

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

4.1 Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Dabei werden neben den Versuchsaufbauten auch die verwendeten Auswertalgorithmen und deren Grundlagen dargestellt und anhand von typischen Beispielen erläutert. Es werden ebenfalls die Grenzen der jeweiligen Methode diskutiert, um eine Einschätzung der Gültigkeit der späteren Ergebnisse zu geben. Eine detaillierte Beschreibung der Meßtechnik der schwerpunktmäßig benutzten Versuchsaufbauten findet sich in Anhang C.

4.1.1 Struktur und Morphologie

Röntgenbeugung

Zur Untersuchung der Zusammensetzung und der Struktur der untersuchten Filme wurde ein Pulverdiffraktometer benutzt. Die Probe wird dabei mit Röntgenstrahlung einer Kupferkathode beleuchtet, wobei die Cu-K_β-Linie zuvor ausgeblendet wird. Die nach der Bragg-Bedingung gestreuten Röntgenquanten werden dann in einem Szintillationsdetektor nachgewiesen. Es wurde ein sog. Θ-2Θ-Aufbau benutzt, bei dem synchron sowohl die Röhre als auch der Detektor bewegt werden.

Zur Auswertung stand eine Datenbank (JCPDS¹) mit Pulverspektren zur Verfügung, so daß mit deren Hilfe die gemessenen Reflexpositionen

¹Joint Committee for Powder Diffraction Standards

den entsprechenden kristallinen Phasen zugeordnet werden konnten. Weiterhin existierte eine Software zum quantitativen Auswerten von Röntgenreflexen (TopasP). In dem verwendeten Algorithmus werden mit Hilfe eines sog. apparativen Ansatzes Kristallitgrößen aus der Verbreiterung der Reflexe gegenüber der Instrumentenhalb-wertsbreite berechnet [Klu74, Che92]. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich das Linienprofil $Y(2\Theta)$ aus unterschiedlichen Beiträgen zusammensetzt:

$$Y(2\Theta) = \underbrace{(W \times G_{Eq} \times G_{Ax})}_{\text{Fundamentale Parameter}} \times S \times P + B. \quad (4.1)$$

- W - Emissionsprofil
- G_{Eq} - Instrumentenprofil: z.B. Divergenz- und Eintrittsspalt
- G_{Ax} - Instrumentenprofil: z.B. Länge des Eintrittsspalts
- S - Probe: z.B. Absorption, Dicke, Länge
- P - Struktur der Probe: z.B. Kristallitgröße
- B - Untergrund

Die zur Entfaltung von 4.1 benötigten fundamentalen Parameter ergeben sich aus den apparativen Parametern des Diffraktometers. Mit Hilfe der Faltung der einzelnen Linienprofile läßt sich das gemessene Linienprofil also Schritt für Schritt anpassen. Die Effekte der Probenstruktur werden damit weitgehend von anderen Einflüssen getrennt. Die Anpassung ist in Abb. 4.1 für Sprühyrolyse-TiO₂ auf SnO₂-beschichtetem Glas gezeigt.

An dem Beispiel TiO₂ auf SnO₂ ist deutlich zu erkennen, daß nur auf Grundlage der fundamentalen Parameter deutlich schmalere Reflexe als die gemessenen auftreten sollten, wobei K_{α1} und

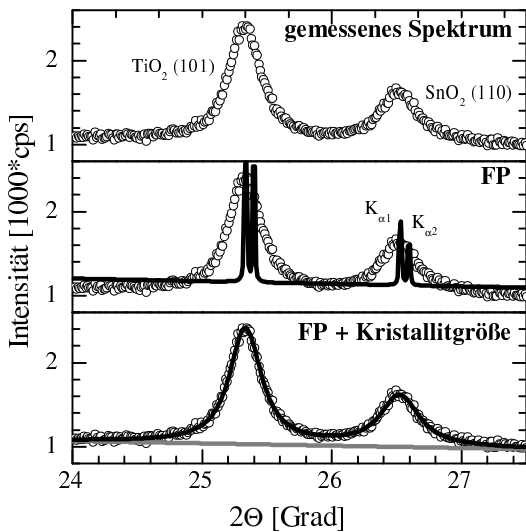


Abb. 4.1: Exemplarisches Vorgehen zur Anpassung eines Röntgendiffraktogramms mit Hilfe von 4.1: Anpassung mit einem Satz fundamentaler Parameter (FP) und mit zusätzlicher Berücksichtigung der Kristallitgröße

$K_{\alpha 2}$ deutlich getrennt sind. Erst wenn man zuläßt, daß zur Anpassung auch die Kristallitgröße in der Probe in Betracht gezogen wird, läßt sich eine gute Anpassung an die Meßdaten erzielen. In dem in Abb. 4.1 dargestellten Fall werden typische Werte für das TiO₂ von 34nm und für das SnO₂ von 27nm erzielt.

Profilometrie

Zur Schichtdickenbestimmung planarer Filme kam ein sog. Profilometer zum Einsatz. Hier wird eine Nadel mit einstellbarem Anpreßdruck über die Probe geführt. Passiert diese Nadel eine Kante des Materials, läßt sich aus dem Höhenunterschied die Schichtdicke bestimmen. Die Kante sollte möglichst scharf sein, um eine genaue Aussage über die Schichtdicke machen zu können. In den meisten Fällen wurde die Kante nachträglich durch Maskieren und anschließendes Ätzen präpariert. Eine Beispielmessung ist in Abb. 4.2 gezeigt.

Die Messung zeigt, daß es auch für raue Schichten möglich ist, eine mittlere Schichtdicke aus einer Profilometer-Messung zu bestimmen.

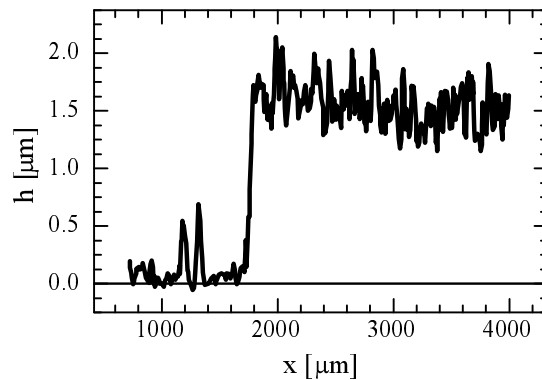


Abb. 4.2: Messung der Schichtdicke eines Sprühyrolyse-TiO₂-Filmes mit Hilfe der Profilometrie

Die Schichtdicke für Sprühyrolyse-TiO₂ beträgt, wie in Abb. 4.2 gezeigt, typischerweise etwa 1.5µm.

Massenspektroskopie

Auch die in dieser Arbeit verwendete induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektroskopie (ICP-MS) diente zur Bestimmung der Schichtdicke insbesondere auf rauhen Substraten. Dazu wird der gesamte zu untersuchende Film in einem geeigneten Lösungsmittel, meist HNO₃, aufgelöst und anschließend eine geringe Menge dieser Lösung (≈1ml) in einer Probenkammer einem Argonplasma, das mit Hilfe eines Hochfrequenzfeldes erzeugt wird, ausgesetzt. Dabei wird die Lösung verdampft, die Moleküle werden gespalten und die einzelnen Atome werden ionisiert. Die entstehenden Ionen werden in einem Quadrupolmassenspektrometer detektiert. Mit dieser Methode ist sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Bestimmung der in der Lösung enthaltenen Elemente möglich. Die Fehler dieser Methode sind in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Massenspektroskopie den Quotienten aus Ladung und Masse q/m der Elemente bestimmt. Daher können Mehrfachionisation und polyatomare Cluster das Ergebnis verfälschen. Für Cd und Te liegt das Detektionslimit bei 0.02 bzw. 0.01µg/l. Aus den bestimmten Massen läßt sich über die makroskopische Fläche auf die Schichtdicke d_{mak}

zurückschließen.

4.1.2 Optische Eigenschaften

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der verwendeten Materialien standen zwei verschiedene Apparaturen zur Verfügung: in einer Ullbrich-Kugel können gerichtete und diffuse Reflexion und Transmission integral bestimmt werden und mit Hilfe eines Goniometer-Aufbaus können gerichtete und diffuse Reflexion und Transmission durch winkelaufgelöste Messungen voneinander getrennt werden.

Integrale Messungen

Für die integrale Messung von Reflexion und Transmission wurde ein kommerzielles Cary500-Spektrometer benutzt. Dieses hat aufgrund der verwendeten Xenon- und Halogenlampen einen Arbeitsbereich von 250-2700nm. Zur Detektion steht eine sog. Ullbrich-Kugel mit 11cm Durchmesser zur Verfügung. Diese Kugel besitzt eine ideal weiße Innenbeschichtung (PTFE²), die dafür sorgt, daß sämtliche Strahlung, die von der Probe kommt, auf den Detektor gelangt. Bei sehr stark streuenden Proben sollte das Verhältnis von Eintrittsöffnung zu Kugelgröße möglichst klein gewählt werden, denn dieses bestimmt den Öffnungswinkel, unter dem die Detektion erfolgt (siehe dazu Abb. 4.3).

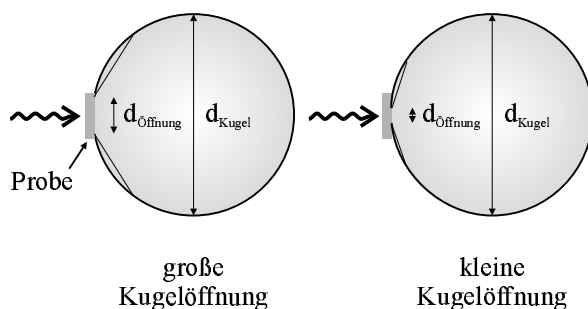


Abb. 4.3: Skizze zur Messung der Transmission an einer Ullbrich-Kugel: kritische Parameter sind das Verhältnis aus Eintrittsfläche zu Kugelgröße

²Polytetrafluorethylen

Eine typische Transmissions- und Reflexionsmessung eines SnO₂-beschichteten Glases ist in Abb. 4.4 dargestellt.

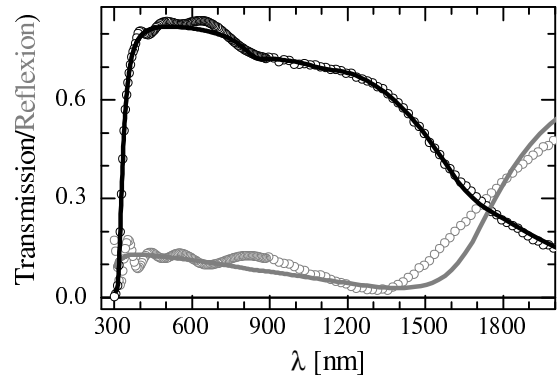


Abb. 4.4: Transmission und Reflexion des als Substrat verwendeten Fluor-dotierten SnO₂ (340nm) auf Glas: zusätzlich zu den gemessenen Daten (Kreise) ist eine Simulation des Schichtstapels (Linien) ohne Berücksichtigung der Interferenzen dargestellt.

Für die spätere Auswertung der an verschiedenen Schichtstapeln gemessenen Spektren ist die genaue Kenntnis der dielektrischen Funktion des Substrates von zentraler Wichtigkeit. Zur Ermittlung der dielektrischen Funktion wurde ebenso wie für die spätere Auswertung der Spektren das kommerziell erhältliche Simulationsprogramm "Scout" benutzt. Die mit diesem Programm simulierten Spektren für einen SnO₂/Glas-Schichtstapel sind in Abb. 4.4 ebenfalls eingetragen. Das Simulationsprogramm berechnet die Antwortfunktion eines Schichtstapels mit den jeweiligen dielektrischen Funktionen $\epsilon_i(\omega)$ auf eine einfallende ebene Welle. Die dielektrische Funktion läßt sich allgemein schreiben als

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (4.2)$$

$\chi(\omega)$ - Suszeptibilität

Aus der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ lassen sich die optischen Größen wie Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient α gewinnen:

$$n = \text{Re} \left(\sqrt{\epsilon(\omega)} \right), \quad (4.3)$$

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \cdot \text{Im} \left(\sqrt{\epsilon(\omega)} \right). \quad (4.4)$$

In Bandkantennähe läßt sich für einen direkten Halbleiter der Verlauf Absorptionskoeffizienten durch

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{\sqrt{h\nu - E_G}}{h\nu} \quad (4.5)$$

beschreiben, woraus sich die Bandlücke E_G bestimmten läßt. Für den Fall des SnO_2 -Glases kommt aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration zu der Absorption des Halbleiters die Absorption der freien Ladungsträger hinzu (Abfall für $\lambda > 700\text{nm}$ in der Transmission in Abb. 4.4), die durch die Plasmfrequenz ω_P charakterisiert wird:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot m^*}}. \quad (4.6)$$

n_e - Elektronenkonzentration
 m^* - effektive Masse der Elektronen

Aus der Simulation ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von $n_e = 2 \cdot 4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit von $\mu_e = 20\text{-}30 \text{cm}^2/\text{Vs}$. In diesem Falle wurden die Interferenzen, die in den Spektren des SnO_2 auftreten, nicht mit berücksichtigt.

Winkelaufgelöste Messungen

Für die winkelaufgelösten Messungen zur Trennung von gerichteter und diffuser Transmission/Reflexion wurde in der Arbeitsgruppe ein Meßplatz aufgebaut. Die Probe wird zentral auf einem Goniometer montiert, so daß ein Detektor 360° um die Probe herum bewegt werden kann. Als Lichtquelle werden die Emissionswellenlängen von verschiedenen Lasern benutzt: es stehen die Wellenlängen 532, 633, 785 und 1310nm zur Verfügung. Der Aufbau hat eine Winkelauflösung von 0.1° . Durch den in Abb. 4.5 gezeigten Aufbau über die Auskopplung des zu detektierenden Strahls über einen sehr dünnen Spiegel und einen geringen Kippwinkel der Probe

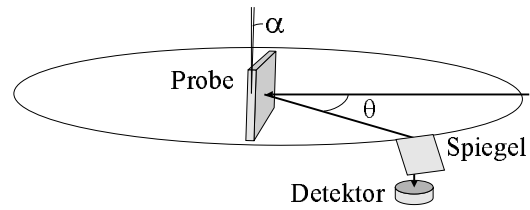


Abb. 4.5: Versuchsaufbau für winkelaufgelöste Streumessungen: Strahlgeometrie.

α , läßt sich der reflektierte Strahl auch in der Einfallsebene detektieren. Als Referenz für diesen Aufbau dient ein ideal weiß reflektierender Standard, auf den alle Messungen bezogen werden. Zur Ermittlung der Absorption einer Probe wird das gemessene Spektrum über die gesamte Kugel aufintegriert gemäß

$$I_{gesamt} = \int i(\Theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi i(\Theta) \sin\varphi d\varphi d\Theta. \quad (4.7)$$

$i(\Theta)$ - gemessene differentielle Intensität
 Θ - Winkel in der Einfallsebene
 φ - Winkel zur Einfallsebene

und mit dem Weißstandard verglichen. Voraussetzung zur Integration ist, daß keinerlei Richtungsabhängigkeit der Streuung außerhalb der gemessenen Ebene vorliegen darf ($i(\Theta, \varphi) = i(\Theta)$). Die so bestimmte Absorption einer Probe entspricht der mit der Ullbrich-Kugel gemessenen. Für die folgende Aufteilung in diffusen und spekularen Anteil der Intensität wird die φ -Integration nicht berücksichtigt.

Zur Trennung von diffusem und spekularem Anteil wird davon ausgegangen, daß sich die gestreute Intensität mit dem Lambert'schen Gesetz Gl. 3.2 beschreiben läßt:

$$i_{diffus}(\Theta) = i_0 \cdot \cos\Theta \quad (4.8)$$

Eine Anpassung des diffusen Untergrundes gemäß Gl. 3.2 ermöglicht also eine Trennung von diffusem und spekularem Anteil nach

$$i_{gesamt} = i_{diffus} + i_{spekular} \quad (4.9)$$

Integriert man über beide Anteile auf und setzt sie ins Verhältnis, so läßt sich ein Streuvermögen S definieren:

$$S = \frac{\int i_{diffus} d\Theta}{\int i_{spekular} d\Theta} = \frac{\int i_0 \cdot \cos\Theta d\Theta}{\int (i_{gesamt} - i_0 \cdot \cos\Theta) d\Theta} \quad (4.10)$$

Ein Beispiel für die Vorgehensweise zur Berechnung des Streuvermögens ist in Abb. 4.6 gezeigt.

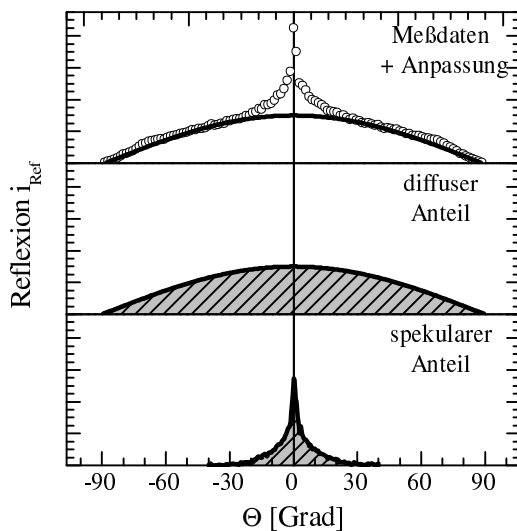


Abb. 4.6: Berechnung des spekularen und diffusen Anteils der Reflexion am Beispiel des Sprühpyrolyse-TiO₂: aus dem Verhältnis der beiden Flächen wird das Streuvermögen zu etwa $S=5$ bestimmt.

Das Meßdaten werden zunächst unter Verwendung von i_0 in Gl. 3.2 möglichst gut angepaßt, wodurch man den diffusen Anteil der Reflexion erhält. Der spekulare Anteil ergibt sich dann durch die Differenz zwischen Anpassung und Meßdaten. Zur Flächenberechnung wird jeweils über den Halbkreis der gemessenen Ebene integriert.

4.1.3 Elektrische Eigenschaften

Photolumineszenz

Bei der Photolumineszenz werden in der Probe photogenerierte Ladungsträger erzeugt und deren

strahlende Rekombination mit Hilfe eines Photodetektors untersucht. Dabei sind im wesentlichen vier strahlende Rekombinationspfade zu nennen:

- Band-Band-Übergang
- Exzitonicer Übergang
- Band-Störstellenübergang (Leitungsband-Akzeptor oder Donator-Valenzband)
- Donator-Akzeptor-Übergang

Diese sind in Abb. 4.7 schematisch dargestellt. Die verschiedenen Übergänge können aufgrund

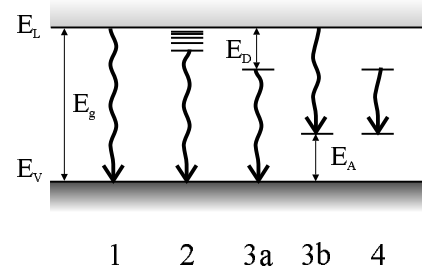


Abb. 4.7: Mögliche Lumineszenzübergänge im Halbleiter: (a) Band-Band-Übergang, (2) Exzitonicer Übergang, (3a) Donator-Valenzbandübergang, (3b) Leitungsband-Akzeptor-Übergang, (4) Donator-Akzeptor-Übergang

ihrer energetischen Lage sowie ihrer Intensitätsabhängigkeit von der Anregungsleistung identifiziert werden. In dieser Arbeit sind insbesondere die Band-Störstellenübergänge sowie der Übergang eines an eine Störstelle gebundenen Exzitons in das Valenzband von Interesse. Je stärker diese Übergänge hervortreten und vor allen Dingen bei je höheren Energien der Band-Störstellenübergang auftritt, umso geringer muß die Störstellendichte tief in der Bandlücke sein. Eine hohe Störstellendichte in der Bandlücke würde die Intensität der höherenergetischen Übergänge herabsetzen.

Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie nutzt die Ausendung von Elektronen aus einem Halbleiter

nach Anregung mit hochenergetischer Strahlung. Es gilt

$$h\nu = E_{kin} + \Phi + BE. \quad (4.11)$$

- Φ - Austrittsarbeit aus dem Halbleiter
- E_{kin} - kinetische Energie der austretenden Elektronen
- BE - Bindungsenergie der Elektronen

Da aus einem System mit einer definierten Zustandsdichte in ein Kontinuum von Zuständen angeregt wird, stellt die gemessene kinetische Energie der Elektronen E_{kin} ein Abbild der besetzten elektronischen Zustände des gemessenen Materials dar, wie es in Abb. 4.8 dargestellt ist. Sie ist jedoch nicht direkt zugänglich sondern nur über den detektierenden Analysator.

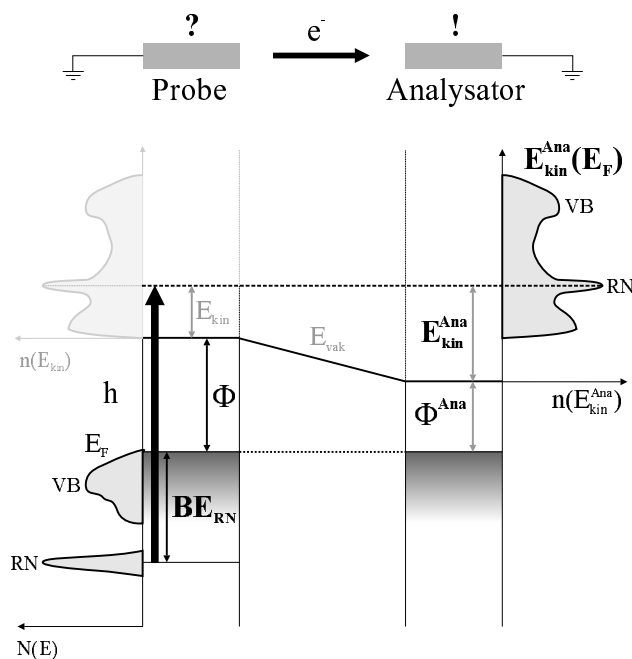


Abb. 4.8: Skizze zur Verdeutlichung der Photoemission und der beteiligten Energien. Als Probe ist ein Metall dargestellt (aus [Jae96]): RN - Rumpfniveaus, VB - Valenzband.

Zur Messung mit dem Analysator in elektrischem Kontakt, d.h. daß ein gemeinsames Fermi-niveau vorliegt, welches das Bezugsniveau definiert ($BE=0$). Die Austrittsarbeit des verwendeten Analysators Φ_{Ana} unterscheidet

sich von der zu messenden Austrittsarbeit der Probe Φ , was für die gemessene kinetische Energie der Elektronen berücksichtigt werden muß. Die gemessene kinetische Energie der Elektronen E_{kin}^{Ana} setzt sich also zusammen aus

$$E_{kin}^{Ana} = h\nu - (BE + \Phi^{Ana}). \quad (4.12)$$

Φ^{Ana} - Austrittsarbeit des Analysators

Um die zunächst unbekannte Austrittsarbeit des Analysators E_{kin}^{Ana} zu bestimmen, wird als Probe ein Metall verwendet, wie es in Abb. 4.8 dargestellt ist. Das hochenergetische Abschneiden der Energie bestimmt die Fermikante ($BE=0$) und man erhält aus der eingestrahlenen Energie $h\nu$ und der gemessenen kinetischen Energie der Elektronen E_{kin}^{Ana} direkt die Austrittsarbeit des Analysators Φ_{Ana} . Damit läßt sich die gemessene kinetische Energie in eine Skala umrechnen, die der Bindungsenergie BE entspricht:

$$E_{kin}^{Ana}(E_F) - E_{kin}^{Ana} = BE. \quad (4.13)$$

Die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper hängt weniger vom Material als vielmehr von der Energie der Elektronen ab [Sea79]. Hochenergetische Elektronen bis zu von 2000eV kommen in einem Festkörper nur einige Monolagen weit, niederenergetische Elektronen mit 50-70eV nur etwa 2 Monolagen. Damit ist die Austrittstiefe der Photoelektronen sehr gering, was die Photoelektronenspektroskopie zu einer extrem oberflächenempfindlichen Methode macht.

Die vorliegenden Messungen wurden in einem kommerziellen System mit einem hemisphärischen Analysator und einem Vielkanal-Detektor ausgeführt. Es wurden sowohl XP³- als auch UP⁴-Spektren gemessen, d.h. es wurde sowohl mit Röntgenstrahlung (Mg K α , $h\nu=1253.6\text{eV}$) als auch mit ultravioletter Strahlung (HeI, $h\nu=21.21\text{eV}$) angeregt. Die Detektion erfolgte senkrecht zu den Basalebene mit einem Öffnungswinkel von 30°.

³XP = X-Ray Photoelectron

⁴UP = Ultraviolett Photoelectron

wurde die Probe zusätzlich mit $-2V$ gegen den Detektor vorgespannt, um eine präzise Bestimmung der Austrittsarbeit aus der Sekundärelektronenkante zu ermöglichen.

Die gemessenen Valenzbandspektren sind direkt von der Position des Ferminiveaus an der Oberfläche abhängig. Das heißt, daß sowohl eine Änderung der Dotierung, aber auch eine Bandverbiegung zu einer Veränderung der Spektren führen, wie es in Abb. 4.9 dargestellt ist.

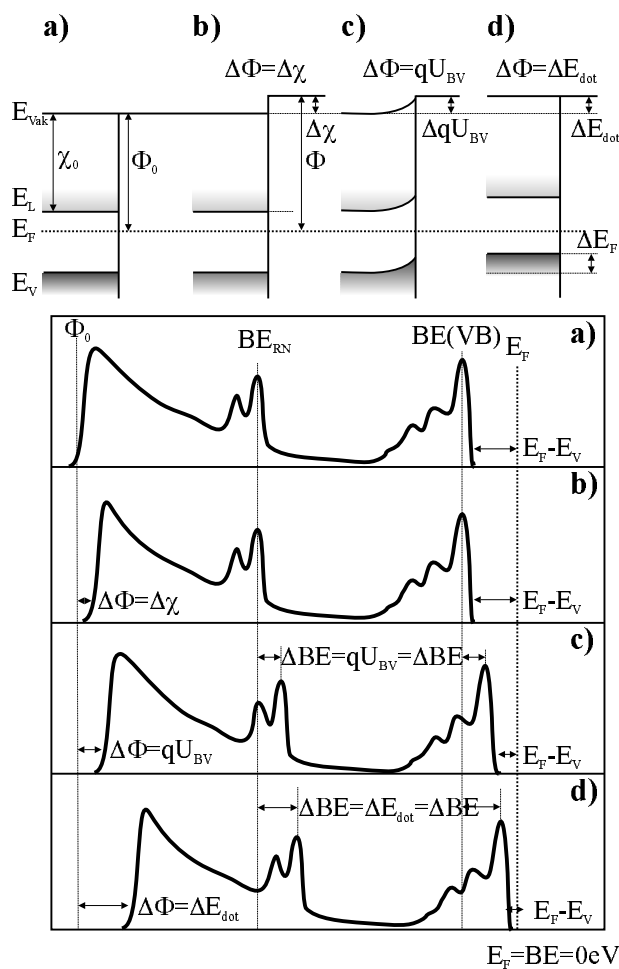


Abb. 4.9: Veränderung eines Valenzbandspektrums und deren Ursachen (aus [Jae92]): a) Halbleiter ohne Bandverbiegung, b) Änderung des Oberflächendipols, c) Halbleiter mit Bandverbiegung und d) Änderung der Dotierung.

In Abb. 4.9 ist die Korrelation zwischen dem Banddiagramm eines Halbleiters und den gemessenen Valenzbandspektren dargestellt. Bei einem Halbleiter ohne Bandverbiegung (Abb. 4.9a) bestimmt sich die Position des Ferminiveaus $E_F - E_V$ aus der niederenergetischen Kante des Spektrums und die Austrittsarbeit Φ_0 aus der Position der Sekundärkante. Eine Änderung des Oberflächendipols z.B. durch Adsorption von Fremdatomen (Abb. 4.9b) führt zu einer Änderung der Austrittsarbeit und somit der Elektronenaffinität χ : Im Spektrum verschiebt sich der hochenergetische Einsatz der Photoemission entsprechend. Bei einer Bandverbiegung im Halbleiter (Abb. 4.9c) verändert sich die Position des Ferminiveaus in der Oberfläche. Damit verschiebt sich das gesamte Spektrum um den Betrag der Bandverbiegung qU_{BV} . Ein ähnliches Verhalten zeigt sich, wenn sich die Dotierung des Halbleiters ändert (Abb. 4.9): auch hier verschiebt sich das Spektrum um eine konstante Energie E_{dot} .

Will man die Bildung eines Heteroüberganges mit der Photoelektronenspektroskopie verfolgen, muß die Veränderung der Spektren während des Aufwachsens des Halbleiters II auf dem Substrat bestehend aus dem Halbleiter I gemessen werden⁵. In der Veränderung der Spektren als Funktion der Schichtdicke ist die Bandverbiegung aufgrund der Bildung eines Heteroüberganges enthalten. Um die Valenzbanddiskontinuität an der Grenzfläche zu bestimmen, wird im wesentlichen auf die Position der Rumpfniveaus BE_{RN} zurückgegriffen. Dazu sind in Abb. 4.10 die Lagen von Rumpfniveaus und Valenzbandmaximum im Falle einer Bandverbiegung skizziert.

Die Differenz der Valenzbandmaxima zwischen Halbleiter I und Halbleiter II läßt sich mit Hilfe folgender Gleichung als Funktion der Schichtdicke d des aufwachsenden Halbleiters II berechnen [Wal79]:

⁵Idealerweise sollten die Spektren in einem Wachstumsbereich aufgenommen werden, in dem die Rumpfniveaus beider Halbleiter in den Spektren sichtbar sind.

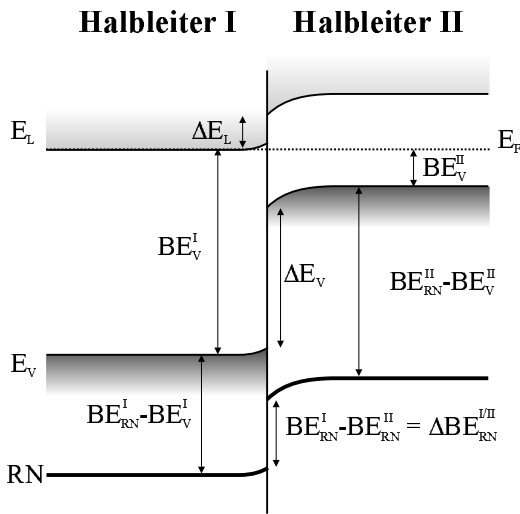


Abb. 4.10: Energetische Positionen der Bänder und der Rumpfniveaus (RN) an einer Heterogrenzfläche unter Annahme einer Bandverbiegung an der Grenzfläche.

$$\Delta E_{VBM}(d) = \Delta BE_{RN}^{I/II}(d) + \underbrace{(BE_{RN}^I - BE_V^I)}_{RN \text{ vs. } E_V \text{ f\u00fcr HL I}} - \underbrace{(BE_{RN}^{II} - BE_V^{II})}_{RN \text{ vs. } E_V \text{ f\u00fcr HL II}} \quad (4.14)$$

Da Gl. 4.14 nur Energiedifferenzen enth\u00e4lt⁶, ist sie unabh\u00e4ngig von der Lage des Fermi-niveaus in den einzelnen Halbleitern und damit von der Bandverbiegung an der Grenzfl\u00e4che. Die Valenzbanddiskontinuit\u00e4t an der Grenzfl\u00e4che ΔE_V wird hier als kleinster gemessener Wert f\u00fcr ΔE_{VBM} definiert und stellt somit genau genommen eine obere Grenze dar.

Die in einem np-\u00dcbergang f\u00fcr den Transport der photogenerierten Ladungstr\u00e4ger wichtige Leitungsbanddiskontinuit\u00e4t erh\u00e4lt man unter zuhilfenahme der Bandl\u00fcckenenergien E_G :

$$\Delta E_L = \Delta E_V - (E_G^I + E_G^{II}). \quad (4.15)$$

Eine Banddiskontinuit\u00e4t ΔE nimmt aufgrund der schnellen Relaxation der Ladungstr\u00e4ger zur Bandkante direkt Einflu\u00df auf die maximal erzielbare offene Klemmenspannung U_{oc}^{max} , die mit

⁶Die Energiedifferenzen haben alle das Fermi-niveau als Bezugspunkt.

einem Halbleiterhetero\u00fcbergang erzielt werden kann:

$$U_{oc}^{max} = E_G^{Abs.} - \Delta E. \quad (4.16)$$

4.1.4 Bauelement-Charakterisierung

Strom-Spannungs-Kennlinien

Strom-Spannungs-Kennlinien k\u00f6nnen zur Charakterisierung von pn-\u00dcberg\u00e4ngen benutzt werden. Ohne Beleuchtung erh\u00e4lt man durch Betrachtung der Diffusions- und Driftstr\u00f6me die sog. Shockley-Gleichung f\u00fcr einen idealen pn-\u00dcbergang:

$$I(U) = I_s \cdot \left(e^{\frac{qU}{nkT}} - 1 \right). \quad (4.17)$$

- q - Elementarladung
- I_s - Sperrs\u00e4ttigungsstrom
- n - Diodenqualit\u00e4tsfaktor

Die sich ergebenden Kennlinien sind in Abb. 4.11 dargestellt.

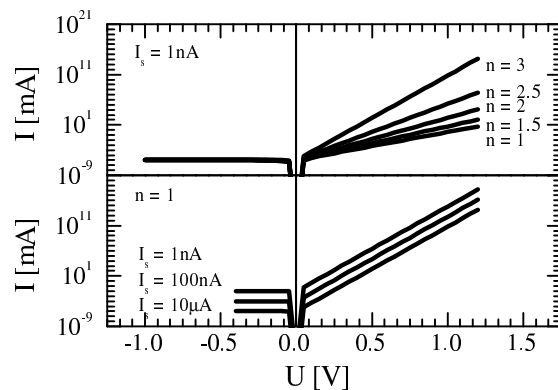


Abb. 4.11: Dunkelkennlinien f\u00fcr eine ideale Diode in logarithmischer Darstellung: dargestellt sind der Einflu\u00df von Diodenqualit\u00e4tsfaktor n und Sperrs\u00e4ttigungsstrom I_s

Gem\u00e4\u00df 4.17 bestimmt der Diodenfaktor n den Anstieg des Stromes in Durchla\u00dfrichtung, w\u00e4hrend der Sperrs\u00e4ttigungsstrom I_s den Strom in Sperrrichtung bestimmt. Beide sind mit dem dominierenden Rekombinationsmechanismus in der

Solarzelle verknüpft: je nach Ort der Rekombination werden unterschiedliche Diodenqualitätsfaktoren und Sperrsättigungsströme gemessen. Mögliche Rekombinationspfade sind in Abb. 4.12 dargestellt.

Dominieren thermisch aktivierte Prozesse den Transportmechanismus, so wird ein Diodenqualitätsfaktor n zwischen 1 und 2 beobachtet. Dabei erhält man $n=1$ für Rekombination außerhalb der Raumladungszone, d.h. der Transport im Absorber ist diffusionslimitiert und man kann für den Sperrsättigungsstrom schreiben:

$$I_s = I_0 \cdot e^{-\frac{E_G}{kT}} = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right). \quad (4.18)$$

I_0	- Konstante
E_g	- Bandlücke
n_i	- intrinsische Ladungsträgerkonzentration
D_n	- Diffusionskonstante für Elektronen im p-Gebiet
D_p	- Diffusionskonstante für Löcher im n-Gebiet
$N_{A/D}$	- Dichte flacher Störstellen
L_n	- Diffusionslänge für Elektronen im p-Gebiet
L_p	- Diffusionslänge für Löcher im n-Gebiet

Für Rekombination in der Raumladungszone erhält man unter Annahme eines diskreten Zustandes in der Bandlücke $n=2$ und für den Sperrsättigungsstrom eine Aktivierung mit der Bandlückenenergie:

$$I_s = I_0 \cdot e^{-\frac{E_G}{nkT}}. \quad (4.19)$$

Nimmt man statt eines diskreten Zustandes eine Verteilung von Zuständen in der Bandlücke an, so gilt ebenfalls 4.19. Allerdings erhält man für den Diodenqualitätsfaktor dann Werte zwischen 1 und 2.

Dominiert die in Abb. 4.12a) ebenfalls dargestellte thermisch aktivierte Rekombination über Grenzflächenzustände den Transport, so erhält man oft $n=1$ und für den Sperrsättigungsstrom z.B. für den dargestellten stark asymmetrischen pn-Übergang

$$I_s = q \cdot S \cdot N_V \cdot e^{-\frac{E_b}{nkT}}. \quad (4.20)$$

S	- Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
E_b	- in Abb. 4.12 dargestellte Barriere

Der Sperrsättigungsstrom ist also für den Fall eines stark asymmetrischen pn-Überganges mit dem energetischen Abstand zwischen Valenzband des p-Halbleiters und Leitungsband des n-Halbleiters aktiviert.

Um die oft beobachteten Diodenqualitätsfaktoren $n > 2$ erklären zu können, müssen neben den beschriebenen thermisch aktivierten Prozessen Tunnelprozesse betrachtet werden (Abb. 4.12b)). Hier gilt für thermisch unterstütztes Tunneln in Grenzflächenzustände

$$n = \frac{\text{const.}}{kT}, \quad (4.21)$$

so daß der Diodenqualitätsfaktor oft Werte > 2 annimmt. Will man den Sperrsättigungsstrom in diesem Falle beschreiben, ist die Kenntnis der energetischen Verteilung der Grenzflächenzustände notwendig. Für tunnelunterstützte Rekombination in der Raumladungszone über ein Störstellenniveau, bei dem ein Teil der Barriere durchtunnelt und ein anderer Teil thermisch überwunden wird (siehe Abb. 4.12b)), gilt 4.19, allerdings gestaltet sich der Ausdruck für den Diodenqualitätsfaktor n komplizierter.

In 4.17 werden weder Serien- noch Parallelwiderstände berücksichtigt. Serienwiderstände können z.B. durch Schicht- oder Kontaktwiderstände verursacht werden, während Parallelwiderstände sich vielfach durch mikroskopische Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt aufgrund von Löchern in der Absorberschicht begründen. Diese finden Berücksichtigung in der Gleichung für eine reale Diode:

$$I(U) = I_0 \cdot \left(e^{\frac{q(U-IR_s)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_p}, \quad (4.22)$$

R_s	- Serienwiderstand
R_p	- Parallelwiderstand

die das den Strom des in Abb. 4.13 dargestellten Ersatzschaltbildes beschreibt.

Der Einfluß von Serien- und Parallelwiderstand auf die Kennlinie ist in Abb. 4.14 gezeigt.

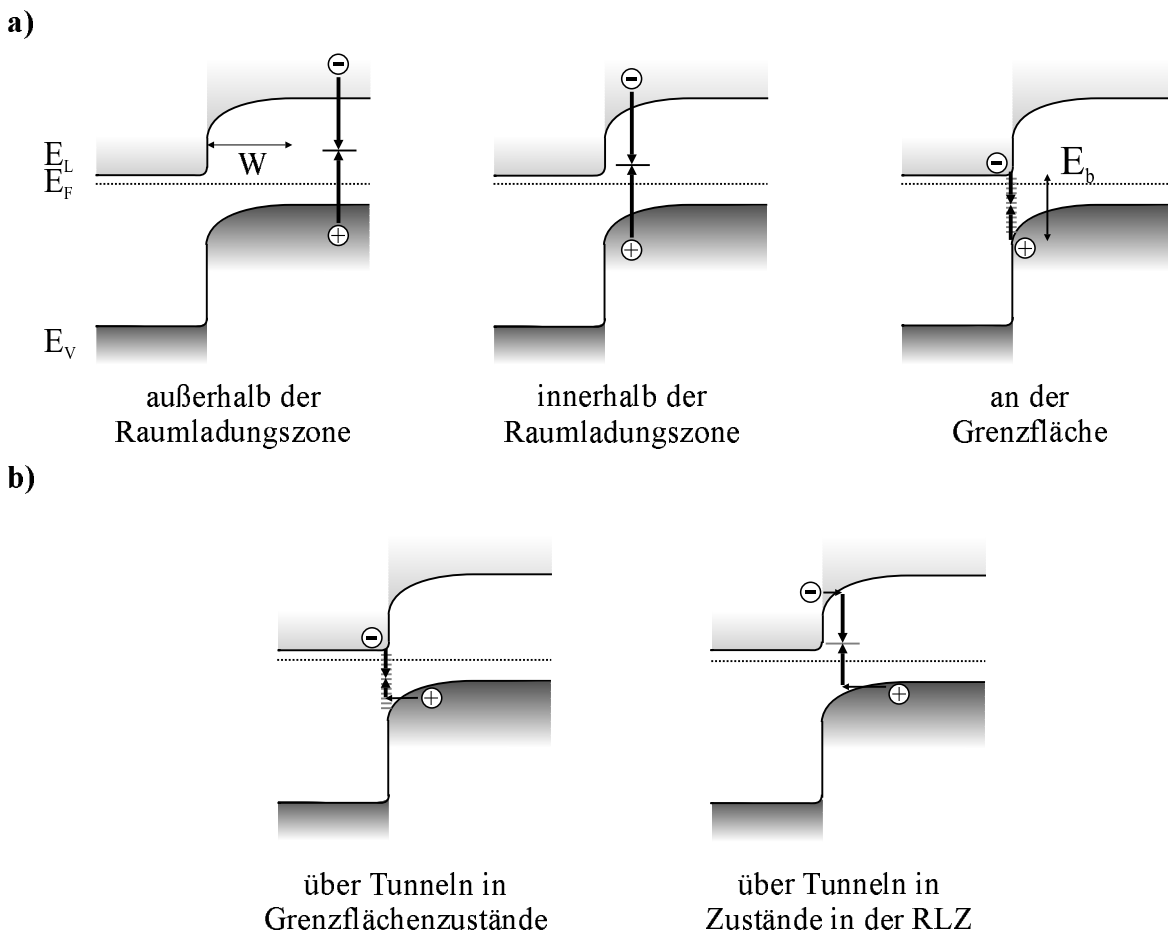


Abb. 4.12: Mögliche Rekombination in einer n^+p -Diode: unterschieden wird zwischen thermisch aktivierten (a) und tunnelunterstützten Prozessen (b).

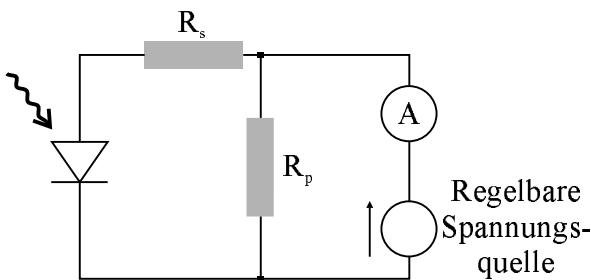


Abb. 4.13: Ersatzschaltbild einer realen Diode mit Parallel- und Serienwiderstand.

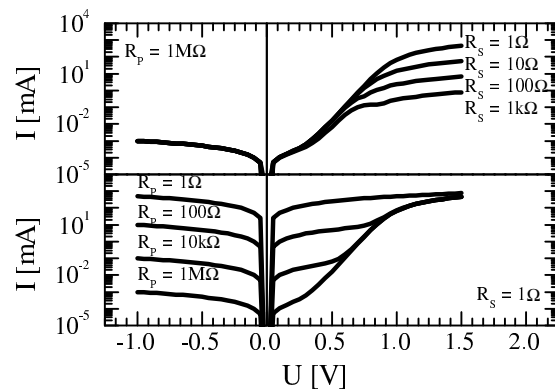


Abb. 4.14: Einfluß von Serienwiderstand R_s und Parallelwiderstand R_p auf Dunkelkennlinien einer realen Diode.

Der Serienwiderstand R_s führt in Vorwärtsrichtung der Diode zu einer Strombegrenzung: bei genügend hohen Strömen ist der Stromverlauf nicht mehr exponentiell sondern vielmehr linear, da er durch den Serienwiderstand dominiert wird. Der Parallelwiderstand R_p bewirkt aufgrund

der Leckströme, daß die Kennlinien im Sperrbereich nicht mehr vom Sperr-sättigungsstrom

I_s dominiert werden, sondern vielmehr durch den Leckstrom über den Parallelwiderstand. Für eine gute Diode sollten der Serienwiderstand möglichst niedrig und der Parallelwiderstand möglichst hoch sein.

Unter Beleuchtung zeigt sich im idealen Fall ein spannungsunabhängiger Photostrom I_L , der sich dem Dunkelstrom additiv überlagert, so daß sich unter Verwendung von 4.22 schreiben läßt:

$$I(U) = I_0 \cdot \left(e^{\frac{q(U-IR_s)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_p} - I_L. \quad (4.23)$$

Nach 4.23 berechnete Kennlinien sind für verschieden Serien- und Parallelwiderstände in Abb. 4.15 gezeigt.

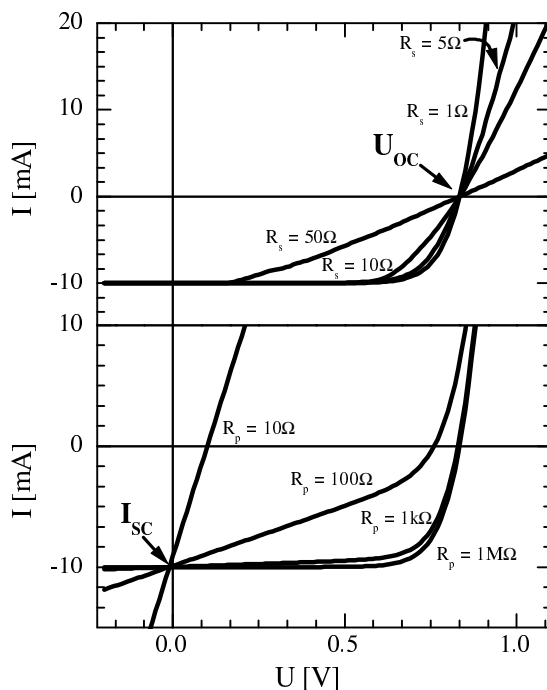


Abb. 4.15: Hellkennlinien einer realen Diode: gezeigt sind der Einfluß von Parallelwiderstand R_p und Serienwiderstand R_s . Mit angegeben sind die Schnittpunkte mit den Achsen, die den Kurzschlußstrom I_{sc} und die offene Klemmenspannung U_{oc} definieren.

Eine Erhöhung des Serienwiderstandes R_s führt wie im Dunkelfall zu einer Strombegrenzung in Vorwärtsrichtung. Für die Hellkennlinie

bedeutet dies im wesentlichen, daß sich die Steigung der Kennlinie bei U_{oc} ändert und sich der Kurzschlußstrom I_{sc} verringert. Erniedrigt man den Parallelwiderstand R_p , so ändert sich die Steigung der Kennlinie im Sperrbereich, d.h. im wesentlichen bei I_{sc} . Dies führt bei geringem Parallelwiderstand zu einer Erniedrigung der offenen Klemmenspannung.

Am Punkt der maximal entnehmbaren elektrischen Leistung $P_{max}=U \cdot I$ (Maximum Power Point = MPP) läßt sich der Füllfaktor gemäß

$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (4.24)$$

berechnen. Der Füllfaktor beschreibt im wesentlichen die "Rechteckigkeit" der Kennlinie im vierten Quadranten. Der Wirkungsgrad setzt sich dann aus den Kenngrößen wie folgt zusammen:

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (4.25)$$

P_{inc} - Strahlungsleistung

Die Strahlungsleistung P_{inc} der häufig benutzten Sonnensimulatoren ist normalerweise 100 mW/cm^2 , was dem sog. AM(Air Mass)1.5-Spektrum entspricht. Dieses berücksichtigt die Abschwächung des Sonnenlichts bei einem 1.5-fachen Atmosphärendurchgang (was einem Einfallswinkel von 41.8° über dem Horizont entspricht). Demnach bezeichnet AM0 die Stärke und das Spektrum der Strahlung, wie sie oberhalb der Atmosphäre gemessen werden. Im Versuchsaufbau wird dieses Spektrum mit einer Halogenlampe simuliert.

Physikalisch lassen sich die den Wirkungsgrad bestimmenden Parameter Kurzschlußstrom I_{sc} und offene Klemmenspannung U_{oc} auf den Transport in der pn-Diode zurückführen. Die Leerlaufspannung U_{oc} wird für $R_s=0$ und $R_p \rightarrow \infty$ nach Gl. 4.17 durch

$$q \cdot U_{oc} = nkT \cdot \ln\left(\frac{I_L}{I_s} + 1\right), \quad (4.26)$$

also durch das Verhältnis von Photostrom zu Sperrsättigungsstrom und den Diodenqualitätsfaktor, bestimmt.

Der Photostrom I_L (mit $I_L(0V)=I_{sc}$) wird bestimmt durch die Einzelbeiträge aus der Raumladungszone W (I_{RLZ}) und dem quasineutralen Bereich (I_{qn}):

$$I_L = I_{RLZ} + I_{qn}. \quad (4.27)$$

Der Beitrag aus dem n-Bereich ist an dieser Stelle vernachlässigt worden. Der Beitrag aus dem Bereich der Raumladungszone ist aufgrund des dort vorliegenden elektrischen Feldes im wesentlichen durch die Generationsrate, also den Absorptionskoeffizienten α bestimmt:

$$I_{RLZ} = q \cdot n_{phot} \cdot \underbrace{(1 - R) \cdot (1 - e^{-\alpha W})}_{\text{absorbiertes Licht}}. \quad (4.28)$$

n_{phot} - Anzahl der einfallenden Photonen
 R - Reflexion der Solarzelle

Der Beitrag des Bereiches außerhalb der Raumladungszone wird ebenfalls über den Absorptionskoeffizienten, aber auch entscheidend durch die Diffusionslänge der Minoritäten L_n , deren Diffusionskoeffizient D_n und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche S_n bestimmt:

$$I_{qn} = q \cdot n_{phot} \cdot (1 - R) \cdot \frac{\alpha L_n}{(\alpha L_n)^2 - 1} \cdot e^{-\alpha d_{qn}} \cdot (F_1 - F_1 \cdot e^{-\alpha W}) \quad (4.29)$$

F_i - $f(\alpha, S_n, L_n, D_n, W)$
 d_{qn} - Dicke des quasineutralen Bereiches

Dabei ist zu berücksichtigen, daß z.B. die Raumladungszonenweite und die Rekombination an der Grenzfläche i.A. spannungsabhängig sind und somit auch zu einem spannungsabhängigen Photostrom $I_L(U)$ führen.

Quantenausbeute

Die externe Quantenausbeute einer Solarzelle gibt das Verhältnis der in Photostrom umgesetzten Photonen zur Anzahl der einfallenden Photonen an, gemäß

$$Q_{ext}(\lambda) = \frac{n_{Elektronen}}{n_{Phot}}. \quad (4.30)$$

$n_{Elektronen}$ - Anzahl der photogenerierten Elektronen
 n_{Phot} - Anzahl der einfallenden Photonen

Analog definiert werden kann die interne Quantenausbeute Q_{int} , die nur die wirklich in der Struktur absorbierten Photonen berücksichtigt:

$$Q_{int}(\lambda) = \frac{n_{Elektronen}}{n_{abs}} = \frac{Q_{ext}}{A}. \quad (4.31)$$

n_{abs} - Anzahl der absorbierten Photonen
 A - Absorption

Die externe Quantenausbeute $QA(\lambda)$ wird durch die Absorption und die Rekombination in der Solarzelle bestimmt. Um die Quantenausbeute analytisch darstellen zu können, werden verschiedene Annahmen gemacht [Mit79]:

- Der Absorber wird in eine Raumladungszone W und einen feldfreien Raum, in dem der Transport diffusionslimitiert und damit durch die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_D^{min} bestimmt ist, aufgeteilt.
- In der Raumladungszone erfolgt keine Rekombination, d.h. Minoritätsladungsträger, die die Raumladungszone erreichen, tragen auch zum Photostrom bei.

Die Quantenausbeute läßt sich dann schreiben als:

$$Q(\lambda) = K \cdot \left(1 - \frac{e^{-W \cdot \alpha(\lambda)}}{1 + L_D^{min} \cdot \alpha(\lambda)} \right) \quad (4.32)$$

K - Konstante
 W - Raumladungszonenweite
 α - Absorptionskoeffizient des Absorbers

Für den schwach absorbierenden Bereich läßt sich dieser Ausdruck entwickeln und man erhält [Kle93]:

$$Q(\lambda) = K(1 - e^{-L_{eff} \cdot \alpha(\lambda)}) \quad (4.33)$$

K - Konstante
 L_{eff} - effektive Sammlungslänge

An dieser Stelle ist es sinnvoll eine effektive Sammlungslänge L_{eff} einzuführen, die sich näherungsweise aus der Raumladungszonenweite W und der Diffusionslänge L_D^{min} zusammensetzt:

$$L_{eff} \approx W + L_D^{min} \quad (4.34)$$

Mit Hilfe dieser Zusammenhänge läßt sich aus der Quantenausbeute die effektive Sammlungslänge im Absorber bestimmen.

Zusätzlich zur Absorption von Photonen mit einer Energie größer als die Bandlücke läßt sich aus der Quantenausbeute auch Information über Absorption von Photonen gewinnen, deren Energie kleiner als die Bandlücke ist:

$$I_L \propto G(\alpha) \cdot \mu\tau \quad (4.35)$$

- αG - Absorptionskoeffizient
- μ - Beweglichkeit
- τ - Lebensdauer

Wenn der Photostrom proportional der Generationsrate ist, lassen sich aus ihm also Informationen über den Absorptionskoeffizienten α gewinnen. Dazu muß man sich vergegenwärtigen, welche Effekte zu einer Absorption unterhalb der Bandkante führen und wie die zugehörige Zustandsdichte und damit der Absorptionskoeffizient aussieht. Eine Skizze dazu ist in Abb. 4.16 gegeben. In einem idealen Kristall weisen Valenz- und Leitungsband in erster Näherung eine Zustandsdichte auf, die wurzelförmig von der Energie abhängt (Abb. 4.16b)). Daraus resultiert für einen direkten Halbleiter ein ebenfalls wurzelförmiger Verlauf des Absorptionskoeffizienten. In stark gestörten Kristallgittern treten Potentialfluktuationen auf, die thermisch, aber auch durch strukturelle Effekte bedingt sein können. Sie können in der Zustandsdichte zu exponentiellen Ausläufern von Valenz- und Leitungsband in die Bandlücke hinein führen. Auf den Absorptionskoeffizienten wirken sie sich dermaßen aus, daß auch dieser an der Bandkante einen exponentiellen Verlauf zeigt. Dieser läßt sich oft über den Urbach-Zusammenhang

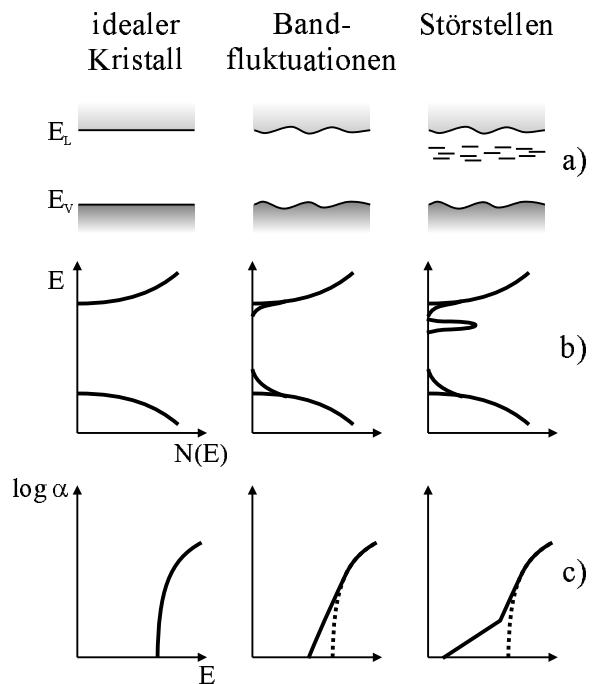


Abb. 4.16: Schematische Darstellung des Einflusses von Bandfluktuationen und Störstellen auf a) Banddiagramm, b) Zustandsdichte und c) Absorptionskoeffizient.

$$\alpha(E) = \alpha_0 \cdot e^{-\frac{E_G - E}{E_U}} \quad (4.36)$$

- α - Absorptionskoeffizient
- α_0 - Konstante
- E_U - Urbach-Energie
- E_G - Bandlücke

Die Urbach-Energie E_U charakterisiert den jeweils stärker ausgeprägten Ausläufer von Valenz- bzw. Leitungsband. Zusätzlich zu Bandfluktuationen führen auch flache Störstellen in der Bandlücke oder aber gebundene Exzitonenzustände zu einem exponentiellen Ausläufer im Absorptionskoeffizienten. Die Bandausläufer sind dann auf eine Verteilung von lokalisierten Zuständen in der Bandlücke zurückzuführen.

Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Meßaufbaus inklusive der apparativen Besonderheiten findet sich in Anhang C.

4.2 Präparationsprozesse

Da es sich bei den Präparationprozessen um chemische und elektrochemische Methoden handelt, wird in diesem Kapitel auf die zugehörigen Reaktionsabläufe näher eingegangen und es werden die entscheidenden Parameter für die jeweilige Präparation herausgearbeitet. Dazu wird insbesondere für die Substrate Wert auf die Faktoren gelegt, die zu einer porösen Struktur führen. Damit grenzen sich vor allem die hier beschriebenen Elektrodepositionsverfahren von der in der Literatur angestrebten Präparation von möglichst glatten Schichten ab. Die Präparation der elektrochemisch geätzten ZnTe-Kristalle und der elektrodeponierten ZnO-Schichten wurde in Kooperation mit dem CNRS Meudon entwickelt. Detaillierte Erläuterungen der einzelnen Prozessschritte sind zum besseren Verständnis der prozeßbestimmenden Parameter hier ausgeklammert und finden sich in Anhang B.

Wie in Kapitel 2.2 ausgeführt wurde, stehen als Substratmaterial sowohl die n-Halbleiter TiO₂ und ZnO als auch der p-Halbleiter ZnTe zur Verfügung. Alle lassen sich entweder in poröser Form präparieren oder aber nachträglich strukturieren. Als Absorbermaterial wurde für diese Arbeit CdTe ausgewählt, das sich per Elektrodeposition, die die optimale Bedeckung des porösen Substrates gewährleisten kann, sowohl n- als auch p-leitend herstellen läßt. Insgesamt ergeben sich also drei Optionen zur Realisierung der η-Solarzelle auf der Basis eines CdTe-Absorbers:

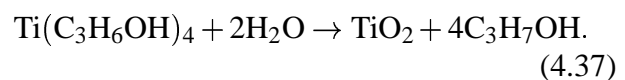
- TiO₂/CdTe: Die TiO₂-Herstellung erfolgt hier über eine Pyrolyse-Reaktion in einem Sprühverfahren.
- ZnO/CdTe: ZnO läßt sich je nach Wahl der Präparationsbedingungen aus wäßriger Lösung strukturiert elektrodeponieren.
- ZnTe/CdTe: Für den p-Halbleiter ZnTe steht zum einen die Erzeugung strukturierter Substrate per nachträglicher Struk-

turierung kristalliner ZnTe-Oberflächen zur Verfügung. Zum anderen ist die Präparation poröser Schichten über einen ähnlichen dem CdTe ähnlichen Elektrodepositionsprozeß möglich.

Zunächst wird die Sprühpyrolyse von TiO₂ behandelt, da sie ein rein chemisches Verfahren darstellt. Bei der folgenden Behandlung der Elektrodeposition von ZnO handelt es sich um eine elektrochemisch initiierte Fällungsreaktion, die damit die Überleitung von chemischen zu rein elektrochemischen Verfahren bildet. Als nächstes folgt die elektrochemische Strukturierung von ZnTe-Kristallen, bevor auf die Elektrodeposition von ZnTe aus wäßriger Lösung eingegangen wird. Die Deposition von ZnTe stellt die Überleitung zur Beschreibung der Absorberdeposition von CdTe dar, da der Elektrodeposition dieser beiden II-VI-Halbleiter ähnliche Reaktionsabläufe zugrunde liegen.

4.2.1 Sprühpyrolyse von TiO₂

Die Sprühpyrolyse von TiO₂ beruht auf der hydrolytischen Umsetzung von Titanetraisisopropylat zu Titandioxid gemäß folgender Reaktion:



Das Sprühen der Ti-Lösung, die $3.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Titanetraisisopropylat in Isopropanol enthält, erfolgt unter 110 bar mittels einer verschließbaren Sprühdüse. Der Schließmechanismus wird über eine Feder geöffnet, deren Vorspannung den Öffnungsdruck bestimmt. Dadurch erhält man einen gepulsten Strahl. Da Reaktion 4.37 nicht sofort vollständig abläuft, sondern die gesprühte Schicht noch Titanhydroxid und Rückstände des Lösungsmittels Isopropanol enthält, wird nach einem Sprühzyklus von 5-6 Minuten bei 400° zwischengetempert, um den Umsatz zu vervollständigen. Diese Sprüh-/Temperaturzyklen können so lange wiederholt werden, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Die gesamte Anlage ist in Abb. 4.17 gezeigt.

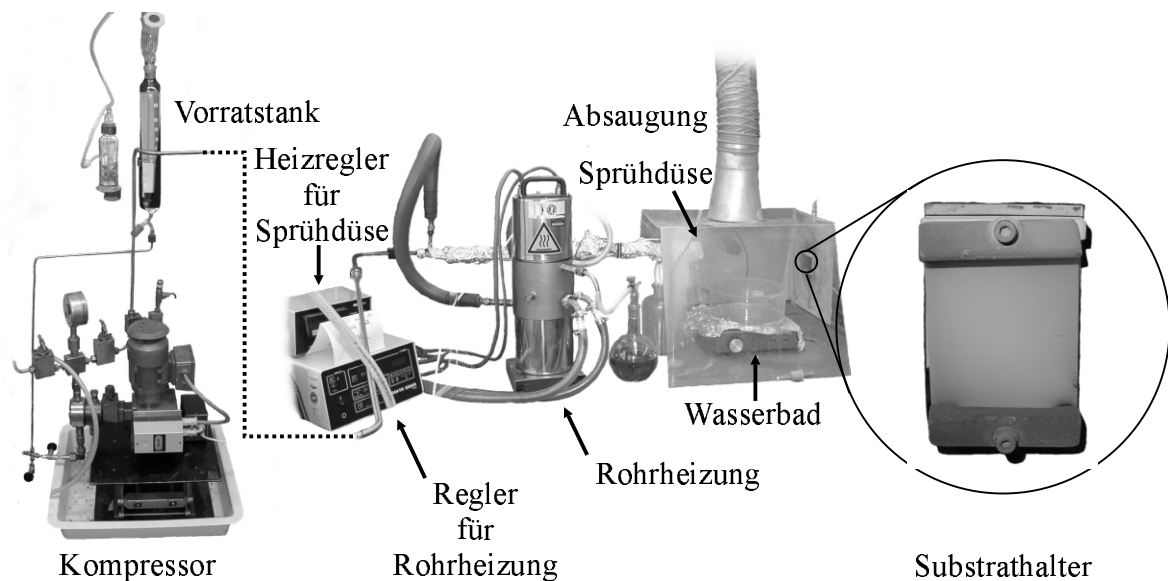


Abb. 4.17: Aufbau zur sprühpyrolytischen Abscheidung von mikroporösen TiO_2 -Filmen

Auf der linken Seite von Abb. 4.17 befindet sich der Vorratstank, der die Lösung mit der Titan-Verbindung enthält. Direkt dahinter schließt sich der Kompressor an, der die Ti-Lösung auf den erforderlichen Druck von 110bar bringt. Der nun folgende Teil der Leitungen ist mit Hilfe eines Ölthermostaten auf 200°C geheizt. Der letzte Teil des Leitungssystems, der auch die Sprühdüse umfaßt, wird über ein elektrisches Heizband separat auf 170°C gehalten. Der Sprühraum selbst ist ein offenes System und wird nur über ein Wasserbad mit einer für den Reaktionsablauf von Gl. 4.37 notwendigen mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre versorgt. Die gezeigte Substratheizung in Kombination mit der verwendeten Sprühdüse sorgen für eine homogene Beschichtung von Substratgrößen von $4 \times 5\text{cm}^2$.

Um die gewünschte poröse Struktur zu erzielen ist ein Zusammenspiel von verschiedenen Faktoren während der Abscheidung wichtig: der Temperatur der Ti-Lösung, die das Titanetraisopropylat enthält, der Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Atmosphäre und der Substrattemperatur. Wichtig für die entstehende Morphologie ist vor allem die Substrattemperatur während des Sprühvorganges, da sie die Verdampfungs-

geschwindigkeit des Lösungsmittels bestimmt. In Abb. 4.18 ist der Einfluß der Substrattemperatur auf die entstehende Morphologie gezeigt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß bei vergleichsweise hoher Substrattemperatur die TiO_2 -Filme dichter sind, wie es auch in der Literatur berichtet wird [Kav95]. Wird die Substrattemperatur während des Sprühprozesses niedriger gewählt, tritt bei der Filmabscheidung Ribbildung auf, die zu einer porösen Struktur führt. Bei weiterer Erniedrigung der Substrattemperatur wird die entstehende Struktur zunehmend offener und es entstehen größere, voneinander isolierte einzelne TiO_2 -Agglomerate.

Zusätzlich zur Abhängigkeit von der Substrattemperatur zeigt sich die entstehende Morphologie abhängig von der Dicke der präparierten Schicht. Dazu sind in Abb. 4.19 Elektronenmikroskopaufnahmen einer Schicht gezeigt, die mit gradueller Dicke präpariert wurde.

Es ist deutlich zu erkennen, daß das Wachstum des TiO_2 -Films bei 160° Substrattemperatur zunächst in einer netzartigen Struktur beginnt. Erst ab einer Filmdicke von etwa 600nm beginnen sich die Querverbindungen dieser Struktur zu verlieren und die Morphologie wird offener.

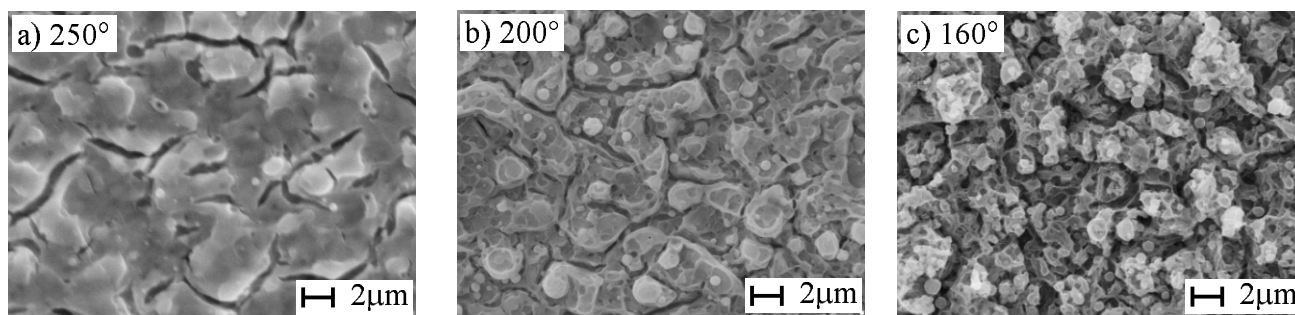


Abb. 4.18: Elektronenmikroskopieaufnahmen von Sprühyrolyse-TiO₂ mit einer Dicke von etwa 1.5 μm, das bei verschiedenen Substrattemperaturen präpariert wurde.

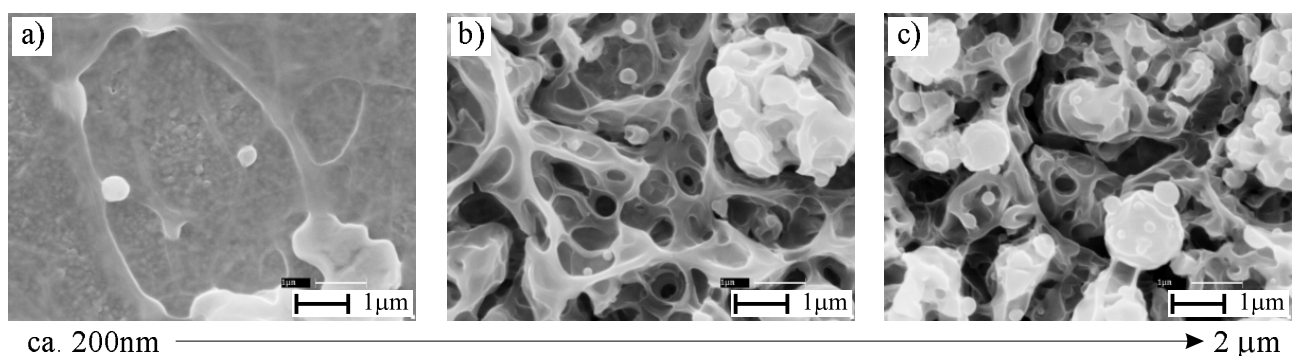


Abb. 4.19: Verschiedene Zonen auf einer mit gradueller Schichtdicke bei 160°C Substrattemperatur präparierten mikroporösen TiO₂-Schicht. Bei Filmen um 200nm ist die Struktur des SnO₂ unter der TiO₂-Netzstruktur noch gut zu erkennen, während bei zunehmender Schichtdicke die TiO₂-Struktur immer offener wird und die Netzstruktur verliert.

Ab einer Schichtdicke von 1.5 μm zeigt sich dann die schon in Abb. 4.18 diskutierte Struktur mit einzelnen TiO₂-Agglomeraten. Für die Verwendung in der η-Solarzelle erwiesen sich Schichten als günstig, die bei einer Substrattemperatur von 160° hergestellt wurden und eine Schichtdicke zwischen 1 und 2 μm besaßen. Damit resultiert eine Morphologie, wie sie in Abb. 4.19c) gezeigt ist.

Ein weiteres Oxid, das für die Verwendung in der η-Solarzelle in Betracht gezogen wird, ist das n-leitende ZnO. Hier hat sich in Arbeiten der Kooperationspartner am CNRS Meudon gezeigt, daß sich die Struktur von elektrodeponierten ZnO-Schichten durch die Wahl der Präparationsparameter vorzüglich auf die Anforderungen in der η-Solarzelle abstimmen läßt, wie im folgenden

Abschnitt gezeigt wird.

Die nun folgenden elektrochemischen Verfahren greifen alle auf einen sog. Drei-Elektroden-Aufbau zurück.

In dem in Abb. 4.20 schematisch dargestellten Dreielektrodenaufbau wird bei der potentiostatischen⁷ Versuchsführung das Potential an der Arbeitselektrode bezüglich einer Referenzelektrode festgelegt. Die Potentialeinstellung erfolgt über eine dritte Elektrode, die sog. Gegenelektrode, über die der Stromfluß zur Arbeitselektrode erfolgt. Ein Dreielektrodenaufbau ermöglicht eine vom Stromfluß unabhängige Messung des Potentials, da die Referenzelektrode nahezu inert, d.h. nicht durch Reaktionsabläufe an der Elektrodenoberfläche beeinträchtigt ist. Daher wird die Re-

⁷Anm.: potentiostatisch = bei konstanter Spannung, im Gegensatz zu galvanostatisch = bei konstantem Strom.

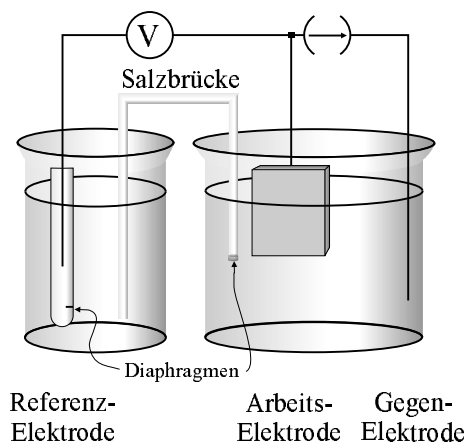
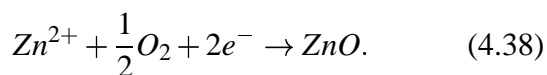


Abb. 4.20: Schematische Skizze eines Dreielektrodenaufbaus zur Durchführung potentiostatischer Depositions- und Korrosionsexperimente.

ferenzelektrode von der Abscheidelösung abgekoppelt, dadurch, daß sie sich in einem separaten Gefäß mit einer leitfähigen Lösung befindet⁸. Die leitfähige Ankopplung an die Abscheidelösung und damit an die Arbeitselektrode erfolgt über eine sog. Salzbrücke, deren Elektrolyt Ionen enthält, die auch in der Abscheidelösung vorliegen. Über diese Elektrolytwahl wird sowohl die Kontamination der Abscheidelösung als auch die der Referenzelektrode durch Diffusion minimiert.

4.2.2 Elektrodeposition von ZnO

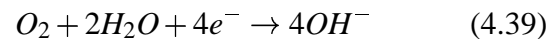
Die Elektrodeposition von ZnO erfolgt aus einer wäßrigen Lösung, die Zn-Ionen und molekularen O₂ enthält. Die Nettoreaktion besteht dabei aus



Nach [Peu98] handelt es sich bei der Bildung von ZnO um eine elektrochemisch über eine lokale pH-Wert-Änderung direkt vor der Elektrodenoberfläche initiierte Fällungsreaktion: die Bildung

⁸Dazu wird ein Elektrolyt verwendet, der möglichst die gleichen Ionen enthält, die auch im Referenzsystem Verwendung finden.

von Hydroxidionen nach



spielt dabei die zentrale Rolle, da sie direkt vor der Elektrode den pH-Wert soweit erniedrigt, daß die Fällung von ZnO (pH > 6.6) bzw. Zn₅(OH)₈Cl₂ (pH < 6.6) möglich wird. Welches Oxid gebildet wird, hängt dabei stark von der Zn-Konzentration in der Lösung ab, da die Zn-Umwandlungsreaktion 4.38 eine puffernde Wirkung besitzt, d.h. der lokalen Erhöhung des pH-Wertes aufgrund von 4.39 also entgegenwirkt. Ein höherer Zn-Gehalt (> 2 · 10⁻² M [Peu98]) in der Lösung führt somit vor der Elektrodenoberfläche zu pH < 6.6 und damit zur Abscheidung von Zinkhydroxochlorid. Um die Bildung des Hydroxochlorids zu unterdrücken, muß also mit einer geringen Zn-Konzentration von 1 · 10⁻³ M ZnCl₂ in der Abscheidelösung gearbeitet werden. O₂ liegt durch kontinuierliches Durchleiten durch die Lösung in Sättigungskonzentration vor. Zur Gewährleistung der Leitfähigkeit der Lösung wird zusätzlich 0.1 M KCl als Leitsalz zugegeben. Eine gute Kristallinität der abgeschiedenen Schichten wird durch eine Abscheidetemperatur von 80° erreicht. Als Abscheidenspannung wurde durchgängig mit U_{dep} = -0.76 V vs. NHE gearbeitet.

Als entscheidend für die Morphologie der entstehenden ZnO-Filme stellte sich die Keimbildung auf dem verwendeten SnO₂-Substrat heraus, was in Abb. 4.21 gezeigt ist.

Die Elektronenmikroskopaufnahmen zeigen, daß sich durch eine galvanostatische Vorbehandlung bei unterschiedlichen Stromdichten direkt vor der eigentlichen Abscheidung die Keimdichte auf dem Substrat entscheidend beeinflussen läßt: ohne vorherigen Stromfluß werden die Keime durch Verunreinigungen auf dem Substrat gesetzt, so daß ausgehend von diesen Keimen büschelartig agglomerierte ZnO-Nadeln entstehen. Durch einen kathodischen Strompuls von -4.5 mA/cm² für 15 s werden sehr dichte Wachstumskeime gesetzt, die dann zu einem sehr gleichmäßigen, ausgerichteten Nadelwachstum führen. Eine noch

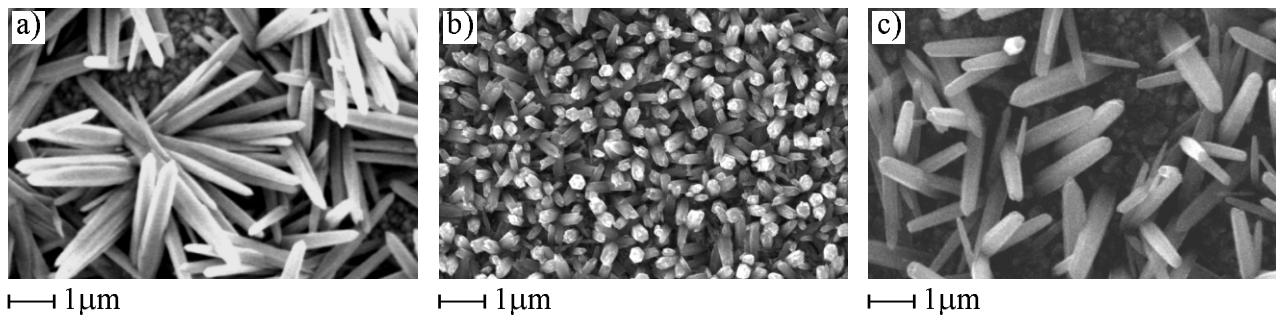


Abb. 4.21: Elektronenmikroskopaufnahmen von elektrodeponiertem ZnO mit unterschiedlichen Vorbehandlungen des Substrates: a) ohne Vorbehandlung, b) vor der Abscheidung Strom von -4.5mA/cm^2 für 15s zur Keimbildung und c) Strom von -2mA/cm^2 für 6s zur Keimbildung.

höhere Dichte der Keime führt zum Wachstum eines geschlossenen Filmes [Pau99]. Durch eine sanftere Stromvorbehandlung von -2mA/cm^2 für 6s werden die Kristallisationskeime weniger dicht gesetzt, aber trotzdem ein gleichmäßiges Wachstum ohne Büschelbildung erzielt. Durch den erhöhten Massentransport aus der Lösung zu den einzelnen Nadeln erhöht sich dabei konträr zur Nadeldichte der Durchmesser der Nadeln.

Neben der direkten Präparation strukturierter Schichten besteht auch die Möglichkeit, glatte Substrate nachträglich elektrochemisch zu strukturieren, wie es für das ZnTe gezeigt wird. Auch in der Strukturierung durch elektrochemisches Ätzen ist der Massentransport in der Lösung existentiell wichtig, hier allerdings aus der Lösung auf die Elektrodenoberfläche, sondern von der Substratoberfläche in die Lösung. Beim elektrochemischen Ätzen von ZnTe, einem p-leitenden Kandidaten für die Verwendung als Substrat in der η -Solarzelle, konkurrieren die Umsatzreaktion an der Kristalloberfläche mit der Lösung der Umsetzungsprodukte im Elektrolyten. Nur wenn ein Gleichgewicht gefunden wird, ist ein Massenabtrag von der Oberfläche möglich, wie der folgende Abschnitt zeigt.

4.2.3 Elektrochemisches Ätzen von ZnTe

Polykristallines ZnTe kann nachträglich elektrochemisch strukturiert werden, wie die Kooperationspartner am CNRS Meudon gezeigt haben [Zen99]. Die Strukturierung erfolgt durch eine elektrochemische Zersetzungsreaktion in $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 1:4:20. Die beteiligten Reaktionen bei bestimmten angelegten Spannungen lassen sich einer Strom-Spannungskennlinie, einem sog. Voltammogramm entnehmen. Die Kennlinie eines ZnTe-Kristalls in dieser Ätzlösung ist in Abb. 4.22 gezeigt.

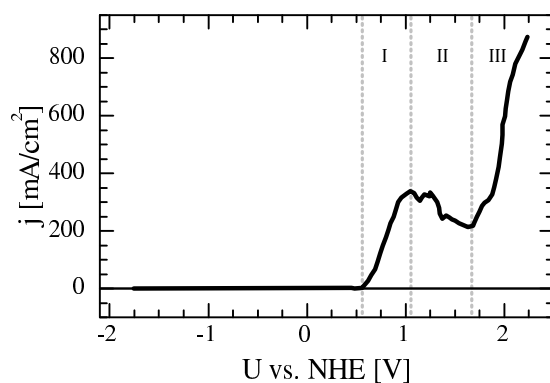
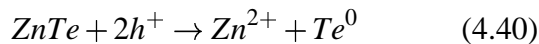


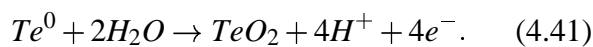
Abb. 4.22: Voltammogramm eines ZnTe-Kristalls in Ätzlösung.

Das Voltammogramm in Abb. 4.22 zeigt, daß nur im anodischen Bereich ab etwa 0.54V vs. NHE (Bereiche I, II und III) ein signifikanter

Strom auftritt. Dieser wird in Bereich I und II der Bildung von elementarem Te^0 durch die an der Elektrodenoberfläche zur Verfügung gestellten Löcher nach



zugeschrieben. Ab etwa 1.1V vs. NHE tritt ein Maximum im Strom auf, d.h. oberhalb dieser Spannung (Bereich II) geht die Zersetzung des ZnTe nach 4.40 zurück. Dies begründet sich in der hier stattfindenden Oxidation des Te^0 gemäß



Das entstehende TeO_2 ist schwer löslich und hemmt als Niederschlag auf der Oberfläche die Auflösungsreaktion nach Gl. 4.40. Die hemmenden Reaktionsprodukte müssen im Anschluß an die Ätzbehandlung mit Hilfe einer Polysulfid-Lösung von der Oberfläche entfernt werden⁹. Der starke Anstieg des Stromes, der sich im Bereich III anschließt, beruht auf der Entstehung von O_2 an der Elektrode und ist für den Ätzprozeß unerheblich.

In Experimenten zeigte sich, daß eine bessere Homogenität der Morphologie erzielt werden konnte, wenn unter galvanostatischen Bedingungen, d.h. mit konstanter Stromdichte gearbeitet wurde. Die Stromdichte wurde entsprechend der im Bereich II beobachteten Stromdichte von $200\text{mA}/\text{cm}^2$ in Abb. 4.22 gewählt.

Das Ätzen von ZnTe-Kristallen zeigt eine starke Abhängigkeit von der Kristallorientierung. Dazu ist in Abb. 4.23 die geätzte (110)-Oberfläche eines ZnTe-Kristalls gezeigt.

In den Elektronenmikroskopaufnahmen ist für die (110)-Oberfläche deutlich ein charakteristischer Winkel von 90° zu erkennen. Diese beruht auf der Symmetrie der (110)-Oberfläche der ZnTe-Kristallstruktur, wie sie in Abb. 4.24b dargestellt ist.

⁹Eine detaillierte Beschreibung des Prozesses findet sich in Anhang B.

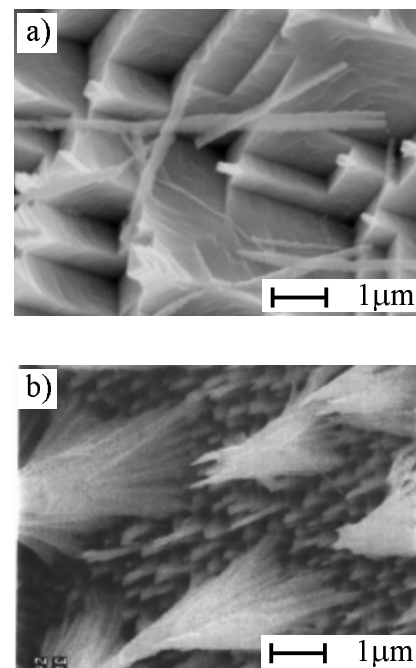


Abb. 4.23: Elektronenmikroskopaufnahme einer geätzten ZnTe-(110)-Oberfläche: a) mit teilweise vom Substrat gelösten ZnTe-Nadeln, b) ZnTe-Nadeln nach längerem Ätzen.

Außerdem wird in Abb. 4.23 deutlich, daß sobald die Ätzmuster groß genug sind, der Ätzprozeß nur noch in der Tiefe fortgesetzt wird, während die Kanten, die resistenter gegenüber dem Ätzprozeß sind, bestehen bleiben. Es entstehen lange ZnTe-Nadeln, die nur noch über ihre Basis mit dem Kristall verbunden sind. Bei längerer Ätzbehandlung gelingt es, mehrere μm lange, 100-200nm dicke ZnTe-Nadeln auf der Kristalloberfläche zu präparieren, die jedoch aufgrund der Kapillarwirkung beim Herausnehmen aus der Lösung zu Bündeln agglomerieren. Eine ähnliche, aber nicht so gleichmäßige Nadelbildung zeigt sich auch bei der Behandlung einer (111)-Oberfläche, die in Abb. 4.25 gezeigt ist.

Die in Abb. 4.25a) auftretende Symmetrie bei der (111)-Oberfläche ist hexagonal. Auch sie kann über die in Abb. 4.24c) gezeigte dreizählige Symmetrie der (111)-Kristallfläche erklärt werden. Es treten bei längerer Ätze ebenfalls nadelartige Strukturen auf, die jedoch mit ca. 600nm Durchmesser deutlich größer sind.

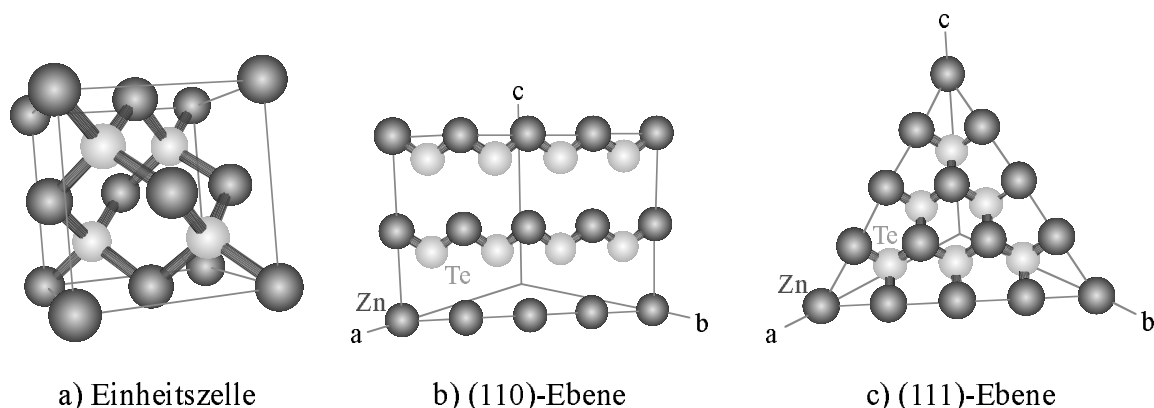


Abb. 4.24: Zinkblende-Struktur des ZnTe-Gitters und Symmetrien in verschiedenen Ebenen des Gitters.

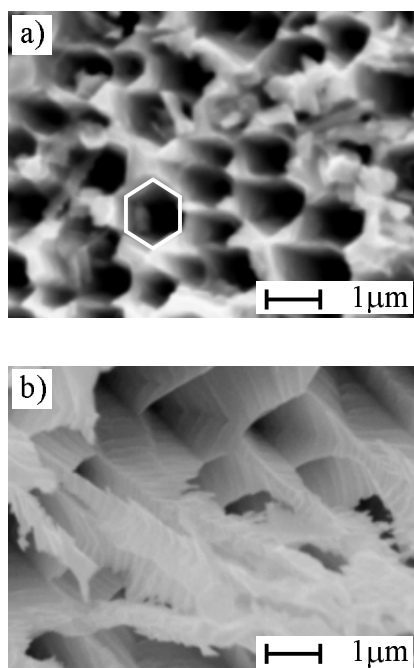


Abb. 4.25: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer geätzten ZnTe-(111)-Oberfläche: a) Übersicht, b) ZnTe-Nadeln nach längerem Ätzen.

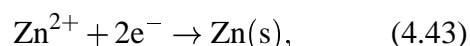
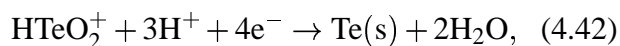
Die Entstehung der Nadeln kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, daß der Transport der für den Ätzprozeß nach Gl. 4.40 notwendigen Löcher in den Nadeln gehemmt ist. Je länger die Nadeln werden, umso resistenter werden sie also, es setzt Selbststabilisierung ein. Da die Oberfläche mit den nadelartigen Strukturen sehr empfindlich ist und nur mit großem Aufwand präpariert werden kann, beschränkte

sich die Verwendung des geätzten ZnTe für die η -Solarzelle im Weiteren auf die in Abb. 4.25a) gezeigte (111)-Oberfläche.

Neben der vorgestellten nachträglichen Strukturierung von polykristallinem ZnTe ist es auch möglich, ZnTe in poröser Form zu elektrodeponieren. Zwar erlaubt der Prozeß keine so beeindruckende Kontrolle der Morphologie wie im Falle des ZnO, aber auch das elektrodeponierte poröse ZnTe kommt für eine Verwendung als Substrat in der η -Solarzelle in Frage.

4.2.4 Elektrodeposition von ZnTe

Die elektrochemische Abscheidung von ZnTe aus einer Lösung, die beide für die Reaktion benötigten Ionen enthält, wird nach einem in [Krö78] beschriebenen Mechanismus über die energetische Lage der metallbildenden Einzelreaktionen charakterisiert. Da in der verwendeten sauren Lösung mit gelöstem TeO_2 und ZnSO_4 gearbeitet wird, sind also folgende elektrochemischen Reaktionen zu betrachten:



wobei gilt:

$$U_s = -0.044\text{V vs. NHE} \quad \text{für Gl. 4.42,}$$

$$U_s = -0.76\text{V vs. NHE} \quad \text{für Gl. 4.43.}$$

Die Reaktion zur Bildung von ZnTe erfolgt ohne die Bereitstellung von Elektronen gemäß

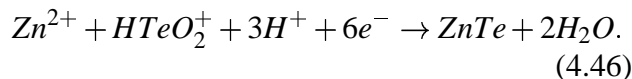


wobei nach

$$\Delta G^0 = -141.6 \text{ kJ/mol} \quad (4.45)$$

ΔG^0 - Freie Enthalpie
 U_s - Schwellspannung

Energie frei wird. Die frei werdende Energie wird dazu verwendet, die Umsetzung der unedleren Komponente Zn (Gl. 4.43) schon unterhalb der eigentlichen Schwellspannung U_s zu ermöglichen¹⁰, so daß die ablaufende Nettoreaktion lautet:



In der Praxis hat sich gezeigt [Kön98], daß die in [Krö78] angestellten ausschließlich thermodynamischen Überlegungen, die eine Abscheidung zwischen -0.15V vs. NHE und $U_s^{\text{Zn}} = -0.76\text{V}$ vs. NHE ermöglichen sollten, auf das ZnTe-System nur begrenzt anwendbar sind. So wurde in [Kön98] ein sehr enges Prozeßfenster sowohl bezüglich der Zn- und Te-Konzentrationen als auch des pH-Wertes und der Abscheidenspannung ermittelt, innerhalb dessen die stöchiometrische Abscheidung von ZnTe-Filmen möglich ist. In dieser Arbeit wurde daher mit einer Zn-Konzentration von 0.02M und einer Te-Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ bei einem pH-Wert von 4.5 gearbeitet und die Abscheidenspannung zu -0.6V vs. NHE gewählt. Diese Abscheidungsbedingungen erlauben die Präparation stöchiometrischer Schichten ohne Te-Fremdphasen, wie Abb. 4.26 zeigt.

Das Röntgendiffraktogramm weist außer den Substratreflexen die Reflexe für kubisches ZnTe auf. Weitere Reflexe, die auf Überschuß-Te hindeuten, sind nicht vorhanden. Auch die Bestimmung der Elementverhältnisse per EPMA¹¹

¹⁰Ein solcher Reaktionsmechanismus wird daher als Unpotentialabscheidung bezeichnet.

¹¹EPMA = Electron probe microanalysis

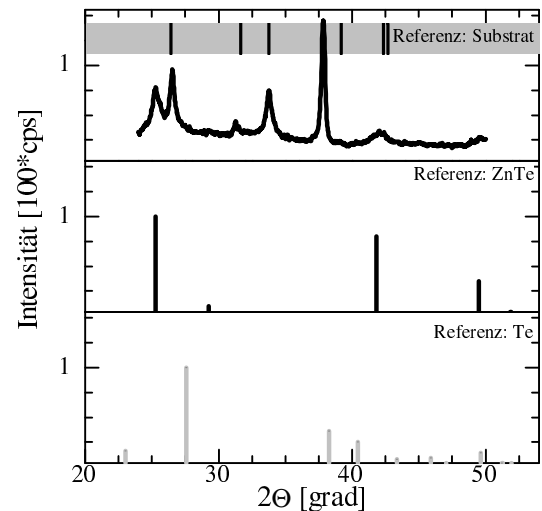


Abb. 4.26: Röntgendiffraktogramm von elektrodeponiertem ZnTe auf SnO_2 -Glas: mit angegeben sind die Referenzwerte für kubisches ZnTe und für hexagonales Te. Die Substratreflexe sind grau unterlegt angegeben.

bestätigt die stöchiometrische Abscheidung mit einem Fehler von 0.1%.

Zur Kontrolle der Schichtmorphologie ist der Massentransport aus dem Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche wichtig: es wurde festgestellt, daß höhere Stromdichten und damit höherer Massentransport zu chaotischem Wachstum von ZnTe und damit rauen Schichten führen [NS95]. Dies konnte auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden, wie die Elektronenmikroskopaufnahmen in Abb. 4.27 zeigen.

Während die bei geringerer Stromdichte, also bei geringerem Massentransport zur Elektrodenoberfläche, deponierte Probe in der Morphologie vergleichsweise kleine und dicht gepackte Teilchen zeigt, sind bei höheren Stromdichten die beobachteten Teilchen größer und zu einer deutlich offeneren Struktur zusammengesetzt. Diese offene Struktur ist für eine Verwendung der elektrodeponierten ZnTe-Filme als strukturiertes Substrat in der η -Solarzelle durchaus geeignet. Daher wird für eine weitere Charakterisierung der rauen ZnTe-Filme an dieser Stelle auf Abschnitt 6.1 verwiesen.

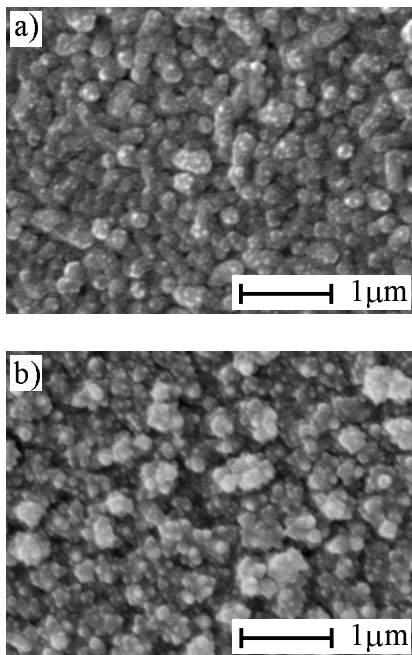


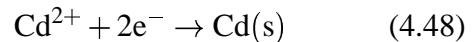
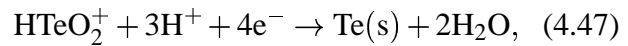
Abb. 4.27: Elektronenmikroskopaufnahme von elektrodeponiertem ZnTe auf SnO₂-Substrat deponiert bei a) $j_{dep} = -170 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. b) $j_{dep} = -200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Damit sind die Präparationsmethoden der Substratmaterialien vorgestellt und es kann die Erläuterung der Absorberdeposition erfolgen. Die Elektrodeposition von CdTe beruht prinzipiell auf einem ähnlichen Mechanismus wie die Elektrodeposition von ZnTe. Während sich der Prozeß für das ZnTe jedoch noch in der Entwicklungsphase befindet, werden die Details der CdTe-Abscheidung schon seit vielen Jahren untersucht. Dementsprechend wird im folgenden Abschnitt auf die bestehenden Erkenntnisse für die Elektrodeposition CdTe auf planaren Substraten zurückgegriffen. Besonderheiten der Deposition auf porösen Substraten, wie sie sich für die Realisierung der η -Solarzelle als wichtig erweisen, werden später in Abschnitt 6.3 behandelt.

4.2.5 Elektrodeposition von CdTe

Die in dieser Arbeit verwendete Elektrodeposition von CdTe aus wäßriger Lösung ist ein klas-

sisches Beispiel für den in [Krö78] beschriebenen Mechanismus zur kathodischen Abscheidung von binären Verbindungshalbleitern. Daher sind die beteiligten Reaktionen ähnlich zu denen der schon beschriebenen ZnTe-Abscheidung:



und



mit

$$U_s = 0.110\text{V vs. NHE} \quad \text{für Gl. 4.47,}$$

$$U_s = -0.460\text{V vs. NHE} \quad \text{für Gl. 4.48}$$

und

$$\Delta G^0 = -106.7\text{kJ/mol}. \quad (4.50)$$

$$\begin{array}{l} \Delta G^0 \quad - \text{Freie Enthalpie} \\ U_s \quad \quad - \text{Schwellspannung} \end{array}$$

Ähnlich wie bei der Elektrodeposition von ZnTe handelt es sich auch hier um eine Unterpotentialabscheidung: Die bei der Verbindungsbildung frei werdende Energie ΔG^0 kann dazu benutzt werden, die Abscheidung der edleren Komponente (in diesem Falle Cd) schon vor Erreichen der Schwellspannung U_s in Gang zu setzen. Auch bei dieser Unterpotentialabscheidung muß die unedlere Komponente, also Cadmium, im deutlichen Überschuß vorliegen. Die verwendete Lösung enthält 0.5M CdSO₄ und 2.5·10⁻⁴M TeO₂. Tellurdioxid ist in H₂O unlöslich, erst bei Zugabe von H⁺-Ionen, also im Säuren, entsteht der lösliche HTeO₂⁺-Komplex. Daher wird bei einem pH-Wert von 1.6 gearbeitet, um genügend TeO₂ in Lösung zu bringen. Die Temperatur des Bades wird während der gesamten Abscheidedauer auf nahezu 100° gehalten, um ein optimales Kristallitwachstum zu ermöglichen. Der verwendete Aufbau ist in Abb. 4.28 gezeigt.

Das in Abb. 4.29 gezeigte Voltammogramm illustriert den möglichen Spannungsbereich für die CdTe-Abscheidung.

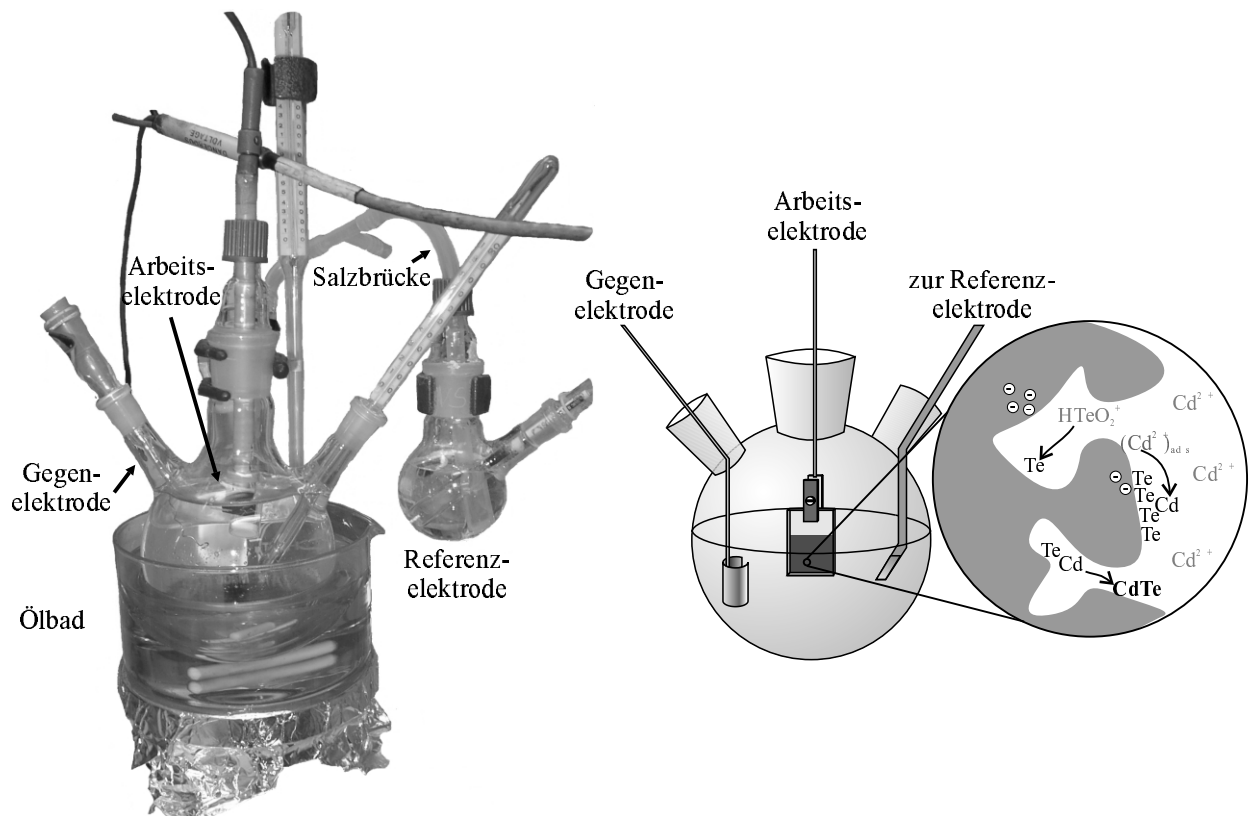


Abb. 4.28: Aufbau zur Elektrodeposition von CdTe aus wässriger Lösung in Drei-Elektrodenanordnung.

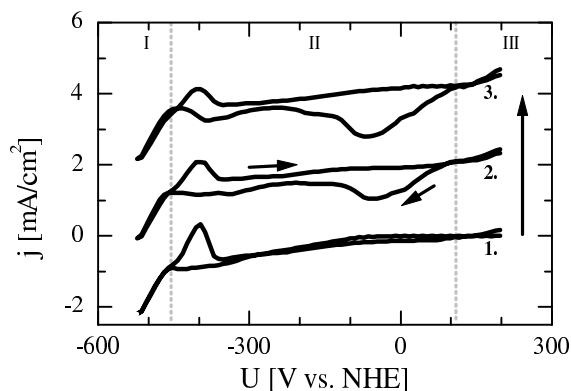


Abb. 4.29: Voltammogramm einer SnO_2 -beschichteten Arbeitselektrode in CdTe-Abscheidelösung: dargestellt sind die ersten drei Rampendurchläufe. Zur Verdeutlichung sind der zweite und dritte Durchlauf nach oben versetzt dargestellt.

-110mV. Sie kennzeichnet den Einsatz der Te-Abscheidung nach 4.47. Bei -470mV ist deutlich der Einsatz der Abscheidung von metallischem Cd (Bereich I) zu erkennen. Wird die Rampe in Gegenrichtung durchlaufen, so wird zunächst das abgeschiedene Cd wieder aufgelöst, was sich in einem anodischen Strom äußert. Über den Schnittpunkt beider Kurven zwischen Hin- und Rückrichtung wird häufig der Einsatz der Cd-Abscheidung definiert. Die Auflösung des Te bzw. CdTe erfolgt bei Spannungen $>200\text{mV}$ und ist in Abb. 4.29 nur noch im Ansatz dargestellt. Bei sukzessivem Durchlaufen der Spannungsrampe¹² zeigt sich innerhalb von Bereich II ein Maximum bei etwa -50mV, der den Einsatz der CdTe-Abscheidung kennzeichnet. Damit ergibt sich ein gesamtes Spannungsfenster für die

Beim Durchfahren einer Spannungsrampe in kathodischer Richtung zeigt sich bei der ersten Rampe ein leichtes Ansteigen des Stromes bei

¹²Da nicht bis in den anodischen Auflösungsbereich hineingelaufen wird, erfolgt ein sukzessiver Aufbau einer CdTe-Schicht.

CdTe-Abscheidung von 420mV. Der allmähliche Aufbau des CdTe-Einsatzpunktes ist ein Zeichen dafür, daß sich erst nach einem gewissen Schichtaufbau ein Reaktionsgleichgewicht einstellt: die Umwandlung der Cd^{2+} -Ionen findet auf schon reagiertem Te an der Oberfläche statt. Auf den Cd-Atomen erfolgt dann wieder die Umwandlung von HTeO_2^+ zu Te [SR93]. Damit werden Te- und Cd-Lagen im Wechsel abgeschieden, was die starke (111)-Orientierung von elektrodeponierten CdTe-Filmen erklärt. Bei der Bildung von CdTe [Sel86] spielt die Adsorption von Cd^{2+} -Ionen eine wichtige Rolle. Die Adsorption gewährleistet, daß immer genügend Cd für die Reaktion zur Verfügung steht. Durch die so erfolgende selbstregulierende Abscheidung wird die stöchiometrische Deposition von CdTe über einen weiten Spannungsbereich von 250mV möglich. Die Stöchiometrieabweichung bewegen sich hier im Bereich von einigen ppm [Cow89], was zu einer effektiven Dotierung entweder über Cd-Überschuß (n-Leitung) oder über Te-Überschuß oder Cd-Leerstellen (p-Leitung) führt. Eine Übersicht über die Abscheidenspannungen und die zugehörigen Dotierkonzentrationen ist in Tab. 4.1 gegeben.

Homöübergang entstand. Die angegebene Dotierkonzentration wurde, da sie über Messungen im Elektrolyten bestimmt wurde, jeweils für die außenliegende, also die p-leitende Schicht gegeben.

Tab. 4.1: Elektrische Eigenschaften von elektrodeponiertem CdTe als Funktion der Abscheidenspannung U_{dep} aus [Kam95b]

U_{dep} [mV]	Leitungstyp	n_e bzw. n_p
-460	n	$1.9 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$
-400	n/p	$8.8 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$
-340	n/p	$5.3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$
-220	p	$8.5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$

In [Kam95b] zeigte sich die n- bzw. p-Dotierung für Cd- bzw. Te-reich präparierte Filme deutlich. Im Bereich dazwischen begann das Wachstum zunächst mit n-Material und wandelte sich dann sukzessive über einen mit der Schichtdicke wachsenden Spannungsabfall über den Film in p-Material um, so daß eine CdTe-