexion bis $5 \mu\text{m}$ im Vergleich zur gemessenen; oder anders ausgedrückt, aus dem gemessenen Reflexionsspektrum bis $5 \mu\text{m}$ würde man eine Leitfähigkeit um $3000 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (vgl. σ -Schar) erwarten. Allerdings beträgt die Dämpfungsfrequenz aus dem Fit $\omega_{\tau_0} = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und bei $\lambda = 5 \mu\text{m}$ ist $\omega/\omega_{\tau} = 1,6$ (bei $20 \mu\text{m}$ ist $\omega/\omega_{\tau} = 0,4$) und damit ist die Bedingung $\omega/\omega_{\tau} \ll 1$ für die Anwendung von Hagen-Rubens noch nicht erfüllt. Für größere Wellenlängen gleicht sich die gemessene R-Kurve mit der Aussage von Hagen-Rubens für die errechnete Leitfähigkeit an.

Aus der Bewegungsgleichung (4.42) des Drudemodells erhielten wir die Ortsabhängigkeit des kollektiven Elektronengases, wenn es durch eine elektromagnetische Welle angeregt wird. Mit Hilfe der gewonnenen Parameter aus dem Fit lässt sich die maximale Auslenkung numerisch angeben. Nach (4.45) ist die Amplitude geben durch

$$\hat{u} = \frac{e}{m^*} (\omega^4 + \omega^2 \omega_{\tau_0}^2)^{-1/2} |\mathcal{E}_{\text{lok}}|, \quad (4.68)$$

wobei \mathcal{E}_{lok} die Amplitude der lokalen elektrischen Feldstärke im Elektronengas ist. Nach [123] ist das lokale Feld \mathcal{E}_{lok} einer dünnen Scheibe (oder kubischen Umgebung), das von einem äußeren elektrischen Feld \mathcal{E}_a parallel zur Oberfläche angeregt wird, um das Depolarisationsfeld $\mathcal{P}/(3\epsilon_0)$ verstärkt:

$$\mathcal{E}_{\text{lok}} = \mathcal{E}_a + \frac{\mathcal{P}}{3\epsilon_0}. \quad (4.69)$$

Mit (4.46) ist das lokale Feld in Abhängigkeit des äußeren sowie der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$

$$\mathcal{E}_{\text{lok}} = \frac{3}{4 - \epsilon(\omega)} \mathcal{E}_a, \quad \rightarrow \quad |\mathcal{E}_{\text{lok}}| = \frac{3}{\sqrt{(4 - \epsilon'(\omega))^2 + (\epsilon''(\omega))^2}} |\mathcal{E}_a|. \quad (4.70)$$

Unter der Annahme, dass die Probe vom gesamten AM1,5-Sonnenspektrum bestrahlt wird, ist der Photonfluss $S = 1000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$. Mit dem Poyntingvektor $\mathbf{S} = \mathcal{E} \times \mathcal{H}$ lässt sich das zeitliche Mittel der elektromagnetischen Strahlung im Vakuum zu $S = \frac{\epsilon_0 c}{2} \mathcal{E}_a^2$ berechnen und daraus wird die Feldstärke am Probenort $\mathcal{E}_a = 870 \frac{\text{V}}{\text{m}}$. Für eine Anregung bei 2500 nm hat die dielektrische Funktion den Wert $-2,8 + 1,5i$; damit wird das lokale elektrische Feld um den Faktor 0,43 auf $375 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ abgeschwächt. Die aus dem Fit erhaltene Dämpfungsfrequenz beträgt $\omega_{\tau_0} = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Somit ergibt sich bei dieser Anregung die kleine Amplitude von $\hat{u} \sim 0,4 \text{ fm}$ ²⁸. Verglichen mit der Ausdehnung eines ZnO-Korns von etwa 30 nm Breite ist die Elongation des Elektronengases sehr klein. Die angeregten Elektronen verlassen somit weder das Korn noch die Korngrenze, sondern oszillieren in ihrem Gebiet. Da die Körner aber ein viel größeres Volumen als die Korngrenzen einnehmen, beschreiben die optisch bestimmten Größen n und μ_D die elektrischen Eigenschaften des Korns [128].²⁹

Aus der Diskussion des Infrarotmodells lässt sich schlussfolgern, dass das erweiterte Drudemodell mit seinem energieabhängigen Dämpfungsterm oberhalb der Plasmakante die optischen Spektren des ZnO:Al physikalisch richtig und nach Tab. 4.3 viel genauer beschreibt als das klassische Drudemodell.

Mit dem so erarbeiteten Modell für die dielektrische Funktion des ZnO:Al wurden (n', κ) -Datensätze für die drei ZnO:Al-Schichten erstellt (s. Abb. 4.9a). Während der Verlauf von n' und κ für alle drei Schichtdicken an der Bandkante und im VIS-Bereich sehr ähnlich ist, hängt n' und κ im Bereich der freien Ladungsträger von der Filmdicke ab. Aus den Datensätzen bzw. ihrer analytischen Beschreibung lässt sich beispielsweise das Vermögen der Transmission, Reflexion und Absorption in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n simulieren. Abb. 4.9b zeigt die mit dem Drudemodell berechneten optischen

²⁸Wird alternativ die obere Schranke des Strahlungsflusses am Probenort des Gitterspektrometers $S = 0,26 \frac{\text{mW}}{\text{m}^2}$ verwendet (s. 4.1.1), reduziert sich die Amplitude weiter und beträgt $5 \cdot 10^{-3} \text{ fm}$.

²⁹In [52] erfolgt die Argumentation über die mittlere freie Weglänge $l = v_F \tau$ mit der Fermigeschwindigkeit $v_F = \hbar k_F / m^*$ und der Stoßzeit $\tau = 1/\omega_{\tau}$. Wird die bestimmte Ladungsträgerkonzentration und Dämpfungsfrequenz eingesetzt, beträgt die mittlere freie Weglänge 3,6 nm. Sie ist um eine Größenordnung kleiner als die typische Korngröße und deshalb beeinflusst nach [52] die Streuung an Korngrenzen den Wert der optischen Beweglichkeit nicht.

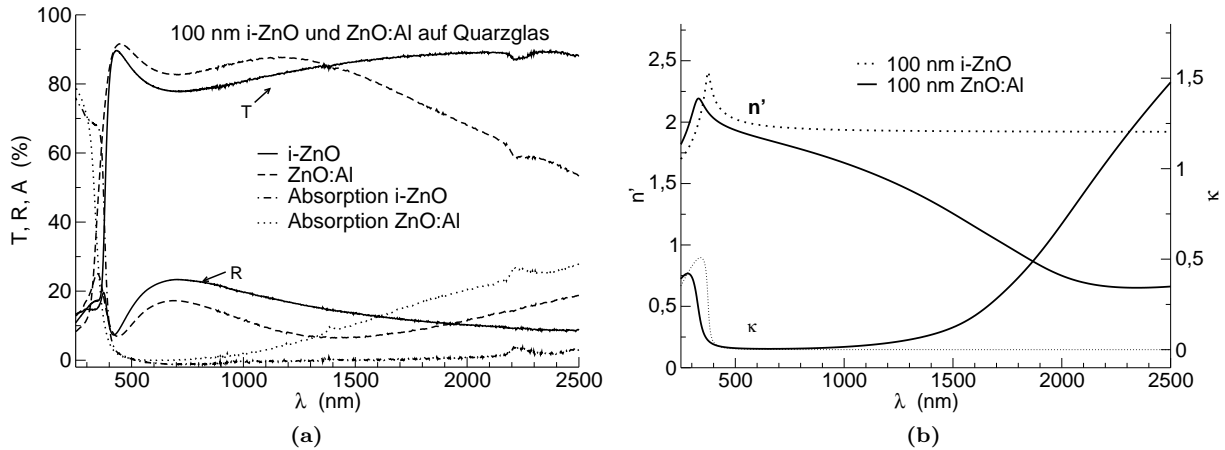


Abbildung 4.10: (a) T/R/A von i-ZnO und ZnO:Al auf glattem Quarzglas als Funktion der Wellenlänge λ . (b) Dazugehörige (n', κ) -Datensätze.

Werte von 400 nm dickem ZnO:Al, das auf beiden Seiten von Luft umgeben ist, bei einer eingestrahnten Wellenlänge von 1550 nm.

4.3.5 Modellierung von i-ZnO

Undotiertes ZnO wurde etwa 100 nm dick auf 1 mm glattem Quarzglas abgeschieden und sein Transmissions- und Reflexionsvermögen am Cary gemessen (s. Abb. 4.10a). Im Vergleich dazu ist nochmal der T/R/A-Verlauf einer etwa gleich dicken ZnO:Al-Schicht gegenübergestellt. Im Bereich der Bandlücke verläuft die Transmissions- und Absorptionskante steiler als im dotierten Fall und die Kanten sind zu größeren Wellenlängen verschoben. Wir führen das auf die in 4.2.4 besprochene Auswirkungen des Burstein-Moss-Shift, Urbach-Tail und andere Effekte der Dotierung zurück. Im Sichtbaren sind die Verläufe sehr ähnlich. Am deutlichsten schlägt sich die fehlende Dotierung im nahen Infraroten an der niedrigen Absorption nieder. Wir können deshalb den IR-Term in (4.67) streichen und schreiben als Ansatz für die dielektrische Funktion des i-ZnO:

$$\epsilon_{i\text{-ZnO}}(\omega) = \epsilon_L + \epsilon_{\text{Leng}}(\omega). \quad (4.71)$$

Nach der Anpassung³⁰ an die gemessene Kurve ergibt sich eine Bandlücke von 3,31 eV, eine Schichtdicke von 95,8 nm und eine Dielektrizitätszahl von $\epsilon_L = 2,81$. Abb. 4.10b zeigt den berechneten Verlauf von (n', κ) , der im IR im Vergleich zur dotierten Schicht keine Extinktion aufweist.

4.3.6 Modellierung von ZnO auf rauen Schichten

Wird ZnO auf einem rauen Substrat abgeschieden, ist der optische Stapel nicht mehr planparallel. Dies berücksichtigen wir im Rahmen der effektiven Medientheorie (s. 4.2.6), wobei a priori unklar ist, wo die EMA-Schicht liegt und wieviele davon eingebaut werden.

Im Falle einer Probe mit ZnO:Al auf rauem Quarzglas verwenden wir den in Tab. 4.4a gezeigten Aufbau. Das raue Quarzglas wird in zwei Schichten aufgespalten: unten eine planparallele also wiederum glatte Quarzglaslage, die etwas dünner angenommen wird, und darüberliegend die EMA-Mischschicht. Das ZnO:Al wird zu einem Anteil f in das Quarzglas der gemischten Schicht „gefüllt“ und in $\epsilon_{\text{ZnO:Al,q}}^{\text{EMA}}$ gehen gemäß (4.63) die dielektrischen Funktion der darüber und darunter liegenden Schicht sowie der Füllfaktor f ein. Für $\epsilon_{\text{ZnO:Al}}(\omega)$ werden wieder das Leng- und erweiterte Drudemodell mit $\omega_{\text{tr}} = \omega_p / \sqrt{\epsilon_L}$ verwendet; der Füllfaktor f , die Schichtdicke des ZnO:Al sowie die Dicke der EMA-Schicht werden als

³⁰Der MSE mit dem Ansatz in (4.71) beträgt 1,0%. Für den Ansatz mit dem erweiterten Drudemodell nach (4.67) wird der Fit mit einem Fehler von 0,8% etwas besser; Schichtdicke und Bandlücke bleiben nahezu unverändert und die Plasmakante liegt bei ca. 2700 nm und damit schon außerhalb des Messbereichs, weshalb diese Parameter wenig aussagekräftig sind.

Tabelle 4.4: Optische Stapel mit angerauten Substraten für (a) ZnO:Al auf rauem Quarzglas und (b) ZnO:Al/i-ZnO auf rauem Quarzglas. Die raue Schicht wurde aufgeteilt in eine Mischschicht aus der Schicht und dem darüberliegenden Film nach der effektiven Medientheorie (EMA) und eine glatte planparallele Schicht. Die zu *variierenden Größen* beim Fitten sind Hervorgehoben.

(a)				(b)			
Schicht	$\epsilon(\omega)$	Dicke	Typ	Schicht	$\epsilon(\omega)$	Dicke	Typ
Luft	1	∞	inkohär.	Luft	1	∞	inkohär.
ZnO:Al	$\epsilon_{\text{ZnO:Al}}$	350 nm	kohärent	ZnO:Al	$\epsilon_{\text{ZnO:Al},q}^{\text{EMA}}$	825 nm	kohärent
ZnO:Al/Quarz	$\epsilon_{\text{ZnO:Al},q}^{\text{EMA}}$	50 nm	kohärent	ZnO:Al/i-ZnO	$\epsilon_{\text{ZnO:Al},i\text{-ZnO}}^{\text{EMA}}$	25 nm	kohärent
Quarz (glatt)	$(n'_q + i\kappa_q)^2$	0,98 mm	inkohär.	Quarz	$(n'_q + i\kappa_q)^2$	0,98 mm	inkohär.
Luft	1	∞	inkohär.	Luft	1	∞	inkohär.

Fitparameter verwendet. Wird die EMA-Schicht als Filmtyp behandelt, erzielt man eine deutliche bessere Anpassung als wenn sie als Substrattyp behandelt wird.

Wie in der REM-Aufnahme sichtbar (s. Abb. 3.5) pflanzt sich die Rauheit durch die ganze ZnO:Al-Schicht durch und führt auch zu einer rauen Luft/ZnO:Al-Oberfläche, so dass das ZnO:Al ebenfalls in eine glatte ZnO:Al-Schicht und eine Luft/ZnO:Al-EMA-Lage aufgeteilt werden müsste. Dieser Fit brachte keine Verbesserung und die obige EMA-Schicht mit lediglich 4 nm Dicke und einem Füllfaktor von 7% hat so gut wie keinen Einfluss auf den Verlauf von T und R. Zwei EMA-Lagen und damit ein potenziell zu großer Parameterraum wirken sich ungünstig auf die Konvergenz der Anpassung aus.

Im nächsten Abschnitt werden auch Proben mit ZnO:Al/i-ZnO auf rauem Quarzglas untersucht. Diesen Aufbau simulieren wir mit dem optischen Stapel von Tab. 4.4b. Die ZnO:Al-Dicke, die aus einer Referenzmessung zu bestimmen ist, wird fest vorgegeben. Wir nehmen an, das dünne i-ZnO bedecke das raue Quarzglas vollständig, „mischt“ aber mit dem ZnO:Al optisch. Deshalb besteht das Komposit aus ZnO:Al und i-ZnO ohne Quarzglas und auch die EMA-Schichtdicke wird fest vorgegeben und nur der Füllfaktor gefittet. Damit wurden die besten Fits erzielt. Kompliziertere Stapelfolgen, bei denen z. B. eine EMA-Lage für ZnO:Al/Quarzglas und i-ZnO/Quarzglas aufgestellt wurde, führten zur Divergenz des reduzierten χ^2 und zu völlig unrealistischen Schichtdicken.

Zusammenfassung von Abschn. 4.3 Mit den vorgestellten optischen Stapeln und Modellen für die dielektrische Funktion lassen sich die gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren der dotierten und undotierten ZnO-Schichten auf glattem und rauem Quarzglas modellieren und die Abweichung zwischen Messung und Fit beträgt nur $\text{MSE} = 1 - 2\%$. Mit den gewonnenen Parametern lassen sich die optischen ZnO-Eigenschaften analytisch oder als (n', κ) -Datensätze darstellen, was z. B. für die Optimierung des optischen Aufbaus eines Fotovoltaikbauteils wichtig ist. Da die verwendeten Modelle physikalisch konsistent sind, lassen sich aber auch Größen wie optische Bandlücke, Ladungsträgerkonzentration, Drudebeweglichkeit oder der Streumechanismus im ZnO bestimmen. Das Verhalten dieser Größen unter dem Einfluss feuchter Wärme ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

4.4 Optische Eigenschaften von ZnO:Al unter feuchter Wärme

In Abschn. 4.3 wurde gezeigt, dass sich die Transmissions-/Reflexionsspektren der ZnO-Schichten messen und modellieren lassen. Mit dem bereitgestellten Werkzeug wird jetzt die ZnO:Al-Stabilität unter feuchter Wärme bezüglich ihrer Transparenz und Intrakorneigenschaften untersucht. Dazu wurden Alterungsreihen mit statisch abgeschiedenem ZnO:Al in drei Schichtdicken auf glatten und angerauten Quarzglassubstraten sowie dynamisch abgeschiedenes ZnO:Al mit unterschiedlichem Sputterdruck durchgeführt. Die Schichtdickenvariation kann Aufschluss geben, ob die Degradation an der ZnO:Al-Oberfläche oder in der ganzen Schicht stattfindet. Die Wahl des Substrats gibt Auskunft über den Einfluss der Morphologie.

Zunächst werden die experimentellen T/R-Spektren der Alterungsreihen in 4.4.1 gezeigt. Die Ergebnisse der Modellierung werden in 4.4.2 vorgestellt und in 4.4.3 diskutiert.

4.4.1 Transmission und Reflexion von ZnO auf glattem und rauem Quarzglas

Der prinzipielle Messablauf war bei allen Serien der gleiche: Nach der Deposition des ZnO:Al auf dem Substrat wurde die Transmission und Reflexion dieser Probe am Cary-Spektrometer zwischen 250 – 2500 nm gemessen. Dann wurde die Probe feuchter Hitze ausgesetzt erneut gemessen usw. bis sie kumuliert 1000 h in feuchter Wärme gealtert wurde.

ZnO:Al mit unterschiedlicher Dicke auf glattem Quarzglas. Auf glatten Quarzgläsern (1 mm Dicke; s. 2.2.1) wurde jeweils eine etwa 100 nm, 400 nm, 800 nm dicke ZnO:Al-Schicht statisch abgeschieden. Bei der Serie wurde nach 0, 12, 55, 166, 328, 512, 711, 1000 h DH T/R-Spektren aufgenommen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde eine zweite Alterungsserie auf glattem Quarzglas in den drei Schichtdicken präpariert und gemessen. Der Vergleich der beiden Serien zeigte eine gute Übereinstimmung der Spektren in der etwa gleichen Schichtdicke, was für die gute Reproduzierbarkeit der ZnO:Al-Deposition spricht. Deshalb wird im Weiteren nur eine Serie betrachtet.

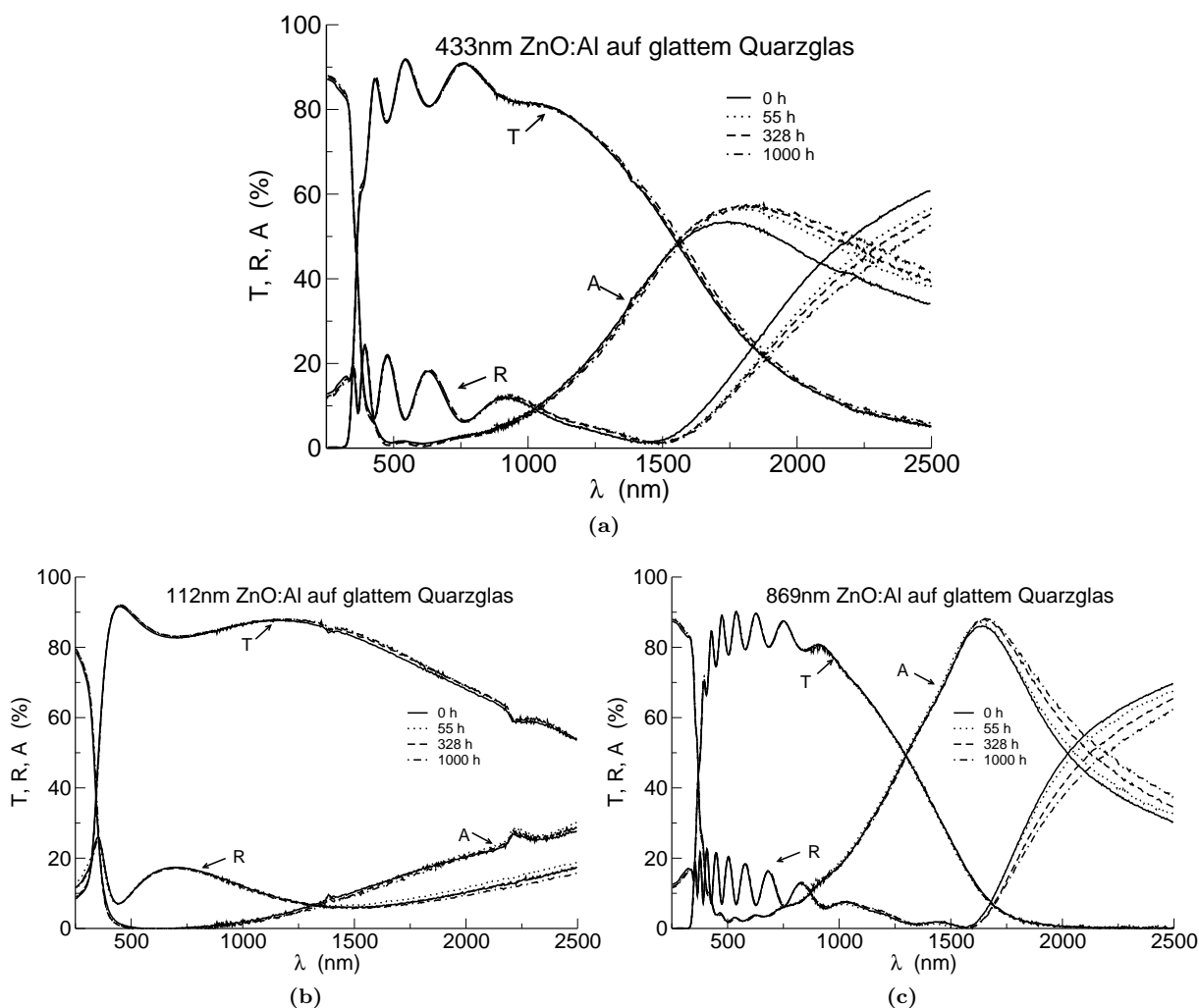


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Reflexion R, Transmission T und Absorption A des ZnO:Al auf glattem Quarzglas von der Wellenlänge λ nach Variation der DH-Dauer. Die Schichtdicken ergaben sich aus der Modellierung in 4.4.2.

Abb. 4.11 zeigt die gemessenen Transmissionen und Reflexionen sowie die daraus bestimmte Absorptionen der sukzessiv gealterten Schichten. Der Übersicht wegen wurden nicht alle Kurven eingetragen. Alle Spektren weisen die schon bekannten Charakteristika mit Bandkante, Interferenzextrema, IR-Absorption

und Minimum der Reflexion auf.

Der Vergleich der Spektren in Abhängigkeit der Schichtdicke zeigt einmal eine Zunahme der Interferenzminima- und maxima mit zunehmender Filmdicke. Bei bekanntem Brechungsindex kann aus der Lage der Interferenzextrema die Schichtdicke bestimmt werden. Im für den CIGS-Absorber relevanten Spektralbereich liegt die Transmission bei allen Proben zwischen 80 – 90%, die Reflexion zwischen 10 – 20% und die Absorption unter 5%³¹. Die Schichtdicke hat einen großen Einfluss auf die Stärke der Infrarotabsorption. Das Absorptionsmaximum der undegradieren 433 nm-Schicht beträgt 53% und liegt bei 1735 nm, das der 869 nm-Schicht bei 1640 nm beträgt 86%, während die dünne Schicht bis 2500 nm gar kein Maximum aufweist. Entsprechend ändern sich auch die Reflexion und Transmission.

Die T/R-Spektren vor und nach beschleunigter Alterung zeigen ein ähnliches Verhalten für alle Proben: an der Bandkante und im Sichtbaren wird keine nennenswerte Veränderung gemessen, im NIR beobachtet man eine kleine, aber systematische Auffächerung aller Kurven. Die verlängerte DH-Aussetzung führt zu einer Verschiebung der Reflexionskante und des Maximums der Absorption zu höheren Wellenlängen.

ZnO:Al mit variiertem Dicke auf angerautem Quarzglas. Im selben Sputterprozess wie die Serie in Abb. 4.11 wurde ZnO:Al in den drei Dicken auf angerautem Quarzglas (zur Präparation s. 2.2.1) aufgebracht, gealtert und gemessen. Die Transmission und Reflexion nach Alterung im Klimaschrank ist in Abb. 4.12 dargestellt.

Wieder ist das Verhalten an der Bandkante für alle Schichtdicken und DH-Schritte sehr ähnlich. Die Ausschläge der Interferenzminima und -maxima im Sichtbaren sind deutlich abgeschwächt, was an der Rauheit des Substrats liegt. Die Rauheit pflanzt sich durch den dünnen ZnO:Al-Film hindurch und führt zur Abweichung der Planparallelität vom optischen System Luft-ZnO:Al-Substrat und dadurch zur Verminderung von Mehrfachreflexionen. Dennoch beträgt die Transmission 80 – 90%; die Reflexion ist geringer und liegt bei 10 – 15%. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen ist in Abb. 4.12 der Detektorwechsel bei 875 nm bei den dünneren Schichten in der Transmission durch einen kleinen Versatz zu erkennen. Für größere Wellenlängen werden T und R verrauschter detektiert. Außerdem treten in Abb. 4.12 Absorptionsbanden bei 1380 und 2212 nm auf; diese Absorptionen treten schwächer auch in Abb. 4.11b auf glattem Quarzglas auf.

Die Variation der DH-Dauer führt im IR wiederum zu einer systematischen Verschiebung von T, R und A, aber die Spreizung ist stärker als im glatten Fall. Beispielweise sinkt die Reflexion in Abb. 4.12a nach 1000 h DH bei 2000 nm von auf 28% auf 12% (im glatten Fall in Abb. 4.11a von 37% auf 28%).

ZnO:Al und i-ZnO auf glattem und rauem Quarzglas mit unterschiedlichem Sputterdruck. In dieser Serie wird der Einfluss des Sputterdrucks, der Sputteranlage und des i-ZnO auf die DH-Stabilität der ZnO:Al-Schicht untersucht. Dazu wurde auf je vier glatten und angerauten Quarzgläsern eine 25 nm dünne i-ZnO-Schicht, dann eine etwa 800 nm dicke ZnO:Al-Schicht bei Sputterdrücken von 1,5 μ bar (Standard), 0,9, 3,0, 4,0 μ bar dynamisch abgeschlossen (s. 2.1.2) und nach 0, 20, 65, 180, 320, 717, 1000 h DH gemessen.

Abb. 4.13 zeigt die Transmission und Reflexion des mit 1,5 μ bar und 4 μ bar gesputterten ZnO:Al mit dem darunterliegenden i-ZnO sowie die auch mit dem Standarddruck deponierte 869 nm ZnO:Al-Schicht auf glattem Quarzglas vor der Alterung. Der Druck hatte einen geringfügigen Einfluss auf das Infrarotverhalten; die dünne i-ZnO-Schicht änderte die Stärke der T/R kaum.

Stellvertretend für die drei anderen Drücke ist in Abb. 4.14 das DH-Verhalten der mit 4 μ bar gesputterten ZnO:Al-Probe dargestellt. Unabhängig von den Drücken und der darunterliegenden i-ZnO-Schicht wurde das ähnliche T/R-Verhalten unter DH wie in den Abb. 4.11c und 4.12c gemessen.

Schlussfolgerungen aus Abschnitt 4.4.1. Nach künstlicher Alterung zeigten alle 14 Proben unabhängig von der ZnO:Al-Schichtdicke, unabhängig von einer darunterliegenden dünnen i-ZnO-Schicht und unabhängig von der Sputteranlage eine nahezu unveränderte Bandlücke, Transmission und Reflexion im Sichtbaren und eine leichte, aber systematische Verschiebung der Absorptions- bzw. Reflexionskante

³¹Die angegebenen Werte beziehen sich auf das optische System Luft-ZnO:Al-Quarzglas-Luft und wurden Abb. 4.11 entnommen. Für eine quantitative Analyse der Transparenz sei auf die Bemerkung auf S. 38 verwiesen.

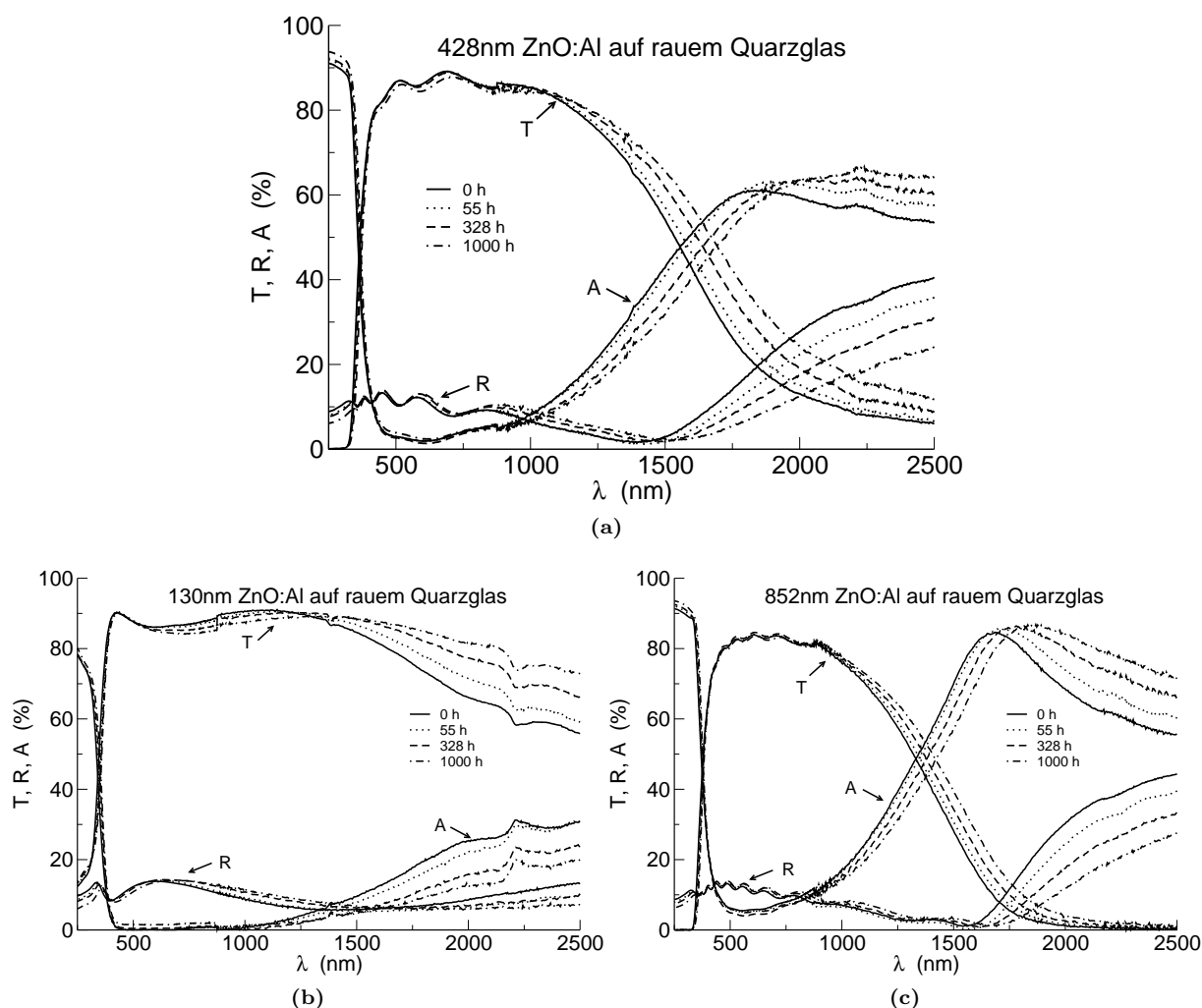


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Reflexion R , Transmission T und Absorption A des ZnO:Al auf angerautem Quarzglas von der Wellenlänge λ nach Variation der DH-Dauer. Die Schichtdicken ergeben sich aus der Modellierung (s. 4.4.2).

hin zu niedrigeren Energien und damit kleineren Ladungsträgerkonzentrationen. Im untersuchten Druckbereich zwischen $0,9 - 4 \mu\text{bar}$ hatte der Sputterdruck nur einen geringen Einfluss auf das T/R-Spektrum der ZnO:Al-Schicht und ihr optisches Stabilitätsverhalten. Dies führt zur ersten Stabilitätsaussage aus der Optik: *Im für die Anwendung als Fensterschicht einer CIGS-Solarzelle benötigten Spektralbereich bleibt ZnO:Al sowohl auf glattem als auch rauem Quarzglas nach künstlicher Alterung durch feuchte Wärme transparent.*

4.4.2 Ergebnisse der Modellierung

Alle 104 in 4.4.1 gemessenen T/R-Spektren wurden mit RIG-VM modelliert. Der optische Stapel für ZnO:Al auf glattem Quarzglas wurde nach Tab. 4.2, für ZnO:Al auf rauem Quarzglas nach Tab. 4.4a, ZnO:Al/i-ZnO auf glattem Quarzglas analog zu Tab. 4.2 mit einer zusätzlichen i-ZnO-Lage und ZnO:Al/i-ZnO auf rauem Quarzglas nach Tab. 4.4b aufgestellt. Für die Quarzglas- und i-ZnO-Schicht wurde ein tabellierter (n', κ) -Datensatz verwendet. Die dielektrische Funktion der ZnO:Al-Schicht wurde nach Gl. (4.67) mit dem Lengoszillator (Gl. (4.39)) und erweitertem Drudemodell (Gl. (4.59)) angesetzt. Aus den im Fit optimierten Parameter ist die Schichtdicke, Bandlücke, Plasmafrequenz sowie die Drude- und ω -abhängige Dämpfungsfrequenz des ZnO:Al-Films und ihre Veränderung durch Aussetzung der Proben im Klima-

Abbildung 4.13: Vergleich der Transmission T und Reflexion R in Abhängigkeit der Wellenlänge λ von ZnO:Al/i-ZnO und ZnO:Al auf glattem Quarzglas bei Variation des ZnO:Al-Sputterdrucks (nicht DH-behandelt).

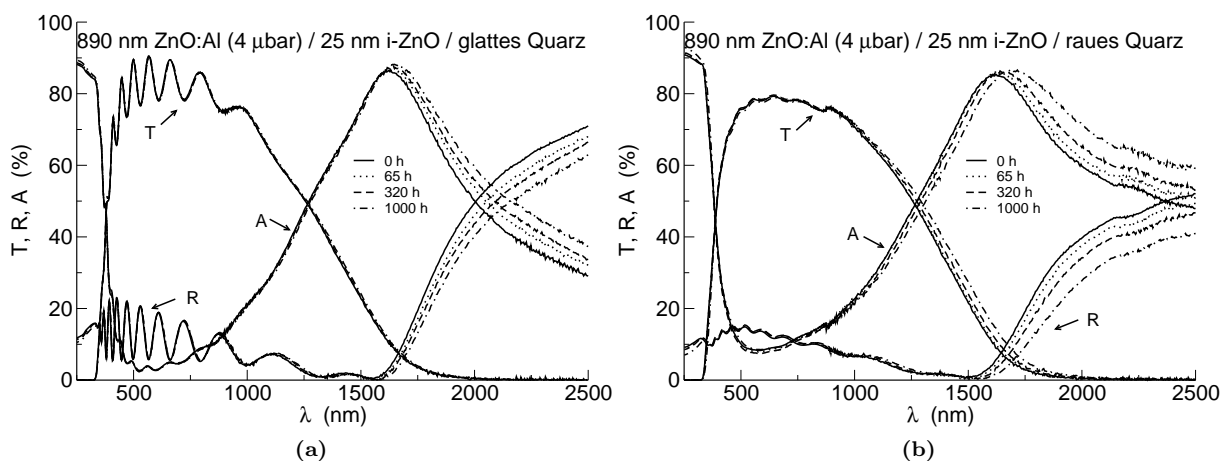
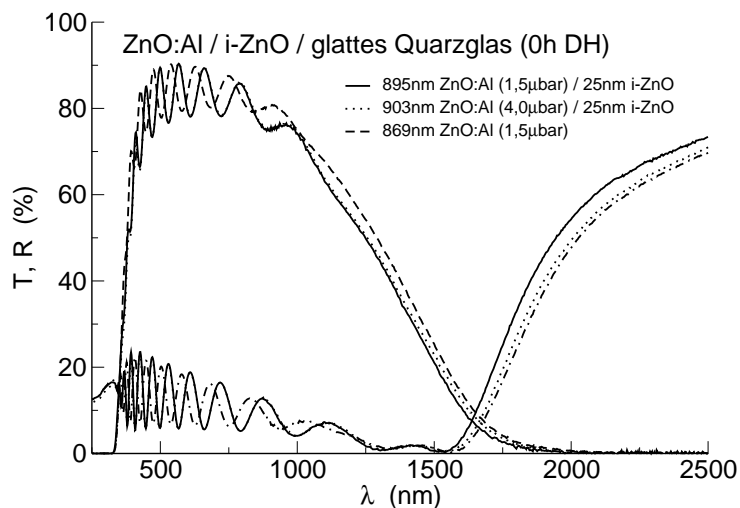


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Transmission T, Reflexion R und Absorption A von ZnO:Al auf i-ZnO und Quarzglas von der Wellenlänge λ nach Variation der DH-Dauer. Abgebildet ist der Prozess mit einem Sputterdruck von 4 μ bar für die ZnO:Al-Deposition auf (a) glattem Quarzglas und (b) auf rauem Quarzglas.

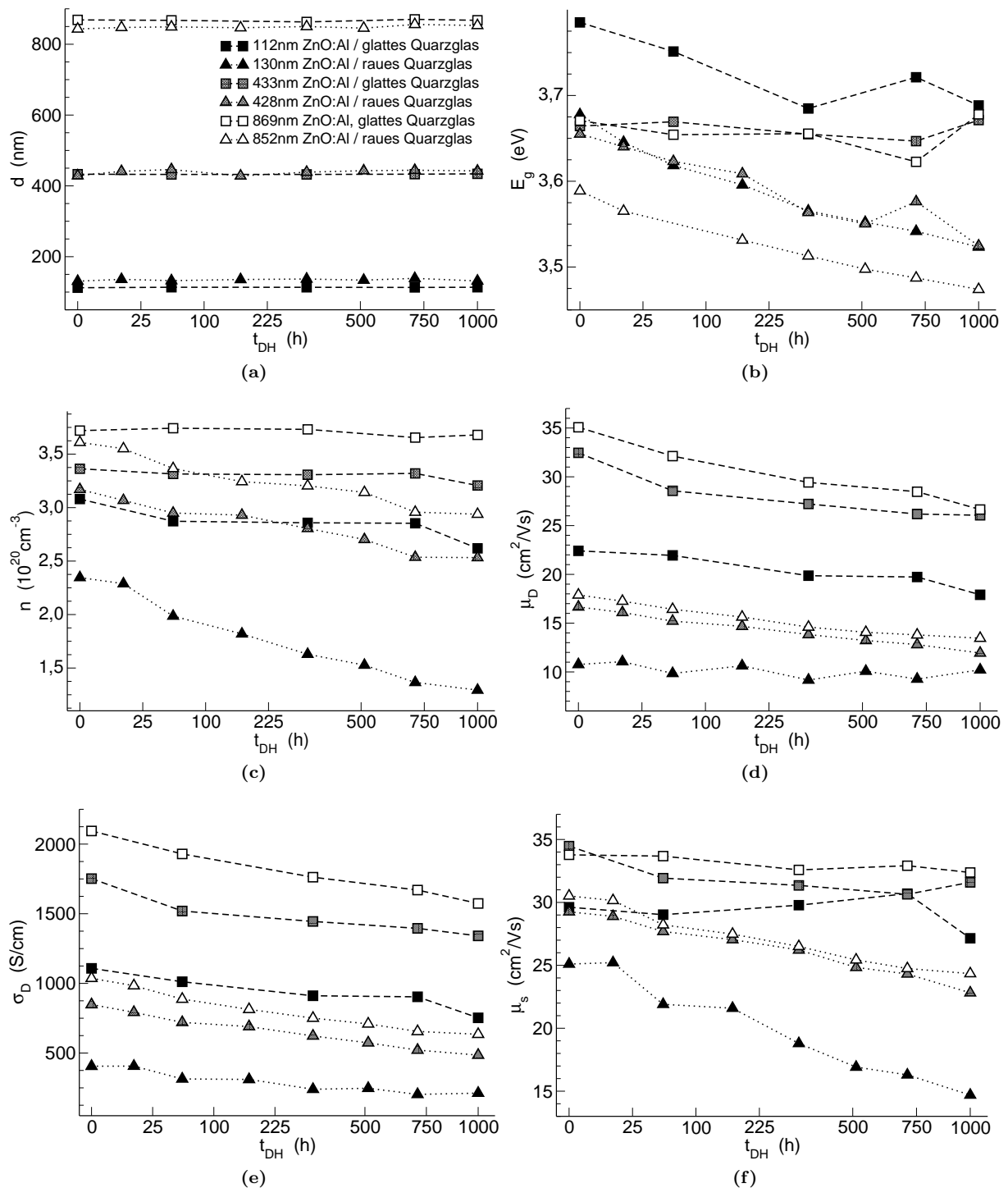


Abbildung 4.15: Veränderung der (a) Schichtdicke d , (b) optischen Bandlücke E_g (c), optischen Ladungsträgerkonzentration n , (d) Drudebeweglichkeit μ_D , (e) Drudeleitfähigkeit σ_D und (f) \mathcal{E} -Beweglichkeit μ_s in Abhängigkeit der Alterungszeit t_{DH} . Man beachte die wurzelförmige Auftragung von t_{DH} und die Legende in 4.15a.

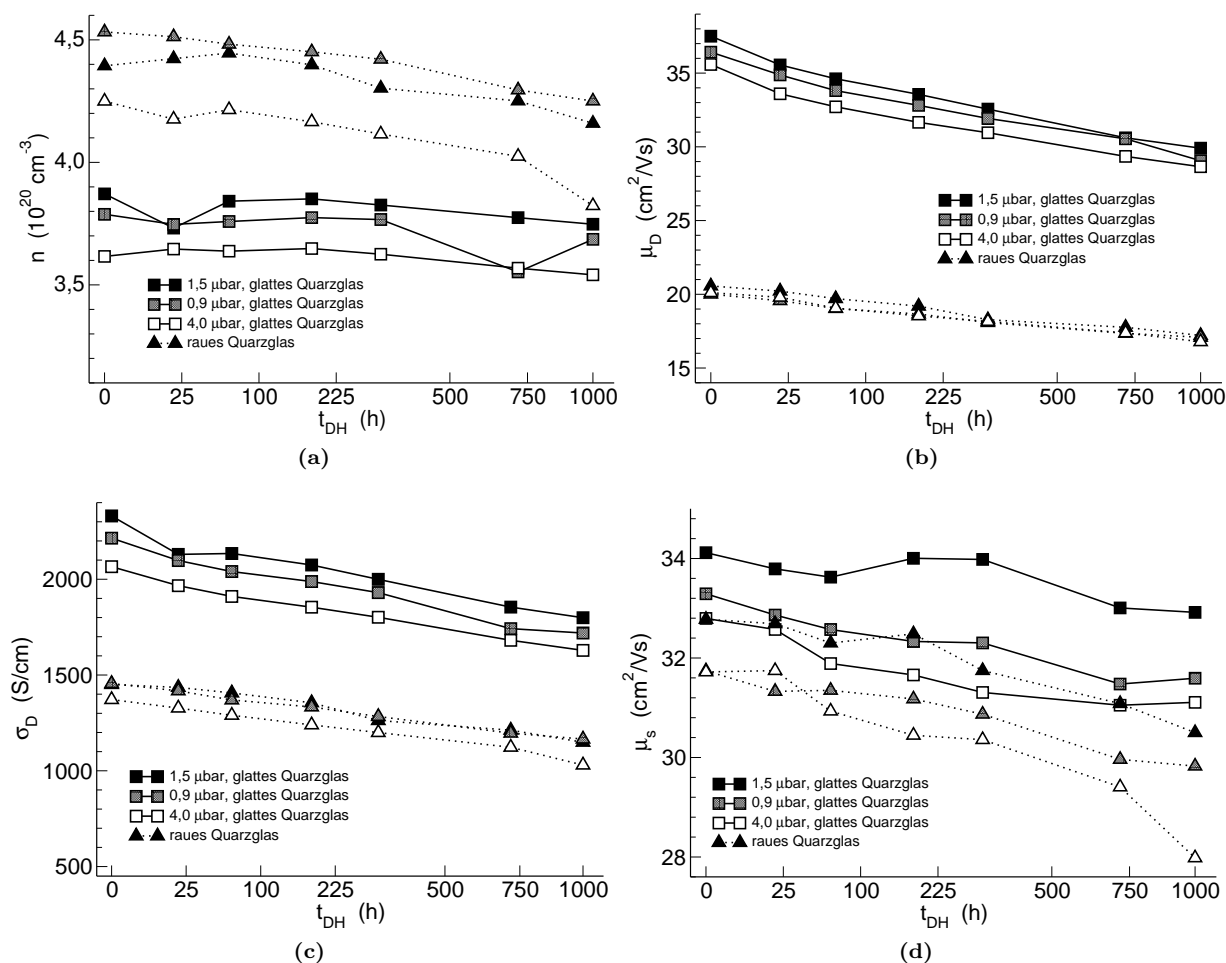


Abbildung 4.16: Veränderung der (a) optischen Ladungsträgerkonzentration n , (b) Drudebeweglichkeit μ_D , (c) Drudeleitfähigkeit σ_D und (d) Beweglichkeit μ_s in Abhängigkeit der Alterungszeit t_{DH} bei verändertem Sputterdruck. Man beachte die wurzelförmige Auftragung von t_{DH} .

schränk besonders interessant. Daraus ließ sich mit (4.50) die optische Ladungsträgerkonzentration n , mit (4.49) die Drudebeweglichkeit μ_D , mit (4.51) die optische Leitfähigkeit σ_{op} sowie mit (4.60) die Beweglichkeit μ_s bestimmen.

Die in der Anpassung der T/R-Spektren der Dickenserien auf glattem und angerautem Quarzglas bestimmten Schichtdicken ist in Abb. 4.15a dargestellt. Die Schichtdicken sind bei jedem DH-Schritt als neuer Fitparameter verwendet worden, um mögliche Verkippungsfehler beim Aufbau mitzuberücksichtigen. Die Filmstärke veränderte sich im Klimaschrank innerhalb der Mess- und Fitfehler nicht. Die Filmstärke der unbehandelten ZnO:Al-Schichten war in den Abbildungen mit den T/R-Spektren eingetragen.

Die berechneten optischen Bandlücken zeigt Abb. 4.15b. In Abhängigkeit der Filmstärke und des Substrats lagen die optischen Bandlücken der unbehandelten Proben zwischen 3,6–3,8 eV und nahmen nach 1000 h DH um etwa 0,1 eV ab.

Die Veränderung von Ladungsträgerkonzentration und Drudebeweglichkeit (Abb. 4.15c u. 4.15d) zeigt eine leichte Verringerung von n und μ_D durch künstliche Alterung unabhängig von der Morphologie und Schichtdicke. Lediglich die 130 nm ZnO:Al-Schicht auf rauem Quarzglas hat ein geringeres n , das unter DH stärker abfällt; die Drudebeweglichkeit dieser Probe bleibt dagegen nahezu unverändert. Außer bei der 130 nm dünnen Schicht auf dem rauem Quarzglas nahm n mit zunehmender Schichtdicke leicht zu. Ebenso ist die Beweglichkeit bei dickeren Filmen höher (maximal $35,7 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei 869 nm dickem ZnO:Al vor DH); allerdings ist der stärkere Einfluss durch die Substratmorphologie gegeben und μ_D ist auf der

Tabelle 4.5: Vergleich der Degradationsstärke \mathcal{D}_{op} der Drudeleitfähigkeit von den 14 untersuchten ZnO:Al-Proben.

Probe	Dicke/Sputterdruck	\mathcal{D}_{op} , glattes Quarzglas	\mathcal{D}_{op} , raues Quarzglas
ZnO:Al	~ 100 nm	1,5	1,9
ZnO:Al	~ 400 nm	1,3	1,7
ZnO:Al	~ 800 nm	1,3	1,6
ZnO:Al/i-ZnO	1,5 μbar	1,3	1,3
ZnO:Al/i-ZnO	0,9 μbar	1,3	1,2
ZnO:Al/i-ZnO	3,0 μbar	1,3	1,3
ZnO:Al/i-ZnO	4,0 μbar	1,3	1,3

rauen Unterlage nur etwa halb so groß wie auf der glatten.

Abb. 4.15e zeigt die optische Leitfähigkeit σ_{op} , für die - als zusammengesetzte Größe aus n und μ_{D} - dieselben Aussagen bezüglich Schichtdicke, Substratmorphologie und Alterungsverhalten gelten wie für die Einzelgrößen.

Abb. 4.15f zeigt den Verlauf der Beweglichkeit μ_{s} mit zunehmender Alterungszeit. Wiederum ist μ_{s} bei den dickeren ZnO:Al-Schichten und auf den glatten Substraten größer, wobei sich die 400 nm- und 800 nm-Serien kaum unterscheiden. Bezüglich des DH-Verhaltens sind die \mathfrak{s} -Beweglichkeiten auf dem glatten Quarzglas nahezu konstant, während die auf den rauhen sogar etwas stärker als die Drudebeweglichkeiten abnehmen. Für die Interpretation von ω_{s} ist die Angabe der Abweichung des Fits notwendig. Der MSE liegt bei 92% aller 53 Fits in den DH-Serien bei $(0,9 \pm 0,1)\%$.

Die Resultate der Simulation aus der Sputterdruckvariation sind in Abb. 4.16 dargestellt. Die dynamisch abgeschiedenen Filme haben eine etwas höhere Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit und somit auch höhere Leitfähigkeit als die statisch abgeschiedenen Schichten. Alle Sputterdrücke führen unter feuchter Wärme zu etwa gleicher Stabilität in den optischen Parametern n , μ_{D} , σ_{D} und μ_{s} , wobei der Standardprozess (1,5 μbar) die beste Performance sowohl auf glattem als auch rauem Quarzglas zeigt. Die Beweglichkeit μ_{s} hängt nicht systematisch vom Sputterdruck ab; sie liegt aber im gleichen Bereich wie die 800 nm-Schichten aus der kleinen Anlage.

4.4.3 Diskussion der Modellierung und der Stabilität des ZnO-Korns

In Abb. 4.15a wurde gezeigt, dass sich die Schichtdicke unter DH nicht verändert. Eine Schlussfolgerung für die Konstanz der Schichtdicke bedarf vorher einer kritischen Diskussion, da die Korrelation zwischen der Filmdicke d und der Brechzahl n' nicht bekannt ist, letztere aber auch die Schichtdicke beeinflusst. Die Interferenzen werden maßgeblich durch die optische Weglänge $n'd$ bestimmt. Aus der Variation der Schichtdicke bei fast gleichem n' ist ersichtlich, dass mit größerer Dicke auch die Anzahl der Interferenzextrema steigt, während der Hub der Interferenzen konstant bleibt. Weiter ist bekannt (und ansatzweise in Abb. 4.10a ersichtlich), dass bei größerem n' relativ zu den Brechzahlen von Luft und Glas die Anzahl der Interferenzextrema und ihr Hub steigt. Für die Dickenserien, bei denen sich unter Alterung die Anzahl der Interferenzen kaum ändert ($n'd = \text{const}$) und auch der Hub der Interferenzen kaum ändert ($n' = \text{const}$), bedeutet das, dass sich auch die Schichtdicke nicht verändert ($d = \text{const}$). Mit dieser Überlegung wird die Aussage aus Abb. 4.15a bestätigt. Aus der Konstanz der Schichtdicke ergibt sich, dass der Film im Klimaschrank weder abgetragen noch durch die Einlagerung einer Substanz aufgebläht wird. Dies deckt sich mit dem Ergebnis aus Kap. 3, wonach keine strukturelle Degradation unter DH beobachtet wurde.

Abb. 4.15f zeigte, dass sich die Beweglichkeit μ_{s} geringfügig ändert und es soll diskutiert werden, ob sich der Streumechanismus oder z. B. die Dichte der Streuzentren ändert. Der Parameter μ_{s} lässt sich als Maß für die Veränderung des Streumechanismus im Bereich zwischen Bandlücke und Plasmakante interpretieren. Ändert sich der Wert von μ_{s} bei den Fits an zwei zu vergleichende Proben nicht, bei denen der Streuexponent \mathfrak{s} konstant gehalten wurde, und wird der gleiche Fitfehler MSE plusminus eine Abweichung erzielt, welche kleiner als die MSE-Differenz bei einem anderen Streuexponenten \mathfrak{s} aus Abb. 4.7a ist, dann ändert sich auch der Streumechanismus nicht. Bei den Schichtdickenserien ändert sich der MSE zwischen den Serien und innerhalb einer DH-Serie nur um 0,1%. Der Fit wurde mit $\mathfrak{s} = -3/2$

durchgeführt und die Übergangsfrequenz wurde festgehalten, deshalb könnte nach Abb. 4.7a der Streuexponent, bei unverändertem μ_s , auch den Wert $-5/2$ und -2 annehmen. Berücksichtigt man aber, dass innerhalb einer DH-Serie die Abweichungen des MSE geringer sind, lässt sich bei allen Schichtdickenserien keine Veränderung des Streumechanismus durch künstliche Alterung feststellen, dennoch ändert sich die Beweglichkeit in diesem Energiebereich. Dies kann daran liegen, dass im Falle der Streuung an geladenen Störstellen die Dichte der Streuzentren zunimmt, was μ_s senkt. Betrachten wir als Beispiel die 433 nm ZnO:Al-Schicht auf glattem Quarzglas mit $\mu_s(0 \text{ h}) = 34 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und $\text{MSE} = (0,92 \pm 0,04) \%$ und vergleichen diese mit der 428 nm ZnO:Al-Schicht auf rauem Quarzglas mit $\mu_s(0 \text{ h}) = 29 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und $\text{MSE} = (0,82 \pm 0,08) \%$. Innerhalb der jeweiligen DH-Serie ändert sich der Streumechanismus also nicht, aber zwischen den beiden Serien könnte die Streuung einmal an geladenen Störstellen in der anderen Serie aber an einer Versetzung dominieren.

Die deutliche Absorptionsbande bei 2212 nm, die besonders in den rauen Schichten in Abb. 4.12, schwächer auch in der 112 nm-ZnO:Al auf glattem Quarzglas (Abb. 4.11b) und leicht in den rauen Serien der Sputterdruckvariation in Abb. 4.14b auftreten, können auf die Einlagerung von Wasser hindeuten, das in diesem Bereich absorbiert [141]. Die Tatsache, dass diese Absorption schon bei den frisch präparierten Filmen auftaucht, spricht gegen die Einlagerung von Wassermolekülen in den Film. Außerdem würde man erwarten, dass sich die Einlagerung von Wasser bei zunehmender DH-Zeit durch größer werdende Banden bemerkbar macht, was nicht der Fall ist. Vielmehr könnte das Auftauchen dieser Absorptionsbande auf die Abnutzung der Innenbeschichtung der Ulbrichtkugel zurückgeführt werden.

Die leichte Abnahme der Ladungsträgerdichte, Beweglichkeit und Leitfähigkeit geht mit geringer Abweichung wurzelförmig mit der DH-Zeit (vgl. wurzelförmige Auftragung von t_{DH} in den obigen Graphen). Ein Prozess mit einem wurzelförmigen Zeitverhalten ist die Diffusion. Zu spekulieren ist deshalb, ob im Klimaschrank ein Stoff in den ZnO:Al-Film eindiffundiert und zu einer Abnahme der optisch bestimmten Größen führt

Um ein Maß für die Stärke der Degradation zu haben, führen wir den *Degradationsindex* \mathcal{D} als Verhältnis der Leitfähigkeit der frisch abgeschiedenen Schicht zu einer um 1000 h DH gealterten Schicht ein

$$\mathcal{D} := \frac{\sigma(0 \text{ h DH})}{\sigma(1000 \text{ h DH})} = \frac{\rho(1000 \text{ h DH})}{\rho(0 \text{ h DH})}. \quad (4.72)$$

Ein hoher Wert von \mathcal{D} impliziert einen starken Abfall der Leitfähigkeit. Dieser Index blendet zwar das Zeitverhalten aus, eignet sich aber gut zum Vergleich von Schichten. Für die hier durchgeführten Serien ist der optische Degradationsindex \mathcal{D}_{op} in Tab. 4.5 aufgelistet. Die Drudeleitfähigkeit nimmt also nur um einen Faktor $1,2 - 1,9$ ab. Eine minimale Korrelation mit der Schichtdicke ist feststellbar. Dennoch lässt sich hieraus nicht ableiten, dass die Degradation ein Oberflächeneffekt sei.

Wie in 4.3.4 diskutiert, ist die optische Messung sensitiv auf die Intrakorneigenschaften. Wegen der Kleinheit der Auslenkung des Elektronengases im Femtometerbereich gilt dies auch für die ZnO:Al-Körner innerhalb der Makrokorn Grenzen. Der Volumenanteil V_{eGB} mit Makrokorn Grenzen lässt sich mit dem Füllfaktor f , der den Anteil des ZnO:Al im Substrat angibt, und dem Verhältnis der Schichtdicke d_{EMA} der EMA-Schicht zur Schichtdicke d der kompakten ZnO:Al-Schicht abschätzen

$$\frac{V_{\text{eGB}}}{V_{\text{ZnO:Al}}} = f \frac{d_{\text{EMA}}}{d_{\text{ZnO:Al}}}. \quad (4.73)$$

Als Volumenanteile erhält man etwa 12% für die 428 nm-Schicht und 5% für die 852 nm-Schicht³². Zu Berücksichtigen ist aber, dass dieser Volumenanteil nicht vollständig aus Makrokorn Grenzen besteht, so dass sich der Anteil der Makrokorn Grenzen weiter reduziert. Über die elektrischen Größen der Makrokorn Grenze lassen sich daher keine Aussage aus der Optik gewinnen. Für die ZnO:Al-Körner lässt sich aber folgern, dass die Anzahl der Ladungsträger und deren Beweglichkeit im Korn des ZnO:Al unter dem Einfluss feuchter Wärme nahezu unverändert bleibt!

³²Die Abschätzung für die 130 nm-ZnO:Al-Schicht ergibt in diesem Modell lediglich 4%.

4.4.4 Schlussfolgerungen aus der Optik

Die Transmission und Reflexion von ZnO auf einem Quarzglassubstrat lässt sich vom UV-MIR mit hoher Genauigkeit messen und modellieren. Die Variation der dielektrischen Funktion für ZnO:Al ergibt, dass die beste und physikalisch plausibelste Anpassung an die gemessenen Kurven mit einem Lengoszillator für die Bandlücke, einem erweiterten Drudeterm, welcher eine energieabhängige Dämpfung bis zur Plasmakante enthält und im Infraroten die Absorption freier Ladungsträger beschreibt, und einem konstanten Gitterbeitrag erzielt wird.

Damit wurden (n', κ) -Datensätze für ZnO:Al und i-ZnO generiert, die z. B. zur Optimierung des Lichtmanagements eines Fotovoltaikbauteils wie der Tandemsolarzelle herangezogen werden können. Die Modellierung der T/R-Spektren stellt außerdem ein Werkzeug zur genauen und zerstörungsfreien Bestimmung von Schichtdicken transparenter Proben bereit.

Die sukzessive Alterung der Proben mit feuchter Wärme hat keinen Einfluss auf die Transmission und Reflexion der Solarzellen zwischen der Bandlücke des ZnO:Al und des CIGS-Absorbers. Mit der Optik steht eine empfindliche Sonde zur Charakterisierung der Ladungsträgerkonzentration, Beweglichkeit und Leitfähigkeit im ZnO:Al-Korn zur Verfügung, womit sich auch kleine Veränderungen dieser Größen nach beschleunigter Alterung detektieren lassen. Die Auswertung von ZnO:Al-Serien verschiedener Schichtdicken, Substratmorphologien und Sputterdrücken ergab einen geringen Abfall der Drudeleitfähigkeit um den Faktor $1,2 - 1,9$. Daher schlussfolgern wir aus diesem Kapitel:

Feuchte Wärme hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Transparenz der ZnO:Al-Schicht im Energiebereich der Solarzelle und die elektronischen Intrakorneigenschaften des ZnO:Al degradieren nur wenig.

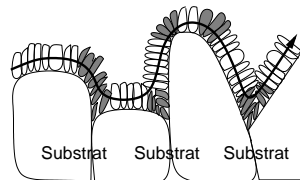
Kapitel 5

Elektrische Charakterisierung von ZnO:Al-Schichten

Der Einfluss feuchter Hitze auf die elektrische Leitfähigkeit des hochdotierten ZnO:Al ist Gegenstand der Untersuchung dieses Kapitels. Die elektrische Messung mit Gleichstrom spiegelt dabei den lateralen Ladungsträgertransport innerhalb der ZnO:Al-Schicht in ihrer Anwendung als Frontkontakt im Chalkopyritmodul wieder (Abb. 5.1).

Für die elektrische Charakterisierung des ZnO:Al werden in Abschn. 5.1 die theoretischen Grundlagen des elektronischen Ladungstransports im ZnO:Al zusammengestellt. Abschnitt 5.2 stellt die Messplätze und Messverfahren für Leitfähigkeits- und Halleffektmessungen vor. Im zentralen Abschn. 5.3 wird die Auswirkung der künstlichen Alterung auf die ZnO:Al-Leitfähigkeit insbesondere bei Variation der heterogenen Substrate untersucht und die Ursache der Instabilität gefunden. Die Leitfähigkeits- und Halleffektmessungen in Abschn. 5.4 geben erste Hinweise auf den degradierten Ladungsträgertransport in den gealterten ZnO:Al-Schichten.

Abbildung 5.1: Bei der Widerstandsmessung einer rauen ZnO:Al-Schicht mit Gleichstrom gehen die Widerstände von Korn, Korngrenze und Makrokorngrenze ein.



5.1 Theoretische Grundlagen für den elektronischen Ladungstransport in ZnO:Al

Für die elektronische Charakterisierung des ZnO:Al werden die Grundlagen des Ladungsträgertransports sowie des homogenen Halleffekts zusammengestellt. In Abschn. 5.1.3 werden die in der Literatur diskutierten ZnO-Transportmechanismen mit dem hier untersuchten ZnO:Al verglichen. Da das ZnO:Al ein hochdotierter n^+ -Halbleiter ist (vgl. Abschn. 4.3.4), wird die Theorie für den Fall von Elektronen als Majoritätsladungsträger dargelegt und der Beitrag der Löcherleitung vernachlässigt. Als effektive Masse ist die effektive Leitungsbandmasse zu verwenden ($m^* = m_L^*$).

5.1.1 Ladungsträgertransport, Leitfähigkeit und Widerstand

Für Elektronen mit effektiver Masse m^* und Ladung $-e$ gilt bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes \mathcal{E} die Bewegungsgleichung [98]

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{-e}{m^*} \mathcal{E} - \frac{\mathbf{v}_d}{\tau}. \quad (5.1)$$

Die Reibungskraft $m^* \mathbf{v}_d / \tau$ enthält die Driftgeschwindigkeit¹ \mathbf{v}_d und die Relaxationszeit² τ und berücksichtigt die hemmende Wirkung der Stöße. Die Verwendung der effektiven Masse m^* berücksichtigt wiederum die Verwendung von Blochelektronen anstatt freier Elektronen. Im stationären Fall ($\dot{\mathbf{v}} = 0$) verhindert die Reibungskraft eine weitere Beschleunigung der Ladungen durch das äußere Feld und es gilt:

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\tau}{m^*} \mathbf{E} = -\mu \mathbf{E}, \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*}, \quad (5.2)$$

wobei die *Beweglichkeit* μ eingeführt wird. Die Bewegung der Ladungsträger der Dichte n führt zur Stromdichte

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}_d = \frac{ne^2\tau}{m^*} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}, \quad (5.3)$$

und mit dem *Ohm'schen Gesetz* erhält man für die *Leitfähigkeit*³

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2\tau}{m^*} = en\mu. \quad (5.4)$$

Aus dem Ladungserhaltungssatz

$$\nabla \mathbf{j} + \frac{\partial \rho_{\text{el}}}{\partial t} = 0, \quad (5.5)$$

mit der Ladungsdichte ρ_{el} folgt für den stationären Fall $\nabla \mathbf{j} = 0$. Somit besteht formal eine vollständige Analogie zwischen der elektrostatischen Verschiebungsdichte \mathbf{D} ($\nabla \mathbf{D} = 0$) und dem *stationären Strömungsfeld* $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ und die Ergebnisse der Elektrostatik lassen sich auf Strömungsfelder weitgehend übertragen. Aus (5.3) folgt für konstantes σ die Laplacegleichung für das elektrische Potenzial ϕ :

$$\nabla \mathbf{j} = \sigma \nabla \mathbf{E} = -\sigma \Delta \phi \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta \phi = 0. \quad (5.6)$$

Die Erzeugung stationärer Ströme ist durch *eingeprägte Feldstärken* \mathbf{E}_0 (z. B. durch eine Batterie) möglich, d. h. es muss eine Spannungsquelle vorhanden sein, die eine *Urspannung*⁴ U_0 erzeugt:

$$U_0 = \oint \mathbf{E}_0 \cdot d\mathbf{s} = \frac{1}{\sigma} \oint \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} = RI. \quad (5.7)$$

Diese Gleichung kann als Definition des *Widerstands* R aufgefasst werden. R ist ein vom Strom unabhängiger Geometrie- und Materialfaktor. Um von der elektrotechnischen Größe R auf den materialabhängigen *spezifischen Widerstand* $\rho = \sigma^{-1}$ zu kommen, wird der Einfluss der Probengeometrie herausgerechnet.

Zusammenhang zwischen R und ρ bei einer quaderförmigen Probe. Wir leiten die Relation her, um die Vorgehensweise für den Fall des Winkelraums in 6.2.3 an dem bekannten Beispiel zu zeigen. Das Potenzial $\phi(\mathbf{r})$ innerhalb einer quaderförmigen Probe mit isotroper Leitfähigkeit σ und Länge l (in Stromrichtung), Breite w und Dicke d erfüllt die Laplacegleichung (5.6). Es ist

$$\phi(x, y, z) = (\phi_l - \phi_0) \frac{x}{l} + \phi_0. \quad (5.8)$$

Daraus erhalten wir als elektrisches Feld und mit Hilfe des Ohm'schen Gesetzes (5.3) als Stromdichte

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi = \frac{\phi_0 - \phi_l}{l} \mathbf{e}_x, \quad \mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = \sigma \frac{\phi_0 - \phi_l}{l} \mathbf{e}_x. \quad (5.9)$$

¹Die Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_d ist mit der stationären Verschiebung $\delta \mathbf{k} = -e\mathbf{E}\tau/\hbar = m^* \mathbf{v}_d/\hbar$ der Fermikugel verknüpft.

²Die Relaxationszeit τ ist die mittlere Zeit, mit der die Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_d nach Abschalten des \mathbf{E} -Felds exponentiell dem Wert Null zustrebt.

³I. Allg. ist σ ein diagonalisierbarer Tensor 2. Stufe mit den Hauptleitfähigkeiten parallel zu den kristallografischen Achsen. Für hexagonale Einkristalle ist $\sigma_1 = \sigma_2 \neq \sigma_3$, aber polykristallines ZnO verhält sich in guter Näherung isotrop. [142]

⁴Früher als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet.

Der Strom I ergibt sich durch Integration von $\mathbf{j}(l_x, y)$ zum Beispiel bei $x = 0$ durch die Querschnittsfläche mit Normaler in x -Richtung

$$I = \int_F \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} \, df = \int_0^w dy \int_0^d dz \sigma \frac{\phi_0 - \phi_l}{l} = \sigma \frac{wd}{l} (\phi_0 - \phi_l). \quad (5.10)$$

Die Spannung zwischen den beiden Enden bei $x = 0$ und $x = l$ ist $U = \phi(0, y, z) - \phi(l, y, z) = \phi_0 - \phi_l$ und damit wird der Widerstand mit (5.7)

$$R = \frac{U}{I} = \rho \frac{l}{wd}, \quad \frac{1}{R} = G = \sigma \frac{wd}{l}. \quad (5.11)$$

In der letzten Gleichung wurde zusätzlich der *Leitwert* G in der Einheit S (Siemens) eingeführt. In dieser Arbeit wird auch der *Schichtwiderstand* R_{sq} verwendet, der nur die Schichtdicke als unbekannte Geometriegröße enthält. Wird in (5.11) die Probenlänge gleich der Breite gesetzt ($l = w$), so erhält man:

$$R = \rho \frac{l}{wd} \stackrel{l=w}{=} \frac{\rho}{d} =: R_{\text{sq}}, \quad [R_{\text{sq}}] = \Omega/\text{sq}. \quad (5.12)$$

5.1.2 Halleffekt im homogenen Medium

Der klassische Halleffekt erlaubt die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration. Für diese Arbeit ist das wichtig, denn das ermöglicht nach (5.4) die Aufteilung der gemessenen Leitfähigkeit in Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit.

Zur Beschreibung des klassischen Halleffekts an einer Probe wie in Abb. 5.2 dargestellt, gehen wir von der Bewegungsgleichung der Elektronen in elektrischen und magnetischen Feldern aus und berücksichtigen wie bei der Herleitung der elektrischen Leitfähigkeit, dass die Elektronen Stöße erleiden, die zum Ohmschen Widerstand führen [98]:

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{-e}{m^*} (\mathcal{E} + \mathbf{v}_d \times \mathcal{B}) - \frac{\mathbf{v}_d}{\tau}. \quad (5.13)$$

Die Bedeutung der Größen τ , m^* und \mathbf{v}_d ist die Gleiche wie in 5.1.1. Dass die Driftgeschwindigkeit auch für die Lorentzkraft verwendet wird, liegt wiederum an der Wegmittelung aller irregulären Bahnen, die die Elektronen nach einem Stoß ausführen, auf denen stets die Lorentzkraft $-e\mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathcal{B}$ wirkt, bis auf den Term $-e\mathbf{v}_d \times \mathcal{B}$ (der Beitrag zum Halleffekt).

Wir betrachten den Fall in Abb. 5.2, bei dem die Probe einem homogenen Magnetfeld $\mathcal{B} = \mathcal{B}e_z$ ausgesetzt ist und vom Strom I in x -Richtung mit der Stromdichte j_x durchströmt wird. Im stationären Fall ($\dot{\mathbf{v}} = 0$) erhalten wir aus (5.13)

$$\mathcal{E}_x = -\mathcal{B}v_{d,y} - \frac{m^*}{e\tau}v_{d,x}, \quad \mathcal{E}_y = \mathcal{B}v_{d,x} - \frac{m^*}{e\tau}v_{d,y}. \quad (5.14)$$

Bei dieser Probengeometrie tritt keine Komponente des elektrischen Feldes in z -Richtung auf. Mit der Zyklotronfrequenz $\omega_c = e\mathcal{B}/m^*$ und $\mathbf{v}_d = -\mathbf{j}/(en)$ aus (5.3) sowie den Abkürzungen

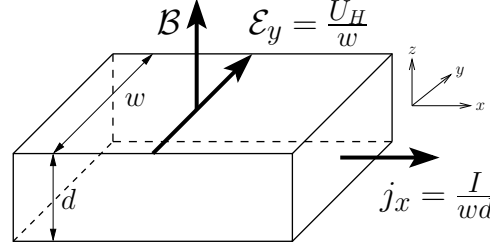
$$\rho_{xx} = \frac{\mathcal{B}}{ne} \frac{1}{\omega_c \tau} = \frac{m^*}{ne^2 \tau}, \quad \rho_{xy} = \frac{\mathcal{B}}{ne} \quad (5.15)$$

für die auftretenden Widerstände lässt sich (5.14) in die Form

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_x \\ \mathcal{E}_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

bringen. Das Matrixelement ρ_{xx} entspricht dem üblichen Ausdruck für den spezifischen Widerstand, während ρ_{xy} mit dem *Hall-Widerstand* verknüpft ist.

Abbildung 5.2: Halleffekt: Durch eine Probe der Dicke d und Breite w fließt der Strom I mit Stromdichte j_x . Wird ein senkrechtes Magnetfeld $\mathcal{B}e_z$ angelegt, so baut sich das Feld \mathcal{E}_y mit der Hallspannung U_H auf.



Da in der vorgegeben Geometrie kein Stromfluss in y -Richtung auftreten kann (s. Abb. 5.2), vereinfacht sich (5.16) zu $\mathcal{E}_x = \rho_{xx}j_x$ und $\mathcal{E}_y = -\rho_{xy}j_x$. Die *Hallkonstante* R_H ist definiert als

$$R_H := \frac{1}{\mathcal{B}} \frac{\mathcal{E}_y}{j_x} = -\frac{\rho_{xy}}{\mathcal{B}} = -\frac{1}{ne}. \quad (5.17)$$

Da \mathcal{E}_y , j_x und \mathcal{B} Messgrößen sind, lässt sich R_H und somit die Elektronendichte n direkt bestimmen. Die Hallspannung U_H ist mit $j_x = I/(wd)$

$$U_H = \mathcal{E}_y w = R_H \mathcal{B} j_x w = R_H \frac{\mathcal{B} I}{d}. \quad (5.18)$$

Ist die Energie der Ladungsträger verteilt, wird der Zusammenhang zwischen Hallkoeffizient und Ladungsträgerkonzentration durch Berücksichtigung des *Hallfaktors* r_H erweitert und es gilt [142]:

$$R_H = \begin{cases} \frac{r_H}{ne} & (\text{p-Halbleiter}), \\ -\frac{r_H}{ne} & (\text{n-Halbleiter}). \end{cases} \quad (5.19)$$

Der Hallfaktor ist abhängig vom auftretenden Streumechanismus, vom Magnetfeld und von der Temperatur und liegt zwischen 1 und 2. Im entarteten Halbleiter ist $r_H = 1$ [143]. Dieser Wert wird in der Arbeit für das ZnO:Al verwendet. Sind Hallkoeffizient und Leitfähigkeit bekannt, lässt sich die Hallbeweglichkeit μ_H berechnen:

$$\mu_H = |R_H| \sigma = r_H \mu. \quad (5.20)$$

Ist $r_H = 1$, so ist die Hallbeweglichkeit gleich der (Drift-)Beweglichkeit $\mu = \sigma/(ne)$ aus (5.4).

5.1.3 Elektronische Transportmechanismen im hochdotierten ZnO:Al

Wir prüfen, ob die in der Literatur diskutierten elektronischen Transporteigenschaften im entarteten ZnO auf die hier untersuchten ZnO:Al-Filme zutreffen. Der Ladungstransport ist abhängig von der Dotierkonzentration und von den materialspezifischen Eigenschaften wie m^* , ϵ . Die verschiedenen Beiträge der Streumechanismen tragen nach der *Matthiessen Regel* zur (Hall-)Beweglichkeit μ_H bei. Beim polykristallinen n^+ -ZnO sind das die Beweglichkeit aufgrund der Streuung an geladenen Störstellen μ_{ii} , an Korngrenzen μ_{gb} sowie an Intrakornclustern μ_c [122, 144, 145]:

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_{ii}} + \frac{1}{\mu_{gb}} + \frac{1}{\mu_c}. \quad (5.21)$$

Die Streuung an neutralen Defekten spielt in oxidischen Filmen i. d. R. keine Rolle, da die Konzentration von geladenen Defekten viel höher als von ungeladenen Defekten ist. Die Standardmethode zur Bestimmung des dominanten Streumechanismus ist die temperaturabhängige Messung der Beweglichkeit⁵. Die drei Streumechanismen werden kurz vorgestellt:

⁵Typischerweise mit einer T -abhängigen Hall-/Leitfähigkeitsmessung, wodurch $\mu(T) = \frac{\sigma(T)}{en(T)}$ bestimmt wird.

Streuung an geladenen Störstellen (ionized impurities) μ_{ii} . Nach dieser Theorie bilden die ionisierten Störstellen wie z. B. intrinsische Gitterfehler oder extrinsische Donatoren einen gleichmäßigen Hintergrund, die als Coulomb-Streuzentren für die beweglichen Ladungsträger wirken. Die beweglichen Elektronen im n-Halbleiter schirmen diesen Hintergrund ab [146–148]. Je nach Modell für die Abschirmung und für den Fall eines entarteten oder nicht-entarteten Halbleiters ergeben sich unterschiedliche Ausdrücke für μ_{ii} . Die ersten Theorien von CONWELL UND WEISSKOPF [149] und BROOKS UND HERRING [150, 151] sind nur auf ein nicht-entartetes Elektronengas anwendbar und liefern eine Temperaturabhängigkeit $\mu_{ii} \propto T^{3/2}$. Nach SHOCKLEY [152] (abgeschnittenes Coulombpotenzial) gilt für entartete Halbleiter

$$\mu_{ii}^{\text{Sh}} = \frac{3(\epsilon_0\epsilon)^2 h^3}{m^{*2} Z^2 e^3} \frac{1}{F_{ii}^{\text{Sh}}(\xi)}, \quad F_{ii}^{\text{Sh}}(\xi) = \ln(1 + \xi^2), \quad \xi = \frac{(9\pi n)^{1/3} \epsilon_0 \epsilon h^2}{2m^* e^2}, \quad (5.22)$$

mit der Ladungszahl Z der Störstelle und der Permittivität ϵ . Nach (5.22) hängt μ_{ii}^{Sh} nicht von der Temperatur ab. DINGLE [153] berücksichtigt ein abgeschnittenes Coulombpotenzial und erhält ebenfalls einen Ausdruck für die Beweglichkeit, der T -unabhängig ist.

Clusterstreuung im Korn μ_c Die starke Beimischung von Aluminium kann zur Ansammlung von Defekten (Al – Al- oder Al – O-Cluster) innerhalb des ZnO-Korns führen [145]. Diese Cluster wirken als Streuzentren mit der Ladung Z_c , welche wegen der Z^{-2} -Abhängigkeit in (5.22) zu einem größeren Streuquerschnitt führen. Beim ZnO mit Ladungsträgerdichte $n > 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ kann diese Streuung zu sehr niedrigen Beweglichkeiten von $10 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ führen [140, 154].

Streuung an Korngrenzen (grain boundary) μ_{gb} . [155] Wenn l_{gb} die mittlere freie Weglänge von Ladungen zwischen zwei Kollisionen an einer Korngrenze ist, dann ist die Beweglichkeit durch Streuung an Korngrenzen⁶ im entarteten Halbleiter gegeben durch⁷:

$$\mu_{gb} = \frac{2e}{h} l_{gb} \sqrt[3]{\frac{\pi}{3n}} \neq \mu_{gb}(T). \quad (5.23)$$

Der Beitrag der Korngrenzenstreuung lässt sich durch Vergleich der Korngröße mit der mittleren freien Weglänge l_{gb} (nach Messung der Beweglichkeit und Ladungsträgerdichte) abschätzen.

Bei den entarteten Oxiden lässt sich aufgrund der hohen Dotierung und bei guter kristalliner Qualität (große Körner) die Streuung an Korngrenzen meist vernachlässigen. Nach ELLMER [140] ist der wesentliche Streumechanismus für polykristallines n^+ -ZnO die Streuung an geladenen Defekten. Dennoch ist auch die Streuung durch Ausbildung von Clustern oder an höher geladenen Defekten denkbar [140, 156].

Abbildung 5.3 zeigt ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit von ZnO:Al (500 nm dick auf glattem Silizium). Zur Vergleichbarkeit wurde ebenso die Temperaturabhängigkeit des Molybdänmetalls (2 μm dick) und CGSe-Halbleiters (500 nm dick, Tab. 1.1) gemessen. Die Messungen wurden mit dem VM6-Magneten (s. 5.2.2) in der Van-der-Pauwgeometrie (s. 5.2.3) bei 2 T durchgeführt. Die Absorberprobe ließ sich für Temperaturen unter 90 K wegen ihres hohen Widerstands nicht weiter charakterisieren.

Die elektrischen Werte bei 278 K und zum Vergleich auch die optisch bestimmten Drudewerte aus 4.3.4 für das ZnO:Al sind⁸:

$$\begin{aligned} \sigma &= 1268 \frac{\text{S}}{\text{cm}}, & n &= 3,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}, & \mu &= 24,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} & (\text{Hall-/Leitfähigkeit}), \\ \sigma_D &= 1341 \frac{\text{S}}{\text{cm}}, & n_D &= 3,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}, & \mu_D &= 26,0 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} & (\text{Fit an T/R-Spektren}). \end{aligned}$$

⁶Die Streuung an Korngrenzen ist nicht mit der Streuung an Korngrenzenbarrieren nach dem Setomodell (vgl. 6.1.2) zu verwechseln. Die Beweglichkeit im Setomodell ist stets T -abhängig.

⁷Für den nicht-entarteten Halbleiter gilt

$$\mu_{gb} = e l_{gb} \sqrt{\frac{8m^* kT}{9\pi}} \propto \sqrt{T}.$$

⁸Zur Kennzeichnung der optisch bestimmten Drude-Ladungsträgerkonzentration schreiben wir im Folgenden n_D .

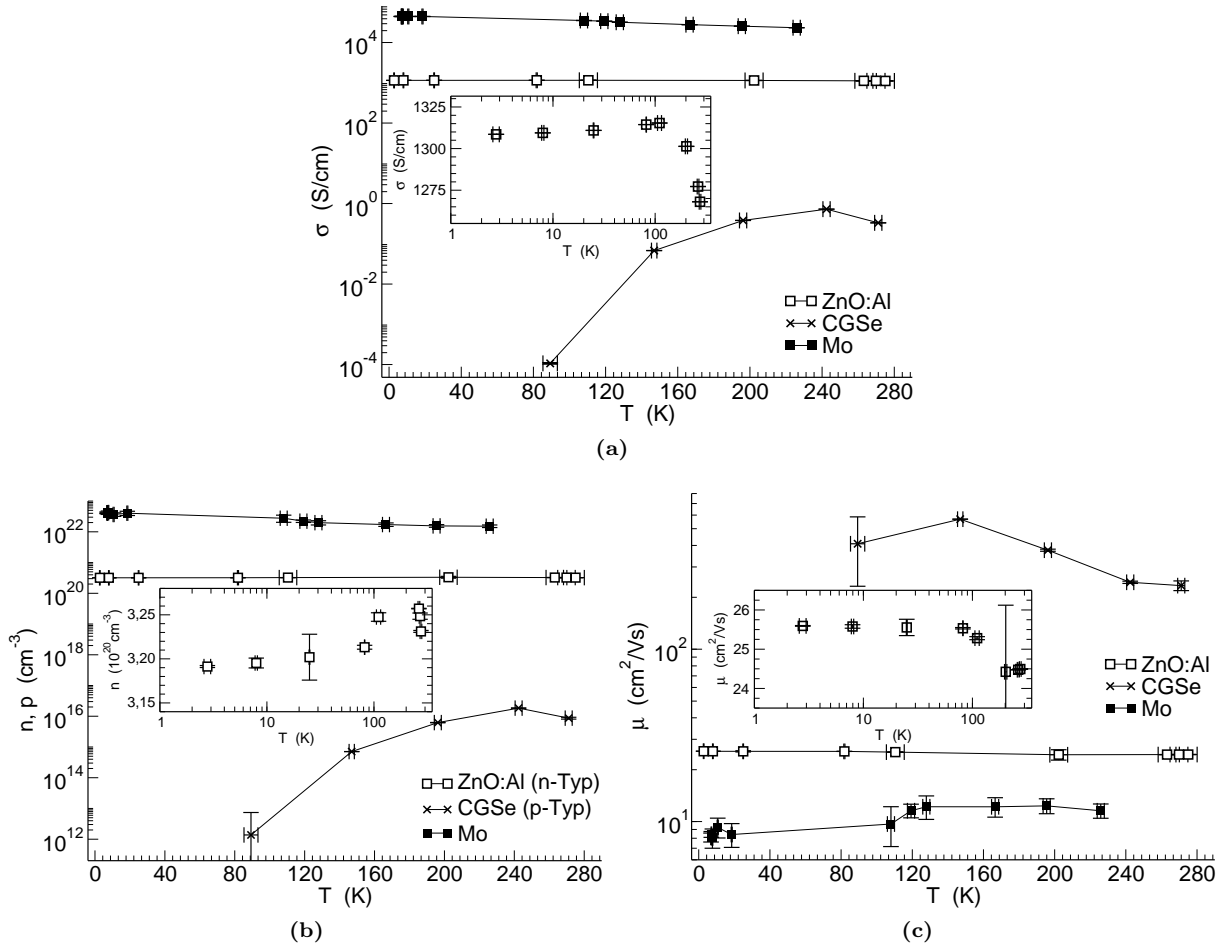


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der (a) Leitfähigkeit σ , (b) Ladungsträgerkonzentration n (bzw. p beim CGSe) und (c) Beweglichkeit μ von ZnO:Al, CGSe und Molybdän. Die Inlets zeigen die Werte für ZnO:Al in logarithmischer T -Auftragung. CGSe hat positive Hallkoeffizienten $R_H(T)$ und ist deshalb ein p-Halbleiter. Alle Probe wurden in Van-der-Pauwgeometrie gemessen. Die Fehlerbalken auf den Ordinaten ergeben sich aus den Standardabweichungen von ρ_a und ρ_b bzw. R_{Ha} und R_{Hb} .

Die Hallbeweglichkeit μ (unter Gleichstrombedingung) ist fast gleich groß wie die Drudebeweglichkeit μ_D ; das bedeutet, dass die dominierenden Streumechanismen innerhalb des ZnO:Al-Korns und nicht an seinen Korngrenzen stattfinden. Dafür spricht auch die Abschätzung für die mittlere freie Weglänge bis zur nächsten Streuung an einer Korngrenze. Nach (5.23) ergibt sich aus den gemessenen Werten

$$l_{\text{gb}} = \frac{h}{2e} \sqrt{\frac{3n}{\pi}} \mu_{\text{gb}} = 3,4 \text{ nm}. \quad (5.24)$$

Diese ist kleiner als die mittlere Korngröße von 32 nm (s. 3.4.2) und deshalb kann der Streumechanismus vernachlässigt werden. Der Grund ist einmal die hohe Ladungsträgerkonzentration sowie die gute kristalline Qualität mit großen ZnO:Al-Körnern. Außerdem ist die Beweglichkeit nicht von der Temperatur abhängig, so dass die Streuung durch thermionische Emission über eine Energiebarriere beim undegradierten ZnO:Al auf glattem Substrat nicht stattfindet. Die Beweglichkeit bei der Streuung an geladenen Störstellen nach (5.22) beträgt für die gemessene Ladungsträgerkonzentration $\mu_{\text{ii}}^{\text{Sh}} = 57,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (berechnet mit $Z = 1$). Diese Beweglichkeit ist zwar etwas höher als gemessen, dennoch ist es nach der Diskussion in [140] naheliegend, dass die Streuung an geladenen Störstellen oder aber auch an Clustern dominierend ist.

Bis zu einer Temperatur von 2,8 K zeigen die elektronischen Parameter σ , n und μ des ZnO:Al keine wesentliche Temperaturabhängigkeit und verhalten sich ähnlich wie das Molybdänmetall (und nicht wie der CGSe-Halbleiter). Die temperaturabhängige Hall-/Leitfähigkeitsmessung bestätigt somit die Ergebnisse der optischen Charakterisierung (Auftreten der Burstein-Moss-Verschiebung, hohe optische Ladungsträgerdichte): das untersuchte ZnO:Al ist aufgrund seiner hohen Ladungsträgerkonzentration ein entarteter Halbleiter. Außerdem liegt die Ladungsträgerdichte deutlich über der kritischen Motttdichte (Gl. A.4) und der effektiven Zustandsdichte (Gl. (A.4)). Dass die Ladungsträger selbst bei den tiefen Temperaturen nicht einfrieren, liegt an dem geringen oder nicht mehr vorhandenen Energieabstand des Donatorniveaus zum Leitungsband, so dass selbst die geringe thermische Energie von 0,2 meV bei 2,8 K ausreicht, um die Donatoren zu ionisieren.

Im Vergleich zum ZnO:Al hat das Metall Molybdän ($\sigma = 28\,200\text{ S/cm}$, $n = 1,5 \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-3}$, $\mu = 11,6\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 226 K) eine 50-fach höhere Ladungsträgerkonzentration, jedoch eine nur halb so große Beweglichkeit.

5.2 Leitfähigkeits- und Halleffektmessung

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit σ und Ladungsträgerkonzentration n wird der Widerstand R und der Hallkoeffizient R_{H} gemessen. In Ergänzung wird die Probengeometrie (Form, Dicke und Querschnitt der Probe, Abstand der Spannungsspitzen, usw.) ermittelt [142, 157]. In 5.2.1 wird das Prinzip der Leitfähigkeitsmessung nach der Vierpunktmethode vorgestellt sowie der neu aufgebaute Vierspitzenmessplatz zur Messung hochohmiger Schichten beschrieben. Für kombinierte temperaturabhängige Hall-/Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Ersatzmagnetsystem instandgesetzt (s. 5.2.2); Messverfahren in Van-der-Pauw- und die für diese Arbeit eingeführte Barrenanordnung werden in 5.2.3 dargestellt und an Referenzproben in 5.2.4 miteinander verglichen.

5.2.1 Leitfähigkeitsmessung nach der Vierpunktmethode, Vierspitzenmessplatz

Bei der Vierpunktmethode zur Bestimmung des Widerstands wird die Probe mit vier in Reihe angeordneten Spitzen kontaktiert (s. Abb. 5.4). Dabei führen die beiden äußeren Spitzen den Strom, welcher von einer *Konstantstromquelle*⁹ stammt. Über den beiden inneren Spitzen wird mit einem hochohmigen Spannungsmessgerät die Spannungsdifferenz gemessen. Der Vorteil dieses Aufbaus liegt darin, dass zwar der Kontaktwiderstand, der Widerstand in den Messleitungen und der Streuwiderstand¹⁰ bei den stromführenden Spitzen weiter anfallen, diese parasitären Widerstände R_{para} für die hochohmige Spannungsmessung jedoch unerheblich sind, da über die Spannungsabgriffe kein Strom fließt und damit keine Spannung abfällt. Daher werden in der *Vierpunktanordnung*, bei der die Spannungsmessung von der Stromeinprägung entkoppelt ist, keine definierten Ohm'schen Kontakte zwischen der Metallspitze und der Halbleiterprobe benötigt.

Die Einprägung des Stromes an zwei punktförmigen Kontakten führt zur Ausbildung eines stationären Strömungsfelds $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ in der Probe, das vom Abstand der beiden Spitzen und der Probengeometrie abhängt. Sind die vier Spitzen in Reihe und mit äquidistantem Abstand s zueinander angeordnet so ist der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand, dem eingepprägten Strom I und der gemessenen Spannung zwischen den beiden inneren Kontakten U für eine unendlich dicke Probe mit unendlich ausgedehnter Fläche [158]

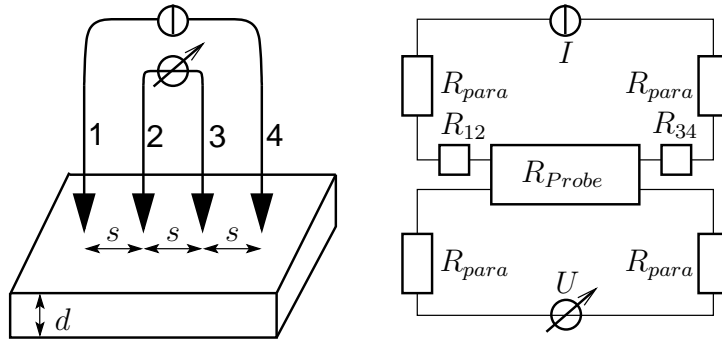
$$\rho_0 = 2\pi s \frac{U}{I}. \quad (5.25)$$

Die zu messenden Proben sind in der Regel in keine der drei Achsen von unendlichem Ausmaß. Daher wird (5.25) um Geometrie- und Korrekturfaktoren ergänzt (s. Anhang B.4.1).

⁹Eine Konstantstromquelle liefert unabhängig vom Lastwiderstand einen konstanten Strom.

¹⁰Ein Streuwiderstand tritt beim Stromfluss von einer Metallspitze zum Halbleiter auf.

Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau (links) und Ersatzschaltbild (rechts) der Vierpunktprobe zur Messung des Probenwiderstands R_{Probe} . Über die parasitären Widerstände R_{para} (Kontaktwiderstände, Streuwiderstände und Kabelwiderstände) fließt kein Strom über die Spannungsspitzen 2 und 3 wenn der Spannungsmesser eine unendlich hohe Eingangsimpedanz hat.



Vierspitzenmessplatz. Zur Messung des elektrischen Widerstands im Bereich von $10^{-2} - 10^{12} \Omega$ bei Raumtemperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Vierspitzenmessplatz konstruiert, gebaut und in Betrieb genommen.

Als Konstantstromquelle von 0,1 nA bis 20 mA wird eine Keithley 6220 DC Precision Current Source verwendet. Die Spannungsmessung $U_i = \phi_{\text{Spitze},i} - \phi_{\text{ref}}$ zwischen der Spitze $i = 2, 3$ und dem geerdeten Referenzpotenzial ϕ_{ref} erfolgt mit einem Keithley 6514 Electrometer für beide Messspitzen. Die hohe Eingangsimpedanz von $> 200 \text{ T}\Omega$ zeigt dabei zur Messspitze und die niedrige von $10 \text{ M}\Omega$ zur Erde. Die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Messspitzen ist dann $U = U_2 - U_3$. Diese Methode hat den Vorteil, dass sich durch Verwendung der Elektrometer mit *einer* hohen Eingangsimpedanz auch hochohmige Proben messen lassen¹¹.

Es wurden mehrere Messköpfe mit unterschiedlichem Spitzenabstand gebaut. Beim Standardmesskopf haben die Spitzen den äquidistanten Abstand von $s = 2 \text{ mm}$. Der Messkopf lässt sich durch ein z-Verschiebetisch in der Höhe verstellen bis die Spitzen auf die Probe drücken. Die Spitzen sind vergoldet, haben 0,9 mm Durchmesser und sind gefedert, so dass sie mit der für die Vierspitzenmessung üblichen Kraft von 1 N auf die Probe drücken.

Die Ansteuerung der elektrischen Geräte übernimmt ein eigens entwickeltes LabVIEW-Programm¹². Durch Auswahl des für die untersuchte Probe gehörenden Geometriefaktors gibt das Programm aus dem gemessenen Widerstand den Schichtwiderstand R_{sq} an. Zu den verwendeten Geometriefaktoren s. Anhang B.4.1.

5.2.2 Hallmessplatz

Die Bereitstellung eines funktionstüchtigen Hallmessplatzes bildete ein zeitintensiver Schwerpunkt dieser Arbeit. Die meisten Messungen wurden schließlich am VM 6 (BENSC, Abteilung Probenumgebung am HZB) durchgeführt. Im Folgenden werden die für die Hallmessung wichtigen Punkte und insbesondere Änderungen zum E-I2-Hallmessplatz beschrieben; zur Inbetriebnahme des VM 6 siehe Anhang B.4.2.

Kryostat, Magnetsystem und Probenstab. Der VM 6 (Abb. 5.5a) ist ein Heliumbadkryostat der Firma Oxford Instruments mit einem supraleitenden Magneten bis 7,8 T (10,91 A/T) und einer Ramprate von 0,915 T/min. Während der Messung der Hallspannung wird das Magnetfeld *persistent*¹³ gehalten.

Der Kryostat besteht im Wesentlichen aus der Magnetspule, der Hülse für den Probenstab (variable temperature insert, VTI), dem Tank für Flüssighelium und dem für Flüssigstickstoff. Der VTI ist über eine Kapillare mit dem Heliumtank verbunden, wobei sich die Öffnung dieser Zuleitung über ein mechanisch einstellbares Nadelventil steuern lässt. Der VTI wird mit einer Vakuumpumpe gepumpt, so dass bei geöffnetem Nadelventil ein Heliumgasstrom durch den VTI und damit um den Probenstab und die Probe

¹¹Die beiden Eingangsimpedanzen eines Keithley 2200 Multimeters liegen bei $10 \text{ G}\Omega$, womit sich zwar die Spannung $U = \phi_2 - \phi_3$ direkt zwischen den beiden Kontaktspitzen messen ließe, bei hochohmigen Proben jedoch auch ein Stromfluss durch den Spannungsmesser erfolgen kann.

¹²Dieses wurde während der Arbeit von J. Beckmann (E-I2) geschrieben.

¹³Durch Einfrieren eines normalleitenden Teilbereichs der Spule wird die komplette Magnetspule supraleitend und der Strom fließt verlustfrei durch die Magnetspule und nicht über die resistiven Zuleitungskabel zum Netzteil. Dieser Betriebsmodus des Magneten wird als *persistent mode* bezeichnet.

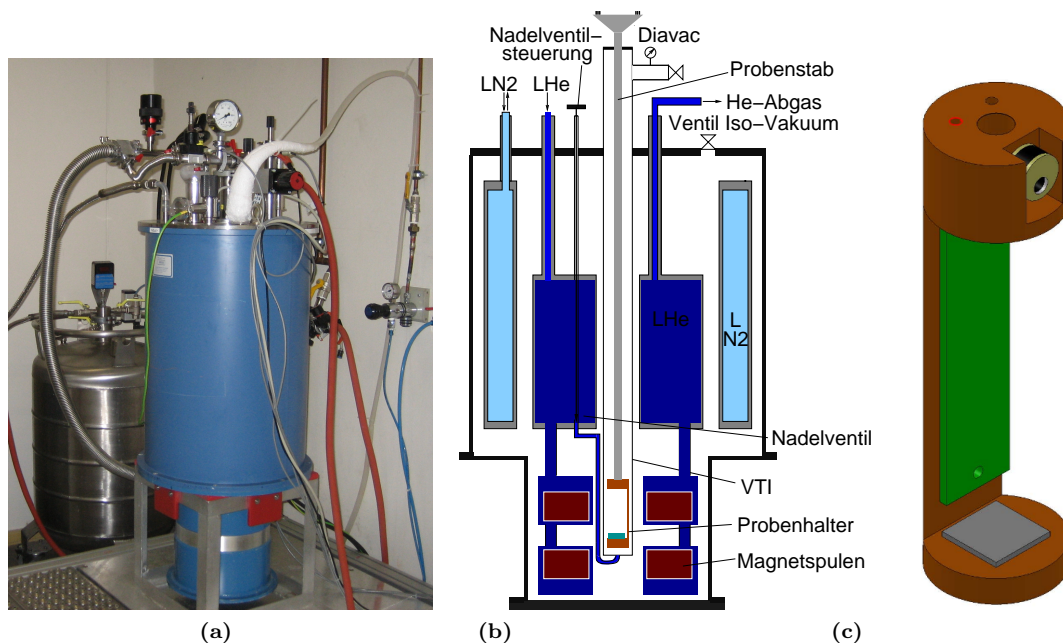


Abbildung 5.5: (a) Supraleitender Magnetkryostat VM6. (b) Schematischer Querschnitt durch den Kryostaten. (c) Probenhalter mit Probe (grau), Leiterplatte (grün), Cernox-Temperatursensor (messing-schwarz) und Bohrungen für Leitungen und Verbindung zum Probenstab.

fließt.

Im Gegensatz zum E-I2-Magneten verlaufen die Magnetfeldlinien vertikal, was Konstruktion und Bau eines neuen Probenhalters (s. Abb. 5.5c) erforderlich machte. Der Probenhalter wird auf den Probenstab geschraubt und wurde so dimensioniert, dass sich der Probentisch mit der Probe (ausgelegt für $12\text{ mm} \times 12\text{ mm}$) in der Mitte des Magnetfelds befindet (vgl. Abb. B.2). Vom Außenstecker des Probenstabs führen acht Leitungen¹⁴ zur Leiterplatte, an deren unteren Ende die Probendrähte gelötet werden können. Der kurze Weg von der Leiterplatte zur Probe vereinfacht die Kontaktierung.

Thermometrie. Die Einstellung der Probentemperatur zwischen $2 - 300\text{ K}$ geschieht am unteren Ende im Inneren der VTI-Hülse (Abb. 5.5b). Die Kühlung erfolgt durch den Heliumgasstrom, dessen Stärke durch die Einstellung eines Nadelventils manuell gesteuert wird. Die Gegenheizung ist mit einem Strom durch eine Heizwendel realisiert, die am unteren Ende des des VTI im Kupferblock steckt. Die Temperatur wird von dem VTI-Cernox¹⁵-Temperatursensor (X 03850, kalibriert zwischen $\sim 1,5\text{ K}$ und 300 K) und - als Ersatz - einem Pt 100-Sensor gemessen. Dieser Sensor liefert die Ist-Temperatur für die Temperatursteuerung, die mit dem **Lake Shore LS 340 Temperature Controller** erfolgt.

Der Probenstab selbst hat keine aktive Temperaturregelung, jedoch ist er ebenfalls mit zwei Sensoren, einem kalibrierten Cernox oberhalb der Leiterplatte am Probenhalter und einem Pt 100-Sensor am Probenstab, bestückt. Da die Regelstrecke vom VTI-Unteren (mit Heizung und Nadelventil) zum Proben-Cernox zu groß ist, kann nicht auf diese Temperatur geregelt werden. Durch ausreichend lange Wartezeiten von rund 90 min im Temperaturbereich über 100 K werden dennoch stabile Temperaturen am Probenort erzielt. Die Temperatur am Proben-Cernox wird als Probentemperatur protokolliert.

Elektrische Geräte zur Hall-/Leitfähigkeitsmessung. Als Stromquelle wird eine **Keithley 220 Programmable Current Source** verwendet. Durch das zugeschaltete Strommessgerät **Keithley 486 Picoammeter** ist der Strom auf maximal 2 mA beschränkt. Der Spannungsmesser ist ein **Keithley 2001**

¹⁴in sich verdrehte **twisted 2 x 2 Lake Shore**-Leitungen

¹⁵Cernox-Sensoren (Hersteller **Lake Shore** sind kalibrierte Dünnschichtwiderstände mit niedriger Magnetfeldabhängigkeit und einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 40\text{ mK}$ bei 300 K [159].

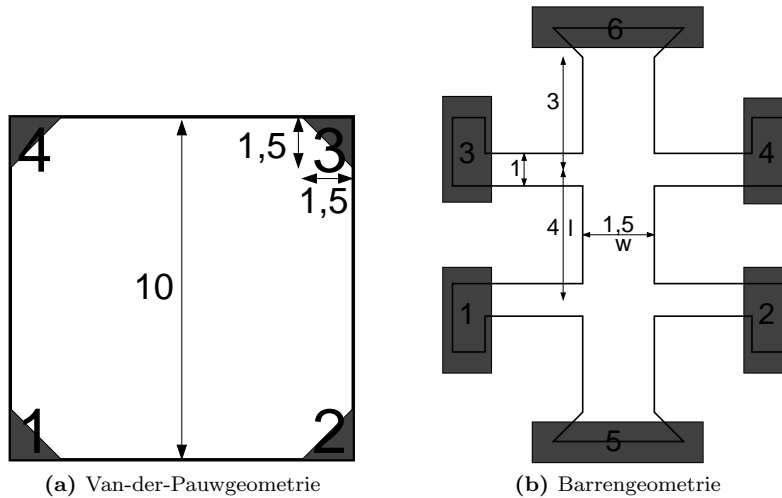


Abbildung 5.6: (a) Van-der-Pauw-Geometrie und (b) Barrengemetrie. Größenangaben in mm. Grau unterlegt sind die aufgedampften Ni/Al-Kontakte.

Multimeter mit $10\text{ G}\Omega$ -Eingangsimpedanz. Das Umschalten der Kontakte übernimmt die Schaltmatrix Keithley 7001 Switch System mit vier Eingängen, die mit zwei Keithley 7065 Hall-Effect Card bestückt ist. Diese begrenzen die die maximal anzulegende Spannung auf 8 V . Die prinzipielle Verschaltung und weitere Gerätedetails sind in ([160], Abschn. 5.3) und [161] dargestellt.

Der Probenstrom wurde bei den niederohmigen ($< 4\text{ k}\Omega$) ZnO:Al-Proben durch die Strombegrenzung des Picoamperometers¹⁶ und bei hochohmigen ($\geq 4\text{ k}\Omega$) ZnO:Al-Proben durch die Spannungsbegrenzung der Hallkarte limitiert.

Messprogramm. Die Steuerung der Geräte erfolgt mittels eines neu entwickelten LabVIEW-Programms¹⁷. Es steuert die Geräte zur Temperatursteuerung, das Magnetnetzteil und die Messgeräte an und ermöglicht für eine Folge von vorgegebenen Temperaturpunkten sowohl das Abarbeiten der Messsequenzen in Van-der-Pauw- als auch in Barrenanordnung.

5.2.3 Hall-/Leitfähigkeitsmessung in Van-der-Pauw- und Barrengemetrie

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration einer Probe wird eine Leitfähigkeits- und eine Halleffektmessung durchgeführt. Aus σ und n lässt sich die Beweglichkeit μ nach Gl. (5.4) berechnen. In dieser Arbeit wurden Messungen in Van-der-Pauw- und Barrengemetrie (s. Abb. 5.6) durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt werden.

Kombinierte Hall-/Leitfähigkeitsmessung nach Van der Pauw. Die kombinierte Hall-/Leitfähigkeitsmessung in der Van-der-Pauw-Geometrie (s. Abb. 5.6a) wurde nach Norm [162] durchgeführt. Sie besteht aus der *Leitfähigkeitsmessung* nach VAN DER PAUW [163, 164], der folgenden Voraussetzungen zugrunde liegen: Die Probe ist homogen in σ und n . Sie hat eine homogene Schichtdicke, die kleiner als die Kontaktabstände sind und die vier Kontakte sind punktförmig und am Probenrand angeordnet. Bei endlichen Kontaktgrößen muss die Ausdehnung der Kontakte klein gegenüber dem Kontaktabstand sein. Hier wurden rechtwinklige Kontaktendreiecke mit einer Kathetenlänge von $1,5\text{ mm}$ auf die Probenecken gedampft. Eine Korrektur wurde nicht berücksichtigt. Die Messung geschieht in Vierpunktanordnung, wobei der Strom durch zwei benachbarte Kontakt eingepreßt und Spannung an den beiden anderen benachbarten Kontakten gemessen wird. Durch Permutation der Stromrichtung und der Kontakte werden zwei unabhängige Leitfähigkeiten bestimmt, deren Mittelwert dann gebildet wird.

¹⁶Da sich die hochleitfähigen Proben dennoch reproduzierbar und genau messen ließen, wurde auf die Überbrückung des Picoamperometers verzichtet.

¹⁷Dieses wurde während der Arbeit von J. Beckmann (E-I2) geschrieben.

Bei der *Halleffektmessung* in der Van-der-Pauwgeometrie wird zwischen zwei gegenüberliegenden (nicht-benachbarten) Kontakten der Strom eingepreßt und an den beiden verbleibenden (nicht-benachbarten) Kontakten die Spannung U gemessen. Im Allgemeinen kann eine Probe nicht symmetrisch kontaktiert werden (Probeninhomogenitäten, endliche Ausdehnung und unsymmetrische Lage der Kontakte); daher fällt auch ohne \mathcal{B} -Feld über den Hallkontakten die Spannung U_I an, wenn der Strom I fließt [142]. Bei der Messung mit \mathcal{B} -Feld baut sich zusätzlich die Hallspannung U_H auf und es wird $U = U_I + U_H$ gemessen. Durch Umpolen des Magnetfelds lässt sich U_I eliminieren (*Kompensationsmethode*). Bei gleicher Kontaktanordnung und Stromrichtung wird durch Umpolen des Magnetfelds also $U(+\mathcal{B}) - U(\mathcal{B}) = 2U_H$ gemessen. In Van-der-Pauwgeometrie lassen sich durch Kontaktpermutation vier Hallspannungen messen, die nach [162] in zwei Hallkoeffizienten (gleichen Stromkontakte) zusammengefasst werden.

Der Vorteil der Van-der-Pauwmethode liegt darin, dass sich die Leitfähigkeit für Schichten mit beliebiger Geometrie messen lässt. Außerdem lassen sich durch Kontaktpermutation zwei Leitfähigkeiten und vier Hallkoeffizienten in *einem* Messzyklus bestimmen, was eine statistische Auswertung ermöglicht. Von Nachteil ist, dass die genannten Voraussetzungen insbesondere bei den rauen Proben nicht erfüllt sind. Speziell führt die Kontaktpermutation und der diagonale Stromfluss bei der Hallmessung zur Ausbildung eines inhomogenen und nicht-parallelen stationären Strömungsfelds. Das hat zur Konsequenz, dass über Probeninhomogenitäten gemittelt wird¹⁸, aber bei der Messung der Leitfähigkeit und des Halleffekts an Siliziumzinnen (in Kap. 6) zum Verlust der Richtungsinformation führt.

Kombinierte Hall-/Leitfähigkeitsmessung für Barrengometrie. Um richtungsabhängige Hall- und Leitfähigkeitsmessungen an den Siliziumzinnen (in Kap. 6) durchzuführen, wurde die Probenhalterung und das Messprogramm auch für Barrengometrie mit sechs Kontaktarmen konzipiert. Die ZnO-Schichten wurden durch eine Kontaktmaske in den Dimensionen von Abb. 5.6b abgeschieden. Auf die Ausläufer der ZnO-Ärmchen wurden Ni/Al-Kontakte aufgedampft. Der Ablauf der Messsequenz erfolgt nach der Messnorm [162] in zwölf Schritten (s. Tab. 5.1). Im Gegensatz zur Van-der-Pauwanordnung lassen sich die Stromkontakte nicht durch die **Hall-Effect Card** umstecken, da diese schon durch die vier Spannungskontakte belegt ist. Deshalb wird die Polarität des Stroms zwischen den Stromkontakten $5 \rightarrow 6$ umgepolt, aber nicht die Stromrichtung verändert. Der wesentliche Vorteil der Barrenanordnung ist das definierte Strömungsfeld zwischen den Stromkontakten $5 - 6$.

Die Berechnungsformeln für den spezifischen Widerstand ρ_a zwischen den Kontakten $1 - 2$ und ρ_b zwischen den Kontakten $3 - 4$ sind

$$\rho_a = \frac{dw}{l} \frac{U_1 - U_3}{2I}, \quad \rho_b = \frac{dw}{l} \frac{U_2 - U_4}{2I}, \quad \rho = \frac{\rho_a + \rho_b}{2}. \quad (5.26)$$

Darin ist d die Schichtdicke, w die Probenbreite (hier 1,5 mm) und l die Länge zwischen den Kontakten ($1 - 3$ bzw. $2 - 4$ gemessen von der Kontaktmitte, hier 4 mm). Die Hallkoeffizienten ergeben sich aus:

$$R_{Ha} = d \frac{(U_5 - U_9) - (U_7 - U_{11})}{4I\mathcal{B}}, \quad R_{Hb} = d \frac{(U_6 - U_{10}) - (U_8 - U_{12})}{4I\mathcal{B}}, \quad R_H = \frac{R_{Ha} + R_{Hb}}{2}. \quad (5.27)$$

Die Klammerausdrücke enthalten die Spannungen bei gleicher Kontakt- und Stromanordnung aber $\pm\mathcal{B}$, d. h. die Differenz kompensiert jeweils die Spannung U_I und ergibt $2U_H$.

Außer der Möglichkeit für richtungsabhängige Messungen liegt der Vorteil der Barrenanordnung mit den hier gewählten Probendimensionen an dem kleineren Abstand (1,5 mm gegenüber 14 mm bei Van-der-Pauwanordnung) der Hallspannungsabgriffe, der zu einer geringeren Spannung U_I führt.

5.2.4 Präparation und Vergleich der Van-der-Pauw- und Barrengometrie

Zum Vergleich der beiden Messmethoden wurde je eine ZnO:Al-Probe ($d = 500$ nm im selben Sputterprozess) auf glattem Siliziumsubstrat in Van-der-Pauw- und Barrengometrie präpariert. Auf das ZnO:Al wurden Ni/Al-Kontakte durch eine Lochmaske aufgedampft, wobei die 10 nm dünne Nickelschicht als

¹⁸Dies ist in vielen Messungen sicher erwünscht.

Tabelle 5.1: Die zwölf Schritte der Leitfähigkeits- und Hallmessung in Barrengometrie. Beim Strom wird die Polarität zwischen den Kontakten 5 und 6 geändert.

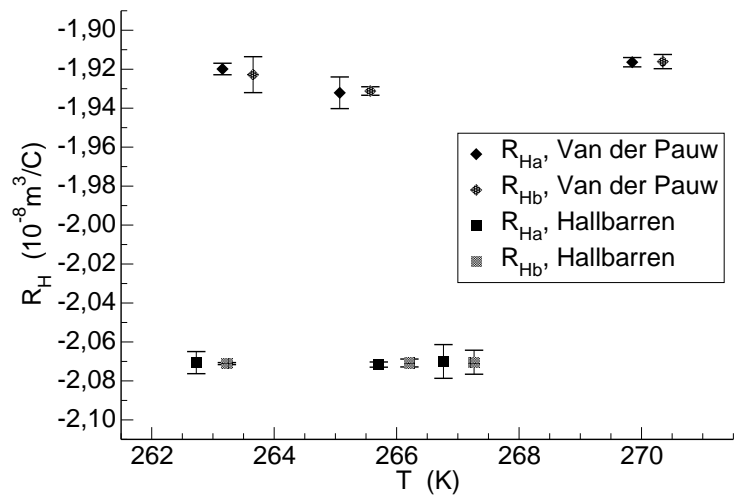
Magnetfeld	Strom	Spannung zwischen	Spannung
0	$+I$	2 – 4	U_1
0	$+I$	1 – 3	U_2
0	$-I$	2 – 4	U_3
0	$-I$	1 – 3	U_4
$+\mathcal{B}$	$+I$	4 – 3	U_5
$+\mathcal{B}$	$+I$	2 – 1	U_6
$+\mathcal{B}$	$-I$	4 – 3	U_7
$+\mathcal{B}$	$-I$	2 – 1	U_8
$-\mathcal{B}$	$+I$	4 – 3	U_9
$-\mathcal{B}$	$+I$	2 – 1	U_{10}
$-\mathcal{B}$	$-I$	4 – 3	U_{11}
$-\mathcal{B}$	$-I$	2 – 1	U_{12}

Haftvermittler und Diffusionssperre für das $2\ \mu\text{m}$ dicke Aluminium verwendet wurde. Zur Kontaktierung wurde ein Kupferdraht mit Leitsilberlack auf den Ni/Al-Kontakt geklebt und an die Leiterplatte (Abb. 5.5c) gelötet. Die Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie über die ZnO:Al-Schicht und die Kontakte zeigte zwischen $-2\ \text{mA}$ und $+2\ \text{mA}$ ein Ohm'sches Verhalten.

Die ZnO:Al-Proben wurden zwischen $1 - 2\ \text{T}$ und bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die Leitfähigkeiten der ZnO:Al-Proben unterschieden sich um $0,6\%$ zwischen den Messmethoden und zeigten keine Korrelation mit der Probengeometrie. Die Hallkoeffizienten (Abb. 5.7) waren bei der Barrenmethode betragsmäßig ca. 7% größer als bei der Van-der-Pauwgeometrie. Eine Korrelation mit der Temperatur oder dem Magnetfeld war in beiden Vergleichen nicht feststellbar.

Der Unterschied kann an an Probeninhomogenitäten liegen, die sich auf der großflächigeren Van-der-Pauwprobe stärker auswirken. Ein systematischer Fehler kann die endlichen Kontaktfläche in der Van-der-Pauwgeometrie bilden, die zu einer Verringerung der Hallspannung führt. Der Korrekturfaktor für Dreieckkontakte mit einem Seitenverhältnis von $0,15$ zwischen Kontaktlänge zu Probenlänge (Abb. 5.6a) beträgt etwa $1,15$, was zu einem Angleich des Van-der-Pauw an der Barren-Hallkoeffizienten führt [165].

Abbildung 5.7: Vergleich der Hallmessung in Van-der-Pauw- und Hallbarrengometrie. Aufgetragen ist der Hallkoeffizient von ZnO:Al bei unterschiedlichen Temperaturen T . Die beiden Hallkoeffizienten R_{Ha} und R_{Hb} sind um $+0,5\ \text{K}$ versetzt eingetragen. Ihr Fehlerbalken ergibt sich aus der jeweiligen Standardabweichung der beiden Teilmessungen.



5.3 Leitfähigkeit von ZnO:Al vor und nach feuchter Wärmebehandlung

Aus der strukturellen Untersuchung in Kap. 3 wurde abgeleitet, dass die ZnO:Al-Schicht heterogen ist und aus den drei Bestandteilen Korn, Korngrenze und Makrokorngrenze aufgebaut ist. Komplementär zur optischen Charakterisierung in Abschn. 4.4 wird das ZnO:Al jetzt unter Gleichstrombedingungen untersucht. Bei der Messung und Auswertung gehen wir von einer homogenen Probe aus und diskutieren in 5.3.2 die Bedeutung der makroskopischen optischen und elektrischen Messung für die mikroskopischen Komponenten der ZnO:Al-Schicht.

5.3.1 Leitfähigkeitsmessung am gealterten ZnO:Al im Vergleich zur Drudeleitfähigkeit

An den 400 nm dicken ZnO:Al-Schichten auf glattem und rauem Quarzglas aus Abschn. 4.4 (statische Abscheidung) wurden neben der Aufnahme der T/R-Spektren auch der Schichtwiderstand nach der Vierpunktmethod (s. 5.2.1) gemessen. Die quadratischen Proben wurden jeweils um 90° gedreht, um vier unabhängige Messungen zu erhalten. Die direkte Kontaktierung der ZnO:Al-Schichten mit den vergoldeten Spitzen zeigte auch an degradierten Proben ein Ohm'sches Verhalten.

Die Leitfähigkeit wurde nach Gl. (5.12) bestimmt, wobei als Schichtdicke der Durchschnitt der berechneten Filmdicken aus der optischen Modellierung verwendet wurde. Die Veränderung der elektrisch und optisch bestimmten Leitfähigkeit nach feuchter Wärme ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Die Drudeleitfähigkeit beim ZnO:Al auf glattem Substrat ist mit $\sigma_D = 1750 \text{ S/cm}$ nur leicht höher als die Gleichstromleitfähigkeit, $\sigma = 1520 \text{ S/cm}$. Bei der ZnO:Al-Schicht auf rauher Unterlage ist der Unterschied von $\sigma_D = 850 \text{ S/cm}$ und $\sigma = 525 \text{ S/cm}$ erheblich höher und die Gleichstromleitfähigkeit ist 2,5-mal niedriger als auf dem glatten Substrat. Die Substratmorphologie beeinflusst also bereits vor der Alterung die lateralen elektrischen Transporteigenschaften.

Nach 1000 h Klimaschranklagerung fällt die ZnO:Al-Leitfähigkeit auf dem glatten Substrat um den Faktor 1,7 während die Leitfähigkeit auf dem rauem Quarzglas um den Faktor 118 sinkt. Die Drudeleitfähigkeit nach DH sank etwa um den gleiche Faktor wie auf dem glatten Substrat (vgl. Tab. 4.5). Die signifikanten Unterschiede für die ZnO:Al-Leitfähigkeit auf zwei unterschiedlichen Substraten und mit zwei verschiedenen Messmethoden diskutieren wir im nächsten Abschnitt.

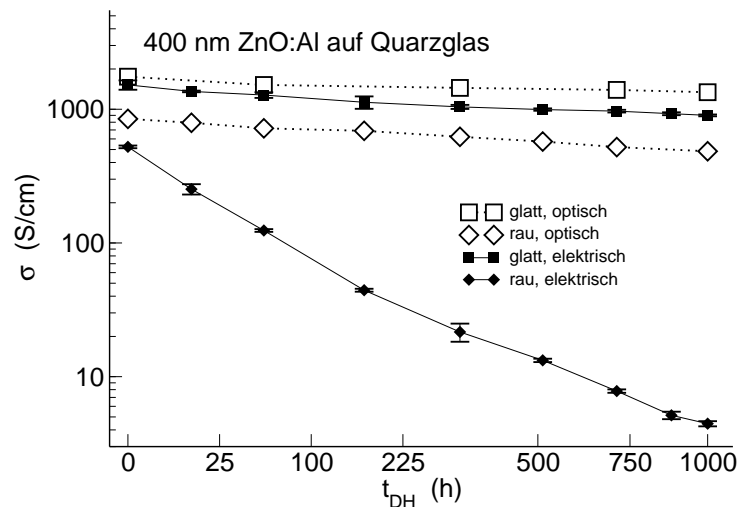


Abbildung 5.8: Veränderung der elektrischen und optisch bestimmten Leitfähigkeit σ des 400 nm dicken ZnO:Al auf glattem und rauem Quarzglas nach künstlicher Alterung (wurzelförmige Auftragung von t_{DH}). Der σ -Fehler berechnet sich aus der Fehlerfortpflanzung der Widerstands- und Schichtdickenmessung (Abweichung $\Delta d = 5 \text{ nm}$).

5.3.2 Folgerungen aus den makroskopischen Messungen für die ZnO:Al-Mikrostruktur

Wie eingangs erwähnt besteht die ZnO:Al-Schicht nach dem strukturellen Modell aus Körnern, Korngrenzen und Makrokorngrenzen (vgl. Abschn. 3.6). Am besten ließen sich die drei Beiträge und ihre Veränderung unter feuchter Hitze unabhängig voneinander untersuchen. Mikrosonden mit entsprechender Ortsauflösung im Nanometerbereich für die elektronische Charakterisierung der Leitfähigkeitsdegradation stehen nur begrenzt zur Verfügung. In der optischen und elektrischen Messung gingen wir den Weg gerade umgekehrt: Die Photonen in der T/R-Messung bestrahlten eine Fläche von ca. 1 cm^2 bzw. in der Leitfähigkeitmessung bildet sich das Strömungsbild in der gesamten ZnO:Al-Schicht von 6 cm^2 aus und die Observablen sind eine gemittelte Größe aller Probeninhomogenitäten auf einer Skala kleiner als die Probedimension. Bei der Auswertung der Observablen gingen wir weiter von einer homogenen Schicht aus.

In der Optik gehen die verschiedenen Inhomogenitäten der ZnO:Al-Schicht mit ihrer Fläche ein, z. B. beträgt die gemessene Transmission 50%, wenn ein vollständig transparentes Medium zur Hälfte von einem völlig intransparenten Medium durchdrungen ist und sich die beiden Medien nicht beeinflussen. Die Korngrenzen haben keine Ausdehnung und die Ausdehnung der Makrokorngrenzen¹⁹ ist klein gegenüber der Flächen mit regulär gewachsenen ZnO-Körnern. Da die Auslenkung der freien Elektronen bei der optischen Anregung auf der Skala von Femtometern erfolgt (vgl. 4.3.4), sind die Einzelbeiträge voneinander entkoppelt und es wird nur der Beitrag mit der dominierenden Fläche gemessen. Wie wir in 4.4.4 geschlussfolgert hatten, sind dies die Intrakorneigenschaften.

Die Berechnung der Leitfähigkeit erfolgte auch unter der Annahme einer homogenen planparallelen Schicht sowohl für die Berechnung des Schichtwiderstands als auch für die Probendicke. Die Leitfähigkeit ist daher als gemittelte Größe

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{d_{\text{eff}} \langle R_{\text{sq}} \rangle}, \quad (5.28)$$

mit einer effektiven Schichtdicke d_{eff} und einem gemittelten Schichtwiderstand $\langle R_{\text{sq}} \rangle$ zu verstehen. Im einfachsten Modell setzt sich der gemittelte Schichtwiderstand gemäß einer Serienschaltung zusammen. Das ist in dem eindimensionalen Modell in Abb. 5.1 dargestellt, wo der elektrische Strom lateral durch die ZnO:Al-Schicht fließt und alle Körner, Korngrenzen und Makrokorngrenzen passiert.

5.3.3 Beitrag von Korn, Korngrenze und Makrokorngrenze zur ZnO:Al-Degradation

Der Anteil der Makrokorngrenzen, der die optische T/R-Messung beeinflusst, ist im Vergleich zum Anteil der ZnO-Körner klein. Daher sind die Infrarot-Ergebnisse der Optikmodellierung sensitiv auf die ZnO:Al-Körner und die Aussage in 4.4.4 bleibt bestehen, wonach die elektrischen Eigenschaften der ZnO:Al-Körner unter feuchter Hitze maßvoll um maximal Faktor 2 degradieren.

In 5.1.3 und 5.3.1 wurde gezeigt, dass sich die optisch und elektrisch bestimmte Leitfähigkeit auf glattem Quarzglas, bei dem sich keine Makrokorngrenzen in der ZnO:Al-Schicht bilden, kaum unterscheiden. Berücksichtigt man die in Frage kommenden Streumechanismen an Korngrenzen oder geladenen Störstellen (vgl. 5.1.3), so ist die nicht signifikant höhere Gleichstromleitfähigkeit gegenüber der Drudeleitfähigkeit ein Beleg für den dominierenden Streumechanismus an geladenen Störstellen und nicht an den Korngrenzen.

In der optischen Messung spielte die Korngrenze keine Rolle, da sie keine Ausdehnung hat. Sowohl aus der optischen Messung als auch der elektrischen Messung kommt heraus, dass die Korngrenzen vor und nach künstlicher Alterung nicht zur Degradation der ZnO:Al-Schicht beitragen.

Der größere Widerstand der ZnO:Al-Schicht auf rauem Substrat muss nach dem Modell der Serienschaltung von Widerständen an dem Makrokorngrenzenwiderstand liegen, der schon vor der Alterung einen signifikanten Beitrag zum Gesamtwiderstand hat. Neben dem geringen Degradationsbeitrag inner-

¹⁹In diesem Kontext ist die Bezeichnung Makrokorngrenze irreführend, da damit endliche Bereiche mit gestörtem ZnO-Wachstum gemeint sind.

halb des Kornes und an der Korngrenze gibt es einen zweiten, viel stärker ausgeprägten Degradationsmechanismus auf rauen Unterlagen, den wir auf die Makrokorngrenzen zurückführen und der die Leitfähigkeit vermindert. Die strukturelle Besonderheit der gestörten ZnO-Bereiche führt also zur Beeinträchtigung des elektronischen Ladungstransports - sowohl vor als insbesondere auch nach künstlicher Alterung.

Im Gegensatz zur strukturellen und optischen Stabilität sinkt die Gleichstromleitfähigkeit des ZnO:Al unter dem Einfluss feuchter Hitze in Abhängigkeit der Substratmorphologie auf einer μm -Skala um bis zu zwei Größenordnungen. Unter der ZnO:Al-Degradation in feuchter Wärme ist also der Anstieg des lateralen Widerstands zu verstehen. Verglichen mit der Halbierung von σ_D (glatt und rau) und der Halbierung von σ auf glattem Quarzglas zeigt sich auf dem rauen Quarzglas eine signifikante Degradation der elektrischen Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen, die sich auf die Präsenz von Makrokorngrenzen zurückführen lässt. Qualitativ lässt sich sagen, dass diese schon vor DH eine kleinere Leitfähigkeit haben, die durch feuchte Hitze weiter herabgesetzt wird. Damit ist der Verursacher der Instabilität ausgemacht. Aus technologischem Interesse wurden weitere Faktoren auf das Stabilitätsverhalten der ZnO:Al-Leitfähigkeit wie Schichtdicke, Sputterdruck, statische/dynamische Abscheidung sowie Sättigung und Reversibilität der Degradation untersucht. Diese sind in Anhang C zusammengestellt; im Folgenden konzentrieren wir uns auf den stärksten Degradationseffekt, der durch die Substratmorphologie hervorgerufen wird.

5.4 Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit von ZnO:Al unter feuchter Wärme

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen Hall-/Leitfähigkeitsmessungen an ZnO:Al auf Silizium- und Quarzsubstraten mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit vorgestellt. Daraus lässt sich ableiten, ob die Verringerung der ZnO:Al-Leitfähigkeit in feuchter Hitze der Veränderung der Ladungsträgerkonzentration und/oder der Beweglichkeit zuzuschreiben ist. Temperaturabhängige Messungen wurden durchgeführt, um eine mögliche Veränderung der in 5.1.3 diskutierten Transportmechanismen nachzuweisen.

5.4.1 Kombinierte Hall-/Leitfähigkeitsmessung am ZnO:Al auf Quarzglas und Silizium

Für kombinierte Hall-/Leitfähigkeitsmessungen wurden folgende Proben vorbereitet:

- 410 nm ZnO:Al auf glatten Quarzglassubstraten für 0, 1000 h DH.
- 410 nm ZnO:Al auf rauen Quarzglassubstraten für 0, 70, 400, 1000 h DH.
- 380 nm ZnO:Al auf glatten Siliziumsubstrat für 0, 114, 283, 1000 h DH.
- 440 nm ZnO:Al auf Siliziumpyramiden für 0, 114, 283, 1000 h DH.

Für jeden Alterungsschritt wurde eine eigene Probe präpariert, auf die erst nach der DH-Exposition Ni/Al-Kontakte in Van-der-Pauwgeometrie wie in 5.2.4 aufgedampft wurden. Dieses Verfahren war - im Gegensatz zur Leitfähigkeitsbestimmung mit dem Vierspitzenmessplatz - notwendig, um eine Korrosion der Ni/Al-Kontakte zu umgehen, die unter DH-Einfluss ebenfalls stattfinden kann [34]. Die Proben innerhalb einer Alterungsserie wurden jeweils im selben Sputterprozess abgeschieden. Daher wird angenommen, dass sich die Proben gleich verhalten. Die Siliziumproben wurden bei 250 K und 1,5 T am Hallmessplatz der Universität Luxemburg gemessen. Die Quarzglasproben zwischen 45–290 K und 2 T am VM6. Die Schichtdicken wurden an Referenzproben mit dem Profilometer bestimmt. Alle Proben hatten eine Ohm'sche Strom-Spannungskennlinie, die über die kontaktierte Probe (Kupferdraht, Ni/Al-Kontakt und ZnO:Al) aufgenommen wurde.

Die Messung des Halleffekts wurde aus messtechnischen Gründen mit sinkender Leitfähigkeit zunehmend schwieriger, d. h. Proben auf rauer Unterlage ließen sich nur bis zu einer DH-Dauer von 70 h zuverlässig messen. Für die stärker degradierten Proben wurden modifizierte Messalgorithmen (s. Anhang B.4.3) entwickelt, die aber sehr zeitaufwändig waren und deshalb nur bei ca. 280 K durchgeführt wurden.

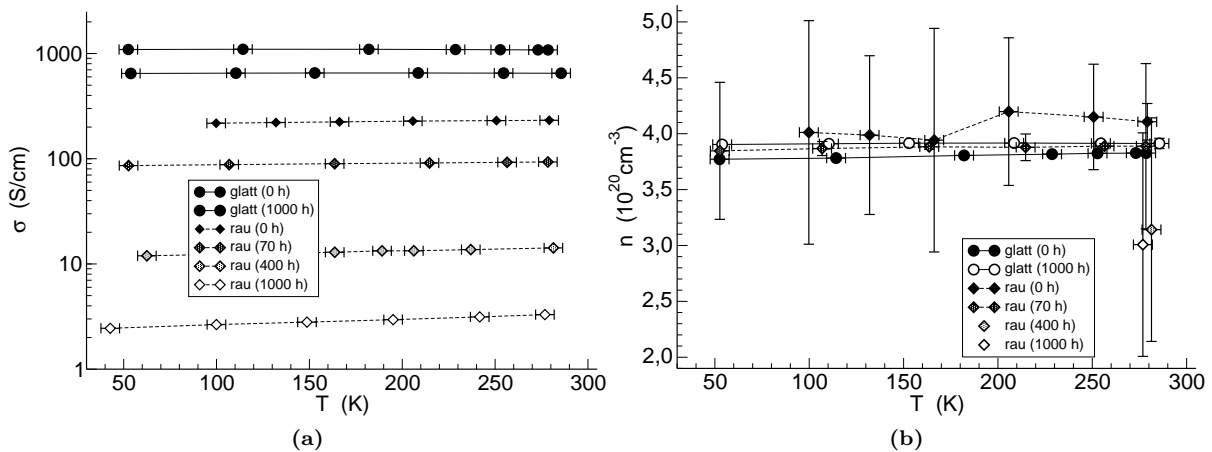


Abbildung 5.9: Verhalten der (a) Leitfähigkeit σ und (b) Ladungsträgerkonzentration n in Abhängigkeit der Temperatur T von ZnO:Al der Dicke 410 nm auf glatten und angerautem Quarzglas. Die Proben wurden im Klimaschrank gealtert (Angabe der DH-Dauer in Klammern). Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Standardabweichung der beiden Widerstands- und Hallkoeffizienten.

Bei der Auswertung des Van-der-Pauw-Widerstands und des Hallkoeffizienten in σ und n (und μ) gingen wir von homogenen, planparallelen Schichten aus (s. 5.2.3). Wie schon in C.3 für die Leitfähigkeit bemerkt, sind auch die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit als effektive Größen zu interpretieren.

5.4.2 Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit von gealtertem ZnO:Al

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration von ZnO:Al auf rauem und glattem Quarzglas für sukzessiv gealterte Proben zeigt Abb. 5.9. Die Leitfähigkeit aller Schichten zeigt praktisch keine Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 45 – 290 K. Dies gilt auch für n und damit μ (soweit T -abhängig gemessen). Wird außerdem die geringe Veränderung von n auf glattem und rauem Quarzglas nach DH berücksichtigt, folgt für das ZnO:Al, dass es sich auch nach DH um einen entarteten Halbleiter handelt.

Wegen der geringen T -Abhängigkeit führen wir die Diskussion anhand Abb. 5.10 bzw. Tab. 5.2 fort, wo σ , n und μ von ZnO:Al auch auf Siliziumsubstraten in Abhängigkeit der Alterungszeit für die jeweils höchsten Temperaturen dargestellt sind. Bei den Leitfähigkeitsmessungen bestätigt sich der Unterschied in der ursprünglichen Leitfähigkeit und insbesondere in der DH-Stabilität zwischen ZnO:Al auf glattem bzw. rauem Substrat (vgl. C.3). Bei der Degradation nimmt die Ladungsträgerdichte (Abb. 5.10c) maximal auf $1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf den Siliziumpyramiden ab. Dies ist im Einklang mit den optischen Messungen der Ladungsträgerdichte n_D (s. Tab. 5.2).

Die starke Degradation der Leitfähigkeit ist maßgeblich auf die abnehmende Beweglichkeit zurückzuführen, z. B. sinkt die Beweglichkeit der am stärksten degradierten ZnO:Al-Schicht auf dem rauem Quarzglas von $3,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ auf $0,1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Auf dem glatten Quarzglas verhält sich die Hall- und Drudebeweglichkeit unter DH fast gleich, d. h. eine Veränderung des Ladungstransports von einer Intrakorn- zur Korngrenzstreuung ist auszuschließen.

Die auf rauem Unterlagen geringe Hallbeweglichkeit im Vergleich zu Drudebeweglichkeit μ_D auf rauem und μ_H auf glatter Unterlage deutet auf eine Behinderung des Ladungstransport durch die Makrokorn-grenze hin. Die Ausbildung einer Potenzialbarriere²⁰ an der Makrokorn-grenze ist wegen der geringen Temperaturabhängigkeit von σ und μ eher zu vernachlässigen. In Abschn. 6.1 wird dieser Punkt ausführ-

²⁰Beispielweise führen geladene Grenzflächenzustände in den Korngrenzen einer polykristallinen Schicht in dem Modell von SETO [166] zu einer Potenzialbarriere und damit zu einer thermisch aktivierten Beweglichkeit.

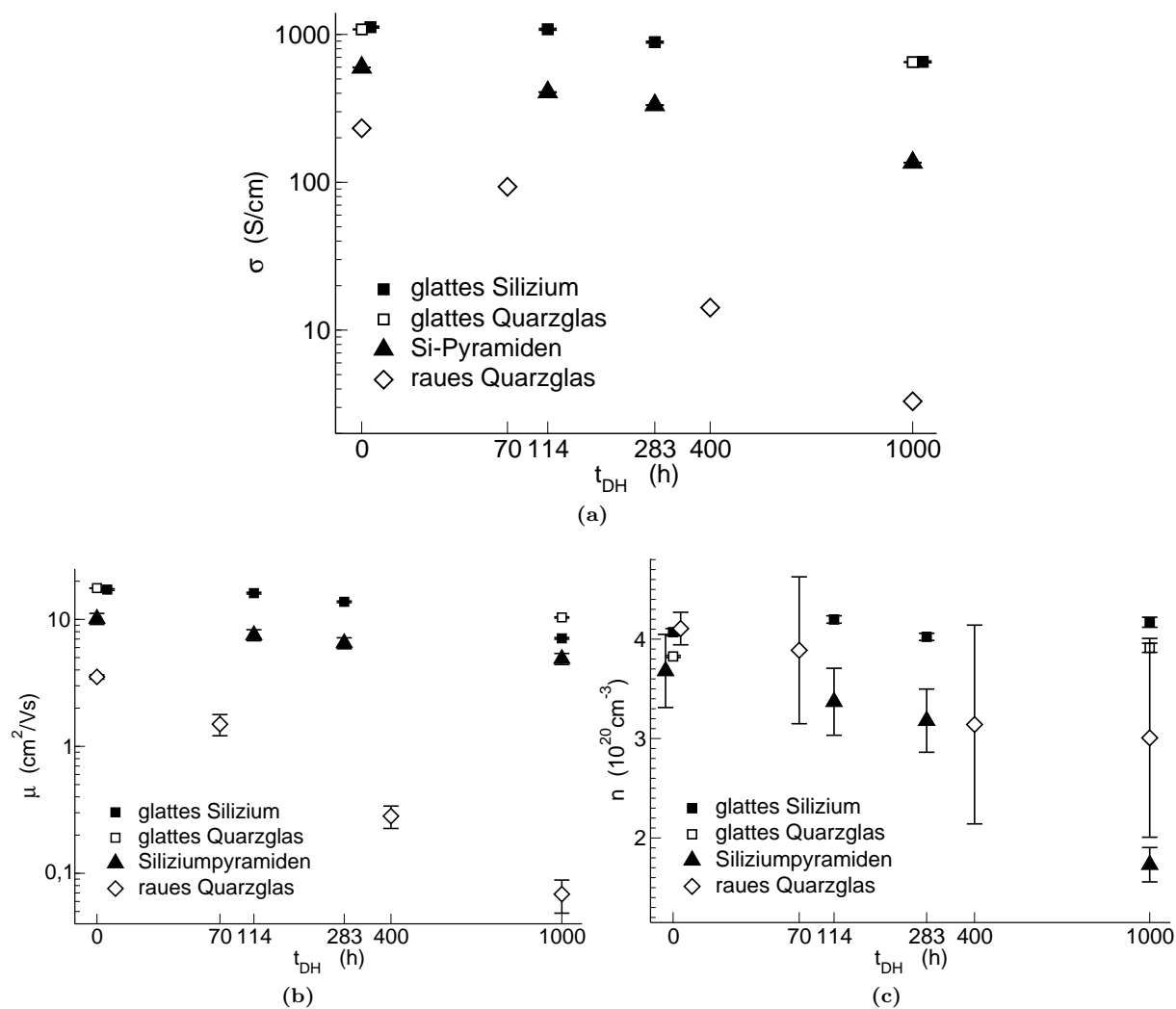


Abbildung 5.10: Verhalten (a) der Leitfähigkeit σ , (b) der Beweglichkeit μ und (c) der Ladungsträgerkonzentration n in Abhängigkeit der Alterungszeit t_{DH} von ZnO:Al auf Quarzglas- und Siliziumsubstraten. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Standardabweichung der beiden Widerstands- und Hallkoeffizienten.

Tabelle 5.2: Elektrische und optische Degradationsstärke der Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit μ von ZnO:Al auf verschiedenen Substraten.

Probe	\mathcal{D}	$\frac{n(0\text{ h})}{n(1000\text{ h})}$	$\frac{\mu(0\text{ h})}{\mu(1000\text{ h})}$	\mathcal{D}_{op}	$\frac{n_{\text{D}}(0\text{ h})}{n_{\text{D}}(1000\text{ h})}$	$\frac{\mu_{\text{D}}(0\text{ h})}{\mu_{\text{D}}(1000\text{ h})}$
ZnO:Al auf glattem Quarzglas	1,7	1,0	1,7	1,4	1,0	1,3
ZnO:Al auf glattem Si	1,7	1,0	1,7	-	-	-
ZnO:Al auf Si-Pyramiden	4,4	2,1	2,1	-	-	-
ZnO:Al auf rauem Quarzglas	70,3	1,4	51,5	1,7	1,4	1,3

lich diskutiert. Die Verringerung von μ könnte an dem größeren Anteil an ZnO-Korngrenzen innerhalb der Makrokorngrenze liegen. Demnach wäre dort die Streuung an Korngrenzen nach (5.23) vorherrschend. Allerdings konnte in der strukturellen Untersuchung mit dem REM und TEM (Abschn. 3.4 u. 3.5) keine Verkleinerung der Körner unter DH beobachtet werden, die diesen Abfall von μ erklären würde. Fasst man die Makrokorngrenze als ungeordnete Ansammlung von ZnO-Körnern mit wenigen elektrischen Kontaktbrücken zwischen zwei Körnern für den Ladungsträgertransport auf, so könnte das die geringe Beweglichkeit erklären. Unter DH-Einfluss werden weitere Strompfade gekappt und die Beweglichkeit sinkt.

5.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Dieses Kapitel stellte die Messinstrumente und -verfahren zur Bestimmung der elektrischen Größen Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit von ZnO:Al-Filmen her. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Vierspitzenmessplatz zur Widerstandsmessung an dünnen, hochohmigen Schichten aufgebaut. Außerdem wurde ein supraleitender Ersatzmagnet für temperaturabhängige Hall-/Leitfähigkeitsmessungen in das bestehende Labor integriert. Das Hallsystem wurde für die Messung von Schichten in Barrengometrie erfolgreich umgerüstet, welche für die Charakterisierung in Kap. 6 verwendet wurde.

In verschiedenen Alterungsserien wurde die Degradation der ZnO:Al-Leitfähigkeit untersucht. Die Verminderung der ZnO:Al-Leitfähigkeit hängt ab von der Substratmorphologie (glatte Schicht stabiler), der Schichtdicke (dicke Schicht stabiler), dem Depositionsmodus (dynamische Abscheidung stabiler als statische), dem Sputterdruck (niedrigerer Sputterdruck stabiler) und vom Unterlagenmaterial (CdS-Schicht instabiler). Der Abfall der Leitfähigkeit geht etwa exponentiell mit der Wurzel der Alterungszeit ($\mathcal{D} \propto \exp\{\sqrt{t_{\text{DH}}}\}$). Die Degradation ist reproduzierbar, sie ist bei Raumtemperatur dauerhaft, lässt sich in trockener Wärmeumgebung aber teilweise rückgängig machen (Anhang C).

Die je nach Morphologie der Unterlage unterschiedliche ZnO:Al-Leitfähigkeit lässt vermuten, dass die (degradierte) ZnO:Al-Schicht als inhomogenes Netzwerk mit unterschiedlichen elektronischen Bereichen zu betrachten ist. Die physikalische Interpretation der Leitfähigkeit und des Halleffekts an solch inhomogenen Netzwerken mit stochastisch verteilten Makrokorngrenzen ist kompliziert, da die exakte Beschreibung der Mikrostruktur nicht ohne Weiteres zugänglich ist. Die gemessenen Größen σ , n und μ sind daher zunächst als Effektivwerte anzusehen. Durch die Verwendung der periodisch strukturierten Substrate in Kap. 6 lässt sich das inhomogene ZnO:Al-Netzwerk aus regelmäßigen Körnern und Makrokorngrenzen teilweise entflechten.

Mit dem Wachstumsmodell aus 3.6 sowie dem Vergleich der Drude- und Gleichstromleitfähigkeit lassen sich dennoch viele Degradationeffekte qualitativ einordnen. Es gibt den kleinen Effekt in den ZnO-Körnern (Drudeleitfähigkeit) und an den Korngrenzen (Gleichstromleitfähigkeit auf glatten Substraten). Den größten Degradationsbeitrag liefert die Substratmorphologie, die bei rauen Unterlagen zur Existenz von Makrokorngrenzen führt. Qualitativ lässt sich sagen, dass diese schon vor DH eine kleinere Leitfähigkeit haben, die durch feuchte Hitze weiter herabgesetzt wird. Temperaturabhängige Hall- und Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass die Ladungsträgerdichte auch nach künstlicher Alterung über $1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Die ZnO:Al-Schicht bleibt also ein entarteter Halbleiter. Der Rückgang der Leitfähigkeit ist somit auf die abnehmende Beweglichkeit zurückzuführen. Die Beweglichkeit zeigt keine thermische Aktivierung, so dass die Ausbildung einer einfachen Potenzialbarriere an der Makrokorngrenze auszuschließen ist.

Kapitel 6

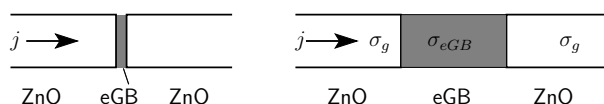
Elektronische Charakterisierung von Makrokorn Grenzen

Die ZnO:Al-Degradation unter feuchter Wärme führt zum Absinken der lateralen Leitfähigkeit, was auf die Präsenz von Makrokorn Grenzen zurückgeführt wurde (vgl. Kap. 5). Daher wird in diesem Kapitel das Modell verfeinert und die elektrischen Eigenschaften der Makrokorn Grenzen anhand einer wohldefinierten Oberflächenmorphologie untersucht. Diese ist durch die Verwendung der zweidimensional strukturierten Siliziumzinnen (s. 2.2.4) realisiert. Es werden zwei Grenzfälle für die Beschreibung des Ladungstransports über die Makrokorn Grenze betrachtet (s. Abb. 6.1):

Im ersten Fall betrachten wir die Makro-Korn Grenze als Fläche, die von ausgedehnten, ungestörten ZnO-Bereichen (bestehend aus regelmäßig gewachsenen ZnO-Körnern und -Korn Grenzen) umgeben ist. Dabei kann die Leitfähigkeit nur durch eine elektronische Barriere erniedrigt werden, welche durch die Makrokorn Grenze hervorgerufen wird. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Leitfähigkeit thermisch aktiviert ist (Abschn. 6.1).

Im anderen Fall wird die Makro-Korn Grenze wie im Strukturbild (vgl. Abb. 3.9) ebenfalls als elektronisch gestörter Bereich aufgefasst. Die Flächen an den Übergängen zum ungestörten Bereich sind in ihrer Auswirkung zu vernachlässigen. Die Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit innerhalb der Makrokorn Grenze kann unter Berücksichtigung der Geometrie berechnet werden. Durch Verwendung der Siliziumzinnen mit unterschiedlicher Strukturweite als Substrat werden in der ZnO:Al-Schicht gezielt Makrokorn Grenzen nach dem strukturellen Modell aus Abschn. 3.6 erzeugt. Durch ihre einfache und periodische Geometrie lässt sich die Korrelation zwischen den effektiven Messgrößen und der Mikrostruktur auflösen. Wiederum wird in der Leitfähigkeits- und Hallmessung der effektive Widerstand und Hallkoeffizient der Probe bestimmt und dann unter Berücksichtigung der Einzelobjekte Korn/Korn Grenze und Makrokorn Grenze auf die Leitfähigkeit (in Abschn. 6.2) und Ladungsträgerkonzentration der Makrokorn Grenze (in Abschn. 6.3) zurückgerechnet.

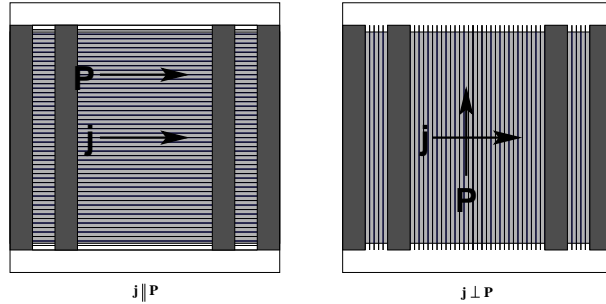
Abbildung 6.1: Grenzfälle für die elektronische Beschreibung von Makrokorn Grenzen (eGB): (links) als flächenhafte Korn Grenze und (rechts) als ausgedehnter Bereich mit Leitfähigkeit σ_{eGB} . Um die Makrokorn Grenze befindet sich das ungestörte ZnO mit Leitfähigkeit σ_g .



6.1 Makrokorn Grenze als Flächenbarriere

Die Makrokorn Grenze wird wie in Abb. 6.1 (links) als flächenhafte Barriere für den Stromtransport betrachtet. Durch temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an ZnO:Al-Schichten werden die thermischen Aktivierungsenergien bestimmt und mit zu erwartenden Barrieren an den Makrokorn Grenzen verglichen.

Abbildung 6.2: Schichtaufbau bei Siliziumzinnen: Auf das strukturierte Siliziumsubstrat (weiß-schwarz) wurde ZnO:Al (hellgrau) gesputtert, ohne Bedeckung des unstrukturierten Substratrand. Auf das ZnO:Al wurden vier Kontaktstreifen (dunkelgrau) aufgedampft; die beiden äußeren dienen als Strom-, die inneren als Spannungskontakte. Unterscheidung der Fälle mit Stromrichtung \mathbf{j} parallel und senkrecht zur Strukturierung \mathbf{P} .



6.1.1 Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit bei künstlicher Alterung

Für vier DH-Schritte (0, 114, 283, 1000 h) wurde jeweils etwa 400 nm ZnO:Al statisch auf Siliziumzinnen mit Strukturweiten des Grabens/Stegs von $1,5 \mu\text{m}/1,5 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}/3 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m}/6 \mu\text{m}$ (s. 2.2.4) sowie als Referenz auf glattem Silizium abgeschieden. Die Probenpräparation erfolgte wie in Abb. 6.2, wobei zwei Fälle zu unterscheiden sind. Dazu führen wir den Strukturierungsvektor \mathbf{P} (Patterning) ein, der parallel zu den Gräben, Stegen und Flanken der Siliziumzinnen verläuft. Der Strom wird an den beiden äußeren Kontaktstreifen eingepreßt, welche die Richtung des Stromdichtevektors \mathbf{j} vorgeben. Wir definieren als *parallelen Fall* $\mathbf{j} \parallel \mathbf{P}$, wenn der Strom parallel zur Strukturierung, also entlang der Gräben, Stege und Flanken fließt. Beim *senkrechten Fall* $\mathbf{j} \perp \mathbf{P}$ ist der Stromfluss senkrecht zur Strukturierung, also über Gräben, Stege und Flanken hinweg.

Durch eine Maske wurde das ZnO:Al so auf das Substrat abgeschieden, dass der unstrukturierte Randbereich nicht vom ZnO:Al bedeckt wurde. Dadurch wurde der Stromfluss auf dem glatten Substratrand ausgeschlossen und der eingepreßte Strom muss im senkrechten Fall über die Zinnen fließen. Mit einer Kontaktmaske wurden auf die ZnO:Al-Schicht zur Eliminierung der Kontaktwiderstände vier Ni-/Al-Kontaktstreifen für Leitfähigkeitsmessungen nach der Vier-,„punkt“-methode (s. 5.2.1) aufgedampft. Die Länge zwischen den beiden inneren Spannungskontakten beträgt 6 mm, die Breite des ZnO:Al-Streifens ist 10 mm. Damit beträgt die Anzahl der Perioden im senkrechten Fall 2000 (bei $1,5 \mu\text{m}$ -Strukturweite), 1000 (bei $3 \mu\text{m}$ -Strukturweite) bzw. 500 (bei $6 \mu\text{m}$ -Strukturweite). Die Proben wurden bei Temperaturen zwischen 110 – 340 K gemessen¹.

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Widerstandsmessung bei Raumtemperatur zeigt Abb. 6.3, wobei der Schichtwiderstand auf den Siliziumzinnen nach Gl. (5.12) in die effektive Leitfähigkeit $\sigma = 1/(d_{\text{Steg}} R_{\text{sq}})$ mit der ZnO:Al-Dicke d_{Steg} auf dem Steg umgerechnet wurde.

Die undegrierten ZnO:Al-Schichten zeigen bei allen Strukturierungsweiten einen größeren Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen dem senkrechten und parallelen Fall als zwischen glatten und rauen Quarzgläsern (vgl. Abb. C.3a). Die Leitfähigkeit über die Flanken, Gräben und Stege hinweg ist schon bei den frisch abgeschiedenen Schichten deutlich niedriger als parallel zu der Strukturierung². Im parallelen Fall unterscheidet sich die ZnO:Al-Leitfähigkeit kaum von der auf glattem Silizium. Wir erklären das damit, dass die senkrechte Anordnung keine Stromperkolation um die Makrokorn Grenzen erlaubt, d. h. der gesamte Strom muss durch die gestörten ZnO:Al-Bereiche fließen (wie bei der Serienschaltung von Widerständen). Entsprechend fließt der Strom im parallelen Fall v. a. entlang der Gräben, Stege und Flanken, die sich wie das glatte Silizium verhalten und der erhöhte Makrokorn Grenzenwiderstand in den Ecken trägt in dieser Parallelschaltung von Widerständen kaum zum Gesamtwiderstand bei.

Je kleiner die Strukturweite, je höher also die Anzahl der Zinnen und Makrokorn Grenzen ist, desto kleiner ist die effektive Leitfähigkeit. Nach feuchter Wärmebehandlung hängt die Degradation stark von den beiden Geometrien $\mathbf{j} \perp \mathbf{P}$ und $\mathbf{j} \parallel \mathbf{P}$. Dies bestätigt die Makrokorn Grenzen-Hypothese als Ursache einer niedrigen und unter feuchtem Wärme einfluss weiter abnehmenden Leitfähigkeit der ZnO:Al-Schicht

¹Für die Messung wurde ein $I(U, T)$ -Kennlinienmessplatz mit der Stromquelle und den Elektrometern des Vierspitzenmessplatzes ausgerüstet. Gekühlt wurde mit einem konstanten LN_2 -Fluss, gegengeheizt mit einer Widerstandsheizung, die sich innerhalb eines Messingblocks befand, auf dem die Probe lag. Der Temperatursensor befand sich auf dem Messingblock.

²Berücksichtigt man die Wegverlängerung aufgrund der Flanken, steigt die Leitfähigkeit um Faktor 15/12.

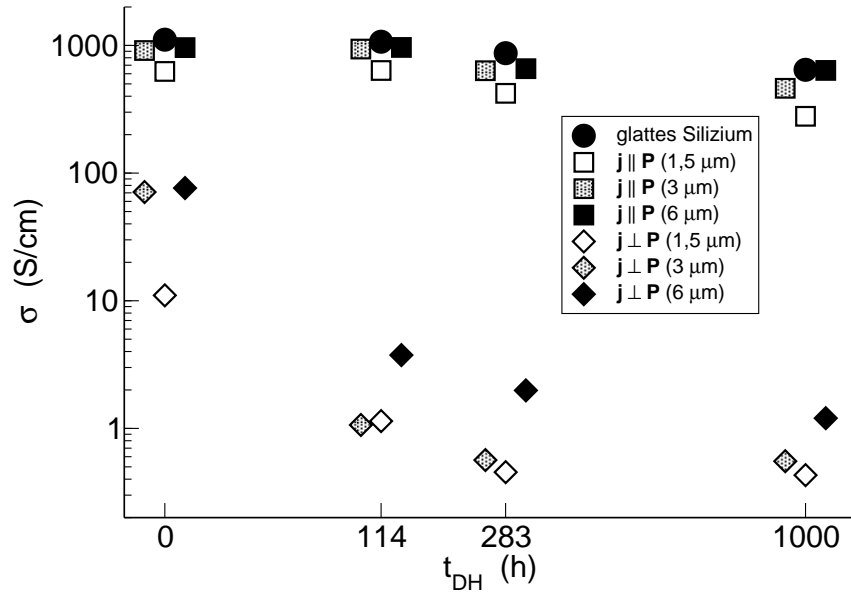


Abbildung 6.3: Effektive Leitfähigkeit σ von ZnO:Al auf Siliziumzinnen ($j \parallel \mathbf{P}$ und $j \perp \mathbf{P}$) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Alterungszeit t_{DH} . Der Übersicht wegen sind die Messpunkte teilweise gespreizt um t_{DH} dargestellt.

ausdrücklich. Das wird in 6.2 quantitativ untersucht.

Die Temperaturabhängigkeit des Schichtwiderstands von ZnO:Al für die gealterten Schichten zeigt Abb. 6.4. Auf dem glatten Silizium und den Siliziumzinnen im ($j \parallel \mathbf{P}$)-Fall (Abb. 6.4a zeigt lediglich Messungen an der Strukturierungsweite von $1,5 \mu\text{m}$) hat das ZnO:Al nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Abb. 5.3). Bei senkrechtem Stromfluss über die Zinnen wird eine stärkere T -Abhängigkeit von σ gemessen. Obwohl das ZnO:Al entartet ist (vgl. Abb. 5.3), treten in diesem Fall Energiebarrieren auf und die Leitfähigkeit ist thermisch aktiviert.

6.1.2 Analyse der $\sigma(T)$ -Abhängigkeit

Nach BETHE [167] gilt für die Leitfähigkeit über eine Energiebarriere E_b bei rein thermionischer Emission

$$\sigma(T) \propto T^{-1/2} e^{-\frac{E_b}{kT}}. \quad (6.1)$$

Die Herleitung geht davon aus, dass die Ladungsträger eine genügend hohe thermische Energie kT haben, um die Energiebarriere E_b zu überwinden, und dass der Spannungsabfall U über der Barriere klein gegen die thermische Energie ($eU \ll kT$) ist. Ein Beispiel für ein ausgearbeitetes Barrierenmodell ist das von SETO [166] (s. Anhang B.4.4). Dort entsteht die Energiebarriere durch geladene Grenzflächenzustände an den Korngrenzen.

Für die Ermittlung der Energiebarrieren genügt jedoch Gl. (6.1), welche wir auf die gemessenen $\sigma(T)$ -Kurven in Abb. 6.4 anwenden. In der dortigen Arrheniusdarstellung lässt sich aus der Steigung der Fitgeraden die Energiebarriere E_b bestimmen. Diese zeigt Abb. 6.5. Die Barrierenhöhen der ZnO:Al-Schicht auf glattem Substrat bzw. im ($j \parallel \mathbf{P}$)-Fall liegen bei $7,5 \text{ meV}$ bzw. $8,5 \text{ meV}$ und ändern sich praktisch nicht unter DH. Beim Stromfluss über die Makrokorn Grenzen hinweg steigt die Barrierenhöhe mit abnehmender Strukturweite und mit zunehmender Alterungszeit an. Im ($j \perp \mathbf{P}$)-Fall mit $1,5 \mu\text{m}$ -Strukturweite steigt E_b von $13,5 \text{ meV}$ bei 0 h DH auf $44,5 \text{ meV}$ nach 1000 h DH .

Wenn eine Makrokorn Grenze eine Energiebarriere $E_{\text{eGB}}(t_{\text{DH}})$ für den Ladungstransport der ZnO-Schicht verkörpert, dann muss $E_{\text{eGB}}(t_{\text{DH}})$ in einem konsistenten Modell die Leitfähigkeitsminderung nach künstlicher Alterung und bei Stromfluss über die Makrokorn Grenzen beschreiben - und außerdem für die thermische Aktivierung der Leitfähigkeit verantwortlich sein, also $E_{\text{eGB}}(t_{\text{DH}}) = E_b(t_{\text{DH}})$. An zwei Beispielen wird die Barriere E_{eGB} abgeschätzt und mit der Aktivierungsenergie E_b der thermischen Emission verglichen.

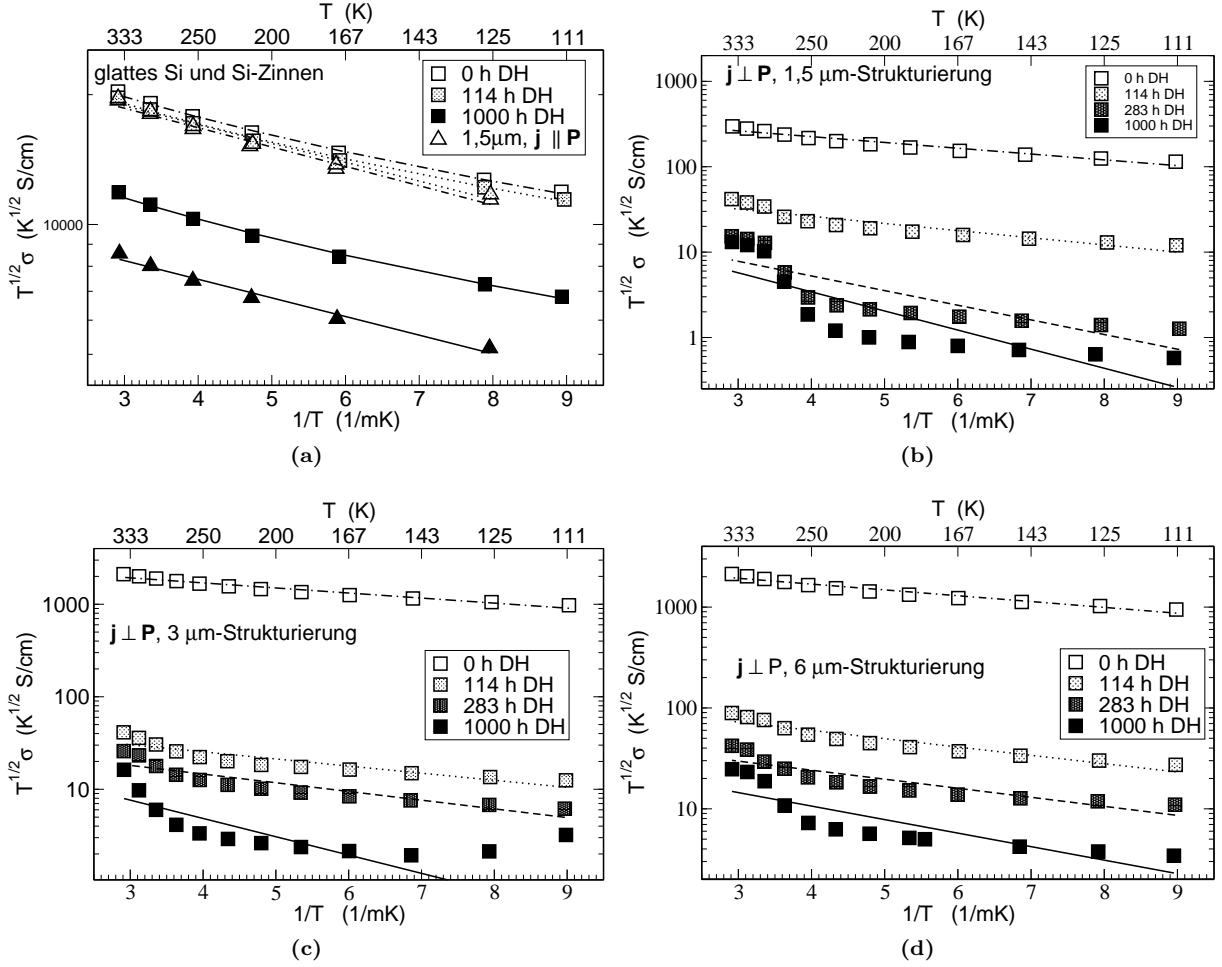


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ in Arrheniusauftragung von (a) 380 nm ZnO:Al auf glattem Silizium und 420 nm ZnO:Al auf Siliziumzinnen ($j \parallel P$, 1,5 μm -Strukturierungsweite), (b) 420 nm ZnO:Al auf Siliziumzinnen ($j \perp P$, 1,5 μm -Strukturierungsweite), (c) 440 nm ZnO:Al auf Siliziumzinnen ($j \perp P$, 3 μm -Strukturierungsweite) und (d) 380 nm ZnO:Al auf Siliziumzinnen ($j \perp P$, 6 μm -Strukturierungsweite). Die durchgezogenen Geraden sind Fits nach Gl. (6.1).

Ist der Leitfähigkeitsabfall in feuchter Hitze durch die Erhöhung der Barriere $E_{eGB}(t_{DH})$ mit zunehmender Alterungszeit verursacht, dann gilt bei der Zinnenprobe mit Stromfluss über die Barriere

$$\sigma_{\perp}(T, t_{DH}) = \tilde{\sigma} T^{-1/2} e^{-\frac{E_{eGB}(t_{DH})}{kT}},$$

$$E_{eGB}(1000 \text{ h}) - E_{eGB}(0 \text{ h}) = kT \ln \frac{\sigma_{\perp}(T, 0 \text{ h})}{\sigma_{\perp}(T, 1000 \text{ h})}, \quad (6.2)$$

wobei die Konstante $\tilde{\sigma}$ die Dimension $\text{K}^{1/2}\text{S}/\text{cm}$ hat. Bei 1,5 μm -Strukturweite beträgt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur $\sigma_{\perp}(300 \text{ K}, 0 \text{ h}) = 11 \text{ S}/\text{cm}$ vor DH und $\sigma_{\perp}(300 \text{ K}, 1000 \text{ h}) = 0,4 \text{ S}/\text{cm}$ nach DH. Die Differenz der Makrokorn Grenzen-Barrieren nach (6.2) beträgt 90 meV, aber die Differenz der Barrieren aus Abb. 6.5 ist nur $E_b(1000 \text{ h}) - E_b(0 \text{ h}) = 31 \text{ meV}$.

In der zweiten Abschätzung wird die ZnO:Al-Leitfähigkeit σ_g auf glattem Silizium ohne Makrokorn Grenze und damit $E_{eGB} = 0$ mit der Leitfähigkeit $\sigma_{\perp}(T, t_{DH})$ aus (6.2) mit senkrechter Strukturierung

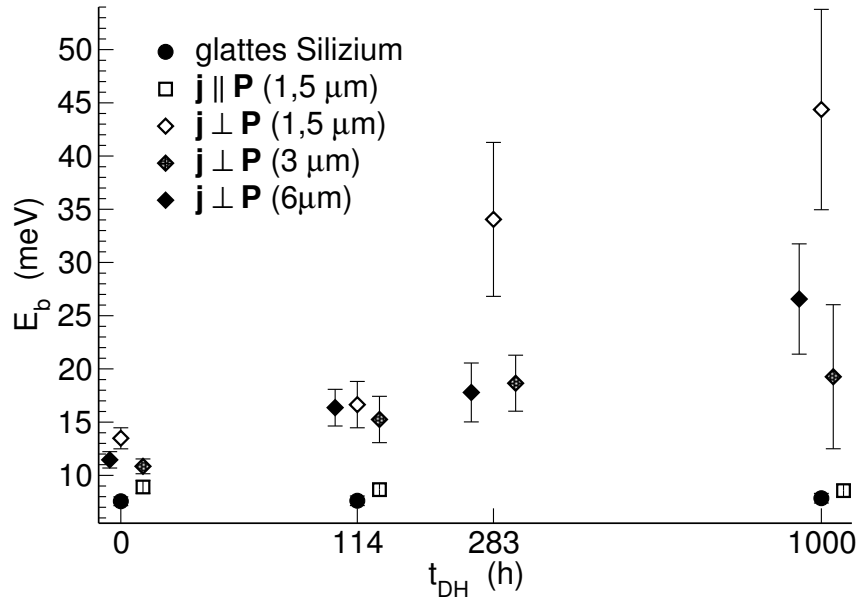


Abbildung 6.5: Energiebarriere E_b der thermisch aktivierten Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Alterungszeit t_{DH} von 400 nm ZnO:Al auf glattem Silizium und Siliziumzinnen mit $j \perp P$ und $j \parallel P$. Die Fehlerbalken sind die Standardfehler des Geradenanstiegs aus der Regression.

und Stromfluss über die Makrokorngrenzen betrachtet:

$$\sigma_g(T, t_{DH}) = \tilde{\sigma} T^{-1/2} \quad \rightarrow \quad E_{eGB}(t_{DH}) = kT \ln \frac{\sigma_g(T, t_{DH})}{\sigma_{\perp}(T, t_{DH})}. \quad (6.3)$$

Setzen wir die Leitfähigkeitswerte $\sigma_g = 1110 \text{ S/cm}$ sowie $\sigma_{\perp}(300 \text{ K}, 0 \text{ h})$ von oben bei Raumtemperatur und vor DH ($t_{DH} = 0$) ein, ergibt sich $E_{eGB}(0) = 104 \text{ meV}$. Die Differenz der Barrierenenergien aus der thermisch aktivierten Leitfähigkeit beträgt dagegen nur $E_{b,\perp}(0) - E_{b,g}(0) = 5 \text{ meV}$.

Die thermischen Aktivierungsenergien aus der $\sigma(T)$ -Messung sind also zu klein, um die Widerstandserhöhung der Makrokorngrenzen durch Bildung einer rein thermisch aktivierten Transportbarriere (wie z. B. nach dem Setomodell) zu erklären. Bevor dieser Aspekt in Abschn. 6.4 wieder aufgegriffen wird, betrachten wir im entgegengesetzten Fall die Makrokorngrenzen als ausgedehnte Bereiche und bestimmen ihre Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit.

6.2 Leitfähigkeit von ausgedehnten Makrokorngrenzen

Die Makrokorngrenze wird jetzt als ausgedehnter Bereich wie in Abb. 6.1 (rechts) betrachtet, deren Ausdehnung sich über den Bereich mit gestörtem ZnO-Wachstum erstreckt. Es wird angenommen, dass sich die Bereiche mit und ohne Makrokorngrenze elektronisch nicht beeinflussen. Das Ziel dieses Abschnitts ist die Bestimmung der Leitfähigkeit σ_{eGB} von Makrokorngrenzen. Es wird in fünf Schritten erreicht:

In 6.2.1 wird der gemessene Makrowiderstand in die durch die Geometrie vorgegebenen Mikrowiderstände parametrisiert. In 6.2.2 wird die Leitfähigkeit von ZnO:Al mit nicht-senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichteten c -Achsen berechnet. Mit dem Ergebnis dieses Vorexperiments lässt sich der Widerstand R_{eGB} der Makrokorngrenze isolieren und angeben. Im vierten Schritt (in 6.2.3) wird der Zusammenhang zwischen R_{eGB} und σ_{eGB} für die spezielle geometrische Anordnung der Makrokorngrenze hergeleitet. Schließlich lässt sich in 6.2.4 das gesuchte σ_{eGB} bestimmen und diskutieren.

6.2.1 Parametrisierung des Makrowiderstands durch die Mikrowiderstände

Der Startpunkt ist die Widerstandsmessung am ZnO:Al auf den senkrechten Siliziumzinnen mit unterschiedlicher Strukturweite (vgl. Abschn. 6.1). Die effektive Leitfähigkeit in Abb. 6.3 wurde für eine homogene Schichtdicke, die der ZnO:Al-Dicke auf dem Steg entspricht, berechnet. Jetzt zerlegen wir den gemessenen Widerstand R zwischen den Spannungs-Kontaktstreifen im Abstand L in die einzelnen Komponenten der Mikrostruktur wie in Abb. 3.5f und schematisch in Abb. 6.6: Jede Zinnenperiode besteht

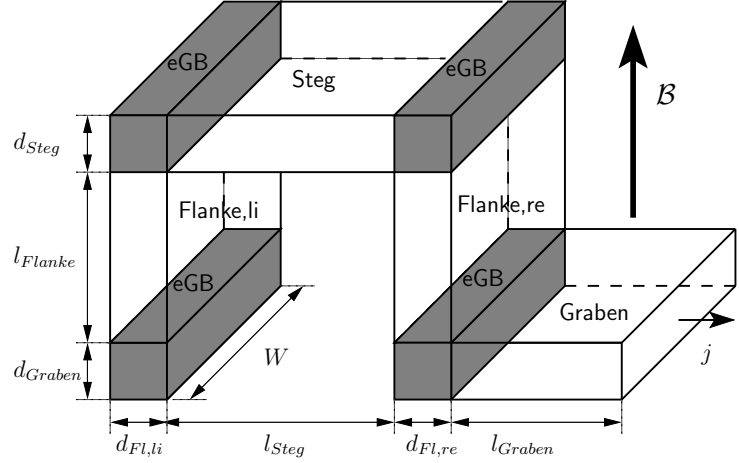


Abbildung 6.6: Eine Periode der ZnO:Al-Schicht auf der Siliziumzinne für den Stromfluss im ($j \perp \mathbf{P}$)-Fall. Eingetragen sind die ZnO:Al-Dicken d_i und die Längen l_i (in lokaler Stromrichtung) von Steg, Graben sowie rechter und linker Flanke.

aus dem Steg, Graben, der rechten und linken Flanke sowie aus vier Makrokorn Grenzen in den Ecken. Wir nehmen an, über die Länge L gibt es p identische Perioden mit dem Widerstand R_{Steg} des Stegs, R_{Graben} des Grabens, $R_{\text{Flanke, re/li}}$ der rechten bzw. linken Flanke und vier Widerständen R_{eGB} einer Makrokorn Grenze. Die Annahme des identischen Aufbaus von Periode zu Periode wird mit den geringen Abweichungen der ZnO:Al-Abmessungen an verschiedenen Zinnen in den REM-Aufnahmen gerechtfertigt: die Siliziumzinnen weisen kaum Variationen auf und die ZnO:Al-Dicken sind als Mittelwerte in Tab. 6.1 eingetragen.

Für den senkrechten Fall hat man eine Serienschaltung von Widerständen

$$R^\perp = p(R_{\text{Steg}} + R_{\text{Graben}} + R_{\text{Flanke, re}} + R_{\text{Flanke, li}} + 4R_{\text{eGB}}) \quad (6.4)$$

Die Anzahl der Perioden über die Länge $L = 6 \text{ mm}$ beträgt $p_1 = 2000$ bei $1,5 \mu\text{m}$ -Strukturweite, $p_3 = 1000$ bei $3 \mu\text{m}$ -Strukturweite und $p_6 = 500$ bei $6 \mu\text{m}$ -Strukturweite. Nach Abb. 3.5f ist die Probengeometrie näherungsweise in jedem Teilabschnitt quaderförmig und für den entsprechenden Widerstand gilt (s. Abb. 6.6):

$$R_i = \frac{1}{\sigma_i} \frac{l_i}{W d_i}, \quad (i = \text{Steg, Graben, rechte u. linke Flanke}), \quad (6.5)$$

wobei $W = 10 \text{ mm}$ die Probenbreite, d_i die ZnO:Al-Schichtdicken gemäß Tab. 6.1 und l_i die Längen in Stromrichtung von Steg ($l_{\text{Steg}} = \text{Strukturweite}$), Graben ($l_{\text{Graben}} = \text{Strukturweite} - d_{\text{Flanke, li}} - d_{\text{Flanke, re}}$) und Flanke ($l_{\text{Flanke, re/li}} = 1,5 \mu\text{m} - d_{\text{Graben}}$) sind.

Da sich die ZnO:Al-Struktur auf dem Steg und im Graben kaum von der auf einem glatten Substrat unterscheidet, nehmen wir weiter an, dass sich dort auch die Leitfähigkeit wie die ZnO:Al-Leitfähigkeit σ_g auf dem glatten Referenzsubstrat aus der gleichen Abscheidung verhält.

Ob diese Annahme auch für die Leitfähigkeit an den Flanken erlaubt ist, prüfen wir im folgenden Experiment.

Tabelle 6.1: Mit dem REM ermittelte Schichtdicken der ZnO:Al-Schichten auf den Siliziumzinnen unterschiedlicher Strukturierungweite. Angegeben ist die gemittelte Schichtdicke und ihre Standardabweichung.

Strukturweite	d_{Steg} (nm)	d_{Graben} (nm)	$d_{\text{Flanke, li}}$ (nm)	$d_{\text{Flanke, re}}$ (nm)
$1,5 \mu\text{m}$	419 ± 5	264 ± 14	149 ± 1	159 ± 4
$3 \mu\text{m}$	439 ± 5	358 ± 5	179 ± 5	204 ± 5
$6 \mu\text{m}$	377 ± 10	350 ± 35	186 ± 20	175 ± 39

6.2.2 Leitfähigkeitsmessung an ZnO:Al mit schräg ausgerichteten c-Achsen

Inwiefern die Ausrichtung der ZnO-Körner die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst wird hier im Hinblick auf die ZnO:Al-Leitfähigkeit an den senkrecht stehenden Flanken und den dadurch bedingten aufgerichteten Körnern (vgl. Abb. 3.6b) untersucht.

Dafür wurde im gleichen Sputterprozess ZnO:Al statisch auf ein ebenes glattes Siliziumsubstrat und auf ein um 45° aufgerichtetes glattes Siliziumsubstrat abgeschieden (s. Abb. 3.5b). Die ZnO:Al-Schichtdicke auf dem ebenen Substrat betrug 370 nm, die auf dem schräg gestellten im Mittel 265 nm, wobei der obere Probenrand (näher zum Target) 30 nm dünner als das 10 mm entfernte untere Substratende war (alles mit dem Profilometer bestimmt).

Die Leitfähigkeit vor und nach 412 h DH für die beiden Proben zeigt Tab. 6.2. Die Leitfähigkeit bei senkrecht und schräg zur Substratoberfläche ausgerichteten c-Achsen und Korngrenzen unterscheidet sich nicht signifikant, d. h. der Ladungstransport wird in dieser Anordnung nicht beeinflusst.

Tabelle 6.2: Leitfähigkeit σ von ZnO:Al auf ebenem und schräggeltem glatten Silizium vor und nach 412 h DH.

Probe	σ (S/cm) vor DH	σ (S/cm) nach DH
ZnO:Al auf ebenem Silizium	1480	1090
ZnO:Al auf schrägem Silizium	1490	940

Die Korngrenzen an den senkrechten Siliziumflanken sind mit ca. 45° schräger aufgestellt als auf dem um 45° aufgerichteten Silizium bei der Abscheidung in diesem Experiment (s. Abb. 3.5b). Da die geringe Neigung der Korngrenzen die ZnO:Al-Leitfähigkeit nicht beeinflusst hat, wird angenommen, dass auch die Leitfähigkeit in den Flanken gleich σ_g auf dem glatten Silizium ist.

Widerstand einer Makrokorn Grenze R_{eGB} . Als Annahme wird also gesetzt: die Leitfähigkeit auf den glatten Abschnitten ist gleich der Leitfähigkeit σ_g auf der glatten Referenzprobe

$$\sigma_{\text{Steg}} = \sigma_{\text{Graben}} = \sigma_{\text{Flanke, re/li}} = \sigma_g. \quad (6.6)$$

Damit sind in (6.4) alle Geometriegrößen und Leitfähigkeiten außer dem gesuchten Widerstand R_{eGB} der Makrokorn Grenze bekannt. Dieser lässt sich gemäß (6.4) berechnen und ist in Abb. 6.7 in Abhängigkeit von der Alterungszeit dargestellt. Die Geometrie von R_{eGB} ist ein extrem langgezogenes Rechteck von 10 mm Breite und 200 nm Länge. Da der Strom aber z. B. vom Steg kommend über die Ecke der Zinne in die Flanke fließt (s. Abb. 6.6), das Strömungsbild also nicht parallel verläuft, ist die Angabe eines Schichtwiderstands nicht sinnvoll. Um auch den Schichtdickeneffekt der ZnO:Al-Schicht herauszurechnen, wird die Leitfähigkeit der Makrokorn Grenze in 6.2.3 unter Berücksichtigung des Stromflusses um die Ecke berechnet.

Der Widerstand der vier Makrokorn Grenzen dominiert die Widerstände auf den glatten Abschnitten, welche in der Summe zwischen $0,02 - 0,07 \Omega$ liegen. Die Makrokorn Grenzenwiderstände verhalten sich für die unterschiedlichen Strukturweiten und nach Alterung in etwa gleich, d. h. durch die Berücksichtigung der Mikrostruktur, insbesondere die Anzahl der Perioden, fallen die Unterschiede in der effektiven Leitfähigkeit in Abb. 6.3 heraus.

Parallele Anordnung und Sensitivität der beiden Widerstandsmessungen. Es sei kurz der Fall $\mathbf{j} \parallel \mathbf{P}$ mit parallelem Stromfluss zur Strukturierungsrichtung betrachtet. In diesem Fall handelt es sich um eine Parallelschaltung von Widerständen und in Leitwerten ausgedrückt gilt:

$$G^{\parallel} = p' \left(\underbrace{G_{\text{Steg}} + G_{\text{Graben}} + G_{\text{Flanke, re}} + G_{\text{Flanke, li}}}_{=: G_{\text{SGF}}} + 4G_{eGB} \right), \quad (6.7)$$

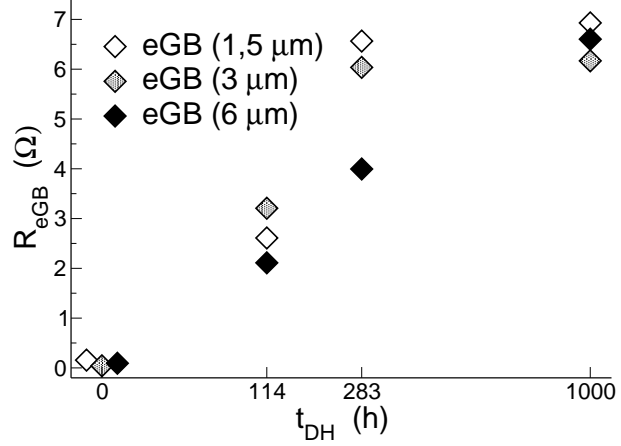


Abbildung 6.7: Makrokorngrenzenwiderstände R_{eGB} für verschiedene Strukturweiten in Abhängigkeit von der Alterungszeit t_{DH} .

wobei p' die Anzahl der Zinnenperioden entlang der Breite $W = 10$ mm ist. Die Einzelleitwerte sind:

$$G_i = \sigma_i \frac{W d_i}{l_i}, \quad (i = \text{Steg, Graben, rechte u. linke Flanke}), \quad (6.8)$$

wobei die Bedeutung der Geometriegrößen der in (6.5) entspricht. Zu berücksichtigen ist, dass trotzdem der Widerstand gemessen wird:

$$R^{\parallel} = \frac{1}{G^{\parallel}} = \frac{1}{p'} \frac{R_{SGF} R_{eGB}}{4R_{SGF} + R_{eGB}}. \quad (6.9)$$

Um die Sensitivität der beiden Widerstandsmessungen auf die Änderung des Makrokorngrenzenwiderstands zu quantifizieren, berechnen wir die Ableitungen von (6.4) und (6.9):

$$\begin{aligned} \frac{\partial R^{\perp}}{\partial R_{eGB}} &= 4p, \\ \frac{\partial R^{\parallel}}{\partial R_{eGB}} &= \frac{1}{4p'} \left(1 + \frac{R_{eGB}}{4R_{SGF}}\right)^{-2} \approx \frac{4}{p'} \left(\frac{R_{SGF}}{R_{eGB}}\right)^2. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Bei einer Änderung von R_{eGB} um 1Ω ändert sich der Gesamtwiderstand nach (6.10) im senkrechten Fall um $4k\Omega$ (bei $3 \mu\text{m}$ -Strukturweite, $p_3 = 1000$), im parallelen Fall allerdings nur um $0,2 \mu\Omega$ bei $3 \mu\text{m}$ -Strukturweite ($p'_3 = 1666$) und $\frac{R_{SGF}}{R_{eGB}} \sim 100$. Die Messung zur Bestimmung des Widerstands der Makrokorngrenze ist im $(\mathbf{j} \perp \mathbf{P})$ -Fall also um zehn Größenordnungen sensitiver als im parallelen Fall, weshalb nur diese Anordnung für die Analyse verwendet wurde.

6.2.3 Zusammenhang zwischen R und σ bei einer rechtwinkligen Ecke

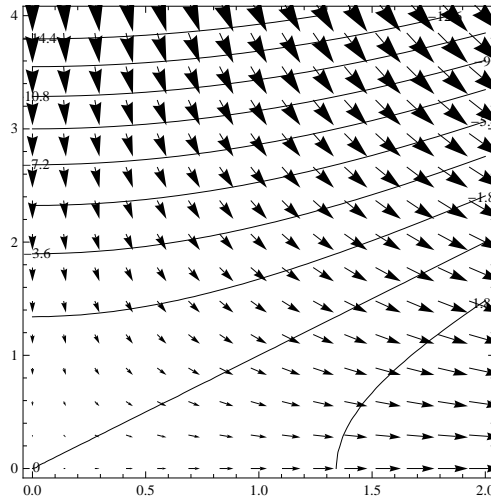
Um von der elektrotechnischen Größe Widerstand (s. Abb. 6.7) auf die physikalische und von der Probengeometrie unabhängige Größe Leitfähigkeit zu kommen, berücksichtigen wir die Geometrie der Makrokorngrenze, wo der Stromfluss praktisch nur um eine Ecke mit einem rechten Winkel erfolgt (s. Abb. 6.6 und 6.8). Dazu wird der Zusammenhang zwischen R und σ in einer rechtwinkligen Ecke analog zum Vorgehen in 5.1.1 hergeleitet³.

Das Potenzial $\phi(\mathbf{r})$ innerhalb einer flachen Probe mit isotroper Leitfähigkeit σ erfüllt die Laplacegleichung $\Delta\phi = 0$ (vgl. Abschn. 5.1.1) mit der Randbedingung, dass $\nabla\phi$ parallel zur Oberfläche ist [103]. Desweiteren kann eine komplementäre Funktion $\Psi(x, y)$ gefunden werden, die ebenfalls $\Delta\Psi = 0$ erfüllt und deren Gradient senkrecht zur Oberfläche zeigt. Die beiden Funktionen können so skaliert werden, dass sie als komplexe, holomorphe Funktion

$$F(z) = \Phi(x + iy) + i\Psi(x + iy) \quad (6.11)$$

³Für das gesuchte Problem wurde keine Herleitung gefunden, so dass sich die Herleitung an [168] orientiert und vom Strömungsproblem einer idealen Flüssigkeit im Winkelraum ausgeht.

Abbildung 6.8: Stromdichte (Pfeile) und Äquipotenzialflächen (durchgezogen) für ein Strömungsfeld in einer rechtwinkligen Ecke der Begrenzungslänge $l_x = 2$ und $l_y = 4$. (Berechnung mit Mathematica.)



geschrieben werden können, deren Realteil als Potenzial $\Phi(x, y)$ und Imaginärteil als Stromfunktion $\Psi(x, y)$ gedeutet wird. Die Konturen von $\Phi(x, y)$ und $\Psi(x, y)$ sind die Äquipotenzialflächen bzw. Stromlinien, die senkrecht aufeinander stehen.

Nach [169] ist die allgemeine Potenz $F(z) = az^\chi$ (a, χ reell) eine holomorphe Funktion. In Polarkoordinaten $z = re^{i\varphi}$ ausgedrückt, ist ihre Stromfunktion $\Psi(r, \varphi) = ar^\chi \sin(\chi\varphi)$. Für $\varphi = 0, \pm\pi/\chi \pm 2\pi/\chi, \dots$ wird $\Psi = 0$ bei beliebigem Nullabstand r . Denkt man sich die beiden Strahlen $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi/\chi$ als feste Begrenzungen, so geben die dazwischen liegenden Stromlinien $\Psi = \text{const} > 0$ die Strömung in einem Winkelraum, wenn $\chi > 1$ oder um eine Ecke, wenn $1/2 < \chi < 1$, an. Im hier zu betrachtenden rechtwinkligen Fall ist $\varphi = \pi/2$ und damit $\chi = 2$, also ist

$$F(z = x + iy) = az^2 = a(x^2 - y^2) + 2iaxy. \quad (6.12)$$

Der Real- und Imaginärteil ist in Abb. 6.8 berechnet.

F ist dimensionslos, wenn a die Dimension eines inversen Längenquadrats hat. Das physikalische Potenzial erhalten wir dann durch Skalierung von Φ mit ϕ_0 , wobei $[\phi_0] = \text{V}$ gelte:

$$\phi(x, y, z) = -\phi_0 a (x^2 - y^2). \quad (6.13)$$

Das elektrische Feld ist dann

$$\mathcal{E} = -\nabla\phi = 2\phi_0 a \begin{pmatrix} x \\ -y \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (6.14)$$

Die Stromdichte erhalten wir mit Hilfe des Ohm'schen Gesetz $\mathbf{j} = \sigma\mathcal{E}$. Der Strom I ergibt sich durch Integration von $\mathbf{j}(l_x, y)$ zum Beispiel bei $x = l_x$ durch die Querschnittsfläche mit der Normalen in x -Richtung

$$I = \int \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} \, df = \int_0^w dz \int_0^{l_y} dy 2\phi_0 a \sigma \begin{pmatrix} l_x \\ -y \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 2\phi_0 a \sigma l_x l_y w. \quad (6.15)$$

Die Spannung $U = \bar{\phi}(\tilde{x}, l_y) - \bar{\phi}(l_x, \tilde{y})$ zwischen der oberen und rechten Querschnittsfläche (Abb. 6.8) erhalten wir aus der Differenz der Potenziale an diesen Orten. Da die Potenziale aber noch vom Abstand

der Begrenzung abhängen, mitteln wir über die Begrenzungslänge

$$\begin{aligned}\bar{\phi}(l_x, \tilde{y}) &:= \frac{\int_0^{l_y} dy \phi(l_x, y)}{\int_0^{l_y} dy} = -\phi_0 a \left(l_x^2 - \frac{1}{3} l_y^2 \right), \\ \bar{\phi}(\tilde{x}, l_y) &:= \frac{\int_0^{l_x} dx \phi(x, l_y)}{\int_0^{l_x} dx} = -\phi_0 a \left(\frac{1}{3} l_x^2 - l_y^2 \right).\end{aligned}\tag{6.16}$$

Damit wird die Spannung zwischen den Begrenzungsflächen

$$U = \bar{\phi}(\tilde{x}, l_y) - \bar{\phi}(l_x, \tilde{y}) = \frac{2}{3} \phi_0 a (l_x^2 + l_y^2),\tag{6.17}$$

und der Widerstand mit (6.15) und (6.17)

$$R = \frac{U}{I} = \frac{1}{3w\sigma} \left(\frac{l_x}{l_y} + \frac{l_y}{l_x} \right).\tag{6.18}$$

Die Längen der Öffnungen gehen also symmetrisch in R ein und wir erhalten für $l_x = l_y$ den Widerstand $R = 2/(3\sigma w)$.

6.2.4 Bestimmung der Leitfähigkeit der Makrokorngrenze

Mit (6.18) lässt sich aus dem berechneten Makrokorngrenzenwiderständen die Leitfähigkeit bestimmen

$$\sigma_{eGB} = \frac{1}{R_{eGB}} \frac{1}{3W} \left(\frac{d_{\text{Steg, Graben}}}{d_{\text{Flanken}}} + \frac{d_{\text{Flanken}}}{d_{\text{Steg, Graben}}} \right).\tag{6.19}$$

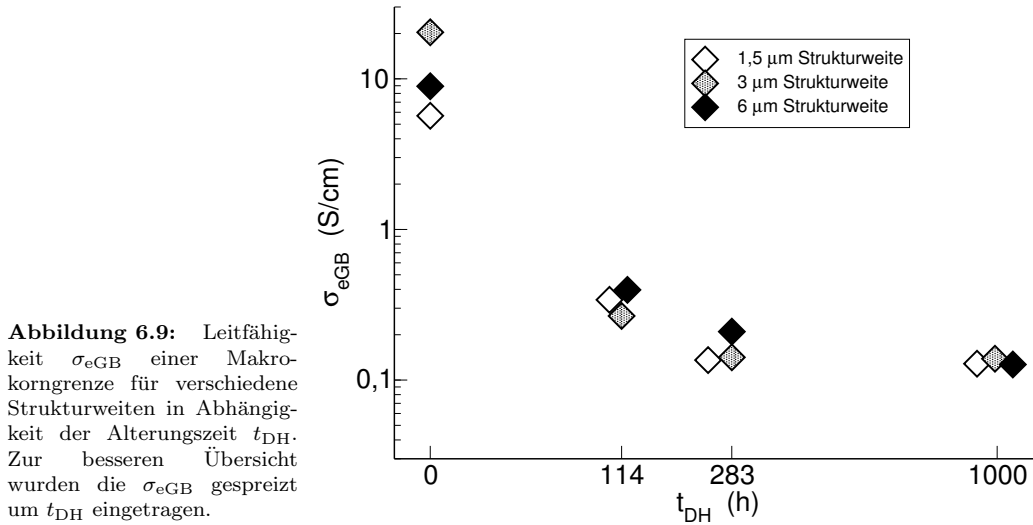
Als Begrenzungslängen werden die Mittelwerte $d_{\text{Steg, Graben}}$ aus den ZnO:Al-Dicken auf dem Steg und im Graben bzw. d_{Flanken} aus den ZnO:Al-Dicken von rechter und linker Flanke eingesetzt. Wie bereits angemerkt, werden alle vier Makrokorngrenzen als gleich angenommen und insbesondere nicht ihre konkave (am Steg) oder konvexe (im Graben) Krümmung berücksichtigt. Nach dem Strömungsbild (s. Abb. 6.8) ist die Stromdichte an der kurzen Ecke am höchsten. Im Fall der Makrokorngrenzen am Steg fließt der größte Teil des Stroms somit an der geschützten Innenecke und bei den Makrokorngrenzen im Graben entlang der DH-ausgesetzten Ecke, womit diese sicher stärker von der Degradation betroffen sind. Die beiden Fälle könnten durch unterschiedliche Gewichtung der konkav und konvex gekrümmten Makrokorngrenzen berücksichtigt werden. Bei Gleichbehandlung aller vier Störstellen, ergeben sich die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der DH-Zeit in Abb. 6.9.

Die Leitfähigkeit der Makrokorngrenze skaliert mit ihrer Größe, d. h. nachdem die Anzahl der Perioden und jetzt auch die Schichtdickeneffekte herausgerechnet wurden, verhalten sich die σ_{eGB} bei verschiedenen Strukturweiten, Schichtdicken und nach künstlicher Alterung nahezu gleich. Die Leitfähigkeit der Makrokorngrenzen liegt vor DH zwischen 6 – 20 S/cm und ist damit schon vor der Alterung rund zwei Größenordnungen niedriger als die ZnO:Al-Leitfähigkeit auf glatter Unterlage. Nach 1000 h DH sinken sie weiter auf etwa 0,1 S/cm ab.

Somit ist die geringe Leitfähigkeit der Makrokorngrenzen vor DH für die niedrige Anfangsleitfähigkeit der ZnO:Al-Schicht auf den senkrechten Siliziumzinnen verantwortlich. Der Abfall von σ_{eGB} um rund zwei Größenordnungen durch feuchte Hitze verursacht die Degradation der ZnO:Al-Leitfähigkeit der gesamten Schicht, wenn diese Makrokorngrenzen enthält.

6.3 Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit einer ausgedehnten Makrokorngrenze

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Leitfähigkeit σ_{eGB} bestimmt. Jetzt werden die Ladungsträgerkonzentration n_{eGB} und die Beweglichkeit μ_{eGB} einer ausgedehnten Makrokorngrenze ermittelt. Die Vorgehensweise ist im Prinzip die gleiche wie in Abschn. 6.2: In der Hallmessung wird die effektive Hallkonstante R_H der ZnO:Al-Schicht auf den Siliziumzinnen gemessen. Durch Berücksichtigung der Geometrie



des Probenaufbaus wird dieser in die Beiträge $R_{H,i}$ zerlegt, wobei i für den Steg, Graben und die Flanken sowie den Beitrag $R_{H,eGB}$ der Makrokorngrenze steht.

Im Gegensatz zur Serien- oder Parallelschaltung von Widerständen in Abschn. 6.2 ist die Behandlung von unterschiedlichen Regionen mit individuellen Leitfähigkeiten und Ladungsträgerkonzentration (und damit individuellen „Hallspannungsquellen“) nicht so geläufig, d. h. in 6.3.1 wird die Theorie für die Behandlung des Halleffekts in einem heterogenen Medium erarbeitet. Diese Theorie wird in 6.3.2 anhand des einfachsten Fall eines nicht homogenen Mediums, also einer Probe mit zwei verschiedenen Medien (ZnO:Al und InO:Mo) verifiziert. In 6.3.3 werden schließlich das gesuchte n_{eGB} und μ_{eGB} vor und nach künstlicher Alterung bestimmt.

6.3.1 Halleffekt im heterogenen Medium

Im Allgemeinen werden die Inhomogenitäten in drei Klassen, in Abhängigkeit ihrer Längenskala über den der Ladungstransport erfolgt, eingeteilt [170]: in Inhomogenitäten, die kleiner als die mittlere freie Weglänge oder Debye-Länge sind⁴; in makroskopische Inhomogenitäten, die von der Probengeometrie abhängen [172–175]; und in mesoskopische Inhomogenitäten, deren Längenskala dazwischen liegt.

Die für uns relevanten mesoskopischen Inhomogenitäten können nicht allgemeingültig behandelt werden, sondern sind durch die Randbedingungen der spezifischen Probengeometrie festgelegt.

Heterogener Halleffekt in einer Schicht mit zwei Medien in benachbarten Gebieten. BATE ET AL. [176] betrachteten als erste den Halleffekt in einer Schicht mit zwei Gebieten $i = 1, 2$, die verschiedene Leitfähigkeiten σ_i und Hallkoeffizienten R_{Hi} haben (s. Abb. 6.10a). Durch Betrachtung der elektrischen Felder und ihrer Anschlussbedingungen an der Grenzfläche zwischen den beiden Gebieten wurde ein Ausdruck für den effektiven Hallkoeffizienten R_H in Abhängigkeit der σ_i und R_{Hi} ($i = 1, 2$) hergeleitet. In das Modell gehen die folgenden Annahmen ein: Die beiden Gebiete haben eine scharfe Grenze, so dass die σ_i unabhängig vom elektrischen Feld und voneinander unabhängig sind (Bandverbiegungen durch den Heteroübergang (p-n, n-n, p-p) werden nicht berücksichtigt). Das Strömungsfeld in

⁴Modellbeispiele: HERRING [171] betrachtet zufällig verteilte Inhomogenitäten und ein eindimensionales geschichtetes Medium. In die Theorie gehen räumlich gemittelte Größen für die Leitfähigkeit und den Hallkoeffizienten ein. Für unsere Anwendung ist allerdings unklar, wie diese Mittelwerte zu bilden sind. JURETSCHKE [170] behandelte eine poröse Schicht mit isolierten sphärischen oder zufällig zylindrisch orientierten Poren und erhält

$$\langle \sigma \rangle = \frac{(1 - \xi)(1 - \xi/3)}{1 + \xi/3} \sigma, \quad \langle R_H \rangle = \frac{1 - 2\xi/3}{(1 - \xi)(1 - \xi/3)} R_H, \quad (6.20)$$

wobei ξ der Volumenanteil der Poren in der Schicht ist; σ und R_H beschreiben die elektrischen Größen der homogen leitenden Schicht. Dieses Modell gilt nur für ein leitfähiges und isolierendes Medium.

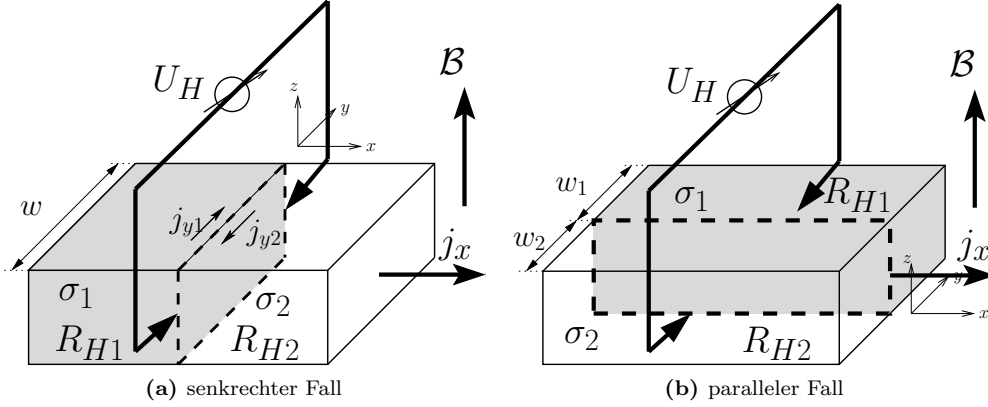


Abbildung 6.10: Heterogener Halleffekt mit zwei Regionen: Medium 1 (grau) hat die Leitfähigkeit σ_1 und den Hallkoeffizienten R_{H1} , Medium 2 hat σ_2 und R_{H2} . Eingezeichnet ist die eingeprägte Stromdichte j_x senkrecht zum Magnetfeld \mathcal{B} und senkrecht zum Abgriff der Hallspannung U_H . Im senkrechten Fall wird U_H direkt am Übergang der beiden Medien bei $x = 0$ abgegriffen.

einiger Entfernung von der Grenzfläche sei homogen. Wir geben den in [176] behandelten senkrechten Fall wieder und wenden den Formalismus dann auf den parallelen Fall an.

Senkrechter Fall nach BATE: Der eingeprägte Strom j_x fließt in x -Richtung und somit durch die Inhomogenität, die durch den Übergang zwischen Gebiet 1 und 2 verursacht wird. Die Kontinuitätsgleichung verlangt im stationären Fall $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ und damit am Übergang bei $x = 0$, dass die Stromdichte rechts und links des Übergangs gleich groß ist:

$$j_{x1}(0, y) \stackrel{!}{=} j_{x2}(0, y), \quad (6.21)$$

Wenn die Hallkonstante von Medium 1 zu Medium 2 variiert, gibt dieses j_x einen unterschiedlichen Beitrag zum Hallfeld \mathcal{E}_{yi} , welches proportional zu \mathcal{B} und R_{Hi} ist. Da der Spannungsabgriff aber direkt am Übergang bei $x = 0$ erfolgt, muss wegen $\nabla \times \mathcal{E} = 0$ für die Stetigkeit der y -Komponente des elektrischen Felds am Übergang

$$\mathcal{E}_{y1}(0, y) \stackrel{!}{=} \mathcal{E}_{y2}(0, y), \quad (6.22)$$

gelten. Folglich muss es einen Ohm'schen Beitrag zu \mathcal{E}_y geben, der von der y -Komponente des Stroms j_{yi} herrührt, der beim homogenen Halleffekt nicht auftaucht (vgl. 5.1.2) und der zu einem Verdrehen der Stromdichte \mathbf{j} von der x -Richtung führt. In der vorgegebenen Geometrie kann kein „Netto“-Stromfluss an der Probenoberfläche in y -Richtung auftauchen. In [176] wird auch gezeigt, dass dies für jeden Ort $(0, y)$ am Übergang gilt, so dass:

$$j_{y1}(0, y) + j_{y2}(0, y) \equiv 0. \quad (6.23)$$

Die Beziehung zwischen elektrischem Feld und Stromdichte ist analog zu Gl. (5.16) nun für die beiden Regionen

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_{xi} \\ \mathcal{E}_{yi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_i & -R_{Hi}\mathcal{B} \\ R_{Hi}\mathcal{B} & \rho_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{xi} \\ j_{yi} \end{pmatrix}, \quad (i = 1, 2) \quad (6.24)$$

wobei $\rho_i = \sigma_i^{-1}$. Die Berechnung der Ströme und elektrischen Felder unter Berücksichtigung der drei Bedingungen (6.21, 6.22) und (6.23) ergibt

$$\begin{aligned} j_{y1}(0, y) &= \frac{R_{H2} - R_{H1}}{\rho_1 + \rho_2} j_x(0, y), \\ \mathcal{E}_y(0, y) &= \frac{R_{H1}\rho_2 + R_{H2}\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \mathcal{B} j_x(0, y). \end{aligned} \quad (6.25)$$

Der Hallkoeffizient folgt dann aus der Beziehung (5.17) und mit Gl. (6.25)

$$R_H^\perp = \frac{1}{\mathcal{B}} \frac{\int_0^w dy \mathcal{E}_y(0, y)}{\int_0^w dy j_x(0, y)} = \frac{R_{H1}\rho_2 + R_{H2}\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{R_{H1}\sigma_1 + R_{H2}\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}. \quad (6.26)$$

In dieser Anordnung, in der die beiden Medien gleiche Geometrie haben, setzt sich der gemessene Hallkoeffizient also aus der Summe der mit den Leitfähigkeiten σ_i gewichteten R_{Hi} zusammen⁵.

Paralleler Fall nach BATE: Die Grenzfläche der beiden Regionen verlaufe nun parallel zum eingepprägten Strom j_x , der durch die Feldstärke \mathcal{E}_0 hervorgerufen werde (s. Abb. 6.10b). In diesem Fall gibt die Leitfähigkeit des Mediums i die Stärke des Stromflusses in x -Richtung vor:

$$j_x(x, y) = \begin{cases} \sigma_1 \mathcal{E}_0, & (0 \leq y \leq w_1), \\ \sigma_2 \mathcal{E}_0, & (-w_2 \leq y < 0). \end{cases} \quad (6.27)$$

Die Stetigkeit an der Grenzfläche bei $y = 0$ verlangt für das elektrische Feld in x -Richtung

$$\mathcal{E}_{x1}(x, 0) \stackrel{!}{=} \mathcal{E}_{x2}(x, 0). \quad (6.28)$$

Für die Stromkomponente gilt am Übergang und an den äußeren Begrenzungsflächen, über die kein Strom abfließen kann:

$$\begin{aligned} j_{y1}(x, 0) &\stackrel{!}{=} j_{y2}(x, 0), \\ j_{y1}(x, w_1) &\stackrel{!}{=} 0, \quad j_{y2}(x, -w_2) \stackrel{!}{=} 0. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Die Stetigkeit von \mathcal{E}_{xi} und j_{yi} bei $(x, 0)$ kann nur erfüllt werden, wenn beide Stromkomponenten $j_{yi}(x, 0)$ individuell verschwinden. Aus $\nabla \mathbf{j} = 0$ und mit (6.27) und (6.29) folgt weiter, dass in der gesamten Probe keine Ausgleichströme wie im senkrechten Fall fließen, also

$$j_{y1}(x, y) \equiv j_{y2}(x, y) \equiv 0, \quad (-w_2 \leq y \leq w_1). \quad (6.30)$$

Für das Hallfeld gilt (nicht stetig)

$$\mathcal{E}_y(x, y) = \begin{cases} R_{H1} \mathcal{B} \sigma_1 \mathcal{E}_0, & (0 \leq y \leq w_1), \\ R_{H2} \mathcal{B} \sigma_2 \mathcal{E}_0, & (-w_2 \leq y < 0). \end{cases} \quad (6.31)$$

Damit wird die gemessene Hallkonstante im parallelen Fall

$$R_H^\parallel = \frac{1}{\mathcal{B}} \frac{\int_{-w_2}^{w_1} dy \mathcal{E}_y(x, y)}{\int_{-w_2}^{w_1} dy j_x(x, y)} = \frac{R_{H1}\sigma_1 w_1 + R_{H2}\sigma_2 w_2}{\sigma_1 w_1 + \sigma_2 w_2}. \quad (6.32)$$

Sind die beiden Schichten gleich breit ($w_1 = w_2$), erhält man denselben Ausdruck wie im senkrechten Fall in (6.26).

Geometrische Modelle - Widerstandsnetzwerke. Der mehr elektrotechnische Zugang von VOLGER [177] beschreibt ein inhomogenes Material als ein periodisch geordnetes zweidimensionales Widerstandsnetzwerk, bei dem leitfähige quadratische Körner in ein Medium mit niedrigerer Leitfähigkeit eingebettet sind. Dieses Modell liefert Ausdrücke für die effektive Leitfähigkeit und den effektiven Hallkoeffizienten in Abhängigkeit der elektrischen und geometrischen Größen der beiden Komponentenmaterialien. Diese geometrischen Modelle wurden von BUBE u. a. erweitert und diskutiert [155, 178–183]. Im Folgenden wird der geometrische Ansatz abgewandelt und auf den senkrechten und parallelen Fall in Abb. 6.10 angewendet. Denn in diesem Zugang lassen sich unterschiedliche Geometrien (Dicke, Länge, Breite) der beiden Medien berücksichtigen und dieses Modell lässt sich leicht auf die Behandlung des ZnO:Al auf den Siliziumzinnen erweitern.

⁵Berücksichtigt man, dass nach Gl. (5.20) $R_{Hi}\sigma_i = \mu_i$, so steht in (6.26) im Zähler von R_H die Summe der Beweglichkeiten beider Medien.

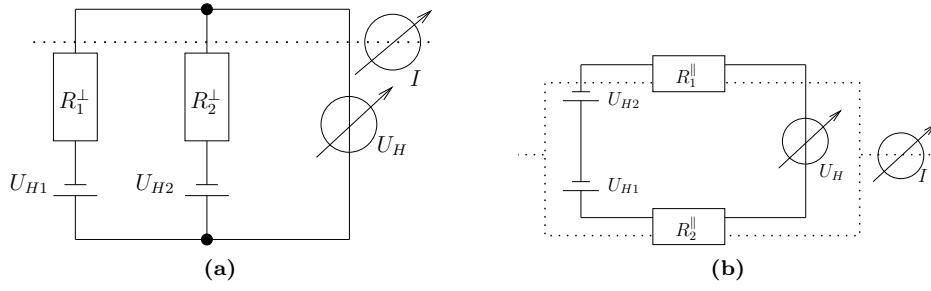


Abbildung 6.11: Ersatzschaltbilder für den Halleffekt mit zwei Regionen nach VOLGER/BUBE: (a) senkrechter Fall, (b) paralleler Fall. Schaltbild für Hallspannung (durchgezogen) und eingprägter Strom I (punktirt).

Senkrechter Fall nach VOLGER/BUBE: Der geometrischen Anordnung in Abb. 6.10a kann das Ersatzschaltbild in Abb. 6.11a zugeordnet werden, d. h. die beiden Medien stellen jeweils eine Hallspannungsquelle U_{Hi} dar. Bei Messung der Hallspannung U_H an der Grenzfläche werden die durch Parallelschaltung der Widerstände $R_i^\perp = (G_i^\perp)^{-1}$ miteinander verbunden. In diesem Netzwerk (Parallelschaltung von zwei Spannungsquellen) wird die Hallspannung

$$U_H^\perp = \frac{U_{H1}G_1^\perp + U_{H2}G_2^\perp}{G_1^\perp + G_2^\perp} = \frac{R_H^\perp}{d} \mathcal{B}I \quad (6.33)$$

gemessen. Der Term nach dem zweiten Gleichheitszeichen beschreibt die Größen effektiver Hallkoeffizient R_H und effektive Schichtdicke d . Die Messgrößen sind U_H^\perp , \mathcal{B} und I , woraus sich R_H^\perp/d bestimmen lässt, d. h. die effektive Schichtdicke d aus den Einzeldicken der Medien muss nicht bekannt sein.

In diesem Modell bauen sich die Hallspannungen so auf, als wären die beiden Regionen voneinander isoliert, d. h. es ist

$$U_{Hi} = \frac{R_{Hi}}{d_i} \mathcal{B}I, \quad (i = 1, 2), \quad (6.34)$$

mit dem gleichen Strom I in x -Richtung. Die Leitwerte sind in Richtung des Spannungsabgriffs zu nehmen

$$G_i^\perp = \sigma_i \frac{d_i l_i}{w_i}, \quad (i = 1, 2). \quad (6.35)$$

Einsetzen von (6.34) in (6.33) ergibt für den Hallkoeffizienten

$$R_H^\perp = d \frac{\frac{R_{H1}}{d_1} G_1^\perp + \frac{R_{H2}}{d_2} G_2^\perp}{G_1^\perp + G_2^\perp} \quad (6.36)$$

Wird die Probengeometrie für beide Medien als nicht gleich angenommen, so werden in dem Ausdruck für den gemessenen Hallkoeffizienten die Koeffizienten R_{Hi} mit ihrem Leitwert G_i (und nicht mehr nur mit der Leitfähigkeit σ_i) gewichtet. Für den Spezialfall, dass die Schichtdicken, Längen und Breiten beider Medien gleich sind, erhält man denselben Ausdruck für R_H^\perp wie in (6.26).

Paralleler Fall nach VOLGER/BUBE: Hier gilt das Ersatzschaltbild in Abb. 6.11b. Die gemessene Hallspannung ist die Summe beider Hallspannungen der beiden Schichten (Serienschaltung von Spannungsquellen)

$$U_H^\parallel = U_{H1} + U_{H2} = \frac{R_H^\parallel}{d} \mathcal{B}I. \quad (6.37)$$

Die individuellen Hallspannungen sind

$$U_{Hi} = \frac{R_{Hi}}{d_i} \mathcal{B}I_i, \quad (i = 1, 2), \quad (6.38)$$

mit dem Strom und Leitwert

$$I_i = G_i^{\parallel} U_0, \quad G_i^{\parallel} = \sigma_i \frac{d_i w_i}{l_i}, \quad I = I_1 + I_2 = \left(G_1^{\parallel} + G_2^{\parallel} \right) U_0, \quad (i = 1, 2). \quad (6.39)$$

Die Leitwerte sind im parallelen Fall in Stromrichtung (x -Richtung) zu nehmen; der Stromfluss wird durch die eingeprägte Spannung U_0 der Stromquelle aufrecht erhalten. Einsetzen von (6.38) und (6.39) in (6.37) ergibt

$$R_{\text{H}}^{\parallel} = d \frac{\frac{R_{\text{H}1}}{d_1} G_1^{\parallel} + \frac{R_{\text{H}2}}{d_2} G_2^{\parallel}}{G_1^{\parallel} + G_2^{\parallel}}. \quad (6.40)$$

Der effektive Hallkoeffizient R_{H}^{\parallel} hat die gleiche Struktur wie im senkrechten Fall, allerdings sind die Leitwerte einmal in Stromrichtung (\perp) und einmal in Richtung des Spannungsabgriffs (\parallel) zu nehmen. Sind die Länge, Breite und Dicke in beiden Medien gleich, so geht R_{H}^{\parallel} in Ausdruck (6.32) über. Die Gleichheit der Ausdrücke bei denselben Abständen in beiden Gebieten liegt daran, dass im senkrechten Fall die Hallspannung in beiden Gebieten mit den Leitwerten parallel geschaltet ist und im senkrechten Fall sich die U_{Hi} addieren, aber durch die Stromverzweigung jeweils kleiner ausfallen.

Damit liefern die Herleitungen über die Betrachtung der elektrischen Felder nach BATE und über den Ansatz des geometrischen Widerstandsnetzwerks nach VOLGER/BUBE die gleichen Ausdrücke. Ferner gehen alle Ausdrücke für R_{H} bei elektronischer Gleichheit der beiden Medien ($\sigma_1 = \sigma_2$ und $R_{\text{H}1} = R_{\text{H}2}$) in den Ausdruck für den homogenen Halleffekt über.

Zum Schluss dieses Abschnitts sei folgendes Zahlenbeispiel betrachtet, das die Fehlinterpretation der effektiven Beweglichkeit in der homogenen Auswertung demonstriert. Es gebe zwei Schichten mit den gleichen geometrischen Abständen ($w_1 = w_2, l_1 = l_2, d_1 = d_2$) und den elektrischen Eigenschaften

$$\begin{aligned} R_{\text{H},1} &= 1 \frac{\text{cm}^3}{\text{C}}, & \mu_1 &= 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} & \Rightarrow & \sigma_1 = 1 \frac{\text{S}}{\text{cm}}, \\ R_{\text{H},2} &= 10^4 \frac{\text{cm}^3}{\text{C}}, & \mu_2 &= 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} & \Rightarrow & \sigma_2 = 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}. \end{aligned} \quad (6.41)$$

Werden beide Medien einmal parallel nebeneinander und einmal senkrecht hintereinander geschaltet, ergeben sich nach (6.26) und (6.32) in beiden Fällen $R_{\text{H}}^{\parallel} = R_{\text{H}}^{\perp} = 2 \text{ cm}^3/\text{C}$. Als effektive Leitfähigkeit wird im parallelen Fall $\sigma^{\parallel} \approx \sigma_1/2$ im senkrechten $\sigma^{\perp} \approx 2\sigma_2$ gemessen. Die Leitfähigkeiten beeinflussen in diesem Fall die scheinbaren Beweglichkeiten, die im parallelen Fall $\mu^{\parallel} = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beträgt, aber im senkrechten Fall den viel kleineren Wert von $\mu^{\perp} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ hat.

6.3.2 Bestimmung richtungsabhängiger Hallkonstanten an zwei TCOs

Zur Überprüfung der Theorie des Halleffekts an heterogenen Strukturen (s. 6.3.1) werden Proben mit zwei unterschiedlichen TCO-Schichten präpariert.

Das erste TCO ist das Standard-ZnO:Al, das zweite InO:Mo⁶. Es werden sechs Proben wie schematisch in Abb. 6.12 dargestellt präpariert. Dazu wurden in der Barren- bzw. Van-der-Pauwanordnung erst das ZnO:Al und im zweiten Schritt das InO:Mo aufgebracht, wobei die nicht zu beschichtenden Gebiete jeweils mit Aluminiumfolie unter der Beschichtungsmaske abgedeckt wurde. Die Schichtdicken wurden an Referenzgläsern bzw. direkt an den Proben mit dem Profilometer (s. Anhang B.2) bestimmt. Dieses Gerät sowie ein Lichtmikroskop ermöglichten die geometrischen Abmessungen wie Überlapp, Breite und Längen der beiden abgeschiedenen TCOs zu bestimmen. Alle Proben wurden bei etwa 280 K und bei Magnetfeldstärken von 1 T, 2 T und 4 T gemessen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

In Abb. 6.12 sind die gemessenen Widerstände $R_{\text{a,b}}$ (Mittelwert des Widerstand R_{a} zwischen den Spannungsabgriffen 1 – 3 und R_{b} zwischen den Kontakten 2 – 4 (vgl. Gl. (5.26)) sowie

$$\frac{U_{\text{Hi}}}{BI} = \frac{R_{\text{Ha,b}}}{d} \quad (6.42)$$

⁶Molybdän dotiertes Indiumoxid mit der Strukturformel In_2O_3 wurde ebenfalls im Cluster System CS 520 von einem keramischen InO:Mo-Target gesputtert.

nach Gl. (5.27) eingetragen. Auf der linken Seite von (6.42) stehen nur Messgrößen und die rechte Seite enthält die elektrischen Eigenschaften und Dimensionen der beiden TCO-Schichten. Diese werden im Folgenden mit der Theorie aus 6.3.1 berechnet und mit der Messung (linken Seite der Gleichung) verglichen.

Diskussion. Beim reinen ZnO:Al (Schicht 1, $d'_1 = 440$ nm, Abb. 6.12a) und InO:Mo (Schicht 2, $d'_2 = 280$ nm, Abb. 6.12b) wurden als Leitfähigkeit und Hallkoeffizient gemessen und als Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit berechnet:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 1270 \frac{\text{S}}{\text{cm}}, & R_{\text{H1}} &= -2,1 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}, & n_1 &= 3,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}, & \mu_1 &= 26,3 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}, \\ \sigma_2 &= 962 \frac{\text{S}}{\text{cm}}, & R_{\text{H2}} &= -2,9 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}, & n_2 &= 2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}, & \mu_2 &= 27,9 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}. \end{aligned} \quad (6.43)$$

Das InO:Mo ist ebenfalls ein entarteter Halbleiter. Daher sind Raumladungszonenweiten zwischen den beiden TCOs klein bzw. liegen unterhalb der Fermienergie und die Voraussetzung für die Anwendung der Theorie aus 6.3.1 ist in guter Näherung erfüllt.

Die Messung nach Van-der-Pauw (s. Abb. 6.12c) liefert aufgrund der breiteren Probenabmessung einen geringeren Widerstand, der - wie auch der Hallkoeffizient - eine Mittelung über die beiden TCO-Bereiche darstellt. Diese ungewollte Mittelung war die Motivation für die Einführung der Barrenstruktur, denn die Barrengometrie ist Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der Theorie des Zweischicht-Halleffekts. Bei Kenntnis der Probengeometrie und der elektrischen Werte aus (6.43) lassen sich damit die $R_{a,b}$ und $R_{\text{H},a,b}$ berechnen und mit der Messung vergleichen:

(Abb. 6.12d) Symmetrisch geteilte Probe aus ZnO:Al und InO:Mo. Die Berechnung des Widerstands gibt mit $w = 1,4$ mm⁷ und $l = 4$ mm ($d_1 = 390$ nm, $d_2 = 290$ nm):

$$R_{a,b} = R_1 + R_2 = \frac{l}{2w} \left(\frac{1}{\sigma_1 d_1} + \frac{1}{\sigma_2 d_2} \right) = 80 \Omega. \quad (6.44)$$

Da die Grenzschicht ausreichend weit von den Hallspannungsabgriffen entfernt ist, sind die Ausdrücke mit den Hallkoeffizienten unabhängig vom Nachbar-TCO und es ist

$$\frac{R_{\text{Ha}}}{d} = \frac{R_{\text{H2}}}{d_2} = -998 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}, \quad \frac{R_{\text{Hb}}}{d} = \frac{R_{\text{H1}}}{d_1} = -531 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}. \quad (6.45)$$

(Abb. 6.12e) Senkrechte Probe mit langer ZnO:Al-Schicht ($d_1 = 400$ nm) und kurzer InO:Mo-Schicht ($d_2 = 280$ nm). Aus der Serienschaltung der beiden Widerstände erhält man ($l_1 = 3,75$ mm, $l_2 = 0,75$ mm, $w = 1,4$ mm)

$$R_{a,b} = R_1 + R_2 = \frac{1}{w} \left(\frac{l_1}{\sigma_1 d_1} + \frac{l_2}{\sigma_2 d_2} \right) = 59 \Omega. \quad (6.46)$$

Am Hallspannungsabgriff a berechnen wir für den senkrechten Fall nach (6.36) und erhalten mit ($l'_1 = 5$ mm, $l'_2 = 1$ mm⁸)

$$\frac{R_{\text{Ha}}}{d} = \frac{R_{\text{H1}} \sigma_1 l'_1 + R_{\text{H2}} \sigma_2 l'_2}{\sigma_1 d_1 l'_1 + \sigma_2 d_2 l'_2} = -567 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}. \quad (6.47)$$

Am Abgriff b wird wie in (6.45) nur die Hallspannung des ZnO:Al gemessen, also ist

$$\frac{R_{\text{Hb}}}{d} = \frac{R_{\text{H1}}}{d_1} = -517 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}. \quad (6.48)$$

⁷Es wird eine geringere Breite statt dem Maskenbreite von 1,5 mm verwendet, da das Profil der TCO-Schichten an den Rändern eine aufgeweichte Kante hat, die bereits vorher in der angegebenen Größe abfällt.

⁸Die verkürzten Längen werden verwendet, da die Hallspannung in der Nähe der Stromkontakte mit dem geringeren Metallkontakt als der TCO-Kontakt belastet wird und damit im Extremfall nur der Bruchteil $R_{\text{Ni}/\text{Al}}/R_{\text{TCO}}$ am Spannungskontakt abfällt. Deshalb müssen sich die Abgriffe für die Hallspannung mindestens in der Entfernung der doppelten Probenbreite vom Stromkontakt befinden [162]. Nach [176] Gl. (9a) fällt der Einfluss des Nachbar-TCOs auf die Hallspannung exponentiell mit der Entfernung von der Grenzfläche ab. Angewendet auf die Grenzschicht Stromkontakt/TCO, ist die Beeinflussung der Hallspannung im Abstand von 2 mm (bei 1,4 mm-Probenbreite) vom Stromkontakt unter 1%.

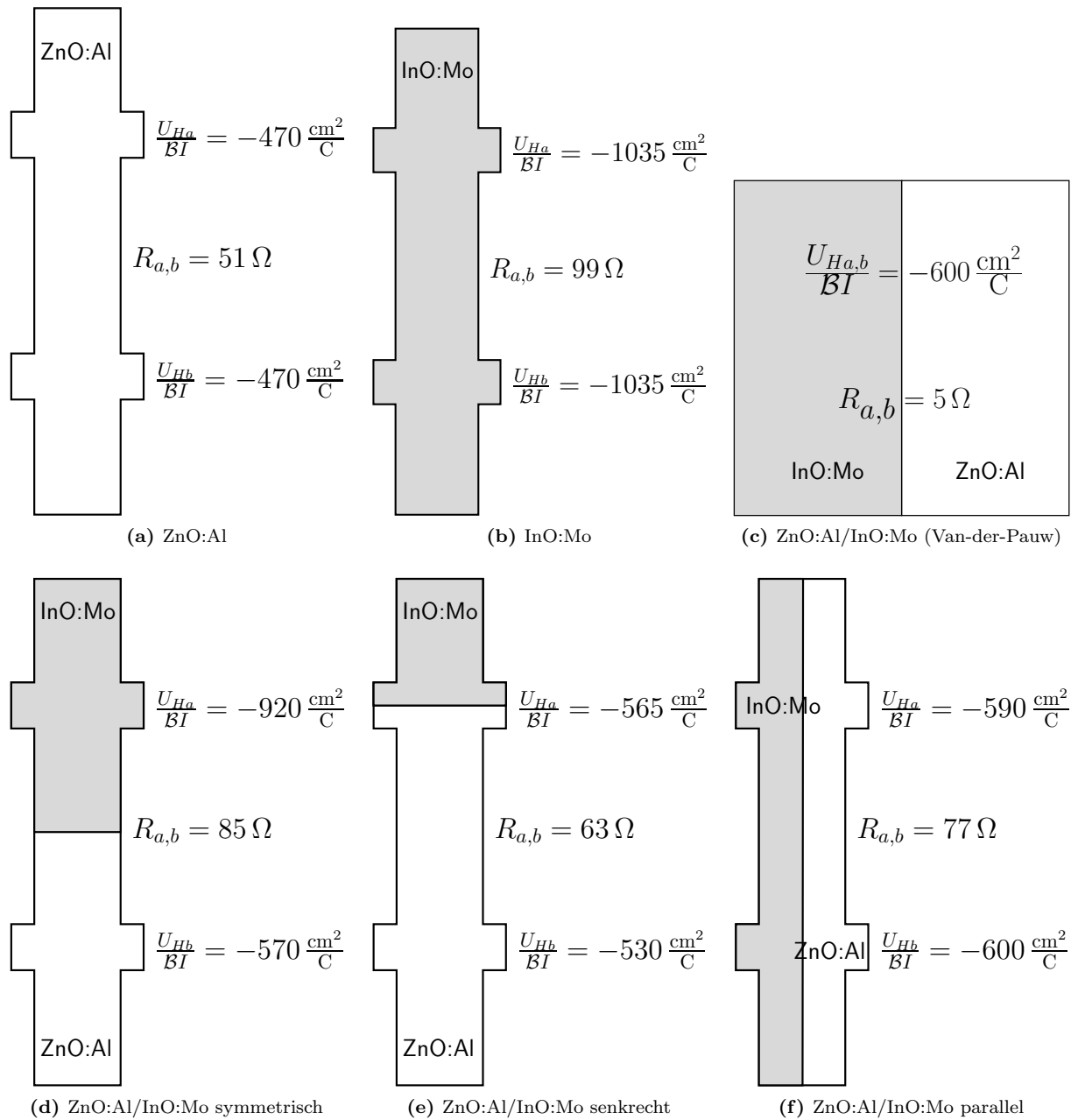


Abbildung 6.12: Leitfähigkeits- und Hallmessung an Zwei-Schichtsystemen: Gemessene Widerstände $R_{a,b}$ (entlang des Strompfads) und Hallspannungen U_{Ha} und U_{Hb} (umgerechnet auf $U_{Ha,b}/(BI)$) für Schichtanordnungen aus ZnO:Al und InO:Mo.

Tabelle 6.3: Gegenüberstellung der gemessenen $\frac{U_{\text{Ha,b}}}{BI}$ und berechneten $\frac{R_{\text{Ha,b}}}{d}$ Werte beim Halleffekt an zwei TCO-Schichten.

Probe	$\frac{U_{\text{Ha}}}{BI}$ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)	$\frac{R_{\text{Ha}}}{d}$ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)	$\frac{U_{\text{Hb}}}{BI}$ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)	$\frac{R_{\text{Hb}}}{d}$ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)
symmetrisch (Abb. 6.12d)	-920	-998	-570	-531
senkrecht (Abb. 6.12e)	-565	-567	-530	-517
parallel (Abb. 6.12f)	-590	-597	-600	-597

(Abb. 6.12f) **Parallele Probe** mit $w_1 = 0,75$ mm breitem ZnO:Al ($d_1 = 440$ nm) und $w_2 = 0,45$ mm (die beiden Schichten überlappen) breitem InO:Mo ($d_2 = 280$ nm). Mit $l = 4$ mm ergibt sich für den Widerstand dieser Parallelschaltung

$$R_{a,b} = (G_1 + G_2)^{-1} = \frac{l}{\sigma_1 d_1 w_1 + \sigma_2 d_2 w_2} = 74 \Omega. \quad (6.49)$$

An beiden Spannungskontakten wird theoretisch die gleiche Hallspannung gemessen und nach (6.40) errechnet sich im parallel Fall

$$\frac{R_{\text{Ha,b}}}{d} = \frac{R_{\text{H1}}\sigma_1 w_1 + R_{\text{H2}}\sigma_2 w_2}{\sigma_1 d_1 w_1 + \sigma_2 d_2 w_2} = -597 \frac{\text{cm}^2}{\text{C}}. \quad (6.50)$$

Die berechneten Widerstände liegen stets etwas unterhalb der gemessenen, was an der Abweichung der Schichten von der Quaderform und dem darum geringeren Querschnitt liegen kann. Diese Einschränkung betrifft auch die Hallkoeffizienten (s. Tab. 6.3). Dennoch stimmen die berechneten Werte für $R_{\text{Ha,b}}$ gut mit der Messung überein und bestätigen die Theorie für den heterogenen Halleffekt an einem Zweischichtsystem aus 6.3.1.

6.3.3 Messung des Halleffekts an ZnO:Al auf Siliziumzinnen

Die verifizierte Theorie des Zweischicht-Halleffekts wird jetzt verallgemeinert und auf die ZnO:Al-Schicht auf den Siliziumzinnen angewendet, um die Ladungsträgerkonzentration $n_{e\text{GB}}$ und Beweglichkeit $\mu_{e\text{GB}}$ der homogenen, ausgedehnten Makrokorn Grenzen vor und nach beschleunigter Alterung zu bestimmen.

Experiment und Messergebnis. Dafür wurde eine Probenserie mit ca. 400 nm ZnO:Al auf Siliziumzinnen der Strukturweite 1,5 μm und als Referenz auf glattem Silizium abgeschieden. Für die DH-Schritte 0,64, 500 h wurde jeweils eine senkrechte und parallele Probe in Barrengometrie und auf glattem Substrat in Van-der-Pauwgeometrie entsprechend Abb. 5.6 präpariert und daran bei ca. 280 K Hall- und Leitfähigkeitsmessungen bei Magnetfeldstärken bis 5 T durchgeführt. Zur Steigerung der Messgenauigkeit wurden die Hallkoeffizienten nach Anhang B.4.3 bestimmt, wobei kein Spannungsdrift festgestellt wurde. Die ZnO:Al-Schichtdicken wurden an drei Zinnen aus REM-Querschnittsaufnahmen ermittelt. Ihre Mittelwerte mit Standardabweichung betragen $d_{\text{Steg}} = 468 \pm 11$ nm, $d_{\text{Graben}} = 312 \pm 5$ nm, $d_{\text{Flanke, re}} = 175 \pm 7$ nm und $d_{\text{Flanke, li}} = 176 \pm 9$ nm. Auf dem glatten Silizium betrug die ZnO:Al-Dicke 480 nm.

Die gemessenen Effektivgrößen σ und $\frac{U_H}{BI}$ zeigt Abb. 6.13. Die Leitfähigkeit ergibt sich bei den Siliziumzinnen aus der Auswertung für eine homogene Proben der Dicke 400 nm. Die Leitfähigkeiten verhalten sich im Wesentlichen wie in Abb. 6.3, weshalb auf Abschn. 6.2 verwiesen sei.

Auf dem strukturierten Silizium wurde die Bestimmung der Hallspannung mit zunehmender Alterungszeit ungenauer (s. Fehlerbalken in Abb. 6.13b). Um die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit nicht fehlzuinterpretieren (vgl. Beispiel in 6.3.1), wird im nächsten Schritt die Mikrostruktur und Geometrie der Probe mitberücksichtigt.

Bestimmung von $n_{e\text{GB}}$ und $\mu_{e\text{GB}}$. Um aus der effektiven Messgrößen R_H den Hallkoeffizienten $R_{H,e\text{GB}}$ zu berechnen gehen wir analog zu VOLGER/BUBE in 6.3.1 vor. Wir beschränken uns auf den parallelen Fall wegen des definierten Strömungsfelds in der Makrokorn Grenze⁹. Für die parallele Anordnung

⁹Der senkrechte Fall wird theoretisch in Anhang B.4.5 behandelt

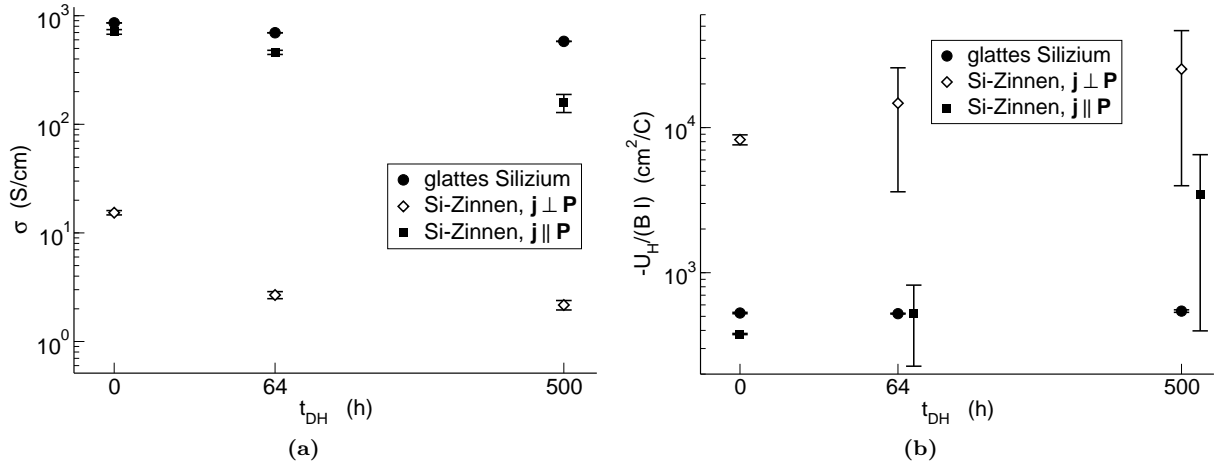
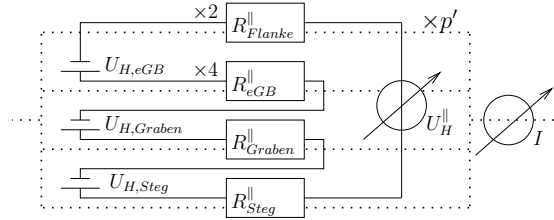


Abbildung 6.13: (a) Effektive Leitfähigkeit σ , (b) $\frac{U_H}{BI}$ der Halleffektmessung von ZnO:Al auf Siliziumzinnen mit $1,5 \mu\text{m}$ Strukturweite ($j \perp P$ und $j \parallel P$) sowie auf glattem Silizium in Abhängigkeit der Alterungszeit t_{DH} . Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Widerstandskoeffizienten und aus den Fehlern der Regressionsgeraden für den Hallkoeffizienten.

Abbildung 6.14: Ersatzschaltbilder für den heterogenen Halleffekt von ZnO:Al auf Siliziumzinnen für den ($j \parallel P$)-Fall. Schaltbild für Hallspannung (durchgezogen) und eingprägter Strom I (punktirt). Die zum Magnetfeld parallel ausgerichteten Flanken bauen keine Hallspannung auf.



mit $j \parallel P$ gilt das Ersatzschaltbild in Abb. 6.14 und p' ist die Anzahl der Perioden über die Probenbreite von $1,5 \text{ mm}$. Analog zu Gl (6.37)ff ist:

$$U_H^{\parallel} = p' \sum_i U_{H,i}^{\parallel} = \frac{R_H^{\parallel}}{d} BI, \quad (i = \text{Steg, Graben, re/li Flanke, 4 Makrokorngrünzen}), \quad (6.51)$$

$$U_{H,i}^{\parallel} = \frac{R_{H,i}^{\parallel}}{d_i} BI_i, \quad G_i^{\parallel} = \sigma_i \frac{d_i w_i}{L}, \quad I_i = \frac{G_i^{\parallel}}{p' \sum_j G_j^{\parallel}}.$$

Der hintere Term in der oberen Gleichung enthält den effektiven Hallkoeffizienten R_H^{\parallel} , die effektive Schichtdicke d und den Messstrom I . Der Leitwert G_i^{\parallel} ist in Richtung der Stromdichte zu nehmen, d. h. L ist der Abstand zwischen den Stromkontakten. Werden die Einzelgrößen in (6.51) eingesetzt, erhalten wir

$$R_H^{\parallel} = d \frac{\sum_i R_{H,i}^{\parallel} \sigma_i w_i}{\sum_i \sigma_i d_i w_i}, \quad (i = \text{Steg, Graben, re/li Flanke, 4 Makrokorngrünzen}). \quad (6.52)$$

Die Anzahl der Perioden p' kürzt sich heraus. Wenn also nicht vollständige Perioden gemessen werden (durch fehlende Beschichtung oder durch Randeefekte), hat die unvollständige Periode wegen der mit der Anzahl der vollen Periode gewichteten Summe der Leitwerte im Nenner ein vernachlässigbaren Anteil an R_H^{\parallel} . In der Messung und Auswertung wird also nur *eine* ganze Periode bestehend aus Steg, Graben den beiden Flanken und vier Makrokorngrünzen gemessen.

Um das gesuchte $R_{H,eGB}$ bestimmen zu können, werden die folgenden Annahmen getroffen:

- $U_{H,Flanke, re/li} = 0$. In den Flanken baut sich keine Hallspannung auf, da $j \parallel B$. Die Flanken reduzieren aber durch ihren Leitwert die Hallspannung (s. Abb. 6.14).

Tabelle 6.4: Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit μ von Makrokorn-
grenzen (eGB) und von ZnO:Al auf glatter Unterlage (g) in Abhängigkeit der Alterungszeit t_{DH} .

t_{DH} (h)	σ_{eGB} ($\frac{\text{S}}{\text{cm}}$)	n_{eGB} (cm^{-3})	μ_{eGB} ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)	σ_{g} ($\frac{\text{S}}{\text{cm}}$)	n_{g} (cm^{-3})	μ_{g} ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)
0	7,7	$1,8 \cdot 10^{19}$	2,7	859,6	$3,0 \cdot 10^{20}$	18,1
64	1,3	$4,3 \cdot 10^{17}$	18,6	696,8	$3,0 \cdot 10^{20}$	14,5

- $\sigma_{\text{Steg}} = \sigma_{\text{Graben}} = \sigma_{\text{Flanke, re/li}} = \sigma_{\text{g}}$. Die Leitfähigkeit in den glatten Abschnitten verhält sich wie die ZnO:Al-Leitfähigkeit σ_{g} auf dem glatten Referenzsubstrat (gleiche Annahme wie in Abschn. 6.2).
- $R_{\text{H,Steg}} = R_{\text{H,Graben}} = R_{\text{H,g}}$. Wie auch die Leitfähigkeit hat das ZnO:Al auf dem Steg und im Graben den gleichen Hallkoeffizienten $R_{\text{H,g}}$ wie das ZnO:Al auf dem glatten Referenzsubstrat.

Damit vereinfacht sich der Hallkoeffizient in (6.52) zu

$$\frac{R_{\text{H}}^{\parallel}}{d} = \frac{U_{\text{H}}^{\parallel}}{BI} = \frac{4R_{\text{H,eGB}}\sigma_{\text{eGB}}w_{\text{eGB}} + R_{\text{H,g}}\sigma_{\text{g}}(w_{\text{Steg}} + w_{\text{Graben}})}{4\sigma_{\text{eGB}}d_{\text{eGB}}w_{\text{eGB}} + \sigma_{\text{g}}(d_{\text{Steg}}w_{\text{Steg}} + d_{\text{Graben}}w_{\text{Graben}} + 2d_{\text{Flanke,re/li}}w_{\text{Flanke,re/li}})}. \quad (6.53)$$

Analog zu 6.2.4 wird für d_{eGB} der Mittelwert von d_{Steg} und d_{Graben} und für w_{eGB} der Mittelwert aus $d_{\text{Flanke,re/li}}$ verwendet (vgl. Abb. 6.6). Die Breiten w_i entsprechen den Längen d_i in Abb. 6.6. In Gl. 6.53 stehen auf der linken Seite die Messgrößen und auf der rechten Seite sind alle Größen bis auf $R_{\text{H,eGB}}$ bekannt, welches daraus bestimmt werden kann. Die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der Makrokorn Grenzen ist dann

$$n_{\text{eGB}} = \frac{-1}{eR_{\text{H,eGB}}}, \quad \mu_{\text{eGB}} = -R_{\text{H,eGB}}\sigma_{\text{eGB}} = \frac{\sigma_{\text{eGB}}}{en_{\text{eGB}}}. \quad (6.54)$$

Für die hier untersuchte Alterungsserie ergibt sich aus den Effektivgrößen (s. Abb. 6.13) die elektrischen Werte in Tab. 6.4 für die Makrokorn Grenze und die glatten ZnO:Al-Abschnitte. Die Leitfähigkeit σ_{eGB} wurde aus der sensitiveren Widerstandsmessung an der senkrechten Probe und $R_{\text{H,eGB}}$ aus der Hallmessung an der parallelen Probe genommen. Die Leitfähigkeit der Makrokorn Grenzen unter DH verhält sich sehr ähnlich wie in Abb. 6.9, wodurch das Ergebnis von $\sigma_{\text{eGB}}(t_{\text{DH}})$ aus 6.2 noch einmal bestätigt wird. Nach unserem Modell kommt die niedrige Leitfähigkeit innerhalb der Makrokorn Grenze durch die verringerte Ladungsträgerkonzentration von $n_{\text{eGB}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und Beweglichkeit von $\mu_{\text{eGB}} = 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zustande. Die Ladungsträgerkonzentration n_{eGB} sinkt nach diesem Modell stärker unter feuchter Wärme als die Leitfähigkeit abfällt. Dies führt zu einem Anstieg der Beweglichkeit.

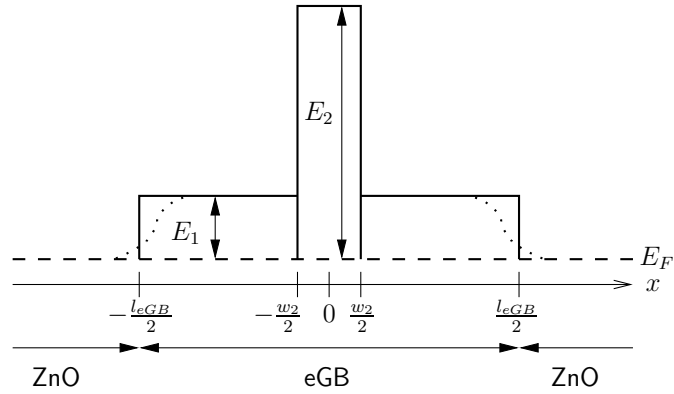
Für die Diskussion dieses Ergebnisses betrachten wir zunächst die Sensitivität des gemessenen Hallkoeffizienten (proportional zur Hallspannung) auf eine Änderung des Hallkoeffizienten des Makrokorn-
grenzengebiets. Dabei ist zu beachten, dass sich die Änderung der elektronischen Makrokorn Grenze auf $R_{\text{H,eGB}}$ und σ_{eGB} auswirken kann, d. h. es ist das totale Differenzial von (6.53) zu nehmen:

$$dR_{\text{H}}^{\parallel}(R_{\text{H,eGB}}, \sigma_{\text{eGB}}) = \frac{\partial R_{\text{H}}^{\parallel}}{\partial R_{\text{H,eGB}}} dR_{\text{H,eGB}} + \frac{\partial R_{\text{H}}^{\parallel}}{\partial \sigma_{\text{eGB}}} d\sigma_{\text{eGB}}, \quad (6.55a)$$

$$\frac{\partial R_{\text{H}}^{\parallel}}{\partial R_{\text{H,eGB}}} = d \frac{4\sigma_{\text{eGB}}w_{\text{eGB}}}{\sum_i \sigma_i d_i w_i}, \quad i = \text{Steg, Graben, re/li Flanke, 4 eGB}. \quad (6.55b)$$

Nehmen wir an, die Makrokorn Grenze ändere ihre Ladungsträgerdichte, aber nicht ihre Leitfähigkeit, was z. B. näherungsweise zwischen dem DH-Schritt von 64 h nach 500 h der Fall ist (vgl. Abb. 6.13a). Dann ist $\Delta\sigma_{\text{eGB}} = 0$ und nur die Ableitung in (6.55b) zu berechnen. Mit $\sigma_{\text{eGB}} = 1 \text{ S/cm}$ beträgt die Änderung $\Delta R_{\text{H}}^{\parallel} = 3 \cdot 10^{-4} \Delta R_{\text{H,eGB}}$, d. h. beim Abfall der Ladungsträgerkonzentration um eine Größenordnung ist die relative Änderung der Hallspannung 0,3%. Das geringe Gewicht der Makrokorn Grenzen in (6.55b)

Abbildung 6.15: Barrierenmodell für den Ladungstransport über eine Makrokorn Grenze (eGB) der Ausdehnung l_{eGB} : zwei Rechteckbarrieren der Höhen E_1 und E_2 können durchtunnelt werden. Eingezeichnet (punktirt) ist der Barrierenverlauf für Ladungsträgeranreicherung, wenn $n_{eGB} < n_{ZnO}$. An den eGB-Bereich schließt sich das ZnO:Al auf glatter Unterlage an (ZnO).



liegt an ihrer geringen Leitfähigkeit und ihrer kleinen Ausdehnung ($w_{eGB} \approx 0,1w_g$) im Vergleich zum ZnO:Al auf den glatten Abschnitten. Durch die Wahl der kleinsten Strukturierungsweite wurde bereits der relative Anteil der Makrokorn Grenzen erhöht¹⁰. Die Anzahl der Zinnenperioden fällt im Ausdruck für die Hallkoeffizienten heraus, so dass sich die Hallspannung in beiden Fällen nicht wie bei der σ_{eGB} -Bestimmung im ($j \perp P$)-Fall verstärkt.

Berücksichtigt man die obere Abschätzung und den zunehmenden Fehler in der Hallspannung mit fortschreitender DH-Zeit, so lässt sich lediglich das Ergebnis für die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der Makrokorn Grenze vor DH belasten. Die im Vergleich zum ZnO:Al auf glattem Substrat niedrig bestimmte Ladungsträgerkonzentration der Makrokorn Grenzen lässt sich auch auf eine heterogene Unterstruktur zurückführen. Wenn - im Gegensatz zu der Annahme einer homogen ausgedehnten Makrokorn Grenze - diese als heterogenes Gebiet mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften aufgefasst wird, dann wird ein zu niedrige Ladungsträgerdichte gemessen. In dem Modell von JURETSCHKE (s. Gl (6.20)) steigt bspw. der gemessene Hallkoeffizient mit zunehmendem Volumenanteil des isolierenden Mediums an. Auf die Makrokorn Grenze übertragen, hätte diese eine Substruktur aus geringer leitfähigen Bereichen, die durch die kleinen ZnO-Kristallite hervorgerufen sind, und zusätzlich isolierenden Inseln (z. B. durch Bildung von nicht-leitfähigem Aluminiumoxid).

6.4 Degradationsmodell für den Ladungstransport über Makrokorn Grenzen

Die beiden Grenzfälle für die Betrachtung der Makrokorn Grenze zeigen, dass beide kein völlig selbstkonsistentes Modell für die Beschreibung der Leitfähigkeit vor und nach künstlicher Alterung bilden. Die Makrokorn Grenze als Flächenbarriere hat zu kleine thermische Aktivierungsenergien, um den Leitfähigkeitsabfall vollständig zu erklären. Wird die Makrokorn Grenze als homogen ausgedehnter Bereich modelliert, lässt sich zwar die Leitfähigkeit repräsentativ für dieses Gebiet ermitteln, die Bestimmung der Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit ist wenig sensitiv auf das kleine, homogen behandelte Gebiet und führt zu einem geringen Wert von n_{eGB} , welcher nicht im Einklang mit den Hall-/Leitfähigkeitsmessungen an rauen Proben in Abschn. 5.4 steht. In der Weiterentwicklung des Modells für die Beschreibung des Ladungstransports über die Makrokorn Grenzen beziehen wir daher die Erkenntnisse aus beiden Grenzmodellen ein.

Wir betrachten ein eindimensionales Modell für die ZnO:Al-Schicht, welche aus dem „Volumen“-ZnO:Al auf glatten Substratabschnitten und aus Makrokorn Grenzen besteht (Abb. 6.15). Die Makrokorn Grenze hat die laterale Ausdehnung l_{eGB} und die Leitfähigkeiten $\sigma_{eGB}(t_{DH})$ aus Abb. 6.9, welche jetzt als Effektivwerte innerhalb der Makrokorn Grenzen interpretiert werden.

Da die ZnO:Al-Widerstände auf den glatten Abschnitten vor DH nur 10% und nach DH weniger als 1% vom Gesamtwiderstand ausmachen, fällt in guter Näherung die gesamte Spannung U über den

¹⁰Durch eine geringere Strukturweite könnte dieser Anteil weiter erhöht werden. Ideal wären Substrate mit einer Rauheit im Sub-ZnO-Korndurchmesserbereich (< 30 nm), so dass die gesamte ZnO-Schicht aus einer makroskopischen Korn Grenze besteht, die sich über die ganze Probe erstreckt.

Makrokorn Grenzen ab. Außerdem nehmen wir an, dass die Ladungsträgerdichte auch im Makrokorn Grenzengebiet so hoch ist, dass dieses entartet ist. Bei $n_{\text{eGB}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegt die Fermienergie¹¹ 0,1 eV oberhalb des Leitungsbandminimums (auf den glatten Abschnitten sind es 0,5 eV). Die Ausbildung von Raumladungszonen und Bandverbiegungen im Leitungsband bei diesem $n^+ - \bar{n}^+ - n^+$ -Übergang [184, 185] sind daher klein. Wegen des großen Spannungsabfalls an der Makrokorn Grenze und der vernachlässigbaren Bandverbiegung wird im Weiteren nur der Stromtransport über die Makrokorn Grenze betrachtet.

Bei konstanter Lage des Fermienergielevels liegt der Abfall der Leitfähigkeit an der Reduktion der Beweglichkeit. Diese wird aber nicht vollständig durch thermionische Emission über eine Energiebarriere, welche sich durch Ladungsträgerverarmung bzw. -anreicherung bilden kann, limitiert (Abschn. 6.1). Um dies zu berücksichtigen, nehmen wir einen Potenzialverlauf mit zwei Rechteckbarrieren wie in Abb. 6.15 innerhalb des Makrokorn Grenzengebiets an. Die niedrigere Barriere ist der zweiten Barriere vor- bzw. nachgelagert und erstreckt sich über die gesamte Länge l_{eGB} der Makrokorn Grenze. Ihre Höhe E_1 wird gleich der thermischen Aktivierungsenergie aus der $\sigma(T)$ -Messung in Abb. 6.5 gesetzt, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einbezogen wird. Die angenommene Rechteckform ist eine Näherung für eine elektrostatische Barrierenform, welche durch Ladungsträgeranreicherung in der Makrokorn Grenze für $n_{\text{eGB}} < n_{\text{ZnO}}$ entsteht und schematisch in Abb. 6.15 eingezeichnet ist [185].

Die zweite Rechteckbarriere der Höhe E_2 und Breite w_2 behindert den Stromtransport zusätzlich. Eine solche neutrale¹² Rechteckbarriere zur Beschreibung eines weiteren Streupotenzials an einer Korn Grenze wurde z. B. auch von LU ET AL. [186] eingeführt, wo es zur Beschreibung der Streuung an Phononen, Punktdefekten, Verunreinigungen oder Potenzialfluktuationen verwendet wird. Die Interpretation für unsere Anwendung geben wir nach der Modellierung.

Die Barrieren können durch thermisch-unterstütztes Tunneln oder durch rein thermionische Emission überwunden werden. Die Nettostromdichte, die beim Anlegen einer kleinen Spannung U über der Barriere entsteht, ist die Differenz des Stromflusses j_{\rightarrow} von links nach rechts und des Stromflusses j_{\leftarrow} von rechts nach links [167, 186–188]:

$$j(U) = j_{\rightarrow}(U) - j_{\leftarrow}(U) = \frac{A^* T}{k} \int_0^{\infty} d\omega (f(\omega, U) - f(\omega, -U)) \mathcal{T}(\omega). \quad (6.57)$$

Darin ist $A^* = 4\pi e m^* k^2 / h^3$ die effektive Richardson-Konstante und \mathcal{T} die Transmissionswahrscheinlichkeit durch eine Tunnelbarriere. Für kleine Spannungen kann angenommen werden, dass diese gleichmäßig an den Energiebarrieren abfallen. Dann sind die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen in (6.57)

$$f(E, U) = \left[1 + \exp \left\{ \frac{E - (E_{\text{F}} - E_{\text{L}}) - \frac{eU}{2}}{kT} \right\} \right]^{-1}. \quad (6.58)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit über eine Rechteckbarriere mit Höhe E_i und Breite w_i ist nach [189] gegeben durch

$$\mathcal{T}_i(E) := \left[1 + \frac{E_i^2}{4E(E_i - E)} \sinh^2(\xi_i(E) w_i) \right]^{-1}, \quad \xi_i(E) := \sqrt{\frac{2m^*(E_i - E)}{\hbar^2}}. \quad (6.59)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit hängt nach Abb. 6.15 von den beiden Energiebarrieren ab und ist für Energien größer als E_2 gleich Eins (rein thermionische Emission):

$$\mathcal{T}(E) = \begin{cases} \mathcal{T}_1(E), & (0 \leq E \leq E_1), \\ \mathcal{T}_2(E), & (E_1 < E \leq E_2), \\ 1, & (E > E_2). \end{cases} \quad (6.60)$$

¹¹Die Fermienergie E_{F} im entarteten Halbleiter hängt von der effektiven Elektronenmasse im Leitungsband und der Ladungsträgerkonzentration n ab und liegt oberhalb der Leitungsbandminimums E_{L} . Bei einer parabolischen Leitungsbandkante ist:

$$E_{\text{F}} - E_{\text{L}} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}. \quad (6.56)$$

¹²Die neutrale Barriere ist ladungsneutral, d. h. um sie herum bildet sich keine Raumladungszone aus.

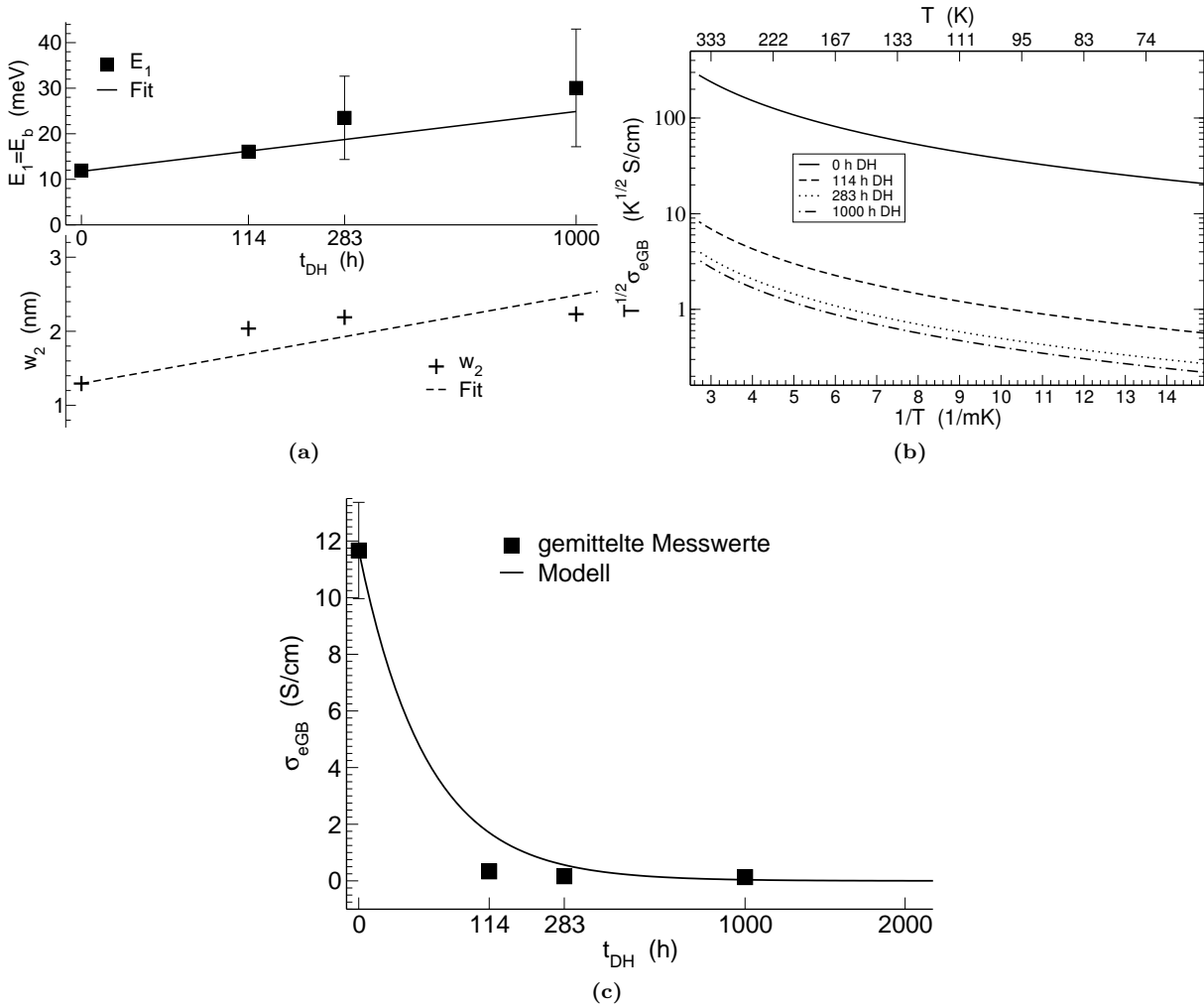


Abbildung 6.16: (a) Mittelwerte der Energiebarrieren aus Abb. 6.5 und berechnete Tunnelbreiten w_2 sowie ihre Regressionsgeraden in Abhängigkeit der Alterungszeit t_{DH} . (b) Temperaturabhängigkeit der modellierten Leitfähigkeit σ_{eGB} für vier Alterungszeiten in Arrheniusdarstellung. (c) Mittelwerte der Leitfähigkeiten der Makrokorn Grenzen aus Abb. 6.9 und Modellvorhersage mit Extrapolation bis 2000 h DH.

In der hier betrachteten entarteten Beschreibung muss die Stromdichte numerisch berechnet werden¹³. Die Simulation mit *Mathematica* zeigt, dass die Kennlinie $j(U)$ für kleine Spannungen (und damit $eU \ll kT$) wie im Falle der periodischen Siliziumzinnen eine Gerade ist. Daher gilt näherungsweise das Ohm'sche Gesetz und die Leitfähigkeit ist

$$\sigma_{eGB} = l_{eGB} \frac{j(U)}{U}. \quad (6.61)$$

Für die Modellierung wurde als typische Länge der Makrokorn Grenze $l_{eGB} = 0,2 \mu\text{m}$ (vgl. Tab. 6.1) verwendet. Als Ladungsträgerkonzentration wurden $n_{eGB} = 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ angenommen, womit nach Gl. (6.56) $E_F - E_L = 0,2 \text{ eV}$ beträgt. Die Wahl von Barrierenhöhe und -breite ist nicht eindeutig, da verschiedene Wertepaare (E_2, w_2) zum gleichen Tunnelstrom führen können. Als Energiebarriere wurde $E_2 = 1 \text{ eV}$ gesetzt, so dass praktisch kein Strom durch rein thermionische Emission fließt. Als freier

¹³Bei Nicht-Entartung lässt sich die Boltzmannnäherung anwenden. Werden zusätzlich kleine Spannungen betrachtet, kann ein analytischer Ausdruck für die Stromdichte bzw. Leitfähigkeit angegeben werden.

Parameter verbleibt somit die Barrierenbreite w_2 . Dieser wurde für jeden DH-Schritt so berechnet, dass die modellierte Leitfähigkeit gerade dem σ_{eGB} -Mittelwert der drei Strukturweiten aus Abb. 6.9 ist.

Die so berechneten Tunnellängen vergrößern sich mit zunehmender Alterungszeit und liegen zwischen 1,29 – 2,23 nm (s. Abb. 6.16a). Der Tunnelstrom über die zweite Barriere E_2 liefert den größten Beitrag zum Gesamtstrom. Der Tunnelstrom über E_1 verschwindet wegen der großen Tunnellänge und der thermionische Strom verschwindet wegen der hohen Barriere E_2 praktisch vollständig. Daher führt v. a. die Zunahme der Tunnellänge unter Damp Heat zur Abnahme der Leitfähigkeit in den Makrokorngrenzen. Als physikalische Erklärung für das Auftreten der Tunnelbarriere fassen wir die Makrokorngrenze als elektronisch heterogenes Gebiet mit ihrem größeren Anteil an Korngrenzen und unregelmäßiger ausgerichteten Korngrenzen im Vergleich zum ZnO:Al auf glattem Untergrund auf. Diese Korngrenzen verbinden die Körner elektronisch nicht innig, so dass es zu weniger Berührungspunkten als in den Korngrenzen auf glattem Substrat kommt. Das kann an einer erhöhten Defektdichte in der Korngrenze oder der Segregation von Fremdmaterial zu den Korngrenzen liegen. Durch künstliche Alterung in feuchter Hitze wird die Defektanzahl in der Korngrenze erhöht oder es diffundieren Fremdstoffe bevorzugt an den strukturell gestörten Korngrenzen ein, wodurch die Breite der elektronischen Barriere zunimmt und die Transmissionswahrscheinlichkeit weiter reduziert wird.

Die Temperaturabhängigkeit der so modellierten Leitfähigkeiten (Abb. 6.16b) zeigt den gleichen Verlauf wie in Abb. 6.4). Ihre thermischen Aktivierungsenergien sind so hoch wie die Energiebarriere E_1 , für die die Mittelwerte aus Abb. 6.5 angesetzt wurden. Das Temperaturverhalten kommt also durch die höhere Transmissionswahrscheinlichkeit beim Übergang von der breiten zur schmalen Tunnelbarriere zustande und nicht durch rein thermionische Emission über eine Korngrenzenbarriere wie in Abschn. 6.1 zunächst angenommen. Bei höheren Temperaturen haben also mehr Ladungsträger die Energie, um durch die schmalere zweite Barriere zu tunneln.

Der Anstieg der Energiebarriere E_1 und der Tunnellänge w_2 gehen wurzelförmig mit der Alterungszeit (Abb. 6.16a). Durch beide Graphen wurde eine Ausgleichsgerade gelegt:

$$E_1(t_{DH}) = c_E \sqrt{t_{DH}} + E_{10}, \quad w_2(t_{DH}) = c_w \sqrt{t_{DH}} + w_{20}, \quad (6.62)$$

mit den Konstanten c_E, E_{10} und c_w, w_{20} . Ein physikalischer Prozess mit diesem Zeitverhalten ist die Diffusion, wobei die Diffusionslänge durch \sqrt{Dt} (mit Diffusionskonstanten D) gegeben ist. Als naheliegende Erklärung für die Zunahme der Tunnellänge kann man sich einen Zweistufen-Diffusionsprozess vorstellen wie er auch in [190] behandelt wurde: bei Aussetzung in feuchter Hitze diffundiert ein Stoff entlang der Korngrenzen innerhalb der Makrokorngrenzen ein. Dieser breitet sich in einem langsameren Diffusionsprozess lateral aus und seine Ausdehnung entspricht gerade der Tunnellänge $w_2(t_{DH})$.

Mit den so bestimmten Funktionen in (6.62) sowie (6.61) wurde der Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Alterungszeit bis 2000 h DH berechnet (Abb. 6.16c). Die Extrapolation der Alterung über 1000 h hinaus zeigt eine weiterhin mit $\sqrt{t_{DH}}$ exponentiell abfallende Leitfähigkeit. Mit diesem Modell lässt sich also die Leitfähigkeit der Makrokorngrenze auch für längere Alterungszeiten prognostizieren.

Das Degradationsmodell beschreibt den Leitfähigkeitsabfall innerhalb der Makrokorngrenze v. a. durch Zunahme der Tunnellänge zwischen den ZnO:Al-Körnern innerhalb der Makrokorngrenze. Den um zwei Größenordnungen geringeren Degradationsbeitrag innerhalb der glatten ZnO:Al-Schicht lässt sich aufteilen in den reinen Korneffekt und wiederum einen Korngrenzeneffekt. Die Korndegradation wurde aus der Analyse der Drudeleitfähigkeit aus den optischen Transmission- und Reflexionsspektren bestimmt. Den Differenzbeitrag an den ZnO:Al-Korngrenzen lässt sich im Prinzip auch durch das obige Barrierenmodell beschreiben, nur ist dieser Mechanismus an der kompakteren Struktur auf glattem Substrat nicht so stark ausgeprägt (niedrigere Energiebarriere E_1 und kleinere Tunnellänge w_2) wie innerhalb der Makrokorngrenze. Die Makrokorngrenze wirkt also als Katalysator für die Korngrenzendeградation.

Für die Beschreibung des Degradationsverhaltens der ZnO:Al-Schicht auf einer stochastisch rauen Unterlage ist die Kenntnis einer Verteilungsfunktion der Makrokorngrenzen Voraussetzung. Diese gibt die Anzahl der ZnO:Al-Wachstumsstörungen, ihre Lage und Ausdehnung an. Bei ihrer Kenntnis lässt sich das Degradationsverhalten der ZnO:Al-Schicht modellieren, wenn angenommen wird, dass das Alterungsverhalten der Makrokorngrenzenleitfähigkeit universell nach dem obigen Mechanismus erfolgt.

6.5 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Alterungsuntersuchung der ZnO:Al-Schichten auf den zinnenförmigen Siliziumsubstraten durchgeführt. Diese Substrate induzieren periodisch vorkommende Makrokorn Grenzen in der ZnO:Al-Schicht, wodurch sich ihre elektronischen Eigenschaften gezielter als auf den Substraten mit stochastisch verteilter Rauheit untersuchen lassen.

Es wurden zwei Grenzfälle für die elektronische Charakterisierung der Makrokorn Grenzen betrachtet: Im Modell der flächenhaften Korn Grenze (Abschn. 6.1) wurde diese als Barriere für den elektrischen Ladungstransport angesehen und aus der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung wurde die thermische Aktivierungsenergie vor und nach künstlicher Alterung bestimmt. Diese thermischen Barrieren sind allerdings zu klein, um den Leitfähigkeitsabfall beim Ladungstransport über Makrokorn Grenzen hinweg vollständig zu erklären.

Im zweiten Grenzfall wurden die Makrokorn Grenzen als ausgedehnte homogene Bereiche in den Ecken der Siliziumzinnen betrachtet, die keine Wechselwirkung mit dem ZnO:Al auf den glatten Substratabschnitten haben. In diesem Modell konnte in Abschn. 6.2 die Leitfähigkeit σ_{eGB} der Makrokorn Grenze vor und nach künstlicher Alterung bestimmt werden. Diese Leitfähigkeiten skalierten mit der Ausdehnung der Makrokorn Grenzen und mit der Anzahl ihres Vorkommens, was aus der Variation der Strukturweite der Siliziumzinnen abgeleitet wurde. Die Leitfähigkeiten in diesen Makrokorn Grenzengebieten betrug schon vor der Alterung nur rund 10 S/cm und nahmen in feuchter Hitze um knapp zwei Größenordnungen weiter ab. Um die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit innerhalb der Makrokorn Grenzen bestimmen zu können, wurde die Theorie für den Halleffekt an einer heterogenen Schicht mit gebietsweise unterschiedlichen elektrischen Größen σ , n und μ für die Anwendung auf die Siliziumzinnen weiterentwickelt. Die theoretische Beschreibung wurde in einem Zwei-Schichtsystem aus ZnO:Al und InO:Mo experimentell überprüft. Die Anwendung auf die ZnO:Al-Schicht auf den Siliziumzinnen ist mit Unsicherheiten wegen der geringen Ausdehnung und Leitfähigkeit der Makrokorn Grenzen behaftet und zeigte, dass die Makrokorn Grenze nicht als homogenes Gebiet aufzufassen ist.

Schließlich wurde ausgehend von den beiden Grenzfällen ein Degradationsmodell für den Ladungstransport über Makrokorn Grenzen abgeleitet (Abschn. 6.4). Dieses beschreibt den Stromfluss durch thermisch-unterstütztes Tunneln durch zwei rechteckförmige Potenzialbarrieren. Damit konnte quantitativ die Abnahme der Leitfähigkeit vor und nach künstlicher Alterung sowie das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit beschrieben werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Für die Langzeitstabilität von unverkapselten Chalkopyrit-basierten Dünnschicht-Solarmodulen ist eine konstant hohe laterale Leitfähigkeit des hoch-dotierten Zinkoxid-Frontkontakts erforderlich. Chalkopyrit-Dünnschichtmodule sind in der Schichtfolge Glassubstrat, Molybdän-Rückkontakt, Chalkopyritabsorber, CdS-Pufferschicht, i-ZnO und transparent-leitfähiges Al-dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) aufgebaut. Daraus leitete sich die Motivation dieser Arbeit ab, den Einfluss feuchter Wärme (damp heat (DH), 85 °C, 85% relative Luftfeuchtigkeit) auf die Leitfähigkeit der hochfrequenz-magnetrongesputterten ZnO:Al-Schichten isoliert von sekundären Modul-Alterungseffekten zu untersuchen. Ausgehend von den strukturellen, optischen und elektrischen Messungen in dieser Arbeit konnte erstmals ein quantitatives Transportmodell erstellt werden, das den Ladungsträgertransport durch die inhomogene ZnO:Al-Schicht beschreibt und den Alterungseffekt aufklärt.

Zur Nachahmung der Pufferschicht-/Absorberunterlage mit einer μm -Rauheit wurde das ZnO:Al auf Quarzglas- und Siliziumsubstraten mit unterschiedlicher Oberflächentextur abgeschieden. Durch die gezielte Beschaffung und Herstellung von polierten und angerauten Quarzgläsern sowie polierten, texturgeätzten und zweidimensional-strukturierten Siliziumsubstraten konnte eine Auswahl an Substraten mit einer Rauheit zwischen 1 nm – 750 nm für die strukturelle, optische und elektrische Charakterisierung bereit gestellt werden. Die Untersuchung der ZnO:Al-Schichten vor und nach künstlicher Alterung erfolgte mit Röntgenbeugungsspektroskopie, REM/TEM, Transmissions- und Reflexionsspektroskopie sowie Hall- und Leitfähigkeitsmessungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Vierspitzenmessplatz für die Leitfähigkeitsbestimmung an dünnen hochohmigen Schichten aufgebaut. Außerdem war es erforderlich, einen Ersatzmagneten für temperaturabhängige Hall- und Leitfähigkeitsmessungen instand zu setzen und diesen in das bestehende Halllabor zu integrieren.

In den strukturellen Messungen wurde nachgewiesen, dass sich das ZnO:Al polykristallin und fasertexturiert auf allen Quarzglas- und Siliziumsubstraten abscheidet. Es setzt seine Textur selbst. Durch Literaturvergleich wurde gezeigt, dass sich die strukturelle und kristallografische Mikrostruktur der ZnO:Al-Schicht auf diesen Substraten nicht von der auf der Puffer-/Absorberunterlage unterscheidet, d. h. die rauen Substrate standen Modell für die Chalkopyritoberfläche.

Ausgehend von Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM und TEM) wurde ein Strukturmodell für den inhomogenen ZnO:Al-Schichtaufbau in Abhängigkeit der Substratrauheit aufgestellt: Auf einer - verglichen mit der lateralen Ausdehnung von mehreren ZnO-Körnern (bei ca. 30 nm ZnO-Korndurchmesser) - lokal glatten Unterlage wachsen die ZnO:Al-Körner kompakt mit zur Substratoberfläche senkrecht ausgerichteter c-Achse und nahezu parallel ausgerichteten Korngrenzen; auf einer lokal rauen Unterlage weist das ZnO:Al eine weniger kompakte Struktur mit kleineren und unregelmäßig orientierten c-Achsen sowie einem größeren Flächenanteil von Korngrenzen auf. Ein solches Gebiet wurde als *Makrokorgrenze* bezeichnet.

Durch REM- und hochaufgelöste TEM-Aufnahmen vor und nach 1000 stündiger Exposition in feuchter Wärme konnte nachgewiesen werden, dass die ZnO:Al-Schicht keine strukturelle Veränderung in den Körnern und Korngrenzen sowie in den Makrokorgrenzen aufweist.

Zur Untersuchung der Transparenz und der elektronischen Intrakorneigenschaften wurden Transmissions- und Reflexionsspektren an sukzessiv gealterten ZnO:Al-Schichten auf glattem und angerautem Quarzglas gemessen. Die Spektren ließen sich unter Berücksichtigung der Mehrschichtoptik an planparallelen Schichten (Transfermatrixmethode) für verschiedene optische Stapel mit ZnO:Al, i-ZnO, CdS auf glattem und rauem Quarzglas modellieren. Es wurden verschiedene Ansätze für die dielektrische Funktion zur Beschreibung der Bandlücke und Intradbandabsorption durch freie Ladungsträger in der ZnO:Al-Schicht diskutiert. Die genauesten Anpassungen an die Transmissions- und Reflexionsmesswerte wurden mit der dielektrischen Funktion bestehend aus dem Lengoszillator für die Bandkantenbeschreibung und einer Erweiterung des Drudemodells zur Beschreibung der Absorption freier Ladungsträger erzielt. Zur Modellierung der Spektren auf den rauhen Unterlagen wurde nach der effektiven Medientheorie (EMA) von BRUGGEMAN eine zusätzliche Mischschicht zwischen Quarzglas und der ZnO-Schicht eingefügt.

Im Bereich der Absorption durch freie Ladungsträger wurde die Amplitude der kollektiven Elektroschwingung bei Photonenanregungen auf der Skala von Femtometern abgeschätzt. Demnach ist die aus der Spektrenanpassung ermittelte Ladungsträgerkonzentration (Plasmafrequenz) und Drudebeweglichkeit (Dämpfung des Oszillators) sensitiv auf die Intrakorneigenschaften der ZnO:Al-Schicht und nicht auf die Korngrenzen und Makrokorngrenzen.

Durch künstliche Alterung veränderte sich die Transmission und Reflexion der ZnO:Al-Schichten im Wellenlängenbereich zwischen der ZnO:Al- und Absorberbandlücke nur um wenige Prozent. Die Transparenz der ZnO:Al-Schicht im Wellenlängenbereich für die Fotovoltaikanwendung bleibt über 80%. Die Auswertung der ZnO:Al-Serien mit unterschiedlicher Schichtdicke, Substratmorphologie und Sputterdrücken im nahen Infrarotbereich ergab lediglich einen Abfall der Drudeleitfähigkeit um den Faktor $1,2 - 1,9$.

Im Solarmodul fließt der gesammelte Photostrom lateral durch die ZnO:Al-Schicht. Die Messung mit Gleichstrom durch die inhomogene ZnO:Al-Schicht spiegelt diesen Ladungstransport wider und die Leitfähigkeit ist eine gemittelte Größe, in die der Beitrag der Körner, Korngrenzen und Makrokorngrenzen eingeht. Diese „Gleichstromleitfähigkeit“ nimmt in feuchter Wärme um bis zu zwei Größenordnungen in Abhängigkeit der Substratmorphologie ab. Es konnte die Korrelation zwischen zunehmender Degradation der Leitfähigkeit und größerer Substratrauheit gezeigt werden.

Durch Gegenüberstellung der Drudeleitfähigkeit und Vergleich der Gleichstromleitfähigkeit auf glattem und rauem Substrat konnte der hohe Widerstandsanstieg auf die strukturelle Besonderheit der Makrokorngrenzen zurückgeführt werden. Diese reduzieren den elektrischen Ladungstransport in der ZnO:Al-Schicht bereits vor, aber insbesondere auch nach der künstlichen Alterung. Das Absinken der Leitfähigkeit ist nach den Hallmessungen maßgeblich auf den Rückgang der Ladungsträgerbeweglichkeit zurückzuführen. So sinkt die ZnO:Al-Leitfähigkeit auf rauem Quarzglas nach 1000 h in feuchter Wärme um etwa den Faktor 70, die Ladungsträgerdichte um den Faktor 1,4 und die Beweglichkeit um den Faktor 50.

Daneben wurde der Einfluss weiterer Faktoren auf die Stabilität der ZnO:Al-Schicht untersucht. Eine höhere Stabilität der Gleichstromleitfähigkeit wurde generell bei dickerer (800 nm) ZnO:Al-Schicht und bei dynamisch abgeschiedenen Schichten (das Substrat bewegt sich während der Abscheidung vor dem Sputtertarget hin und her) gemessen. Befindet sich unter dem ZnO:Al eine CdS-Schicht nimmt die Degradation zu, eine wie beim Aufbau der Chalkopyritsolarzelle dazwischen liegende undotierte ZnO-Schicht wirkt sich positiv auf das Stabilitätsverhalten aus.

Die Makrokorngrenzen wurden als Ursache der abnehmenden Leitfähigkeit lokalisiert. Für ein quantitatives Verständnis des Ladungstransports über die Makrokorngrenze wurden temperaturabhängige Hall- und Leitfähigkeitsmessungen an ZnO:Al auf zweidimensional strukturierten Siliziumsubstraten durchgeführt. Ihre periodische Oberflächenstruktur induzierte gleichmäßige Makrokorngrenzen, die sich über die ganze Breite des Substrats erstrecken. Beim Stromfluss über die Siliziumzinnen war keine Stromperkolation um die Makrokorngrenzen herum möglich. An diesem Probenaufbau wurde die niedrigste ZnO:Al-Leitfähigkeit vor und nach der künstlichen Alterung gemessen. Die Leitfähigkeit parallel zu den Makrokorngrenzen war in etwa so groß wie auf den glatten Substraten. Dieses Resultat bestätigte die Makrokorngrenzenhypothese. Ausgehend davon erfolgte die elektronische Charakterisierung der Makrokorngrenzen von zwei Grenzfallbetrachtungen aus.

Im ersten Grenzfall wurde die Makrokorngrenze als flächenhafte Barriere für den Ladungstransport

aufgefasst. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen zwischen 110 – 340 K zeigten thermische Aktivierungsenergien beim Stromfluss über die Makrokorngrenzenbarrieren bis maximal 45 meV nach der Alterung. Diese Energiebarrieren waren allerdings zu klein, um den Leitfähigkeitabfall über die Makrokorngrenzen vollständig zu erklären.

Im anderen Grenzfall wurde die Makrokorngrenze als ausgedehnter homogener Bereich aufgefasst, der keine Wechselwirkung mit dem ZnO:Al auf dem glatten Substratabschnitt hat. Aus dem gemessenen Probenwiderstand wurde unter Berücksichtigung der Anzahl der Zinnen und der Probengeometrie der einzelnen Substratabschnitte der Widerstand der Makrokorngrenze berechnet. Um daraus die Leitfähigkeit des Makrokorngrenzenbereichs zu bestimmen, wurde das stationäre Strömungsproblem für den Stromfluss entlang einer rechtwinkligen Ecke - wie er in der Makrokorngrenze auftritt - gelöst. Die Leitfähigkeiten der Makrokorngrenzen betragen schon vor der Alterung nur ca. 10 S/cm und nahmen nach 1000 h in feuchter Wärme um knapp zwei Größenordnungen ab. Um die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit innerhalb der Makrokorngrenzen bestimmen zu können, wurde die Theorie für den Halleffekt an einer heterogenen Schicht mit gebietsweise unterschiedlichen elektrischen Größen σ , n und μ für die Anwendung auf die Siliziumzinnen weiterentwickelt. Die theoretische Beschreibung wurde in einem Zwei-Schichtsystem aus zwei TCO-Materialien (ZnO:Al und InO:Mo) experimentell verifiziert. Die Anwendung auf die ZnO:Al-Schicht auf den Siliziumzinnen war mit Unsicherheiten wegen der geringen Ausdehnung und Leitfähigkeit der Makrokorngrenzen behaftet und zeigte, dass die Makrokorngrenzen nicht als homogenes Gebiet aufzufassen sind.

Aus den beiden Grenzfallbetrachtungen wurde eine eindimensionales Degradationsmodell für den Ladungstransport über die Makrokorngrenzen abgeleitet. Dieses beschreibt den Stromfluss durch thermisch-unterstütztes Tunneln durch zwei rechteckförmige Potenzialbarrieren. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird dabei durch die Höhe und Länge der niedrigeren Energiebarriere modelliert. Die zweite Energiebarriere stellt ein zusätzliches Streupotenzial für den Ladungstransport dar und beschreibt die verminderte Beweglichkeit gegenüber rein thermionischer Emission über die erste Barriere. Das Zeitverhalten der Leitfähigkeitsabnahme in feuchter Wärme wird durch die Erhöhung der ersten Barrierenenergie und der Zunahme der Tunnellänge der zweiten Barriere beschrieben. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass diese Barrierenenergie und die Tunnellänge etwa wurzelförmig mit der Alterungszeit ansteigen. Durch die Parametrisierung der Barrierenhöhe und der Tunnellänge mit der Alterungszeit wurde das Zeitverhalten der Leitfähigkeit in feuchter Wärmeatmosphäre simuliert. Damit konnte quantitativ die Abnahme der Leitfähigkeit vor und nach künstlicher Alterung sowie ihre Temperaturabhängigkeit beschrieben werden.

Aus technologischer Sicht lassen sich die gewonnenen Stabilitätsaspekte dieser Arbeit wie folgt zusammenfassen: Die elektrische Leitfähigkeit der ZnO:Al-Schicht hängt schon nach der Abscheidung von der Morphologie der Unterlage ab. Daher ist die Optimierung ihrer Schichteigenschaften auf Substraten mit ähnlicher Oberflächenbeschaffenheit wie die Anwendungssubstrate zu empfehlen. ZnO:Al ist nicht generell instabil in feuchter Wärme. Erst durch die Makrokorngrenzen wird die Degradation signifikant.

Anhang A

Steckbrief Zinkoxid

Im Folgenden werden einige physikalische Eigenschaften von Zinkoxid (ZnO) zusammengestellt. Sofern nicht anders vermerkt wurden die Angaben [22, 46] entnommen.

Kristallografische Eigenschaften

ZnO kristallisiert unter Normalbedingungen in der *Wurtzitstruktur*. Durch epitaktisches Wachstum wächst es auch in der kubischen Zinkblendestruktur oder bei hohem Druck auch in der Steinsalz(NaCl)-Struktur [191].

In der Wurtzitstruktur ist die Kristallstruktur hexagonal, die Raumgruppe ist je nach Notation $P6_3mc$ bzw. C_{6v}^4 , Nummer 186, B4. Die hexagonalen Zn- und O-Ebenen sind abwechselnd entlang der c -Achse angeordnet (Abb. A.1). Die hexagonale Einheitszelle von ZnO besteht aus zwei Zn – O-Molekülen. Sie hat die Gitterparameter

$$a = b = 0,3249 \text{ nm}, \quad c = 0,5206 \text{ nm}, \quad V = 47,62 \text{ \AA}^3. \quad (\text{A.1})$$

Die Zn-Atome sind in fast tetragonaler Anordnung von vier O-Atomen umgeben. Entlang der c -Achse ist der Abstand zwischen dem Zn und O mit $0,190 \text{ nm}$ etwas kleiner als der Abstand zu den drei anderen benachbarten O-Atomen von $0,198 \text{ nm}$.

Die wichtigsten Flächen¹ sind die nicht-polare $(10\bar{1}0)$ - und $(11\bar{2}0)$ -Kristallfläche und die polare Zn-terminierte (0001) -Ebene sowie die O-terminierte $(000\bar{1})$ -Basalebene [192].

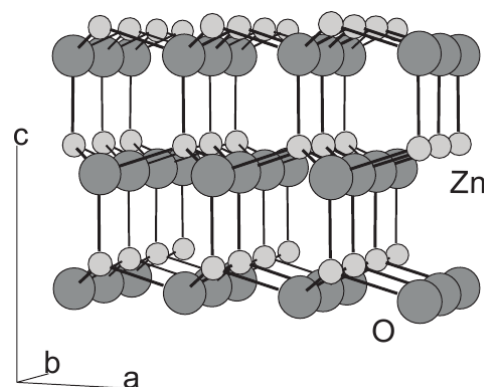


Abbildung A.1: Kristallstruktur von ZnO in der Wurtzitstruktur (aus [22]).

Mechanische, optische und thermische Eigenschaften

Die Dichte von ZnO beträgt $5,67 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Der Schmelzpunkt liegt bei 2513 K .

¹Zur Verdeutlichung der Symmetrien im hexagonalen Gitter wird die Miller'sche Indizierung (hkl) einer Ebene um einen vierten Index $i = -(h + k)$ zum Viererindex $(hkil)$ erweitert.

Undotiertes ZnO hat eine direkte Bandlücke von $E_{g0} = 3,37$ eV [193–195]. Das Leitungsbandminimum ist dispersiver als das Valenzbandmaximum. Die effektive Löcher­masse im Valenzband m_V^* ist daher höher als die effektive Elektronen­masse des Leitungs­bands m_L^* und sie betragen

$$m_V^* = 0,59m_e, \quad m_L^* = 0,24m_e, \quad (\text{A.2})$$

wobei m_e die Ruhemasse des Elektrons ist. Die effektive Elektronen­masse steigt mit zunehmender Dotierung an, was von RUSKE ET AL. gezeigt wurde [116]. In dieser Arbeit wird $m_L^* = 0,28m_e$ als effektive Leitungs­band­masse für das hochdotierte ZnO:Al verwendet.

Die Permittivität (Dielektrizitätszahl) bei $\omega = 0$ und $\omega = \infty$ beträgt

$$\begin{aligned} \epsilon^{\parallel}(0) &= 8,75, & \epsilon^{\perp}(0) &= 7,80, \\ \epsilon^{\parallel}(\infty) &= 3,75, & \epsilon^{\perp}(\infty) &= 3,70. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Elektrische Eigenschaften

Die effektive Zustandsdichte im Leitungsband berechnet sich mit $m_L^* = 0,28m_e$ zu [123]

$$N_L = 2 \left(\frac{m_L^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = 3,72 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{bei } 300 \text{ K}). \quad (\text{A.4})$$

Als effektive Zustandsdichte des Valenzbands erhält man $N_V = 1,14 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei 300 K. Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration von ZnO beträgt wegen der großen Bandlücke lediglich

$$n_i = \sqrt{N_L N_V} e^{-\frac{E_g}{2kT}} = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{bei } 300 \text{ K}). \quad (\text{A.5})$$

Aufgrund von intrinsischen Gitterfehlern (v. a. durch den nicht-stöchiometrischen Überschuss von Zn^+ auf Zwischengitterplätzen und durch Sauerstofffehlstellen V_O^{2-}) ist das ZnO natürlich n-leitend [49, 105, 196] und hat eine Ladungsträgerkonzentration von mindestens $3,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [145]. Dieses undotierte ZnO wird in dieser Arbeit als i-ZnO bezeichnet. Dennoch hat es im Vergleich zu anderen TCOs eine niedrige Leitfähigkeit von $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ und wird deshalb z. B. auch in CdTe-Dünnschicht­sol­lar­zellen als Zwischenschicht zur Unterdrückung von Kurzschlüssen verwendet [197].

ZnO ist ein II-VI-Halbleiter. Zur extrinsischen Dotierung werden üblicherweise Gruppe III-Elemente wie Al, Ga oder In verwendet, die als flache und effiziente Donatoren auf Zn-Kationenplätzen wirken [82, 132]. Erst ab einer Dotierkonzentration von $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ tritt eine Sättigung der Dotierung ein [140].

In der polykristallinen ZnO-Schicht wurden 5000 S/cm als beste Leitfähigkeit erzielt [63]. Die größte Hallbeweglichkeit im hochdotierten ZnO betrug, unabhängig von der Sputterdepositionsart, $60 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [140].

Anhang B

Ausgewählte Mess- und Charakterisierungsmethoden

B.1 Künstliche Alterung in feuchter Wärme

Klimaschrank zur Erzeugung feuchter Wärme. Die feuchte Wärme wurde in dem Klimaprüfschrank WK 600 (Hersteller Weiss Umwelttechnik GmbH) erzeugt. Das Belüftungssystem wälzt permanent die Luft in der Prüfkammer über Wärmetauscher und Befeuchtungssysteme um. Die Temperatur wird mit einem PT 100-Widerstandsthermometer und die Feuchtigkeit mit einem Widerstandsthermometer mit Baumwollstrümpfchen gemessen. Nach Herstellerangaben beträgt die Temperaturabweichung räumlich auf den Regalflächen $\pm 1,0$ K und zeitlich $\pm 0,3$ K [198].

Am Institut wurde der Klimaschrank für Langzeitalterungstests an fotovoltaischen Schichten jeglicher Art benutzt und hatte deshalb keine definiert *reine* Luft-Wasseratmosphäre. Die eingestellte Solltemperatur betrug stets 85°C und die relative Luftfeuchtigkeit wurde auf 85% gehalten. Durch Öffnen der Klimaschranktür zur Probenentnahme oder -zugabe fielen Luftfeuchtigkeit und Temperatur ab und regelten sich innerhalb von ca. 15 Minuten wieder auf ihren Sollwert ein.

Um eine Kondensation an den raumtemperatur-kalten Proben im feuchten Klimaschrank zu vermeiden, wurden sie in einem Ofen (Hersteller Heraeus Vötsch) für eine halbe Stunde auf 85°C vorgewärmt und dann rasch in den Klimaschrank gestellt.

Vakuumentrockenschrank zur Erzeugung trockener Wärme. Der Vakuumentrockenschrank Heraeus Vacutherm VT 6025 lässt sich bis 200°C aufheizen und bis zu einem Druck von ~ 1 mbar abpumpen. Er wurde für das Experiment in Abschn. C.5 verwendet.

B.2 Bestimmung der Schichtdicke und Oberflächenrauheit

Die in dieser Arbeit zugänglichen Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke des ZnO-Films waren: das Profilometer, das REM und die Anwendung der Dünnschichtoptik aus dem Transmissions-/Reflexionsspektrum (s. Kap. 4). Für die letzte Methode wird ein transparentes Substrat mit einem bekannten (n', κ) -Datensatz benötigt. Für die Dickenbestimmung mit dem REM wird die Probe gebrochen und am Querschnitt die Schichtdicke bestimmt. Der Vorteil mit dem REM liegt darin, dass sich auch nicht-planparallele Probenabstände messen lassen.

Das Profilometer **Dektak 8** vom Hersteller Veeco [74] besteht aus einem horizontal fahrbaren Probenstisch und einem Messkopf mit einer Diamant bestückten Nadel von $2,5 \mu\text{m}$ Radius. Mit einer wohldefinierten Anpresskraft fährt der Messkopf mit einer einstellbaren Geschwindigkeit über einen festgelegten Bereich der Probenoberfläche. Eine Änderung der Oberflächenmorphologie lenkt die Nadel vertikal aus, was über einen Sensor in ein analoges Signal, das proportional zur Auslenkung ist, umgewandelt wird. Die Auslenkungssignale werden gespeichert. Aus diesem Scan lässt sich dann die Schichtdicke oder die Oberflächenrauheit bestimmen.

Die Scanlänge kann zwischen 0,05 – 50 mm vorgegeben werden. Beim eingestellten Messbereich von 65,5 μm beträgt die Höhengauflösung 1 nm. Die Oberflächen des polykristallinen ZnO sind jedoch rauer, so dass die Schichtdickengenauigkeit in der Anwendung ± 10 nm beträgt.

Die ZnO-Dicke auf einem Substrat wird im Scan aus der Höhendifferenz zwischen dem Substrat mit und ohne ZnO bestimmt, d. h. das Profilometer scannt über eine Kante, die vom ZnO zur blanken Substratoberfläche abfällt. Die dazu notwendige Kante vom ZnO zum Substrat erhält man durch Wegkratzen der ZnO-Schicht an zwei Stellen bis zur Substratoberfläche, durch Abkleben einer kleinen Stelle mit Kaptonband vor der Beschichtung und Abnehmen desselbigen nach der Beschichtung oder durch Wegätzen des ZnO mit verdünnter Salzsäure. Bei letzterem wird ein Tropfen 10%-iger HCl-Lösung auf die ZnO-Oberfläche gegeben. Die Säure frisst sich innerhalb von Sekunden durch die ZnO-Schicht, aber greift das resistenzere Substrat nicht an.

Mit dieser Methode lässt sich die Schichtdicke lokal an verschiedenen Probenorten bestimmen, was z. B. für das Experiment in 6.3.2 benötigt wurde. Nachteilig ist, dass die ZnO-Oberfläche durch die Nadel zerkratzt werden kann und dass der ZnO-Film durch das Ätzen zerstört wird.

B.3 Methoden zur Texturanalyse und TEM-Probenpräparation

B.3.1 Messprinzip zur Bestimmung von Textur und Polfiguren

Zur Bestimmung der Textur werden *Polfiguren* aufgenommen [94, 199]. Die räumliche Verteilung der einzelnen kristallografischen Richtungen werden in Form einer stereografischen Projektion in eine Ebene dargestellt. Fasst man die Gesamtheit der Körner im Zentrum einer Kugel zusammen, so durchstoßen die (*hkl*)-Netzebenennormalen die (nördliche) Kugeloberfläche in jeweils einem Punkt. Durch Projektion dieser Durchstoßpunkte (Flächenpole) vom Südpol aus, erhält man die Projektionspunkte auf der Äquatorebene, welche als Polfigur bezeichnet wird.

Durch die Ausbildung von Texturen ist eine statistische Verteilung der Kornnormalen nicht mehr gegeben und die Durchstoßpunkte häufen sich in der Kugeloberfläche und geben ein Muster: die Polfigur. Bei einem idealen Einkristall gibt es nur einen Punkt im Zentrum der Polfigur. Bei einem epitaktischen Film treten voneinander getrennte Dichteverteilungen der Pole auf. Wenn die Vorzugsrichtung der Kristallite eine Rotationssymmetrie bezüglich der Substratnormalen aufweist, wird die Ausrichtung der Kristallite als *Fasertextur* bezeichnet. Dann weist die oft polykristalline Schicht einen konzentrischen Kreis in der Polfigur auf, da die Kristallite der untersuchten Ebene in alle möglichen Richtungen um die Substratnormale verdreht sind.

Vor der Aufnahme einer Polfigur werden aus einem Bragg-Brentanospektrum die charakteristischen Beugungslinien bestimmt. Aus dieser Übersicht werden die Beugungswinkel 2θ festgelegt, bei denen jeweils eine Polfigur aufgenommen wird. Nun positioniert man Probe und Detektor auf die $\theta - 2\theta$ -Anordnung für die aufzunehmende Polfigur beim Beugungswinkel 2θ . Diese Anordnung bleibt für die Aufnahme der gesamten Polfigur unverändert ($\theta - 2\theta$ fixiert). Dann wird die Probe zum Eingangsstrahl verkippt und bei jedem Kippwinkel χ eine Drehung der Probe um die Probenachse (Azimutalwinkel φ) durchgeführt. Die Beugungsintensitäten werden gemessen und in einem zweidimensionalen Polargraphen dargestellt. Darin wird in radialer Richtung vom Mittelpunkt aus der Verkippfungswinkel χ zum Eingangsstrahl und in azimutaler Richtung der Drehwinkel φ um die Probenachse aufgetragen. Die Intensität und die ausgebildeten Formen in der Polfigur repräsentieren die Kristallitverteilung der Schicht in Bezug auf die untersuchte Netzebene.

B.3.2 Präparation von TEM-Querschnitten

Durch die Anregung eines Elektronenstrahls und der Abbildung der Rückstreu- bzw. Sekundärelektronen (Rasterelektronenmikroskopie, REM) oder der transmittierten Elektronen (Transmissionselektronenmikroskopie, TEM) können hochaufgelöste Abbildungen von Proben erhalten werden [200].

Die Präparation von TEM-Querschnittspräparaten aus den ZnO-Dünnschichten auf Siliziumzinnsubstrat erfolgte nach der Face-to-Face- bzw. Face-to-Back-Methode und der T-Tool-Technik¹. Dabei

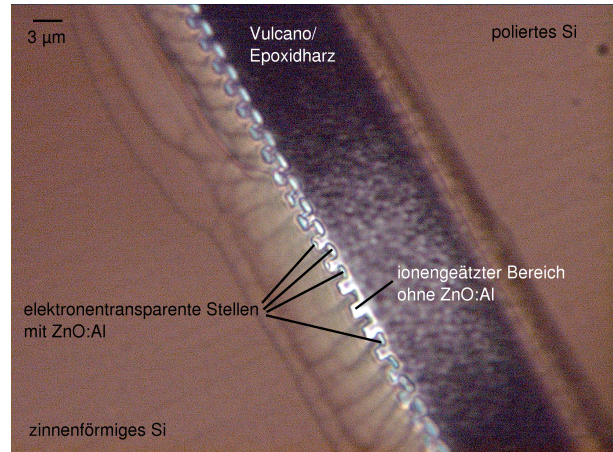
¹Kommunikation P. Schubert-Bischoff (Sulfurcell und HZB).

werden die Proben in kleine Stücke gesägt und mit einer Mixtur aus Epoxidharz und Vulcano-Kügelchen (Vulcano XC 72, Cabot Ltd.) Face-to-Face bzw. mit der Oberfläche gegen ein poliertes Siliziumstück geklebt. Die Vulcano-Kügelchen haben einen Durchmesser von 20 nm und die Mixtur wird so aufgedrückt, dass sie auch zwischen die mit ZnO bedeckten Siliziumzinnen gepresst wird. Der Vorteil dieser Präparierung liegt in der niedrigeren Sputterrate der Vulcanopartikel beim Ionenätzen als der reine Epoxidharz. Dadurch bleibt das ZnO länger beim Ionenätzen geschützt und lässt sich stärker dünnen.

Die Probe wird in Scheibchen von ca. 0,5 mm gesägt. Anschließend wird das Scheibchen bis zu einer Dicke von minimal 300 μm geschliffen und poliert (Schleif- und Poliermittel sind Diamond-Lappingfilms mit Körnungen von 9 μm bis 0,1 μm). Die Probe wird umgedreht und erneut poliert bis sie auf eine Enddicke von 5 – 6 μm gedünnt ist, was durch die Färbung eines mitgeschliffenen Siliziumstücks im Durchlicht² zu erkennen ist. Auf diesen Dünnschliff wird ein Lochgrid aus Molybdän oder Titan mit Epoxidharz aufgeklebt. Dieses Präparat kann nun in einer Ionenätzanlage (Ar^+ -Ionen, 2–5 kV, 1–2, 5 mA, Ätzwinkel zwischen Substratoberfläche und einfallenden Ionen $6^\circ - 9^\circ$) bis auf Elektronentransparenz (20 – 50 nm) gedünnt werden.

Die Lichtmikroskopaufnahme in Abb. B.1 zeigt das Präparat mit dem zinnenförmigen Silizium auf dem das ZnO:Al gesputtert ist. Da das Licht von unter der Probe kommend in das Objektiv einfällt, erscheint das transparente ZnO ebenfalls hell und ist nur durch die dunklen Ränder von den hellen Bereichen um die mittleren Zinnen zu unterscheiden, in dem das ZnO vollständig weggeätzt ist. Die elektronentransparente Stellen befinden sich unmittelbar rechts und links der Stellen ohne ZnO.

Abbildung B.1: TEM-Querschnittspräparat nach dem Ionenätzen (Lichtmikroskopaufnahme). Face-to-Back-Klebung von zinnenförmigem Silizium (links) und poliertem Silizium (rechts). Dazwischen (dunkel) befindet sich die Mischung aus Vulcano-Kügelchen und Epoxidharz. Auf den Siliziumzinnen sind 400 nm ZnO:Al gesputtert. Teilweise ist das ZnO komplett durch das Ionenätzen abgetragen. Links und rechts davon befinden sich die elektronentransparenten Stellen des ZnO für TEM-Hochauflösungsaufnahmen.



B.4 Ergänzungen zur Leitfähigkeits- und Halleffektmessung

B.4.1 Einfluss der Probengeometrie bei der Vierpunktmessung

Der Zusammenhang zwischen dem Widerstand R und spezifischen Widerstand ρ_0 bei einer *unendlich ausgedehnten und unendlich dicken Probe* mit homogener Leitfähigkeit ist

$$\rho_0 = 2\pi s R, \quad (\text{B.1})$$

wobei s der Abstand der äquidistant verteilten Messspitzen ist.

Für große dünne Schichten gilt der *Fall einer unendlichen leitfähigen Platte* mit kleiner Dicke d im Vergleich mit dem Abstand der Messspitzen s [142]. Die Stromlinien verlaufen radialsymmetrisch um die Stromspitzen und die Stromdichte durch einen Kreiszyylinder mit Radius r und Höhe d ist $j = I/(2\pi r d)$; damit wird

$$\mathbf{j}(r) = \frac{I}{2\pi d r} \mathbf{e}_r - \frac{I}{2\pi d r'} \mathbf{e}_{r'}, \quad (\text{B.2})$$

²Bei einer Dicke von 4 μm ist das Siliziumstück gelb; bei 15 μm Dicke sieht es rot aus.

mit den Einheitsvektoren $\mathbf{e}_r = -\mathbf{e}_{r'}$ und $r' = 3s - r$ (die zweite Stromspitze befindet sich im Abstand $3s$ von der ersten Stromspitze entfernt). Mit dem Ohm'schen Gesetz $\mathcal{E} = -\partial\phi/\partial r = \rho_d \mathbf{j}$ ergibt sich für die Spannung zwischen den beiden Spannungspitzen im Abstand s und $2s$ von der ersten Stromspitze

$$U = -\rho \int_s^{2s} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{r} = \frac{\rho_d I}{2\pi d} \int_s^{2s} dr \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{3s-r} \right) = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{\rho_d I}{d}. \quad (\text{B.3})$$

Der spezifische Widerstand ρ_d hängt in diesem Fall mit dem gemessenen Widerstand $R = U/I$ nach (B.2) und (B.3) folgendermaßen zusammen

$$\rho_d = \frac{\pi}{\ln 2} d R. \quad (\text{B.4})$$

Für Probengeometrien mit endlichen Ausmaßen vermitteln *Geometrie- und Korrekturfaktoren* γ die Umrechnung vom gemessenen Widerstand R zum spezifischen Widerstand ρ . Ausgehend von (B.1) faktorisieren die Korrekturen, wenn die Probendicke kleiner als der Abstand der Messspitzen ist ($d \ll s$):

$$\rho = 2\pi s \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 R. \quad (\text{B.5})$$

γ_1 korrigiert den Einfluss der Schichtdicke, γ_2 erfasst die laterale Ausdehnungen der Probe und γ_3 berücksichtigt Randeffekte in Abhängigkeit der Platzierung der Messspitzen. Die Korrekturfaktoren erhält man i. Allg. durch Lösen der Poissonsgleichung

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = 2\rho I [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_4) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)], \quad (\text{B.6})$$

unter Berücksichtigung der Randbedingungen [201–203]. Im Folgenden werden die Korrekturfaktoren zusammengestellt, die in das Programm für den Vierspitzenmessplatz eingepflegt wurden (s. Tab. B.1):

Dickenkorrektur γ_1 . Der Spezialfall einer unendlich ausgedehnten, dünnen Probe wurde oben behandelt (s. Gl. (B.4)). Verglichen mit dem Spitzenabstand von $s = 2 \text{ mm}$ beim Standardmesskopf am Vierspitzenmessplatz und typischen Filmdicken von unter $1 \mu\text{m}$ ist das Verhältnis $d/s < 10^{-3}$ und somit sind weitere Schichtdickenkorrekturen vernachlässigbar und es ist stets [201]

$$\gamma_1 = \frac{d}{2 \ln 2 s}. \quad (\text{B.7})$$

Korrektur für endliche Probengeometrie γ_2 . Für rechteckige Proben der Länge l (parallel zu Messspitzen) und Breite w ist der Korrekturfaktor, sofern die Messspitzen mittig und parallel zur längeren Kante angeordnet werden ([202], Gl. (16)):

$$\gamma_2(l, w, s) = \pi \left[\ln \left(2 \cosh \frac{\pi s}{w} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\cosh \frac{2\pi l}{w} - \cosh \frac{2\pi s}{w}}{\cosh \frac{2\pi l}{w} - \cosh \frac{4\pi s}{w}} \right) \right]^{-1}. \quad (\text{B.8})$$

Korrekturen für Spitzendeplatzierungen γ_3 . Korrekturen für nicht zentrierter Spitzenkopf und nicht äquidistant ausgerichtete Spitzen werden nicht berücksichtigt. Korrekturfaktoren für γ_3 finden sich in [158, 203, 204].

B.4.2 Inbetriebnahme des Vertikalmagneten VM 6 für Hallmessungen

Durch Wiederinstandsetzung des supraleitenden Vertikalmagneten VM 6 konnte dieser Magnet für Hallmessungen in das bestehende Halllabor integriert werden³. Eine frühere Inspektion zeigte, dass im Kryostaten Lecks vorhanden sind, die nach einem vorangegangenen Quench aufgetaucht waren und zu erhöhtem Heliumverbrauch führten.

³Dies war erforderlich, da nicht alle in dieser Arbeit verwendeten Magnete für Hallmessungen an den ZnO:Al-Schichten nutzbar waren:

Tabelle B.1: Geometriekorrekturen für rechteckförmige Proben, die in das Ansteuerprogramm für den Vierspitzenmessplatz eingepflegt wurden. Die vier Spitzen sind parallel zur Probenlänge und mittig auf die Probe aufzusetzen. Der Schichtwiderstand $R_{sq} = \gamma R$.

Länge in mm	Breite in mm	γ
∞	∞	$\frac{\pi}{\ln 2} = 4,53$
10	10	3,44
25	25	4,20
20	10	2,27
50	25	3,80

Aufbau des Systems. Der auseinander gebaute Kryostat wurde gereinigt und die Gummidichtungen neu eingefettet. Der VTI und der Kryostat wurden zusammengeschraubt. Das Isoliervakuum auf $2 \cdot 10^{-5}$ mbar gepumpt. Mit einem Lecktester wurde bei Raumtemperatur zunächst kein, nach dem Abkühlen mit flüssigem Helium LHe ein ^4He -Leck über dem Isoliervakuum festgestellt. Es wurde ein erstes Leck an einer Weich-Schweißnaht im unteren Bereich des VTI gefunden. Dieses wurde mit Stycast abgeklebt. Erneutes Zusammenschrauben, Abpumpen des Isoliervakuums und Abkühlen des Kryostaten auf 4,2 K führte nach ca. 3 h (nach Ausbleiben der Kryopumpe) zu kalten Außenwänden - ein sicheres Zeichen für weitere Lecks.

Dann wurden alle Schweißnähte am VTI mit Stycast abgedichtet bis die ^4He -Leckrate auf unter 10^{-8} mbar l/s fiel. Das Überkleben der Schweißnähte machte die komplette Neuverkabelung (für zwei Temperatursensoren und Heizwendel) des VTI notwendig. Daraufhin wurde der Kryostat erneut zusammengebaut, gepumpt und auf 4,2 K abgekühlt. Bei Temperaturen unter 2 K (Fluten des VTI mit Flüssighelium und anschließendem Abpumpen) blieb die ^4He -Leckrate bei unter 10^{-8} mbar l/s über dem Isoliervakuum.

Desweiteren wurden Kabel für den Heizer der magnetischen Zuleitung (switch heater), die Heliumfüllstandsanzeige, die Allen-Bradley-Temperatursensoren⁴, die T -Sensoren am Probenstab und VTI und für die elektrische Verbindung des Probenstabs zur vorhandenen Halllaborelektronik angefertigt.

Einfahren und Homogenität des Magnetfelds. Der Magnet wurde erst bei kleinen Rampraten von 0,2 – 0,4 T/min hochgefahren, wobei stets die Polarität geändert wurde ($\mathcal{B} = 0,5 \text{ T}, -0,5 \text{ T}, 1 \text{ T}, -1 \text{ T}$ usw.). Bei einer Flussdichte von 6,9 T kommt es zu einem „unspektakulären“ Kaltquench⁵, bei dem

Abteilungseigener 8 T-supraleitender Badkryostat Oxford Instruments Spectromag SM 4000-8 (Baujahr September 2000) ist seit Juni 2007 defekt. Regelmäßig auftauchende Spannungsschwankungen zwischen den beiden Zuleitungskabeln von bis zu 2 V (bei maximal 10 V des Netzteils) beim Hoch- und Herunterfahren des Magnetfelds traten bei allen möglichen \mathcal{B} -Feldern und Spannungen sowie bei drei verschiedenen Netzteilen auf und führten zum Auslösen der Magnetschutzschaltung, was ein schnelles Entladen des Spulenstroms bewirkte. Der Kryostat wurde zweimal zum Hersteller nach Oxford geschickt, wo alle Zuleitungen bis zur Spule sowie die magnetische Schutzschaltung ausgewechselt wurden. Das „reparierte“ Magnetsystem zeigte bei der Inspektion in Oxford weiterhin die Spannungsschwankungen, so dass es nicht abgenommen wurde.

5 T-supraleitender Flusskryostat (Universität Luxemburg, S. Siebentritt). Freundlicherweise konnten dort zwei Wochen lang Hallmessungen in Van-der-Pauw- und einer vorläufigen Barrenkonfiguration durchgeführt werden. Bei 270 K konnte bis zu einer Flussdichte von 2 T gemessen werden.

7,8 T-supraleitender Badkryostat VM 6 (Nutzerdienst am Berliner Zentrum für Neutronenstreuung BENSCH, Abteilung Probenumgebung am HZB, Prof. M. Meissner, K. Kiefer, D. Wallacher) von Oxford Instruments. Durch Mitwirkung bei der Instandsetzung des VM 6 konnte dieser für die Dauer dieser Arbeit ausgeliehen werden. Die Reparatur und Integration ins bestehende Halllabor dauerte etwa drei Monate.

⁴Zur Überwachung der Magnettemperatur (beim Abkühlen des Magneten oder nach einem Quench) stehen zwei Allen-Bradley-Temperatursensoren am oberen und unteren Spulenrand zur Verfügung [205]

⁵Durch Freisetzung von Wärme (z. B. durch einen Kurzschluss) kommt es zu einer Temperaturerhöhung aufgrund der geringen Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen. Diese kann so hoch sein, dass die kritische Temperatur T_c überschritten wird und normalleitende Bereiche entstehen. Dies nennt man *Quenching*. Der plötzliche Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Bereich setzt die gespeicherte Energie im Magneten von $E = \frac{1}{2} LI^2 = 0,72 \text{ MJ}$ (bei 7,8 T ist der Spulenstrom $I = 85 \text{ A}$; die Induktivität ist $L \approx 20 \text{ H}$.) frei. Bei einem Kaltquench, wo sich die Spule vollständig im Heliumbad befindet, wird diese Energie an das flüssige Helium abgegeben. Dieses verdampft und wird über die Heliumrückführung oder bei einem starken Druckanstieg über Sicherheitsventile ins Labor abgegeben.

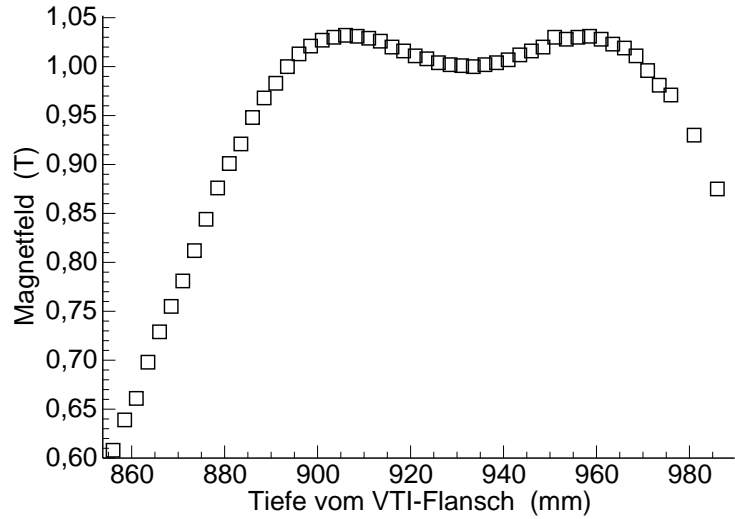


Abbildung B.2: Homogenität der magnetischen Feldstärke \mathcal{B} gemessen mit der Hallsonde von Lake Shore in Abhängigkeit der Probtiefe gemessen vom oberen Rand des VTI-Flansches. Eingestellt wurde 1 T. Die Magnetfeldmitte liegt in einer Tiefe von 933,5 mm; die Lage der beiden Maxima in 906,0 mm und 958,5 mm Tiefe.

sich der Magnet kaum bewegte und der Heliumdruckanstieg so gering war, dass das Heliumgas aus dem Kryostaten über die Rückführung gesammelt wurde (und das Sicherheitsventil nicht aufging). Dann wurde der Magnet zu höheren \mathcal{B} -Feldern „eingequencht“. Dieses Training bewirkt eine Festigung der Spule, was zu einer besseren Stabilität führt. So konnte die kritische Magnetfeldstärke auf 7,81 T bei einer Rate von 0,045 T/min hochgesetzt werden. Das Feldhochfahren wurde dann bei der höheren Ramprate von 0,915 T/min fortgesetzt, wo der Magnet schließlich bei 7,4 T quenchte. Für die Hallmessungen wurde daher als maximale Feldstärke 6 T bei der hohen Ramprate von 0,915 T/min festgelegt.

Die vertikale Homogenität des Magnetfeldes bei der Einstellung von 1 T in Abhängig des Abstands vom oberen Ende des VTI wurde mit einer Hallsonde von Lake Shore gemessen (Abb. B.2). Der beiden Feldstärkemaxima um die Sattelmittle kommen durch den geteilten Spulenkern (splitt coil) zustande, der für den ungestörten Neutronendurchflug in Neutronenstreuexperimenten benötigt wird. Außerdem wurde die eingestellte Feldstärke am Magnetnetzteil bis 6 T am Probenort mit der Hallsonde überprüft und bestätigt.

Kryoflüssigkeiten. Fassungsvermögen des LN₂-Tank sind 241, im LHe-Tank sind 201. *Standzeiten:* LHe-Standzeit: 3 Tage, 17 Stunden. LN₂-Standzeit: 2 Tage, 15 Stunden.

B.4.3 Modifizierte Messalgorithmen zum Halleffekt an degradierten ZnO:Al-Schichten

Die Messung des Halleffekts an hochohmigen Schichten (gealtertes ZnO:Al auf rauem Substrat in Abschn. 5.4.1) wurde durch eine große Asymmetriespannung und durch einen zeitlichen Spannungsdrift erschwert. So wurde bei der 400 h DH-gealterten ZnO:Al-Schicht die hohe Spannung $U_I = 383,452$ mV im Vergleich zur Hallspannung $U_H = 0,123$ mV an den Kontakten 1-3 (vgl. Abb. 5.6a) gemessen, die durch nicht symmetrisch angeordneten Kontakten und Probeninhomogenitäten über die Länge von 14 mm und endlichen Kontaktflächen durch den Strom $I_{24} = 0,5$ mA abfällt. Das Verhältnis von U_I zur Hallspannung war etwa 3300 und sollte vom Spannungsmesser aufgelöst werden. Zum anderen wurde ein Spannungsdrift $U_d(t)$ in der Größenordnung der Hallspannung festgestellt. Die Spannung über den Kontakten 1-3 war dadurch:

$$U(\mathcal{B}, t) = U_I + U_d(t) + U_H(\mathcal{B}). \quad (\text{B.9})$$

Zur Bestimmung der Hallspannung wurde einmal ein konstanter Strom über 12 h durch die Probe bei gleicher Temperatur und ohne Magnetfeld geschickt und die Querspannung $U(\mathcal{B}, t)$ gemessen. Unter der Annahme, dass die Driftspannung während der Wartezeit von 12 h abgeklungen war, wurde dann nur $U(0, 12\text{h}) = U_q$ gemessen. Anschließend wurde das Magnetfeld auf 6 T hochgefahren und nach

Abklingen der Induktionsspannung die Spannung $U(6\text{ T}, 12, 2\text{ h}) = U_q + U_H(6\text{ T})$ gemessen, so dass sich die Hallspannung aus der Spannungsdifferenz $U(6\text{ T}, 12, 2\text{ h}) - U(6\text{ T}, 12\text{ h}) = U_H$ zu $0,123\text{ mV}$ bestimmen ließ.

In einem anderen Verfahren wurde angenommen, die Driftspannung wachse linear mit der Zeit $U_d(t) = u_d t$ mit dem konstanten Spannungsanstieg u_d pro Zeit. Bei konstantem Strom I wurde das Magnetfeld bis 4 T hoch- und heruntergeramppt und nach äquidistanten Zeitpunkten (Rampzeit plus Wartezeit zum Abklingen von Induktionsspannungen) die Spannung $U(\mathcal{B}, t)$ gemessen. Durch Eliminieren der Zeit (oder des Magnetfelds) gemäß $\mathcal{B} = bt$ lassen sich die Messpunkte $U(\mathcal{B}, \mathcal{B}/b)$ in Abhängigkeit von \mathcal{B} (oder $U(bt, t)$ abhängig von t) darstellen. Dies Messpunkte lagen beim Herauf- oder Herunterfahren des \mathcal{B} -Felds ungefähr auf einer Geraden. Die Messpunkte wurden in ihrem Bereich gemäß (B.9) durch zwei Geraden $U_i(\mathcal{B}) = U_{q,i} + m_i \mathcal{B}$ ($i = 1, 2$) angepasst. Die Steigungen sind nach Koeffizientenvergleich mit (B.9) und (5.18) gegeben durch:

$$m_1 = R_H \frac{I}{d} + \frac{u_d}{b}, \quad m_2 = R_H \frac{I}{d} - \frac{u_d}{b}. \quad (\text{B.10})$$

Daraus lässt sich der Hallkoeffizient bestimmen und er ist

$$R_H = \frac{d}{I} \frac{m_1 + m_2}{2}. \quad (\text{B.11})$$

B.4.4 Korngrenzenbarrierenmodell von Seto

Das Korngrenzenbarrierenmodell von SETO [166] beschreibt den Ladungstransport an polykristallinen Schichten, bei denen die elektrischen Transporteigenschaften vom Ladungsträgereinfang an Korngrenzen bestimmt werden. In einer eindimensionalen Betrachtung wird von identischen Kristalliten mit Korngröße L ausgegangen. Das Modell nimmt Grenzflächenzustände (traps) an Korngrenzen mit der Flächenladungsdichte Q_t an, die Ladungsträger einfangen⁶. Durch den Einfang wird die Korngrenze lokal aufgeladen und es bildet sich eine symmetrische Verarmungszone der Breite $2r$ um die Korngrenze aus. Die Bandstruktur um die Korngrenze wird verbogen und es bildet sich eine Energiebarriere, die die Beweglichkeit reduziert.

Je nach Dotierkonzentration N_d sind zwei Fälle zu unterscheiden: Wenn $LN_d < Q_t$, ist der Kristallit vollständig an Ladungsträgern verarmt und die Verarmungszone erstreckt sich über den ganzen Kristallit ($r = L$). Die Fallen sind nur teilweise gefüllt. Die Energiebarriere ist in diesem Fall:

$$E_b = \frac{e^2 N_d L^2}{8\epsilon_0 \epsilon}, \quad (LN_d < Q_t). \quad (\text{B.12})$$

Im zweiten Fall $LN_d > Q_t$ sind alle Fallen aufgefüllt, aber dennoch ist nur ein Teil des Kristallits an Ladungsträgern verarmt. Die Verarmungszone erstreckt sich nur um die Korngrenze ($r < L$) und die Energiebarriere E_b ist

$$E_b = \frac{e^2 Q_t^2}{8\epsilon_0 \epsilon N_d}, \quad (LN_d > Q_t). \quad (\text{B.13})$$

Falls $E_b \gg kT$ ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit:

$$\sigma(T) \propto \begin{cases} e^{-\left(\frac{E_g}{2} - E_F\right)/(kT)}, & (LN_d < Q_t), \\ T^{-1/2} e^{-E_b/(kT)}, & (LN_d > Q_t). \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

B.4.5 Effektiver Hallkoeffizient im senkrechten Fall der Siliziumzinnen

Im senkrechten Fall mit $\mathbf{j} \perp \mathbf{P}$ werde an den Spannungskontakten die Hallspannung U_H^\perp von p Perioden⁷ der Siliziumzinnen gemessen, wobei eine Periode aufgrund ihrer Mikrostruktur das Ersatzschaltbild in

⁶Im stationären Fall ist die Emissionsrate der Ladungsträger aus der Falle gleich der Einfangrate.

⁷Die Anzahl der Perioden ergibt sich aus der Breite der Kontaktarmen (1 mm) und dem Einfluss weiterer Nachperioden, deren Anzahl jedoch nicht bekannt sein muss.

Abbildung B.3: Ersatzschaltbilder für den heterogenen Halleffekt von ZnO:Al auf Siliziumzinnen für den senkrechten Fall mit $\mathbf{j} \perp \mathbf{P}$. Die zum Magnetfeld parallel ausgerichteten Flanken bauen keine Hallspannung auf.

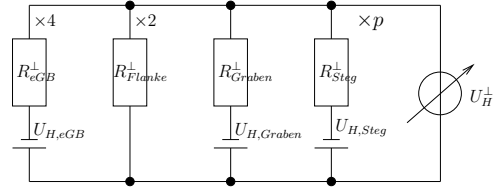


Abb. B.3 hat. Dann gilt in Verallgemeinerung von (6.33) für die Hallspannung

$$U_{\text{H}}^{\perp} = \frac{p \sum_i U_{\text{H},i}^{\perp} G_i^{\perp}}{p \sum_i G_i^{\perp}} = \frac{R_{\text{H}}^{\perp}}{d} \mathcal{B} I, \quad (\text{i= Steg, Graben, re/li Flanke, 4 Makrokorn Grenzen}), \quad (\text{B.15})$$

$$U_{\text{H},i}^{\perp} = \frac{R_{\text{H},i}}{d_i} \mathcal{B} I, \quad G_i^{\perp} = \sigma_i \frac{d_i l_i}{W}.$$

Der hintere Term in der oberen Gleichung enthält den effektiven Hallkoeffizienten R_{H}^{\perp} , die effektive Schichtdicke d und den Messstrom I . Der Leitwert G_i^{\perp} ist in Richtung des Hallfelds zu nehmen. Die Geometriefaktoren sind Abb. 6.6 zu entnehmen. Wie im parallelen Fall kürzt sich die Anzahl der Perioden p heraus. Nach Einsetzen von $U_{\text{H},i}^{\perp}$ und G_i^{\perp} erhält man

$$R_{\text{H}}^{\perp} = d \frac{\sum_i R_{\text{H},i} \sigma_i l_i}{\sum_i \sigma_i d_i l_i}, \quad (\text{i= Steg, Graben, re/li Flanke, 4 Makrokorn Grenzen}). \quad (\text{B.16})$$

Die Ausdrücke (B.16) und (6.52) für die Hallkoeffizienten im senkrechten und parallelen Fall ähneln sich. Die Ähnlichkeit ist tatsächlich noch stärker, denn in der Zinnengeometrie erhält man durch Rotation der Zinne um 90° um die \mathcal{B} -Achse aus der senkrechten (s. Abb. 6.6) die parallele Anordnung und demnach ist $W^{\perp} = L^{\parallel}$ und $l_i^{\perp} = w_i^{\parallel}$. Damit unterscheiden sich die Hallkoeffizienten R_{H}^{\perp} und R_{H}^{\parallel} fast nicht. Die Gleichheit ist dennoch nicht gegeben, da im senkrechten Fall zwar der ganze Strom \mathbf{j} durch die Makrokorn Grenze fließt, aber nur die Komponente j_x senkrecht zum Magnetfeld steht (vgl. 6.2.3) und damit zur Hallspannung beiträgt.

Anhang C

Weitere Einflüsse auf die Stabilität der ZnO:Al-Leitfähigkeit

In Ergänzung zu Abschn. 5.3 wurden weitere Eigenschaften und Einflüsse auf die Degradation der ZnO:Al-Leitfähigkeit untersucht. Der Fokus dieses Anhangs ist auf technologische Stabilitätsaspekte der ZnO:Al-Schicht gerichtet.

Der Einfluss der Schichtdicke wird in C.1 untersucht. Das Stabilitätsverhalten von dynamisch gesputtertem ZnO:Al bei unterschiedlichem Sputterdruck wird in C.2 mit der statischen Abscheidung verglichen. Der Einfluss der Substratmorphologie ist Gegenstand der Leitfähigkeitsmessungen in C.3. In C.4 werden die Ergebnisse der verlängerten Alterung bis 10 000 h und in C.5 der Persistenz und Reversibilität der Degradation vorgestellt.

C.1 Einfluss der ZnO:Al-Schichtdicke

An den ZnO:Al-Proben mit 100 nm und 800 nm Schichtdicke auf glattem und rauem Quarzglas aus Abschn. 4.4 (statische Abscheidung) wurden wie bei der 400 nm-Serie aus Abschn. 5.3.1 die Schichtwiderstände nach künstlicher Alterung gemessen und mit der Schichtdicke aus der Optikmodellierung in die Leitfähigkeit umgerechnet (s. Abb. C.1).

Die Schichtwiderstände der 130 nm dicken ZnO:Al-Schicht auf dem rauhen Quarzglas überstiegen nach 12 h DH den Messbereich des „kleinen“ Widerstandmessgeräts¹ von 10 k Ω . Nach den 1000 h war der neue Vierspitzenmessplatz einsatzbereit, so dass dieser Widerstand messbar wurde.

Zur Ergänzung von Abschn. 5.3.1 sind auch für diese Schichtdicken die Drudeleitfähigkeiten aus Abb. 4.15e eingetragen. Tab. C.1 zeigt den Degradationsindex \mathcal{D} nach Gl. (4.72) für die elektrische Leitfähigkeit aus der Gleichstrommessung.

Nach Abb. 5.8 und C.1 haben dickere ZnO:Al-Schichten eine höhere Leitfähigkeit (σ und σ_D) und sind stabiler unter feuchter Hitze (vgl. Tab. C.1). So sind die Leitfähigkeiten von ZnO:Al auf den glatten Substraten vor der Alterung um einen Faktor 4,5 (100 nm), 2,5 (400 nm) und 2,6 (800 nm) höher als auf den rauhen Quarzgläsern. Nach 1000 h Klimaschranklagerung fallen die ZnO:Al-Leitfähigkeiten auf den rauhen Substraten abhängig von der Schichtdicke um ein bis zwei Größenordnungen ab. Da die Degradation auf den glatten Quarzgläsern maximal $\mathcal{D} = 2,5$ (100 nm ZnO:Al, glatt) ist, beträgt der Unterschied zum rauhen Substrat $\mathcal{D} = 455$ (130 nm) ebenfalls zwei Größenordnungen.

Die größere Leitfähigkeit bei dickeren Schichten wird auch in anderen gesputterten ZnO:Al-Filmen beobachtet [12, 13, 206]. MINAMI ET AL. führen dies auf eine bessere Kristallinität mit größeren Körnern und glatterer Oberfläche bei dickeren Schichten zurück.

¹Vor Inbetriebnahme des Vierspitzenmessplatzes wurde ein Vierspitzengerät von Schuetz Messtechnik verwendet.

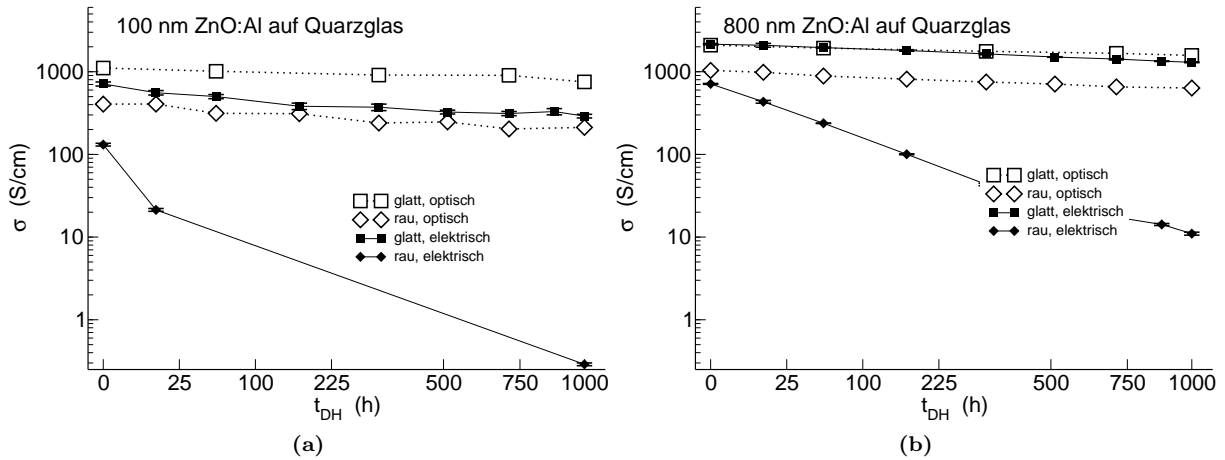


Abbildung C.1: Veränderung der elektrisch und optisch bestimmten Leitfähigkeit σ des ZnO:Al nach Dampf-Heat-Behandlung (wurzelförmige Auftragung von t_{DH}) für die (a) 100 nm und (b) 800 nm Dickenreihe. Der σ -Fehler berechnet sich aus der Fehlerfortpflanzung der Widerstands- und Schichtdickenmessung (Abweichung $\Delta d = 5$ nm).

Tabelle C.1: Vergleich der Degradationsstärke \mathcal{D} der Gleichstromleitfähigkeit der ZnO-Proben.

Probe	Dicke/Sputterdruck	\mathcal{D} , glattes Quarzglas	\mathcal{D} , raues Quarzglas
ZnO:Al	~ 100 nm	2,5	455
ZnO:Al	~ 400 nm	1,7	118
ZnO:Al	~ 800 nm	1,7	65
ZnO:Al/i-ZnO	1,5 μ bar	1,7	5,2
ZnO:Al/i-ZnO	0,9 μ bar	1,6	5,0
ZnO:Al/i-ZnO	3,0 μ bar	1,8	6,6
ZnO:Al/i-ZnO	4,0 μ bar	1,8	7,4

C.2 Dynamische Abscheidung und Einfluss des Sputterdrucks

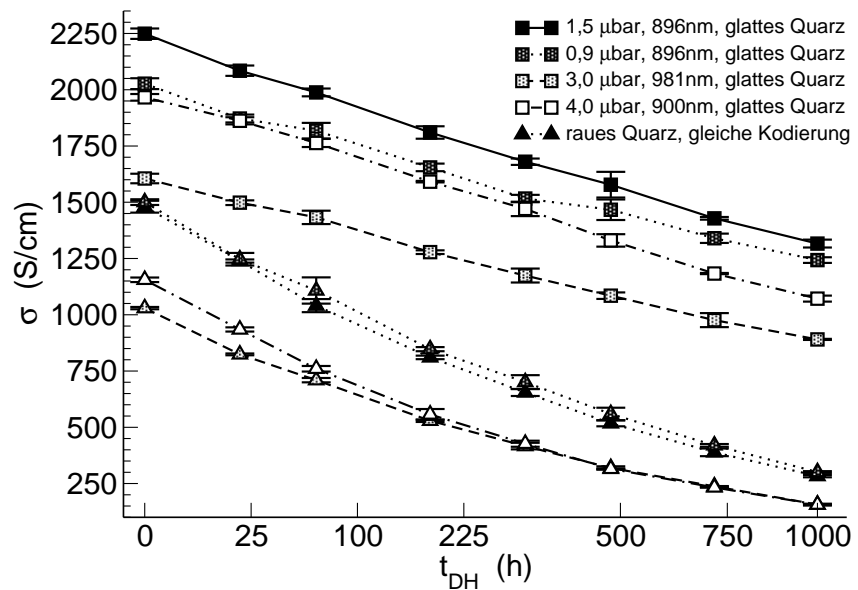
Die Leitfähigkeiten der dynamisch abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten aus Abschn. 4.4.1 bei unterschiedlichem Argonsputtergas wurden ebenfalls während der Alterung mit dem Vierspitzenmessplatz (s. 5.2.1) gemessen (s. Abb. C.2). Die angegebenen Schichtdicken sind die Mittelwerte der optisch modellierten Dicken nach jedem DH-Schritt. Die Degradationsindizes können Tab. C.1 entnommen werden.

Die höchste Leitfähigkeit auf dem glatten Quarzglas zeigt das ZnO:Al aus dem Standardprozess mit 1,5 μ bar-Argondruck. Auf dem rauhen Glas hat die Schicht mit dem niedrigeren Druck von 0,9 μ bar eine etwas höhere Leitfähigkeit. Mit höherem Sputterdruck sinkt σ . Dies ist zu erwarten, denn die zerstäubten ZnO-Moleküle verlieren an Impuls durch vermehrte Stöße bei höherem Druck, was zu einer verminderten kristallinen Qualität der abgeschiedenen ZnO-Schicht führt [207].

Bezüglich der Degradation verhalten sich alle Proben in ihrer Morphologieserie und im untersuchten Druckbereich zwischen 0,9 – 4 μ bar sehr ähnlich. Die stabilere Schicht erhält man eher bei kleineren Drücken. Die $\sigma(t_{DH})$ -Kurven kreuzen sich nicht; deshalb lässt sich der Sputterprozess im Hinblick auf die elektrischen und optischen Eigenschaften optimieren und dieses Optimum ist auch DH stabil bzw. ist nicht instabiler als andere Druckausgangsparameter.

Die dynamisch abgeschiedene ZnO:Al-Schicht zeigt insbesondere auf den rauhen Schichten mit $\mathcal{D} \approx 5,5$ ein deutlich stabileres DH-Verhalten als die statisch deponierte Schicht mit $\mathcal{D} = 65$ (s. Tab. C.1). Wenn der Einfluss des 25 nm-dünnen i-ZnO gering ist (vgl. Matrixexperiment in C.4), lässt sich das stabilere DH-Verhalten durch ein bessere Kantendeckung durch das bewegte Substrat in der dynamischen Abscheidung erklären. Substratfurchen und -engstellen werden kompakter mit ZnO bedeckt und es bilden sich weniger oder kleinere Makrokorn Grenzen aus [73].

Abbildung C.2: Veränderung der Gleichstromleitfähigkeit σ der dynamisch abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten bei unterschiedlichem Sputterdruck nach Aussetzung im Klimaschrank (wurzelförmige Auftragung von t_{DH}). Der σ -Fehler ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung aus der Widerstandsmessung (Standardabweichung zweier Messungen nach Umkehr der Stromrichtung) und der Schichtdickenbestimmung (Standardabweichung der gefitteten Schichtdicken).



Für technische Anwendung lässt sich daraus ableiten, dass eine dynamisch gesputterte ZnO:Al-Schicht bei niedrigerem Sputterdruck von $0,9 \mu\text{bar}$ zu einem stabileren DH-Verhalten führt. Für diese Arbeit wurden die meisten ZnO:Al-Schichten dagegen bewusst statisch abgeschieden, um die Untersuchung an stärker von der Alterung betroffenen Schichten durchzuführen.

C.3 Korrelation der Alterungsstärke mit der Substratrauheit

Ob die unterschiedliche Degradationsstärke der ZnO:Al-Leitfähigkeit auf der glatten und rauen Quarzglasoberfläche auch bei den Siliziumsubstraten besteht oder ob das Substratmaterial die Degradation beeinflusst ist Gegenstand dieses Abschnitts.

Ergänzend zu den Messungen auf Quarzglas wurde ZnO:Al von etwa 100 nm, 400 nm und 800 nm Dicke statisch auf glatte und texturetzierte Siliziumsubstrate der Größe $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ abgeschieden. An der Proben wurde der Widerstand mit dem Vierspitzenmessplatz (s. 5.2.1) gemessen und nach Gl. (5.12) in die Leitfähigkeit umgerechnet (s. Abb. C.3). Als effektive ZnO:Al-Dicke wurde bei den Pyramidenproben die gleiche wie beim glatten Silizium und Quarzglas verwendet. Zur Vergleichbarkeit wurden zusätzlich die $\sigma(t_{DH})$ -Kurven auf angerautem Quarzglas aus Abschn. C.1 eingetragen.

Die Leitfähigkeit vor DH hängt von der Schichtdicke, vom Substratmaterial und von seiner Oberflächenmorphologie ab. Ebenso ist das Absinken von σ mit zunehmender Alterungszeit bei dickeren ZnO:Al-Schichten und glatteren Substraten geringer (s. Tab. C.2). Für alle Schichtdicken gilt das gleiche „Degradationsranking“: glattes Quarzglas (am stabilsten), glattes Silizium, Siliziumpyramiden, raues Quarzglas (am instabilsten). Der Vergleich von \mathcal{D} mit den Substratrauheiten aus Tab. 2.1 zeigt eine systematische Korrelation mit der Oberflächenrauheit („je rauer desto instabiler“).

Diese Korrelation unterstützt die Hypothese aus Abschn. 5.3, wonach die Makrokorn Grenzen die Leitfähigkeit der ZnO:Al-Schicht erniedrigen und besonders von der feuchten Wärme betroffen sind. Um den Beitrag der Makrokorn Grenzen zur gemessenen, effektiven Leitfähigkeit zu bestimmen (vgl. 5.3.2), greift das Modell einer Serienschaltung von Korn-, Korngrenzen- und Makrokorn Grenzen-Widerständen zu kurz, denn sie berücksichtigt die höhere Leitfähigkeit auf rauen Unterlagen durch Stromperkulation nicht. In den geometrischen Modellen von VOLGER und BUBE wird Stromperkulation berücksichtigt [155, 170, 177–182]. Diese zweidimensionalen Modelle beschreiben die Einbettung von regelmäßigen Quadraten der Leitfähigkeit σ_1 in ein Medium der Leitfähigkeit σ_2 . Die Beschreibung der stochastisch verteilten Makrokorn Grenzen auf dem rauen Quarzglas oder auf den Siliziumpyramiden (wie ansatzweise in [44] durchgeführt) durch solche geometrischen Modelle wurde zugunsten der Behandlung der Inhomogenitäten an den periodischen Siliziumzinnen in Kap. 6 zurückgestellt.

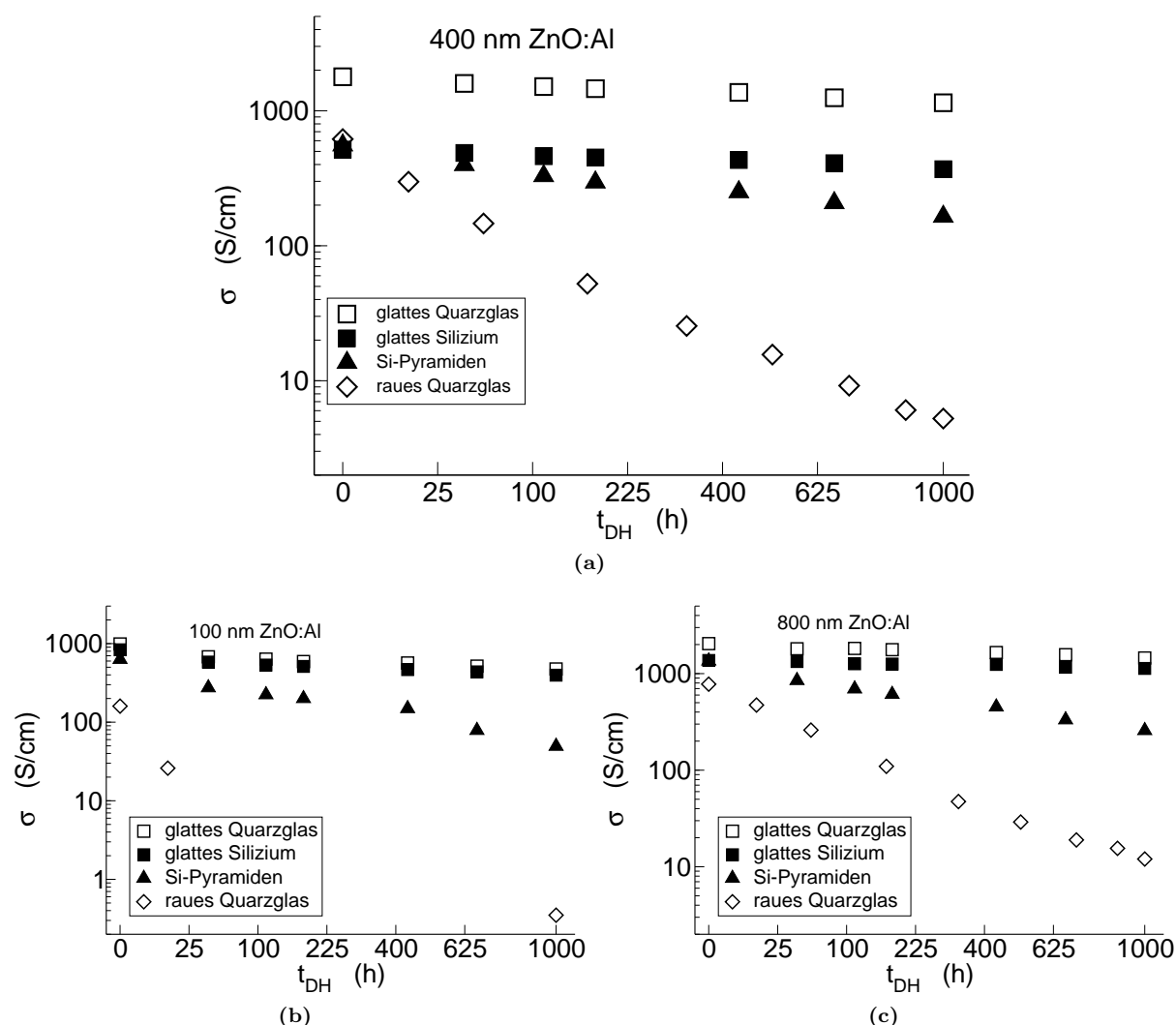


Abbildung C.3: Veränderung der Leitfähigkeit σ von ZnO:Al der Schichtdicke (a) 400 nm, (b) 100 nm und (c) 800 nm auf Quarzglas- und Siliziumsubstraten unterschiedlicher Morphologien nach DH-Behandlung (wurzelförmige Auftragung der Dampf-Heat-Zeit t_{DH}). Die aus der Optik an Quarzsubstraten ermittelten Schichtdicken betragen 106, 434 bzw. 796 nm.

C.4 Degradationsverhalten bis 10 000 h und Einfluss von i-ZnO und CdS

In diesem Experiment zur Ultralangzeitstabilität bis 10 000 h in feuchter Hitze wurde das zeitliche Verhalten (Sättigung, Zeitkonstanten) der Abnahme der Leitfähigkeit und der Einfluss von i-ZnO und CdS auf die ZnO:Al-Stabilität untersucht.

Hierzu wurden zwei² Probenmatrizen mit vier Fensterschichtkombinationen (480 nm ZnO:Al; 440 nm ZnO:Al auf 130 nm i-ZnO; 480 nm ZnO:Al auf 70 nm CdS und 480 nm ZnO:Al auf 130 nm i-ZnO auf 70 nm CdS) auf jeweils glattem und rauem Quarzglas angelegt. Die vier Proben mit dem gleichen Fensteraufbau wurden im selben ZnO:Al-Sputterprozess statisch abgeschieden. Die Probenserie wurde bis kumulativ 10 000 h im Klimaschrank gelagert. Unterbrochen wurde die Stressbehandlung durch Messungen der Leitfähigkeit am Vierspitzenmessplatz und durch Aufnahme von T/R-Spektren nach 800 h und 2300 h DH.

²Die zweite Probenmatrix wird für das Experiment in C.5 verwendet.

Tabelle C.2: Degradationsstärke \mathcal{D} der elektrischen Leitfähigkeit von 100 nm, 400 nm und 800 nm dickem ZnO:Al auf glattem Quarzglas, glattem Silizium und auf den Siliziumpyramiden.

ZnO:Al-Dicke	\mathcal{D} , glattes Quarzglas	\mathcal{D} , glattes Silizium	\mathcal{D} , Siliziumpyramiden
~ 100 nm	2, 1	2, 1	12, 8
~ 400 nm	1, 6	1, 4	3, 4
~ 800 nm	1, 4	1, 2	5, 3

Die Leitfähigkeiten $\sigma(0)$ der ungestressten ZnO:Al-Schichten und die Zunahme der Degradation nach jeweils etwa 1000 h DH sind Tab. C.3 zu entnehmen. Das Zeitverhalten des Degradationsindex

$$\mathcal{D}(t_{\text{DH}}) = \frac{\sigma(0)}{\sigma(t_{\text{DH}})} \quad (\text{C.1})$$

als Funktion der DH-Zeit t zeigt Abb. C.4.

Der Degradationsanstieg bei der reinen ZnO:Al-Schicht auf glattem ($\mathcal{D}_1 = 2, 0$) und rauhen ($\mathcal{D}_1 = 120$) Quarzglas bis 1000 h ist beinahe gleich stark wie bei den entsprechenden Schichten des Vorgängerexperiments (vgl. Tab. C.1). Die ZnO:Al-Degradation ist bei unterschiedlichen Proben also reproduzierbar. Den größten Unterschied in $\mathcal{D}(t_{\text{DH}})$ hat über die gesamte Alterungsdauer wieder die Morphologie des Quarzglases. Auf dem glatten Substrat ist das reine ZnO:Al am stabilsten, mit CdS sinkt die Leitfähigkeit nach ca. 4000 h DH um eine Größenordnung, wobei das i-ZnO zwischen dem CdS und ZnO:Al die Degradation etwas hemmt.

Bis ca. 4500 h DH gilt das auch für den Fensteraufbau auf dem rauhen Quarzglas (s. Abb. C.4). Die stärkste Degradation tritt also bei der Probe ZnO:Al/CdS/raues Quarzglas auf, was darauf schließen lässt, dass der CdS-Puffer auch als Degradeationskatalysator wirkt. Eine verstärkte Degradation der CIGSe-Solarzellen mit zunehmender CdS-Dicke wird auch in [34, 36] gemessen. Ist zusätzlich eine i-ZnO-Schicht dazwischen, wirkt sich das CdS weniger stark aus und $\mathcal{D}(t)$ liegt sogar unterhalb der reinen ZnO:Al/i-ZnO-Proben. Das CdS könnte durch die (feuchte³) Wärmeatmosphäre in die ZnO:Al-Schicht diffundieren und durch eine elektro-chemische Reaktion den Stromtransport herabsetzen. Das i-ZnO blockiert die Diffusionsbewegung des CdS.

Bei den rauhen Proben schien die Degradation ab 3500 h zunächst zu saturieren, jedoch wurde ab 8000 h DH ein weiterer Einbruch in σ gemessen. Die Degradation der Leitfähigkeit setzt sich bei allen Proben bis 10000 h fort, eine Sättigung wird bis dahin nicht gemessen.

Der Vergleich (s. Tab. C.4) mit den optisch bestimmten elektrischen Größen der reinen ZnO:Al-Schicht nach zwei DH-Zeiten zeigt wiederum deutliche Unterschiede zwischen Korn-, Korngrenzen und Makrokorngrazeneigenschaften auf dem rauhen Quarzglas und untermauert die Ergebnisse in C.1.

Rein empirisch wurden die $\mathcal{D}(t)$ -Verläufe in Abb. C.4 durch die Ein-Parameterfunktion

$$\mathcal{D}(t_{\text{DH}}) = \exp \{ \beta \sqrt{t_{\text{DH}}} \} \quad (\text{C.2})$$

mit dem Fitparameter β in $\text{s}^{-1/2}$ beschreiben.

Bei den Proben mit glatten Substraten wird der Degradationsverlauf sehr gut durch die wurzelförmige Abhängigkeit der DH-Zeit beschrieben, was auf einen Diffusionsprozess hindeutet. Die Stärke der Degradation innerhalb der glatten Serie schlägt sich in der Stärke von β_g nieder (Tab. C.3). Die ZnO:Al-Degradation auf den rauhen Substraten folgt bis etwa 1000 h DH ebenfalls diesem Gesetz, jedoch mit größerem Anstieg β (Tab. C.3). Für größere DH-Zeiten steigt die Degradation weniger stark an.

C.5 Persistenz und Reversibilität der ZnO:Al-Degradation

Inwiefern die DH-Alterung nach Herausnahme der Probe aus dem Klimaschrank bestehen bleibt, weiterläuft oder ob sie sich zurückbildet war Gegenstand dieses Versuchs. In einem zweiten Versuch wurden

³Die Feuchtigkeit dürfte einen geringeren Einfluss als die Wärme haben, denn das CdS wird dem Klimaschrank nicht direkt ausgesetzt. Dafür spricht auch, dass die Leitfähigkeit bei den ZnO:Al-Proben mit CdS unter reiner Wärmebehandlung im Vakuumtrockenschrank geringer steigt als ohne CdS (s. Abb. C.6).

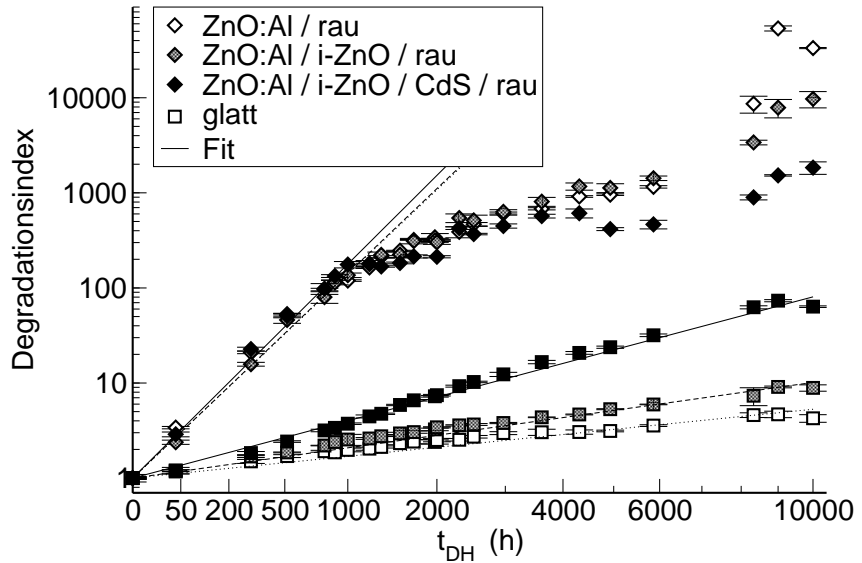


Abbildung C.4: Degradationsverhalten $\mathcal{D}(t_{\text{DH}})$ des ZnO:Al bis 10000 h in feuchter Hitze in wurzelförmiger Auftragung von t_{DH} für eine Schichtvariation von ZnO:Al, i-ZnO und CdS auf glattem und rauem Quarzglas. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung von zwei Widerstandsmessungen. Die durchgezogenen Kurven sind die Fitfunktionen (s. Text).

Tabelle C.3: Langzeitstabilität: Leitfähigkeit $\sigma(0)$ vor DH der 480 nm bzw. 440 nm dicken ZnO:Al-Schicht. Degradationskoeffizienten $\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2, \mathcal{D}_3, \mathcal{D}_5, \mathcal{D}_8$ bzw. \mathcal{D}_{10} nach 1000 h, 2000 h, 2970 h, 4930 h, 8330 h bzw. 10000 h DH. Fitparameter β .

Quarzglas	Fensteraufbau	$\sigma(0)$ ($\frac{\text{S}}{\text{cm}}$)	\mathcal{D}_1	\mathcal{D}_2	\mathcal{D}_3	\mathcal{D}_5	\mathcal{D}_8	\mathcal{D}_{10}	β ($\text{s}^{-\frac{1}{2}}$)
glatt	ZnO:Al	1620	2,0	2,5	3,0	3,1	4,6	4,3	0,017
	ZnO:Al/i-ZnO	1585	2,5	3,4	3,8	5,3	7,3	8,9	0,023
	ZnO:Al/CdS	1395	4,4	8,2	12,1	24,2	64,4	69,2	0,044
	ZnO:Al/i-ZnO/CdS	1330	3,7	7,4	12,3	23,8	62,5	63,5	0,044
rau	ZnO:Al	510	120	317	605	957	8640	33330	0,156
	ZnO:Al/i-ZnO	415	136	303	631	1126	3388	9726	0,158
	ZnO:Al/CdS	415	344	523	1089	749	2953	6333	0,189
	ZnO:Al/i-ZnO/CdS	375	176	212	448	415	896	1842	0,164

Tabelle C.4: Optisch bestimmte Ladungsträgerkonzentration n_{D} , Drudebeweglichkeit μ_{D} und Leitfähigkeit σ_{D} von ZnO:Al auf glattem und rauem Quarzglas nach DH. Vergleich mit der Gleichstromleitfähigkeit σ .

Probe	n_{D} (10^{20} cm^{-3})	μ_{D} ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)	σ_{D} ($\frac{\text{S}}{\text{cm}}$)	σ ($\frac{\text{S}}{\text{cm}}$)
ZnO:Al / glattem Quarzglas (800 h DH)	3,6	26,2	1492	847
ZnO:Al / glattem Quarzglas (2300 h DH)	3,4	25,0	1344	641
ZnO:Al / rauem Quarzglas (800 h DH)	3,1	13,9	689	5
ZnO:Al / rauem Quarzglas (2300 h DH)	2,7	12,2	529	1

DH-gealterte ZnO:Al-Proben in trockener Umgebung ausgeheizt und die Veränderung der Leitfähigkeit gemessen.

Persistenz der DH-Alterung. Dazu wurden Widerstandsmessungen an den glatten und texturgeätzten Siliziumproben aus Abschn. C.3 5 min und dann sukzessive bis 75 h nach Herausnahme aus dem Klimaschrank durchgeführt.

Die Leitfähigkeiten des ZnO:Al schwankten bis 5 h nach Entnahme um etwa 1% nach oben und unten. Im Extremfall der nur 106 nm dünnen ZnO:Al-Schicht auf den Siliziumpyramiden misst man nach 5 h zunächst keine Erholung, dann, nach 75 h nach Herausnahme aus dem DH-Schrank, eine Zunahme der Leitfähigkeit um 3,4%; nach allen anderen Lagerzeiten war die Veränderung kleiner. Die dickeren Schichten verhielten sich wie die Filme auf glattem Substrat und zeigten ebenfalls keine Zu- oder Abnahme von σ . Abb. C.5 zeigt ein weiteres Beispiel für die Leitfähigkeit nach Herausnahme aus dem DH-Schrank einer bereits stark degradierten 480 nm dicken ZnO:Al-Schicht auf rauem Quarzglas.

Auf der Zeitskala bis zu drei Tagen nach Herausnahme aus dem DH zeigten die ZnO:Al-Schichten also keine Erholung der Leitfähigkeit in der Laboratmosphäre.

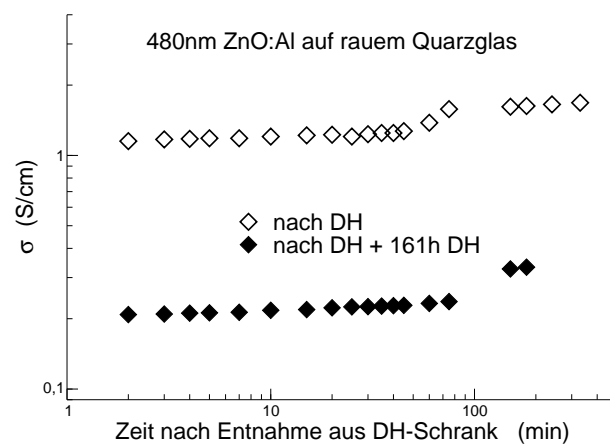


Abbildung C.5: Leitfähigkeit σ nach Herausnahme der Probe aus dem Klimaschrank (Zeit in logarithmischer Auftragung).

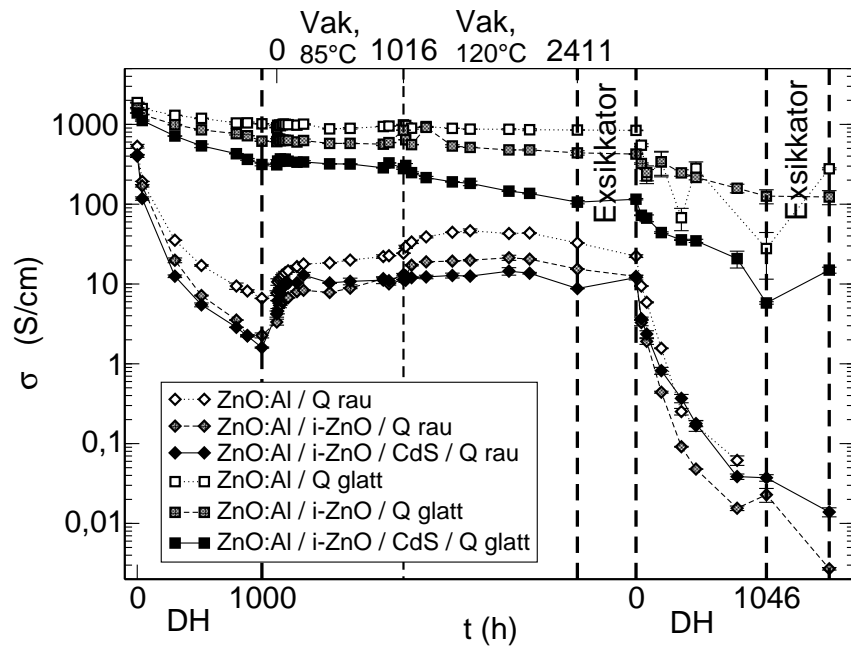
Reversibilität durch Lagerung im Vakuumtrockenschrank. Das Reversibilitätsverhalten wurde mit der zweiten Probenmatrix aus Abschn. C.4 durchgeführt. Diese wurden erst 1000 h im Klimaschrank gealtert (s. Abb. C.6). Nach einer kurzen Aufbewahrung im Labor wurden die Proben in einen Vakuumtrockenschrank mit ~ 1 mbar und bei 85°C für kumuliert 1016 h gestellt; anschließend wurde die Temperatur im Ofen auf 120°C erhöht und dort für weitere 1395 h getrocknet. Nach Lagerung im Exsikkator erfolgte eine weitere Periode in feuchter Wärme für 1046 h. Zwischendurch wurden Widerstandsmessungen am Vierspitzenmessplatz und eine T/R-Aufnahme an den beiden reinen ZnO:Al-Proben nach 1317 h im Vakuumtrockenschrank durchgeführt.

Die Veränderungen der Leitfähigkeit zeigt Abb. C.6. Die zweite Probenreihe zeigt im Wesentlichen das gleiche Verhalten wie die reine DH-Serie während der ersten 1000 h im Klimaschrank (vgl. Abb. C.4). Bei 85°C im Vakuumtrockenschrank zeigten die Proben mit den glatten Substraten so gut wie keine Veränderung der Leitfähigkeit in trockener Wärme.

Auf den rauen Quarzgläsern stieg σ wieder auf den Wert nach ca. 300 h DH an. Nach Erhöhung der Temperatur auf 120°C erholte sich die ZnO:Al-Leitfähigkeit auf den rauen Proben nochmal und erreichte ein höheres σ -Plateau.

Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration aus den T/R-Spektren nach 1317 h im Vakuumtrockenschrank ergibt $n_D = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (ZnO:Al auf glattem Quarzglas) und $n_D = 2,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (ZnO:Al auf rauem Quarzglas). Aus dem geringen Abfall von n_D lässt sich schließen, dass die Verbesserung der Leitfähigkeit auf der rauen Unterlage, ein (teilweise) reversibler Prozess ist und nicht einem gegenläufigen Mechanismus durch die trockene Hitze zugeschrieben werden kann, der z. B. zusätzliche Ladungsträger erzeugt aber die Beweglichkeit herabsetzt.

Abbildung C.6: Leitfähigkeit σ von ZnO-Schichten auf glattem und rauem Quarzglas (Q) unter dem Einfluss feuchter Wärme (Klimaschrank), trockener Wärme (Vakuumtrockenschrank) und Raumtemperatur (Exsikkator). Die Zeiten sind in jedem Segment wurzelförmig aufgetragen. Der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung jeweils zweier Widerstandsmessungen.



Erneute Stressbehandlung im DH-Schrank führte bei allen ZnO-Schichten zu einem schnelleren und stärker Abfall der Leitfähigkeit als im ersten DH-Zyklus.

Teilweise lässt sich die DH-Degradation durch trockene Wärme also rückgängig machen. Dieser Effekt ist insbesondere bei den stärker degradierten ZnO:Al-Schichten auf rauem Substrat zu beobachten. Daher könnte im DH-Schrank bevorzugt Feuchtigkeit in die Makrokorn Grenzen eindringen, wodurch deren Leitfähigkeit sinkt. Im Vakuumtrockenschrank verdunstet ein Teil der eingelagerten Feuchtigkeit und die Makrokorn Grenzen werden wieder leitfähiger. Erneutes Aussetzen in feuchter Wärme bewirkt ein schnelleres Eindringen von Feuchtigkeit in zuvor schon geöffneten Makrokorn Grenzen-Kanäle, so dass der erneute Alterungsprozess schneller abläuft.

Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle, Serienschaltung	2
2.1	Schematischer Querschnitt einer Magnetronsputterkammer	8
2.2	REM-Aufnahmen von Modellsubstraten aus Quarzglas und Silizium	12
2.3	Layout der Fotolithografiemaske	15
3.1	Elektronenbeugung am Schichtstapel ZnO/CdS/CIGSe	18
3.2	Röntgenbeugungsdiffraktogramm von i-ZnO und ZnO:Al vor und nach DH	20
3.3	Polfiguren von ZnO:Al auf Modellsubstraten	21
3.4	Habitus von Wurtzit	22
3.5	REM-Aufnahmen von undegradierem ZnO:Al auf Modellsubstraten	25
3.6	REM-Aufnahmen von ZnO:Al auf Siliziumzinnen nach 1000 h DH	25
3.7	TEM-Aufnahmen von undegradierem ZnO:Al auf Siliziumzinnen	28
3.8	TEM-Aufnahmen von 1000 h DH-gealtertem ZnO:Al auf Siliziumzinnen	29
3.9	Skizze des ZnO:Al-Strukturmodells	31
4.1	Optische Anregung der ZnO-Schicht	33
4.2	T/R/A von Quarzglas und 433 nm dickem ZnO:Al auf Quarzglas im UV-VIS-NIR-MIR	35
4.3	Mehrschichtoptik	40
4.4	Vergleich der Bandkanten- und Infrarotmodelle	52
4.5	$\epsilon(\omega)$ und (n', κ) für Bandkantenoszillatoren und erweiterten Drudeterm	52
4.6	Tauc-Graph	53
4.7	Erweitertes Drudemodell: Einfluss von Streumechanismen. Verlauf von $\omega_T(\hbar\omega)$ und $\sigma(\hbar\omega)$	55
4.8	T/R für ZnO:Al auf glattem Quarzglas bis ins IR. Hagen-Rubens-Gesetz	56
4.9	(n', κ) -Datensätze für ZnO:Al. T/R/A in Abhängigkeit von n	56
4.10	T/R/A von i-ZnO und ZnO:Al. (n', κ) -Datensätze für i-ZnO und ZnO:Al	58
4.11	T/R/A von ZnO:Al auf glattem Quarzglas nach Variation der DH-Dauer	60
4.12	T/R/A von ZnO:Al auf rauem Quarzglas nach Variation der DH-Dauer	62
4.13	T und R bei Variation des ZnO:Al-Sputterdrucks	63
4.14	T/R/A von ZnO:Al (4 μ bar Sputterdruck) auf i-ZnO/Quarzglas nach Variation von t_{DH}	63
4.15	Veränderung von d , E_g , n , μ_D , σ_{op} und μ_s nach DH-Behandlung (Schichtdickenvariation)	64
4.16	Veränderung von n , μ_D , σ_D und μ_s nach DH-Behandlung (Sputterdruckvariation)	65
5.1	Skizze des Gleichstromflusses durch eine raue ZnO:Al-Schicht	69
5.2	Halleffekt	72
5.3	$\sigma(T)$, $n(T)$ und $\mu(T)$ von ZnO:Al, CGSe und Molybdän	74
5.4	Schematischer Aufbau und Ersatzschaltbild der Vierpunktmethode	76
5.5	Supraleitender Magnetkryostat VM 6, Querschnitt und Probenhalter	77

5.6	Van-der-Pauwgeometrie und Barrengometrie	78
5.7	Vergleich der Hallmessung in Van-der-Pauw- und Barrengometrie	80
5.8	DH-Veränderung des elektrisch und optisch bestimmten σ von ZnO:Al	81
5.9	$\sigma(T)$, $n(T)$ und $\mu(T)$ von ZnO:Al auf glattem und rauem Quarzglas nach DH	84
5.10	σ , n und μ von ZnO:Al nach DH-Behandlung	85
6.1	Grenzfälle für die elektronische Beschreibung von Makrokorn Grenzen	87
6.2	Probenpräparation bei fotolithografierten Siliziumzinnen	88
6.3	$\sigma(t_{\text{DH}})$ von ZnO:Al auf Si-Zinnen für die Fälle $\mathbf{j} \parallel \mathbf{P}$ und $\mathbf{j} \perp \mathbf{P}$	89
6.4	$\sigma(T)$ von ZnO:Al auf Siliziumzinnensubstraten	90
6.5	Thermische Energiebarriere $E_b(t_{\text{DH}})$ von ZnO:Al auf Silizium	91
6.6	Skizze der ZnO:Al-Schicht auf einer Siliziumzinne	92
6.7	Makrokorn Grenzenwiderstände $R_{\text{eGB}}(t_{\text{DH}})$ für verschiedene Strukturweiten	94
6.8	Stromdichte und Äquipotenzialflächen eines Strömungsfelds in einer rechtwinkligen Ecke	95
6.9	$\sigma_{\text{eGB}}(t_{\text{DH}})$ einer Makrokorn Grenze	97
6.10	Heterogener Halleffekt mit zwei Regionen	98
6.11	Ersatzschaltbilder für den Halleffekt mit zwei Regionen nach VOLGER/BUBE	100
6.12	Leitfähigkeits- und Hallmessung an Zwei-Schichtsystemen	103
6.13	Effektive Leitfähigkeit σ und $\frac{U_{\text{H}}}{BI}$ für ZnO:Al auf Siliziumzinnen nach DH	105
6.14	Ersatzschaltbilder für den heterogenen Halleffekt auf Siliziumzinnen ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{P}$)	105
6.15	Barrierenmodell für den Ladungstransport über eine Makrokorn Grenze	107
6.16	Ergebnisse des Degradationsmodells für die Makrokorn Grenzen	109
A.1	Kristallstruktur von ZnO	117
B.1	TEM-Querschnittspräparat nach dem Ionenätzen (Lichtmikroskopaufnahme)	121
B.2	Homogenität von \mathcal{B} in Abhängigkeit des Probenorts	124
B.3	Ersatzschaltbilder für den heterogenen Halleffekt auf Siliziumzinnen ($\mathbf{j} \perp \mathbf{P}$)	126
C.1	DH-Veränderung des elektrisch und optisch bestimmten σ (100 nm, 800 nm) von ZnO:Al	128
C.2	$\sigma(t_{\text{DH}})$ der dynamisch abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten (Sputterdruckvariation)	129
C.3	$\sigma(t_{\text{DH}})$ von ZnO:Al auf Quarz- und Siliziumsubstraten unterschiedlicher Morphologie	130
C.4	Degradationsverhalten $\mathcal{D}(t_{\text{DH}})$ des ZnO:Al bis 10 000 h in feuchter Hitze	132
C.5	σ nach Herausnahme der Probe aus dem Klimaschrank	133
C.6	σ von ZnO-Schichten unter dem Einfluss feuchter und trockener Wärme	134

Tabellenverzeichnis

1.1	Chalkopyritabsorber	3
2.1	Rauheiten von Absorbern und Substraten	11
4.1	Optische Streumechanismen.	48
4.2	Optischer Stapel für ZnO:Al auf glattem Quarzglas	51
4.3	Matrixsimulation zur Bestimmung des $\epsilon_{\text{ZnO:Al}}(\omega)$ mit dem minimalen MSE	51
4.4	Optische Stapel mit angerauten Quarzgläsern	59
4.5	Vergleich der Degradationsstärke \mathcal{D}_{op} der Drudeleitfähigkeit	66
5.1	Die zwölf Schritte der Leitfähigkeits- und Hallmessung in Barrengometrie	80
5.2	Elektrische und optische Degradationsstärke von σ , n und μ	86
6.1	Schichtdicken der ZnO:Al-Schichten auf den Siliziumzinnen	92
6.2	σ von ZnO:Al auf ebenem und schräggeltem glatten Silizium	93

6.3	Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Werte beim Zweischicht-Halleffekt . .	104
6.4	σ , n und μ von Makrokorn Grenzen und ZnO:Al auf glatter Unterlage	106
B.1	Geometriekorrekturen für die Vierspitzenmessung bei rechteckförmigen Proben	123
C.1	Vergleich der Degradationsstärke \mathcal{D} der Gleichstromleitfähigkeit	128
C.2	Degradationsstärken \mathcal{D} von ZnO:Al unterschiedlicher Dicke auf Quarzglas und Silizium . .	131
C.3	Langzeitstabilität - Leitfähigkeit, Degradationskoeffizienten und Fitparameter.	132
C.4	Optisch bestimmtes n_D, μ_D	132

Literaturverzeichnis

- [1] J. Hummelen, T. Dittrich, D. Vanmaekelbergh, R. Stangl, L. Peter, G. Calzaferri, T. Hannappel, K. Lips und P. Würfel, „Quantsol - European Summer School on Photovoltaics and New Concepts of Quantum Solar Energy Conversion“, Hirschegg, Austria, 14.-21.9.2008.
- [2] I. Repins, M. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. Perkins, B. To und R. Noufi, „19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor“, *Progress in Photovoltaics* **16** (2008), Nr. 3, 235.
- [3] A. Jäger-Waldau, „European PV in world wide comparison.“ Renewable Energy Snapshots (2007, EUR 22996 EN), 2007.
- [4] C. Osterwald und T. McMahon, „History of accelerated and qualification testing of terrestrial photovoltaic modules: A literature review“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17** (2009), Nr. 1, 11–33.
- [5] D. Ginley, M. Green und R. Collins, „Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt“, *MRS Bulletin* **33** (2008).
- [6] International Standard IEC 61646, „Thin-Film terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval“, 1996.
- [7] A. Desombre, „Methodology for a reliability study on photovoltaic modules“, in *Photovoltaic Solar Energy Conference; Proceedings of the Third International Conference, Cannes, France, October 27-31, 1980.*, pp. 741–745. 1981.
- [8] J. Black, „Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices“, *Proceedings of the IEEE* **57** (1969), Nr. 9, 1587–1594.
- [9] P. Mack, T. Walter, D. Hariskos, R. Schöffler und B. Dimmler, „Endurance Testing and Accelerated Ageing of CIGS Thin Film Solar Cells“, in *Photovoltaic Solar Energy Conference; Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany*, pp. 2439–2442. 2009.
- [10] D. Otth und R. Ross, „Assessing photovoltaic module degradation and lifetime from long-term environmental tests“, in *Proceedings of the 29th Institute of Environmental Sciences Technical Meeting, Los Angeles, California, USA*, pp. 121–126. 1983.
- [11] A. Ricaud und R. Petersen, „Environmental stress tests: acceleration of corrosion“, in *Proceedings of the 8th European Commission PV Solar Energy Conference, Florence, Italy*, pp. 549–553. 1988.
- [12] T. Minami, T. Kuboi, T. Miyata und Y. Ohtani, „Stability in a high humidity environment of TCO thin films deposited at low temperatures“, *physica status solidi a* (2007), Nr. 1, 1–6.
- [13] T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani und T. Kuboi, „Effect of thickness on the stability of transparent conducting impurity-doped zno thin films in a high humidity environment“, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **1** (2007), Nr. 1, R31–R33.

- [14] N. Allsop, A. Schonmann, H. Muffler, M. Bar, M. Lux-Steiner und C. Fischer, „Spray-ILGAR indium sulfide buffers for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells“, *Progress in Photovoltaics* **13** (NOV, 2005) 607–616.
- [15] M. Lux-Steiner und G. Willeke, „Strom von der Sonne“, *Physikalische Blätter* **57** (2001), Nr. 11, 47–54.
- [16] P. Würfel, *Physics of Solar Cells - From Principles to New Concepts*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., 2005.
- [17] M. Schmid, „Optik der CuGaSe₂-Solarzelle für hocheffiziente Tandemkonzepte“, Dissertation, Freie Universität Berlin, Helmholtz-Zentrum Berlin, 2009.
- [18] J. Klaer, I. Luck, A. Boden, R. Klenk, I. Perez und R. Scheer, „Mini-modules from a CuInS₂ baseline process“, *Thin Solid Films* **431** (2003) 534–537.
- [19] R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer und I. Luck, „CuInS₂ based thin film photovoltaics“, *Solar Energy* **77** (2004), Nr. 6, 777–784.
- [20] C. Köble, D. Greiner, I. Lauer mann und R. Klenk, „The role of undoped ZnO in CuInS₂ based thin film solar modules“, in *Photovoltaic Solar Energy Conference; Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany*, pp. 2924–2927. 2009.
- [21] J. Wennerberg, J. Kessler und L. Stolt, „Design of grided Cu(In,Ga)Se₂ thinfilm PV modules“, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **67** (2001), Nr. 59, 65.
- [22] K. Ellmer, A. Klein und B. Rech, (Hrsg.), *Transparent Conductive Zinc Oxide - Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Bd. 104 aus *Springer Series in Materials Science*. Springer, Heidelberg, 1 Aufl., 2008.
- [23] V. Nadenau, D. Hariskos und H. Schock, „CuGaSe₂ based thin film solar cells with improved performance“, in *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Bedford, UK*, pp. 1250–1253. 1997.
- [24] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk und D. Braeunig, „Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP)“, *Solar energy materials and solar cells* **67** (2001), Nr. 1-4, 159–166.
- [25] J. AbuShama, R. Noufi, S. Johnston, S. Ward und X. Wu, „Improved performance in CuInSe₂ and surface-modified CuGaSe₂ solar cells“, in *Conference: Prepared for the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition, Lake Buena Vista, FL (US), January 2005*. 2005.
- [26] S. Merdes, R. Sáez-Araoz, A. Ennaoui, J. Klaer, M. C. Lux-Steiner und R. Klenk, „Recombination mechanisms in highly efficient thin film Zn(S,O)/Cu(In,Ga)S₂ based solar cells“, *Applied Physics Letters* **95** (2009), Nr. 21, 213502.
- [27] J. Klaer, R. Scheer, R. Klenk, A. Boden und C. Köble, „Stress behaviour of CuInS₂ and Cu(In,Ga)Se₂ thin film PV-modules studied by a specific test structure“, *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2004) 1847–1850.
- [28] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer und U. Rühle, „Solar cells based on CuInS₂ — an overview“, *Thin Solid Films* **480** (2005) 509–514.
- [29] J.-F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek und H.-W. Schock, „Stability Issues of Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells“, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), Nr. 20, 4849–4862.
- [30] R. Mauch und H. W. Schock, „Highly Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films for Photovoltaic Applications“, in *Tenth EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Apr*, pp. 88–91. 1991.

- [31] J. Guillemoles, „Stability of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: a thermodynamic approach“, *Thin Solid Films* **361** (2000) 338–345.
- [32] C. Deibel, V. Dyakonov und J. Parisi, „Defect spectroscopy on damp-heat treated ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo heterojunction solar cells“, *Zeitschrift für Naturforschung* **58** (2003), Nr. 12, 691–702.
- [33] M. Igalson, M. Wimbor und J. Wennerberg, „The change of the electronic properties of CIGS devices induced by the damp heat treatment“, *Thin Solid Films* **403** (2002) 320–324.
- [34] J. Wennerberg, J. Kessler, M. Bodegård und L. Stolt, „Damp heat testing of high performance cigs thin film solar cells“, Proc 2nd World Conf on Photovoltaic Solar Energy Conversion, pp. 1164–1164. Thin Film Cells and Technologies, Barcelona, July 6-10, 1998.
- [35] J. Klaer, R. Klenk, A. Boden, A. Neisser, C. Kaufmann, R. Scheer und H.-W. Schock, „Damp heat stability of chalcopyrite mini-modules: evaluation of specific test structures“, *Conference Record of the Thirty-First IEEE Photovoltaic Specialist Conference (IEEE Cat. No. 05CH37608)* (2005) 336 – 339.
- [36] M. Powalla und B. Dimmler, „Process development of high performance CIGS modules for mass production“, *Thin Solid Films* **387** (2001), Nr. 1-2, 251–256.
- [37] D. Tarrant, R. Gay, J. Hummel, C. Jensen und A. Ramos, „CuInSe₂ module environmental reliability“, *Solar Cells* **30** (1991) 549–557.
- [38] D. Tarrant, A. Ramos, S. Willett und R. Gay, „CuInSe₂ module environmental durability“, in *Proceedings of the 22nd IEEE PV Specialists Conference, Las Vegas, Florida, USA*, pp. 553–556. 1991.
- [39] R. Menner und M. Powalla, „Transparente ZnO:Al₂O₃-Kontaktschichten für Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen“, in *Proceedings of the Workshop TCO für Dünnschichtsolarzellen und andere Anwendungen, FVS Workshop TCO III, Freyburg, 10-12.4.2005*, p. 1694. 2005.
- [40] J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schoenberger und N. Schiller, „Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates“, *Thin Solid Films* **517** (2009), Nr. 10, 3075–3080. 7th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG7).
- [41] A. Neisser, A. Meeder, F. Zetzsche, U. Rühle, C. von Klopmann, R. Stroh und N. Meyer, „Manufacturing of large-area CuInS₂ solar modules - from pilot to mass production“, in *Photovoltaic Solar Energy Conference; Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany*, pp. 2460–2464. 2009.
- [42] T. Pauli, „Verkapselung von Dünnschichtsolarzellen nach einem bionischen Vorbild“, Diplomarbeit, Hahn-Meitner-Institut, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft (FHTW), 2006.
- [43] R. Klenk, M. Linke, H. Angermann, C. Kelch, M. Kirsch, J. Klaer und C. Köble, „Die Stabilität von ZnO bei beschleunigter Alterung“, in *Proceedings of the Workshop TCO für Dünnschichtsolarzellen und andere Anwendungen, FVS Workshop TCO III, Freyburg, 10-12.4.2005*, pp. 79–82. 2005.
- [44] M. Linke, „Der Einfluss künstlicher Alterung auf den Ladungsträgertransport in Zinkoxid dünnschichten“, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2005.
- [45] J. Klaer, R. Klenk, C. Köble, A. Boden, R. Scheer und H.-W. Schock, „Stability issues of chalcopyrite photovoltaic devices“, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona. 2005.

- [46] C. Klingshirn, „ZnO: From basics towards applications“, *physica status solidi (b) basic research* **244** (2007), Nr. 9, 3027.
- [47] T. Tohsophon, J. Hüpkes, S. Calnan, W. Rietz, B. Rech, W. Beyer und N. Sirikulrat, „Damp heat stability and annealing behavior of aluminum doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering“, *Thin Solid Films* **511-512** (2006) 673 – 677.
- [48] W. Lin, R. Ma, J. Xue und B. Kang, „RF magnetron sputtered ZnO: Al thin films on glass substrates: A study of damp heat stability on their optical and electrical properties“, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91** (2007), Nr. 20, 1902–1905.
- [49] L. De Rosa, N. Perugini, D. Mitton, T. Monetta, F. Bellucci und J. Springer, „Degradation of zinc oxide thin films in aqueous environment: I. Bare films“, *Materials and Corrosion* **52** (2001), Nr. 11, 844–852.
- [50] M. Bar, J. Reichardt, A. Sieber, I. Grimm, I. Kotschau, S. Lauer mann, S. Sokoll, T. Niesen, M. Lux-Steiner und C.-H. Fischer, „ZnO layers deposited by the ion layer gas reaction on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cell absorbers-impact of 'damp-heat' conditions on the layer properties“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15** (2007), Nr. 3, 187–198.
- [51] F. Pern, R. Noufi, X. Li, C. DeHart und B. To, „Damp-Heat Induced Degradation of Transparent Conducting Oxides for Thin-Film Solar Cells: Preprint“, *NREL/CP-520-42525, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO.* (2008).
- [52] J. Steinhauser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, D. Zimin, U. Kroll und C. Ballif, „Electrical transport in boron-doped polycrystalline zinc oxide thin films“, *physica status solidi (a)* **205** (2008), Nr. 8.
- [53] G. Medvedkin, E. Terukov, Y. Hasegawa, K. Hirose und K. Sato, „Microdefects and point defects optically detected in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells exposed to the damp and heating“, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75** (2003), Nr. 1, 127–133.
- [54] J. Owen, J. Hüpkes, L. Nießen, U. Zastrow und W. Beyer, „Damp-heat treatment effects on sputtered Al-doped ZnO films“, in *Photovoltaic Solar Energy Conference; Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany*, pp. 2774–2778. 2009.
- [55] D. Greiner, N. Papathanasiou, A. Pflug, F. Ruske und R. Klenk, „Influence of damp heat on the optical and electrical properties of Al-doped zinc oxide“, *Thin Solid Films* **517** (2009), Nr. 7, 2291–2294. Thin Film Chalogenide Photovoltaic Materials (EMRS, Symposium L).
- [56] C. Wöll, „The chemistry and physics of zinc oxide surfaces“, *Progress in Surface Science* **82** (2007) 55–120.
- [57] M. Kanamori, K. Suzuki, Y. Ohya und Y. Takahashi, „Analysis of the Change in the Carrier Concentration of SnO₂ Thin Film Gas Sensor“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 6680–6683.
- [58] H. Meixner und U. Lampe, „Metal oxide sensors“, *Sensors and Actuators B: Chemical* **33** (1996), Nr. 1-3, 198–202. Eurosensors IX.
- [59] A. Oprea, E. Moretton, N. Barsan, W. J. Becker, J. Wöllenstein und U. Weimar, „Conduction model of SnO₂ thin films based on conductance and Hall effect measurements“, *Journal of Applied Physics* **100** (2006), Nr. 3, 033716.
- [60] T. Miyata und T. Minami, „Stability and sensing mechanism of high sensitivity chlorine gas sensors using transparent conducting oxide thin films“, *Thin Solid Films* **355** (1999) 35–40.
- [61] M. Costa, P. Mantas und J. Baptista, „Effect of electrode alterations on the ac behaviour of Li₂O – ZnO humidity sensors“, *Sensors and Actuators B: Chemical* **27** (1995), Nr. 1, 312–314.

- [62] N. Meyer, A. Meeder und D. Schmid, „Pilot production of large-area CuInS₂-based solar modules“, *Thin Solid Films* **515** (2007), Nr. 15, 5979–5984.
- [63] T. Minami, H. Sato, H. Nanto und S. Takata, „Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering“, *Japanese Journal of Applied Physics* **24** (1985), Nr. Part 2, No. 10, L781–L784.
- [64] Y. Igasaki und H. Saito, „The effects of deposition rate on the structural and electrical properties of ZnO:Al films deposited on (110) oriented sapphire substrates“, *J. Appl. Phys* **70** (1991), Nr. 7, 3613–3619.
- [65] F.-J. Haug, Z. Geller, H. Zogg, A. N. Tiwari und C. Vignali, „Influence of deposition conditions on the thermal stability of ZnO:Al films grown by rf magnetron sputtering“, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **19** (2001), Nr. 1, 171–174.
- [66] R. Menner, R. Schäffler, B. Sprecher und B. Dimmler, „High rate DC magnetron sputtering of large area ZnO films doped with Al and Ga“, *2nd World Conf. and Exhib. on PV Solar Energy Conv. Wien* (July, 1998).
- [67] K. Kushiya, B. Sang, D. Okumura und O. Yamase, „Application of Stacked ZnO Films as a Window Layer to Cu(In,Ga)Se₂-based Thin-Film Modules“, *Jpn. J. Appl. Phys* **38** (1999) 3997–4001.
- [68] M. Penning und J. Moubis, „Cathode Sputtering in a Magnetic Field“, in *Proc. K. Ned. Akad. Wet*, Bd. 43, pp. 41–56. 1940.
- [69] F. Hickernell, „DC triode sputtered zinc oxide surface elastic wave transducers“, *Journal of Applied Physics* **44** (1973) 1061.
- [70] P. J. Clarke, „The s-gun: A direct replacement for the electron beam evaporator“, *Solid State Techn.* **19(12)** (1976) 77–79.
- [71] J. Chapin, „The planar magnetron“, *Research-Development* **25** (1974), Nr. 1, 37–40.
- [72] L. L. Kazmerski, O. Jamjoun, P. J. Ireland, R. A. Mickelsen und W. S. Chen, „Formation, growth, and stability of the CdS/CuInSe₂ interface“, *Journal of Vacuum Science and Technology* **21** (1982), Nr. 2, 486–490.
- [73] C. Köble, D. Greiner, J. Klaer, R. Klenk, A. Meeder und F. Ruske, „DC reactive sputtering of aluminium doped zinc oxide films for solar modules controlled by target voltage“, *Thin Solid Films* **518** (2009) 1204–1207.
- [74] Hersteller Veeco, „Dektak 8 Advanced Development Profiler.“Benutzerhandbuch des Herstellers, 2004.
- [75] Heraeus-Quarzglas. www.heraeus-quarzglas.de.
- [76] M. Birkholz, B. Selle, F. Fenske und W. Fuhs, „Structure-function relationship between preferred orientation of crystallites and electrical resistivity in thin polycrystalline zno:al films“, *Phys. Rev. B* **68** (2003), Nr. 20, 205414.
- [77] H. Angermann, K. Kliefoth und H. Flietner, „Preparation of H-terminated Si surfaces and their characterisation by measuring the surface state density“, *Applied Surface Science* **104-105** (1996) 107–112. Proceedings of the Fifth International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces.
- [78] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler und M. Rebien, „Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates“, *Materials Science and Engineering B* **73** (2000), Nr. 1-3, 178–183.

- [79] H. Angermann, J. Rappich und C. Klimm, „Wet-chemical treatment and electronic interface properties of silicon solar cell substrates“, *Central European Journal of Physics* **7** (2009), Nr. 2, 363–370.
- [80] M. Rebien, *Optische Materialuntersuchungen für Si-Dünnschichtsolarzellen: ZnO, Ga₂O₃ und Lichteinfang*. Logos, 2003.
- [81] W. Kern und D. Puotinen, „Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology“, *RCA rev* **31** (1970), Nr. 2, 187–206.
- [82] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle und I. Sieber, „Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO:Al films“, *Thin Solid Films* **342** (1999), Nr. 1-2, 167–173.
- [83] R. J. Hong, K. Helming, X. Jiang und B. Szyszka, „Texture analysis of Al-doped ZnO thin films prepared by in-line reactive MF magnetron sputtering“, *Applied Surface Science* **226** (2004), Nr. 4, 378–386.
- [84] Y. Lee, Y. Kim und H. Kim, „Thickness dependence of microstructural evolution of ZnO films deposited by rf magnetron sputtering“, *Journal of Materials Research* **13** (1998), Nr. 5, 1260–1265.
- [85] X. Jiang, C. Jia und R. Hong, „Microstructure dependence of ZnO:Al films on the deposition conditions and the surface morphology of silicon substrate“, *Journal of Crystal Growth* **289** (2006), Nr. 2, 464–471.
- [86] P. Kuppusami, S. Fiechter und K. Ellmer, „Pole Figure Analysis of Epitaxial Films of ZnO:2wt%Al Grown on Sapphire Substrates by RF Magnetron Sputtering“, *Magnetic and Electronic Films - Microstructure, Texture and Application to Data Storage(as held at the 2002 MRS Spring Meeting)* (2002) 93–98.
- [87] P. Kuppusami, G. Vollweiler, D. Rafaja und K. Ellmer, „Epitaxial growth of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering on (001),(110), and (012) oriented sapphire substrates“, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **80** (2005), Nr. 1, 183–186.
- [88] V. Srikant, V. Sergo und D. Clarke, „Epitaxial Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films on Sapphire: I, Effect of Substrate Orientation“, *Journal of the American Ceramic Society* **78** (1995), Nr. 7, 1931–1934.
- [89] C. Gorla, N. Emanetoglu, S. Liang, W. Mayo, Y. Lu, M. Wraback und H. Shen, „Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (011 $\bar{2}$) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition“, *J. Appl. Phys* **85** (1999) 2595.
- [90] D. Abou-Ras, *Vorlesungsskript: Moderne Analysemethoden für Dünnschichtsolarzellen*. Technische Universität Berlin, Wintersemester 2009/2010.
- [91] T. Wada, M. Nishitani, T. Negamii, N. Kohara, M. Ikeda und M. Terrauchi, „Microstructural Characterization of Substrate-type and Superstrate-type CuInSe₂ Thin Film Solar Cells“, in *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam*, Bd. II, pp. 1542 – 1545. 1994.
- [92] M. Furlong, M. Froment, M. Bernard, R. Cortes, A. Tiwari, M. Krejci, H. Zogg und D. Lincot, „Aqueous solution epitaxy of CdS layers on CuInSe₂“, *Journal of Crystal Growth* **193** (1998), Nr. 1, 114–122.
- [93] A. Haase, C. Genzel, D. Dantz, M. Löhmann, B. Wallis, C. Stock und W. Reimers, „A new X-ray Diffractometer 'ETA' for Surface Gradient Investigations in Phase, Texture and Stress Analysis“, in *Applied Crystallography, Proc. of the XVIII Conference, Wisla, Poland, 04.-07.09.2000*, Bd. II, pp. 97–100. 2000.

- [94] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik, 9. Aufl., 1965.
- [95] J. Sakurai, K. Sasaki, H. Yanagisawa, S. Shinkai und Y. Abe, „Epitaxial Growth of (0001)Ru Thin Films on (111)ZrN/(111)Si by Low-Temperature Process and Their Surface Morphologies“, *Japanese Journal of Applied Physics* **47** (2008), Nr. 3, 1667–1671.
- [96] A. Van der Drift, „Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers“, *Philips Res. Rep* **22** (1967), Nr. 3, 267–88.
- [97] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu und T. Ito, „Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture“, *Journal of Crystal Growth* **130** (1993), Nr. 1-2, 269–279.
- [98] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2007.
- [99] D. Abou-Ras, S. Schorr und H. W. Schock, „Grain-size distributions and grain boundaries of chalcopyrite-type thin films“, *Journal of Applied Crystallography* **40** (Oct, 2007) 841–848.
- [100] R. Klenk, „Kommunikation“, 2007-2010.
- [101] Hersteller Varian, „Cary 500 UV-VIS-NIR Spektrometer.“www.varianinc.de, Spezifikationsdatenblatt des Herstellers.
- [102] T. Butz, *Fouriertransformation für Fussgänger*. Vieweg+ Teubner Verlag, 2009.
- [103] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., New York etc., 3. Aufl., 1999.
- [104] J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Dover Publications, 1975.
- [105] G. Exarhos und X. Zhou, „Discovery-based design of transparent conducting oxide films“, *Thin Solid Films* **515** (2007), Nr. 18, 7025–7052.
- [106] R. G. Gordon, „Preparation and properties of transparent conductors“, *MRS Bull* **25/8** (2000), Nr. 52,.
- [107] M. Burgelman und A. Niemegeers, „Calculation of CIS and CdTe module efficiencies“, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **51** (1998), Nr. 2, 129–143.
- [108] M. Burgelman und A. Niemegeers, „Influence of illumination conditions on the design of thin-film modules“, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **57** (1999), Nr. 1, 85–95.
- [109] J. Kessler, S. Wiedeman, L. Russell, J. Fogleboch, S. Skibo, R. Arya und D. Carlson, „Front contact optimization for Cu(In,Ga)Se₂ modules“, *Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE* (1996) 885–888.
- [110] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag, Berlin, 1. Aufl., 1996.
- [111] B. Sernelius, *Surface modes in physics*. Vch Verlagsgesellschaft MbH, 2001.
- [112] B. Harbecke, „Coherent and incoherent reflection and transmission of multilayer structures“, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **39** (1986), Nr. 3, 165–170.
- [113] I. Hamberg und C. G. Granqvist, „Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows“, *Journal of Applied Physics* **60** (1986), Nr. 11, R123–R160.
- [114] B. Sernelius, K. Berggren, Z. Jin, I. Hamberg und G. Granqvist, „Band-gap tailing of ZnO by means of heavy Al doping“, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 10244–10248.
- [115] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius und L. Engström, „Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃“, *Phys. Rev. B* **30** (1984), Nr. 6, 3240–3249.

- [116] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner und B. Rech, „Optical modeling of free electron behavior in highly doped ZnO films“, *Thin Solid Films* **518** (2009), Nr. 4, 1289–1293.
- [117] M. Doran, *Vorlesungsskript: Solarenergie*. Universität Heidelberg, Sommersemester 2007.
- [118] Z. Q. Li, D. X. Zhang und J. J. Lin, „Optical and electrical transport properties of facing-target sputtered Al doped ZnO transparent film“, *Journal of Applied Physics* **99** (2006), Nr. 12, 124906.
- [119] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vancu, „Properties and electronic Structure of amorphous Germanium“, *Phys Statuts Solidi* **15** (1966), Nr. 2, 627–637.
- [120] E. Burstein, „Anomalous Optical Absorption Limit in InSb“, *Physical Review* **93** (1954), Nr. 3, 632–633.
- [121] T. S. Moss, „The interpretation of the properties of indium antimonide“, *Proceedings of the Physical Society. Section B* **67** (1954), Nr. 10, 775–782.
- [122] S. Y. Myong, J. Steinhauser, R. Schluchtera, S. Faÿ, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, C. Ballif und A. Rufenacht, „Temperature dependence of the conductivity in large-grained boron-doped ZnO films“, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91** (2007), Nr. 14, 1269–1274.
- [123] S. Hunklinger, *Vorlesungsskript Experimentalphysik VI: Festkörperphysik*. Universität Heidelberg, Sommersemester 2004.
- [124] J. G. E. Jellison und F. A. Modine, „Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region“, *Applied Physics Letters* **69** (1996), Nr. 3, 371–373.
- [125] J. G. Jellison, „Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities“, *Thin Solid Films* **313** (1998) 33–39.
- [126] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko und D. Aspnes, „Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling“, *Thin Solid Films* **313** (1998) 132–136.
- [127] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko und D. Aspnes, „Analytic representations of the dielectric functions of crystalline and amorphous Si and crystalline Ge for very large scale integrated device and structural modeling“, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16** (1998) 1654.
- [128] D. Mergel und Z. Qiao, „Dielectric modelling of optical spectra of thin In₂O₃:Sn films“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **35** (2002), Nr. 8, 794–801.
- [129] B. E. Sernelius und M. Morling, „Theoretical optical properties of polar semiconductors used as optical coatings for energy-efficient windows“, *Thin solid films* **177** (1989) 69–75.
- [130] E. Gerlach und M. Rautenberg, „The dynamical conductivity of electrons in semiconductors assuming scattering by dislocations“, *physica status solidi (c)* **67** (1975), Nr. 2, 519–524.
- [131] E. Gerlach, „Carrier scattering and transport in semiconductors treated by the energy-loss method“, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **19** (1986), Nr. 24, 4585–4603.
- [132] A. Pflug, V. Sittinger, F. Ruske, B. Szyszka und G. Dittmar, „Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories“, *Thin Solid Films* **455** (2004) 201–206.
- [133] D. Bruggeman, „Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen: I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen“, *Annalen der Physik Leipzig* **5** (1935), Nr. 24, 636–679.
- [134] P. Roussel, J. Vanhellefont und H. Maes, „Numerical aspects of the implementation of effective-medium approximation models in spectroscopic ellipsometry regression software“, *Thin Solid Films* **234** (19931025), Nr. 1-2, 423–427.

- [135] A. Pflug, „RIG-VM simulation system.“www.simkopp.de/rvm/.
- [136] K. Levenberg, „A method for the solution of certain nonlinear problems in least squares“, *Quart. Appl. Math* **2** (1944), Nr. 2, 164–168.
- [137] D. Marquardt, „An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters“, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* (1963) 431–441.
- [138] I. Bronstein, K. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 5. Aufl., 2001.
- [139] Z. Jin, I. Hamberg und C. Granqvist, „Optical properties of transparent and heat reflecting ZnO:Al films made by reactive sputtering“, *Applied Physics Letters* **51** (1987) 149.
- [140] K. Ellmer, „Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34** (2001), Nr. 21, 3097–3108.
- [141] H. Afeefy, J. Liebman und S. Stein, „Infrared Spectra“, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database* **69** (2009) 519–524.
- [142] H. Wieder, *Laboratory notes on electrical and galvanomagnetic measurements*. Elsevier, 1979.
- [143] H. Putley, *The Hall Effect and Related Phenomena*. Butterworths, London, 1960.
- [144] Z. Pei, C. Sun, M. Tan, J. Xiao, D. Guan, R. Huang und L. Wen, „Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO: Al films“, *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 3432.
- [145] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan, B. H. Zhao und Q. L. Liang, „Structural, optical, and electrical properties of (Zn,Al)O films over a wide range of compositions“, *Journal of Applied Physics* **100** (2006), Nr. 7, 073714.
- [146] D. Chattopadhyay und H. J. Queisser, „Electron scattering by ionized impurities in semiconductors“, *Rev. Mod. Phys.* **53** (Oct, 1981) 745–768.
- [147] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska und E. Leja, „Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band“, *Thin Solid Films* **174** (1989) 217–223.
- [148] K. Seeger, *Semiconductor Physics*. Springer-Verlag, 2004.
- [149] E. Conwell und V. F. Weisskopf, „Theory of impurity scattering in semiconductors“, *Phys. Rev.* **77** (Feb, 1950) 388–390.
- [150] H. Brooks und C. Herring, „Scattering by ionized impurities in semiconductors“, *Phys. Rev* **83** (1951), Nr. 4, 879.
- [151] H. Brooks, „Theory of the electrical properties of germanium and silicon“, *Advances in electronics and electron physics* (1955) 85.
- [152] W. Shockley *et al.*, *Electrons and holes in semiconductors*. van Nostrand New York, 1955.
- [153] R. Dingle, „Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors“, *Philos. Mag* **46** (1955) 831–840.
- [154] I. Buda, I. V. Dakhovskii, T. A. Polianskaia, A. G. Samoilovich und Y. V. Shmartsev, „Nonfulfillment of the relationship between the Seitz coefficients of n-type germanium (N-type germanium Seitz coefficients relationship based on anisotropic electron scattering theory)“, *Soviet Physics - Semiconductors* **5** (1971) 257–265.

- [155] R. Bube, R. Huggins und R. Huggins, *Electronic transport in polycrystalline films*, pp. 201–224. Annual Reviews, Dept. of Materials Sci. & Engng., Stanford Univ., Stanford, CA, USA, 1975.
- [156] T. Minami, „New n-type transparent conducting oxides“, *MRS Bulletin* **25** (2000), Nr. 8, 38–44.
- [157] D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2006.
- [158] A. Schuetze, W. Lewis, C. Brown und W. Geerts, „A laboratory on the four-point probe technique“, *American Journal of Physics* **72** (2004) 149.
- [159] Hersteller Lake Shore, „Temperatursensoren Cernox.“www.lakeshore.com, 2009.
- [160] T. B. Rissom, „Elektrische Transporteigenschaften von epitaktischen und polykristallinen Chalkopyrit-Schichten“, Dissertation, Freie Universität Berlin, Hahn-Meitner-Institut, 2007.
- [161] Hersteller Keithley, „Strommesser, Spannungsmesser, Schaltgeräte.“www.keithley.de, Spezifikationsdatenblatt und Handbuch des Herstellers, 2010.
- [162] ASTM, F 76-08, „Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors.“Messvorschrift, 2008.
- [163] L. J. van der Pauw, „A method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape“, *Philips Res. Rept.*, **13** 1 (1958) 1–9.
- [164] L. J. van der Pauw, „A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape“, *Philips Technical Review* **26** (1958), Nr. 1, 220–224.
- [165] R. Chwang, B. Smith und C. Crowell, „Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement“, *Solid-State Electronics* **17** (1974), Nr. 12, 1217–1227.
- [166] J. Y. W. Seto, „The electrical properties of polycrystalline silicon films“, *Journal of Applied Physics* **46** (1975), Nr. 12, 5247–5254.
- [167] S. Sze und K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. Wiley India Pvt. Ltd., 2008.
- [168] C. Bergemann, „Exact voltage and current distribution in the rectangular geometry“, *Journal of Applied Physics* **98** (2005), Nr. 4, 043707.
- [169] K. Wieghardt, *Theoretische Strömungslehre*. Universitätsverlag Göttingen, 2006.
- [170] H. Wieder, *Intermetallic semiconducting films*. Pergamon Press New York, 1970.
- [171] C. Herring, „Effect of inhomogeneities on electrical and galvanomagnetic measurements“, *Journal of Applied Physics* **31** (1960) 1939.
- [172] D. W. Koon und C. J. Knickerbocker, „What do you measure when you measure resistivity?“, *Review of Scientific Instruments* **63** (1992), Nr. 1, 207–210.
- [173] D. W. Koon und C. J. Knickerbocker, „What do you measure when you measure the Hall effect?“, *Review of Scientific Instruments* **64** (1993), Nr. 2, 510–513.
- [174] D. W. Koon und C. J. Knickerbocker, „Effects of macroscopic inhomogeneities on resistive and Hall measurements on crosses, cloverleaves, and bars“, *Review of Scientific Instruments* **67** (1996), Nr. 12, 4282–4285.
- [175] D. W. Koon und C. J. Knickerbocker, „Resistive and Hall weighting functions in three dimensions“, *Review of Scientific Instruments* **69** (1998), Nr. 10, 3625–3627.
- [176] R. T. Bate, J. C. Bell und A. C. Beer, „Influence of magnetoconductivity discontinuities on galvanomagnetic effects in indium antimonide“, *Journal of Applied Physics* **32** (1961), Nr. 5, 806–814.

- [177] J. Volger, „Note on the Hall Potential Across an Inhomogeneous Conductor“, *Phys. Rev.* **79** (Sep, 1950) 1023–1024.
- [178] R. H. Bube, „Interpretation of Hall and Photo-Hall effects in inhomogeneous materials“, *Applied Physics Letters* **13** (1968), Nr. 4, 136–139.
- [179] G. Blount, R. Bube und A. Robinson, „Interpretation of equilibrium and steady-state Hall and thermoelectric effects in inhomogeneous materials“, *Journal of Applied Physics* **41** (1970), Nr. 5, 2190–2195.
- [180] K. Lipskis, A. Sakalas und J. Viscakas, „On the interpretation of Hall and thermoelectric effects in polycrystalline films“, *Physica Status Solidi (a)* **4** (1971), Nr. 3,.
- [181] J. Heleskivi und T. Salo, „On the Hall Voltage in an Inhomogeneous Material“, *Journal of Applied Physics* **43** (1972), Nr. 2, 740–742.
- [182] I. Shalish, C. E. M. de Oliveira, Y. Shapira und J. Salzman, „Hall photovoltage deep-level spectroscopy of GaN films“, *Phys. Rev. B* **64** (Nov, 2001) 205313.
- [183] R. L. Petritz, „Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface“, *Phys. Rev.* **110** (Jun, 1958) 1254–1262.
- [184] M. Kelly, *Low-dimensional semiconductors: materials, physics, technology, devices*. Oxford University Press, USA, 1995.
- [185] A. A. Grinberg und S. Luryi, „Space-charge-limited current and capacitance in double-junction diodes“, *Journal of Applied Physics* **61** (1987), Nr. 3, 1181–1189.
- [186] N. Lu, L. Gerzberg, C. Lu und J. Meindl, „A conduction model for semiconductor grain-boundary semiconductor barriers in polycrystalline-silicon films“, *IEEE Transactions on electron devices* **30** (1983), Nr. 2, 137–149.
- [187] C. Chang und S. Sze, „Carrier transport across metal-semiconductor barriers“, *Solid-State Electronics* **13** (1970), Nr. 6, 727–740.
- [188] M. V. Garcia-Cuenca, J. L. Morenza und J. M. Codina, „Electrical conduction in polycrystalline CdS films“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **20** (1987), Nr. 7, 951.
- [189] J. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. Cambridge Univ Pr, 1998.
- [190] G. H. Gilmer und H. H. Farrell, „Grain-boundary diffusion in thin films. II. Multiple grain boundaries and surface diffusion“, *Journal of Applied Physics* **47** (1976), Nr. 10, 4373–4380.
- [191] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag und B. G. Svensson, „Electronic structure and optical properties of ZnX (X=O, S, Se, Te)“, *Physical Review B* **75** (2007) 155104.
- [192] B. Meyer und D. Marx, „Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces“, *Physical Review B* **67** (2003), Nr. 3, 35403.
- [193] T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo und M. Kawasaki, „Electron transport in ZnO thin films“, *Applied Physics Letters* **87** (2005) 022101.
- [194] T. Makino, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki und H. Koinuma, „Hole Transport in p-Type ZnO“, *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (2006), Nr. 8A, 6346.
- [195] W. S. Baer, „Faraday Rotation in ZnO: Determination of the Electron Effective Mass“, *Phys. Rev.* **154** (Feb, 1967) 785–789.
- [196] S. B. Zhang, S.-H. Wei und A. Zunger, „Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO“, *Phys. Rev. B* **63** (Jan, 2001) 075205.

- [197] R. Scheer, „Kommunikation“, 2007-2010.
- [198] Weiss Umwelttechnik GmbH. www.wut.com, Spezifikationsdatenblatt des Herstellers.
- [199] H. Klug und L. Alexander, *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley New York, 1974.
- [200] D. Williams und C. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Springer Verlag, 2009.
- [201] F. Smits, „Measurement of sheet resistivities with the four-point probe“, *Bell Syst. Tech. J* **37** (1958), Nr. 3, 711–18.
- [202] D. Perloff, „Four-point sheet resistance correction factors for thin rectangular samples“, *Solid State Electronics* **20** (1977) 681.
- [203] M. Yamashita und M. Agu, „Geometrical Correction Factor for Semiconductor Resistivity Measurements by Four-Point Probe Method“, *Jpn. J. Appl. Phys* **23** (1984) 1499–1504.
- [204] L. Valdes, „Resistivity Measurements on Germanium for Transistors“, *Proceedings of the IRE* **42** (1954), Nr. 2, 420–427.
- [205] Hersteller Oxford Instruments, „Operator’s Handbook Spectromag SM 4000-8.“Tubney, Woods, Abington, Oxford, 2000.
- [206] R. Schaeffler und H. Schock, „High Mobility ZnO:Al Thin Films Grown by Reactive DC Magnetron Sputtering“, *Conference record IEEE Photovoltaic Specialists Conference* **23** (1993) 1026–1026.
- [207] J. A. Thornton, „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings“, *Journal of Vacuum Science and Technology* **11** (1974), Nr. 4, 666–670.

Addendum

Kurzfassung der Arbeit

Ursache der Leitfähigkeitsabnahme nach künstlicher Alterung in feuchter Wärme bei hochdotierten Zinkoxid-Schichten für die Dünnschichtfotovoltaik

Beschleunigte Alterung in feuchter Wärme (85 °C, 85% relative Luftfeuchtigkeit) kann den Wirkungsgrad von unverkapselten Chalkopyrit-basierten Dünnschichtsolarmodulen herabsetzen. Das Absinken der lateralen Leitfähigkeit des transparenten ZnO:Al-Frontkontakts trägt maßgeblich zu diesem Alterungseffekt bei und wurde in dieser Arbeit aufgeklärt.

Ausgehend von Röntgendiffraktometrie sowie Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie wurde ein Strukturmodell für die inhomogene ZnO:Al-Schicht abgeleitet, nach dem die Schicht aus kompakt gewachsenen Körnern mit parallel angeordneten Korngrenzen sowie aus lokalisierten, durch Substratrauhheiten induzierten *Makrokorgrenzen* mit kleineren Körnern, nicht senkrecht ausgerichteten kristallografischen Ebenen und einem größeren Flächenanteil an Korngrenzen besteht.

Der Einfluss von Korn, Korngrenze und Makrokorgrenze auf die ZnO:Al-Leitfähigkeit wurde durch Vergleich der Intrakorn-sensitiven Drudeleitfähigkeit und der Leitfähigkeitsmessung mit Gleichstrom an glatten (Korn und Korngrenze) und rauen Substraten (Korn, Korngrenze und Makrokorgrenze) untersucht. Die Modellierung der Transmission- und Reflexionsspektren von sukzessiv gealtertem ZnO:Al auf rauem und glatten Quarzglas ergab ein Absinken der Drudeleitfähigkeit auf die Hälfte. Die etwa gleich große Gleichstromleitfähigkeit auf glattem Substrat hatte ein ähnliches Alterungsverhalten, wodurch die Degradation an den ZnO:Al-Korngrenzen ausgeschlossen werden konnte. Die Präsenz von Makrokorgrenzen auf einem rauen Substrat führt dagegen zum Absinken der Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen.

Der elektronische Transportmechanismus über die Makrokorgrenze konnte durch die Verwendung von zweidimensional strukturierten Siliziumsubstraten aufgedeckt werden. Temperaturabhängige Hall- und Leitfähigkeitsmessungen zeigen schon vor der Alterung eine niedrigere Leitfähigkeit der Makrokorgrenzen von 10 S/cm (verglichen mit 1000 S/cm auf glatter Unterlage), die unter feuchter Wärme weiter abnimmt und die hauptsächlich von der geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit verursacht wird. Die Leitfähigkeit über die Makrokorgrenze hat eine thermische Aktivierung; ihre Aktivierungsenergie ist allerdings zu klein, um die Leitfähigkeitsabnahme vollständig zu erklären. Daher wurde ein elektronisches Transportmodell für einen thermisch-unterstützten Tunnelstrom durch zwei rechteckförmige Potenzialbarrieren aufgestellt, das die Leitfähigkeit in der Makrokorgrenze, ihre Temperaturabhängigkeit und ihr zeitliches Verhalten in feuchter Wärme beschreibt.

Fundamental causes of the decrease of conductivity after accelerated ageing in damp heat of highly doped zinc-oxide films for thin-film photovoltaics

Accelerated ageing in damp heat (85 °C, 85% relative humidity) can reduce the efficiency of unencapsulated chalcopyrite-based solar modules. A significant contribution of the degradation is caused by a decrease in lateral conductivity of the transparent aluminium-doped ZnO (ZnO:Al) front contact. This aspect of the degradation is investigated in this thesis.

Using X-ray diffraction techniques, as well as scanning and transmission electron microscopy, a model of the inhomogeneous ZnO:Al thin film structure was derived. In this model, the bulk film consists of compactly grown grains with grain boundaries parallel to one another, interrupted by so-called 'extended grain boundaries' which are localised and induced by substrate roughness. These extended grain boundaries consist of smaller grains which are not perpendicularly orientated to the crystallographic planes and have a higher percentage area of grain boundaries.

The influence of grains, grain-boundaries and these extended grain boundaries in the ZnO:Al was investigated by measuring the intra-grain Drude conductivity and the DC conductivity on smooth substrates (which have only grains and grain boundaries) and rough substrates (which also exhibit extended grain boundaries). The modelling of transmission and reflection spectra of degraded ZnO:Al on smooth and rough quartz glass showed a reduction of the Drude conductivity by a factor of two. Approximately the same effect was seen in the DC conductivity of the ZnO:Al grown on smooth substrates, thus the degradation of the ZnO standard grain boundaries was negligible. The presence of extended grain boundaries on rough substrates, however, causes a huge reduction of DC conductivity of about two orders of magnitude.

The electronic transport mechanism over the extended grain boundaries was examined by using two-dimensionally structured silicon substrates. Temperature dependent Hall and conductivity measurements reveal a much lower DC conductivity, even before damp heat ageing, of the extended grain boundaries of 10 S/cm (compared to 1000 S/cm on the smooth substrates) and reduce even further on damp heat exposure. The low conductivity is correlated to a reduced charge carrier mobility. The conductivity across the extended grain boundaries was measured to be thermally activated, but the activation energy was too small to completely explain the decrease in conductivity. From these results, an electronic transport model was derived, based on a thermally assisted tunnelling current through two rectangular potential barriers which describes the conductivity in the extended grain boundaries, its temperature dependence and its time-dependence under damp heat.

Veröffentlichungen

- D. Greiner, N. Papathanasiou, A. Pflug, F. Ruske und R. Klenk, „Influence of damp heat on the optical and electrical properties of Al-doped zinc oxide“, *Thin Solid Films* **517** (2009), Nr. 7, 2291–2294. Thin Film Chalogenide Photovoltaic Materials (EMRS, Symposium L).
- C. Köble, D. Greiner, J. Klaer, R. Klenk, A. Meeder und F. Ruske, „DC reactive sputtering of aluminium doped zinc oxide films for solar modules controlled by target voltage“, *Thin Solid Films* **518** (2009), Nr. 4, 1204–1207.
- F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner und B. Rech, „Optical modeling of free electron behavior in highly doped ZnO films“, *Thin Solid Films* **518** (2009), Nr. 4, 1289–1293.
- C. Köble, D. Greiner, I. Lauer mann und R. Klenk, „The role of undoped ZnO in CuInS₂ based thin film solar modules“, in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany, 2924–2927. 2009.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt noch veröffentlicht.

Berlin, den 15. April 2010

Dieter Greiner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen ganz herzlich danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zunächst geht mein herzlicher Dank an Frau Prof. Lux-Steiner für die Aufnahme als Doktorand in Ihr Institut, für die interessanten Anregungen und die Betreuung insbesondere bei der Besprechung der Kapitel.

Ein herzliches Dankeschön an Herrn Prof. Fumagalli für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens meiner Arbeit und für die Anregung zur FTIR-Spektroskopie.

Mein spezieller Dank gilt meinem Doktorvater Reiner Klenk für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die sehr gute fachliche Betreuung, das kritische Korrekturlesen, die immer offene Bürotüre und die Poster-Brainstormings auf dem Flur.

Ganz besonders möchte ich mich bei der ganzen Gruppe der BENS-Probenumgebung für die Professionalität und Hilfsbereitschaft, die interessanten, spannenden und lehrreichen Wochen im „Käfig“ der V-Halle und schließlich für die Ausleihe des Magnetkryostaten bedanken, ohne den diese Arbeit nicht möglich geworden wäre. Speziell gilt der Dank Prof. Michael Meißner für die Organisation, Dirk Wallacher für die Konstruktion des Probenhalters und Klaus Kiefer für die abendlichen Verkabelungsaktionen, den Grundkurs in „angewandter“ Experimentalphysik und den steten Optimismus, dass wir den VM6 irgendwann dicht bekommen und auch ein paar Tesla erzeugen können (nicht unbedingt danke für das „Das ist nix; das müssen wir neu machen.“). Für die schnelle Hilfe und Organisation vor Ort bedanke ich mich bei Sebastian Gerischer, bei Wolfgang Rudeck für Hilfe beim Hantieren mit den kalten Flüssigkeiten und bei Christof Fritsche für das Zerlegen und Zusammensetzen des Kryos.

Einen supergroßen Dank möchte ich an „meine“ Diplomandin Johanna Krammer für die Messungen, für die Kontrolle und das Auffüllen der Hallanlage sowie für das gründliche Korrekturlesen meiner Arbeit richten. Vielen Dank auch an Martina Schmid für das kritische Korrekturlesen, für zahlreiche Tutoriumsdiskussionen und gemeinsame Optiksimulationen. Gerne möchte ich mich auch bei den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken, besonders bei Christine Köble als „ZnO-Kollegin“, Michael Kirsch für das Sputtern der Schichten, Carola Kelch für REM-Aufnahmen sowie Timo Kropp für die XRD-Aufnahmen.

Vielen Dank an Jörg Beckmann und seine Azubis sowie an Michael Hafemeister für die große Hilfe im Halllabor und beim Vierspitzenmessplatz; speziell nochmal Jörgi für die zweitägige Begleitung in Oxford zu der amüsanten Vorführung jener Instrumentenfirma. Vielen Dank Susanne Siebentritt (besonders für die freundliche Aufnahme bei Dir Zuhause) und Georg Altenhöfer für die beiden Luxemburger Hallwochen.

Ein großes Dankeschön an die TEM-Gruppe: Herr Schubert-Bischoff für die Präparation und die Aufnahmen; Daniel Abou-Ras und Sebastian Schmidt für die Hinweise zur Auswertung (und ganz besonders auch für die Laufabenteuer). Vielen Dank an Melanie Nichterwitz für die EBIC-Versuche an den Makrokorn Grenzen und die REM-Aufnahme in letzter Minute. Danke, Christiane Stephan für die schön gemalten Zeichnungen für mein Verständnis des ZnO-Kristallaufbaus. Einen besonderen Dank möchte ich an Florian Ruske für die Beantwortung etlicher ZnO- und Optikfragen sowie an Ivelin Bochukov für die Einführung in das gute alte FTIR-Bruker und Marc Gluba für die bereitwillige FTIR-Messung sagen. Vielen Dank an Iver Lauer mann für die Oberflächenanalyse mit XPS/UPS und an Jakob Haarstrich für die KL-Messungen in Jena (auch wenn davon nichts in die Arbeit fließen konnte). Weiter möchte ich mich bedanken bei Tim Münchenberg, Jan Haschke und Harad Häberlein für die Hilfe bei der Erstellung der Fotolitografiemaske, bei der Werkstatt für die Mithilfe beim Aufbau des Vierspitzenmessplatzs und der Anfertigung von etwa einem Dutzend ZnO- und Kontaktmasken, bei Sven Wiesner und Christoph Merschjann für Eure gut sortierten Vakuumtechniklager.

Für das gemeinsame Stemmen des Tutoriums möchte ich mich bei den Mit t utoren Sebastian Lehmann, Ben Johnson, Lorenz A é und Martina Schmid bedanken.

Ein Dank gilt dem Bundesumweltministerium für die Förderung des KDCIS-Projekts und allen Projektteilnehmern von der Universität Oldenburg, der Firma Sulfurcell und dem Institut E-I3 am HZB für die lehrreichen Projekttreffen und die guten Ideen für meine Arbeit - besonders Uli Wischnath dafür, dass Du Dich der Makrokorn Grenzen mit der thermischen Rastersondenmikroskopie angenommen hast.

Und, thank you very much Sophie, für die liebevolle Fürsorge in den letzten Wochen.