

# TCO für Dünnschichtsolarzellen und andere Anwendungen III

10.-12.04.2005  
in Freiburg / Unstrut

ForschungsVerbund  
Sonnenenergie  
Workshop

TCO für  
Dünnschichtsolarzellen und  
andere Anwendungen III

10.-12.04.2005  
in Freyburg / Unstrut

Herausgeber:  
Klaus Ellmer,  
HMI Berlin  
Gerd Stadermann,  
ForschungsVerbund Sonnenenergie (FVS)



FVS • Workshop 2005

Veranstalter: Hahn-Meitner-Institut (HMI)

## Inhalt

- 8 Vorwort zum Tagungsband  
K. Ellmer

### Session I Grundlagenuntersuchungen zum Zinkoxid

- 12 Metallorganische Gasphasenepitaxie von ZnO:  
Auf dem Weg zur p-Leitung  
A. Krost
- 19 ZnO-Dünnschichten gezüchtet mit Laserplasma-Abscheidung  
(PLD) - Forschungsstand und Anwendungen  
M. Lorenz
- 25 Epitaxial Deposition of ZnO  
A. Andres
- 28 Strukturelle und elektrische Untersuchungen von  
modulationsdotierten ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:Al-Schichten  
G. Vollweiler

## Session II Optische Messungen an TCO-Schichten

- 34 Optische Bestimmung der Eigenschaften freier Ladungsträger in ZnO-Dünnschichten mittels spektroskopischer Infrarotellipsometrie  
C. Bundesmann
- 37 Sauerstoff im Zwischengitter: Der Schlüssel zum Verständnis des Wachstums, der Mikrostruktur und der optischen und elektrischen Eigenschaften von  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ -Schichten  
D. Mergel
- 44 Elektrische und optische Eigenschaften reaktiv gesputterter  $\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_x$ -Schichten  
R. Mientus

## Session III ZnO-Schichten für Dünnschicht-solarzellen

- 50 ZnO-Schichten für Silizium-Dünnschicht-solarzellen: Stand, Potenzial und Herausforderungen  
B. Rech
- 55 Abscheidung von ZnO-Schichten mittels der LPCVD-Technik für die Anwendung in der Dünnschichtphotovoltaik  
U. Kroll
- 61 TCO-Schichten für die CIGS-Solarmodulproduktion  
M. Oertel

- 66 Einsatz von n-ZnO:Al als Fensterschicht in der Pilotfertigung von CIGSSe-Solarmodulen: Status & Entwicklung  
S. Visbeck
- 71 Transparente ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontaktschichten für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen  
R. Menner
- 79 Die Stabilität von ZnO bei beschleunigter Alterung  
R. Klenk

## Session IV Grundlagen zum ZnO und zum Magnetronspütern

- 86 Electrical Properties of ZnO Thin Films  
M. Grundmann
- 90 In-situ-Untersuchungen an TCO-Oberflächen und -Grenzflächen  
A. Klein
- 96 Reactive Sputtering of doped ZnO: Steps towards an atomistic understanding of structure formation  
O. Kappertz
- 103 Nicht-konventionelle Plasmadiagnostik  
H. Kersten

## Session V Materialforschung zu TCO-Schichten für Solarzellen und OLED-Anzeigen

- 116 Plasmaanalyse an Sputteranlagen zur ZnO-Deposition  
R. Wiese
- 122 Alternative Fensterstruktur für Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen  
A. Grimm
- 126 Wasserstoffbindung in ZnO  
N. H. Nickel
- 129 TCO-Schichten für OLED-Displays und Beleuchtungen  
Ch. May
- 138 Sputtern von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten mit dem Rotatable-Magnetron  
M. Dimer

## Session VI Großflächige Beschichtung von TCO-Schichten für Dünnschicht-solarzellenmodule

- 148 Abscheidung von TCO-Schichten mittels DC-Pulssputtern mit HF-Überlagerung  
M. Ruske
- 154 Roll-to-Roll-Abscheideverfahren von TCO-Schichten für Solarzellen und andere Anwendungen  
R. Schlatmann
- 160 Heuristische Simulation der Plasma-Impedanz beim reaktiven Magnetron-Sputtern  
A. Pflug
- 167 Aufskalierung reaktiv gesputterter ZnO:Al-Schichten für Dünnschicht-Solarmodule  
V. Sittinger
- 169 Wasserstoffdotierung von ZnO:Al-Schichten aus keramischen Targets  
F. Ruske
- 172 Application of Linear Ion Source Technology for TCO Coating  
J. Müller

178	Referentenverzeichnis
181	Teilnehmerverzeichnis
184	FVS-Mitgliedsinstitute
186	Impressum

# Vorwort

Klaus Ellmer  
HMI  
ellmer@hmi.de

Dieser Tagungsband des dritten FVS-Workshops „Transparente leitende Oxide (TCOs) für Dünnschichtsolarzellen und andere Anwendungen“ vereinigt alle Beiträge, die Anfang April 2005 in Freyburg an der Unstrut gehalten wurden.

TCO-Schichten sind bereits heute von großer technischer Bedeutung, insbesondere für Flachbildschirme, zunehmend aber auch für Dünnschichtsolarzellen.

Naturgemäß waren die meisten Vorträge technologischen und anwendungsorientierten Problemen gewidmet, dominiert vom TCO-Material Zinkoxid, das seit einigen Jahren eine unerwartete Renaissance in der Grundlagenforschung erlebt als möglicher transparenter Elektronikwerkstoff der Zukunft für blaue Laser und transparente Transistoren und Dioden.

Trotz der schon starken kommerziellen Nutzung von transparenten leitenden Oxiden sind viele physikalische Grundfragen noch nicht oder unzureichend beantwortet:

- Warum ist Indium-Zinn-Oxid (ITO) das niederohmigste TCO-Material?
- Welches ist die untere Grenze für den spezifischen Widerstand von TCO-Schichten?
- Wie funktioniert der Dotierprozess in transparenten leitenden Oxiden?
- Welche Streuprozesse begrenzen die Beweglichkeit in entartet dotierten TCO-Schichten?
- Kann Zinkoxid (oder andere oxidische Materialien) gut p-leitend hergestellt werden?

- Wie lässt sich die Bandanpassung TCO-Schicht/Halbleiter in elektronischen Bauelementen (Solarzellen, lichtemittierende Dioden) beeinflussen?

An der Schnittstelle von Grundlagen- und angewandter Forschung sehen wir erfolgversprechende Ansätze für die TCO-Forschung, um die offenen Fragen zu klären und neue TCO-Materialien zu finden und zu entwickeln.

Eine Diskussionsrunde während unseres Workshops, moderiert von Michael Powalla (ZSW), versuchte künftige Forschungsschwerpunkte zu spezifizieren, über die wir hoffentlich beim vierten TCO-Workshop schon Neues hören können.

Insgesamt war dieser Workshop, der Grundlagen- und Materialforscher mit Technologen und Anlagenbauern zusammenbrachte, eine gute Bestandsaufnahme der Forschung auf diesem Gebiet in der Bundesrepublik.

Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um dem Hahn-Meitner-Institut und dem ForschungsVerbund Sonnenenergie für die finanzielle und organisatorische Unterstützung dieses Workshops zu danken.



# Session I Grundlagenuntersuchungen zum Zinkoxyd

# Metallorganische Gasphasenepitaxie von ZnO: Auf dem Weg zur p-Leitung

## Kurzfassung

A. Krost  
Universität Magdeburg  
alois.krost@physik.uni-  
magdeburg.de

ZnO als Halbleitermaterial wurde in den 60er Jahren intensiv erforscht, dann nahezu vergessen und seit einigen Jahren wiederentdeckt, nachdem Berichte über eine erfolgreiche p-Typ-Dotierung erschienen. Derzeit wird es in vielen der aktuellen Forschungsgebiete der Festkörperphysik untersucht, z. B. der Spin-Elektronik, Quantendraht- und Polari-tonen-Lasern. Eine erfolgreiche p-Dotierung des Materials vorausgesetzt, würden sich neuartige Anwendungen in der Optoelektronik, wie z. B. UV-Laser, erschließen lassen.

## Einleitung

In den vergangenen acht Jahren hat die Forschung an ZnO ( $E_g = 3.3$  eV, 300 K) eine Renaissance ungeahnten Ausmaßes erfahren. Aufgrund des hohen Anwendungspotenzials für Lichtemitter, Elektronik und Sensorik sowie der hohen Strahlungshärte wird die Forschung an Gruppe-II-Oxiden derzeit weltweit intensiv betrieben. Dabei reicht das Forschungsspektrum neben TCOs von Nanodrähten über magnetische Halbleiter bis zur Herstellung von ZnCdO- oder ZnMgO-Filmen für Lichtemitter mit direkten Bandlücken von ca. 2.9 bis 4.0 eV. Im Gegensatz zu den Nitriden ist die Herstellung von ZnO-Substraten ohne größeren Aufwand möglich, so dass auch homoepitaktische Schichten hergestellt werden können. Als größtes Problem für die erfolgreiche Etablierung von ZnO als wide-band-gap Halbleitermaterial galt und gilt nach wie vor die p-Dotierung.

Diese ist - glaubt man den über hundert Publikationen seit 2001 - inzwischen problemlos möglich. Unter dieser Vielzahl von Publikationen gibt es jedoch bis heute nur einen Bericht über einen p-n-Homoübergang und mehrere Berichte über das Altern bzw. Verschwinden der p-Typ-Leitfähigkeit. Dies und die zum Teil publizierten Löcherdichten von  $\gg 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  lassen leider auch Zweifel an der Korrektheit einiger Publikationen bzw. den ihnen zugrunde liegenden Messungen aufkommen. Die hohen Löcherkonzentrationen werden meist an gesputterten Proben mit einer schlechten Materialqualität erzielt. Sieht man einmal von diesen eher als unglaublich einzustufenden Publikationen ab, so gibt es nur einige wenige überzeugende Ergebnisse an epitaktischen Proben [1-3].

## P-Typ-Leitfähigkeit

P-Typ-ZnO lässt sich grundsätzlich über verschiedene Möglichkeiten erzielen: intrinsisch, z. B. über Zn-Vakanzen, welche jedoch sehr schwer zu kontrollieren sind, oder extrinsisch, z. B. durch den Einbau von Gruppe-I-Atomen (Li, Na) auf Zn-Plätzen oder Gruppe-V-Atomen auf O-Plätzen. Ein Problem beim Einbau von Alkaliatomen ist deren hohes Diffusionsvermögen, p-Leitung wurde bis heute damit nicht erzielt. Von den Gruppe-V-Atomen, welche alle einen im Vergleich zu O großen Ionenradius aufweisen, ist Stickstoff noch am ehesten geeignet. Bei der Heteroepitaxie auf Fremdsubstraten wie Saphir oder GaN besteht die Gefahr, dass Gruppe-III-Elemente wie Ga oder Al, welche n-Typ hervorrufen, aus den Substraten in die wachsende Schicht diffundieren können.

Dazu kommt, dass Wasserstoff als Donator wirkt [4]. Der experimentelle Nachweis einer vorliegenden p-Leitfähigkeit, z. B. mittels Hall-Effekt-Messungen, wird in vielen Fällen

dadurch erschwert, dass das Substrat n-Leitfähigkeit aufweist (ZnO, GaN, Si) oder auch im Falle eines Si-GaAs, dass Zn in dieses diffundiert und dort p-Leitung hervorruft. Außerdem weist metallisches Zink einen positiven Hallkoeffizienten auf, was z. B. bei Zn-Ausscheidungen p-Leitung vortäuschen kann. Wenig bekannt ist auch, dass Potenzialfluktationen an rauen Oberflächen p-Leitfähigkeit erzeugen können.

## Metallorganische Gasphasenepitaxie von ZnO

Unsere Schichten wurden in einem horizontalen AIXTRON 200/4RF-S Niederdruckreaktor bei 100-300 mbar in einem Zweistufenverfahren auf 2" GaN(0001)/Saphir Substraten gewachsen. Zunächst wird bei 450°C und Wasserstoff als Trägergas eine ca. 400 nm dicke ZnO-Pufferschicht mittels Dimethylzink und Tert-Butanol gewachsen, gefolgt von einer ca. 2 µm dicken Hauptschicht bei 900°C unter Stickstoffträgergas mittels Lachgas (N<sub>2</sub>O) als Sauerstofflieferant. Ein Tempersschritt vor dem Wachstum der Hauptschicht führt zu einer optimalen Oberflächenmorphologie mit einer Rauigkeit von 0.2 nm.

Mit den optimierten Wachstumsparametern konnten niedrige Ladungsträgerkonzentrationen in den Schichten von  $<10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (mit C-V bestimmt) realisiert werden. Einzelheiten dazu findet man in [5,6]. Unter den getesteten Stickstoffprecursoren NH<sub>3</sub>, UDMHy und NO stellte sich unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMHy) als am ehesten geeignet heraus [7]. Die Röntgenhalbwertsbreite des (0002)-Reflexes im  $\omega$ -Scan beträgt ca. 180", was auf eine sehr gute strukturelle Qualität schließen lässt, ebenso wie die Kathodolumineszenzhalbwertsbreite von 1.3 meV für die dominante Emissionslinie I 8 bei 4 K. Obwohl Raman- und Lumineszenzmessungen zweifelsfrei den Einbau von Stickstoff belegen,

konnten wir mittels C-V-Messungen bei den Stickstoff-dotierten Proben jedoch noch keine p-Leitfähigkeit beobachten.

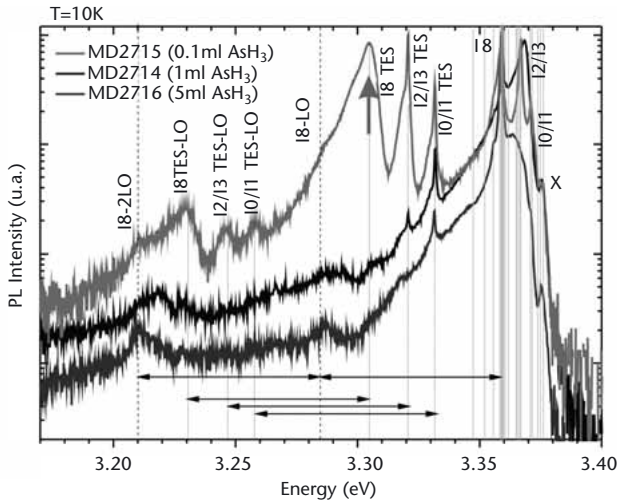


Abbildung 1

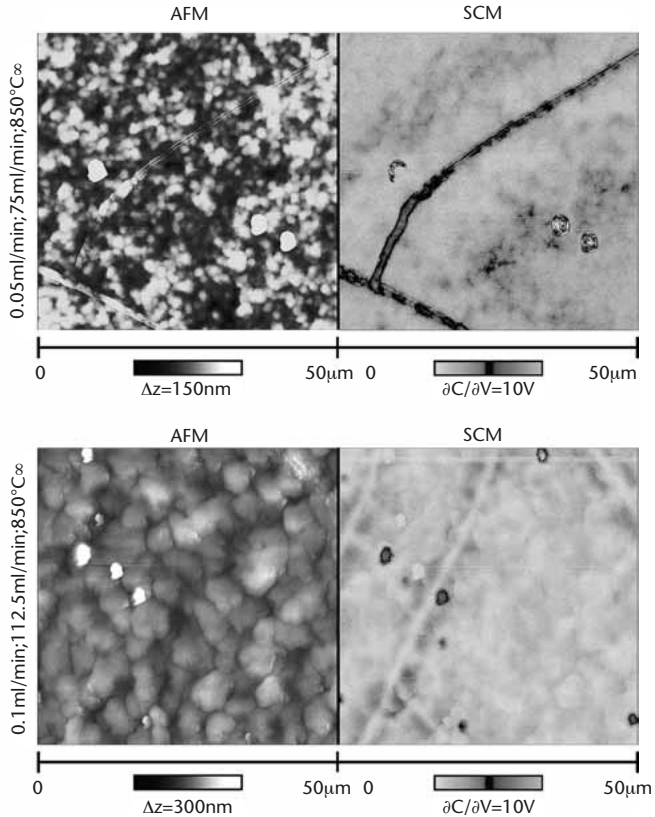
Tiefemperatur-PL-Spektren von Arsen (oben) und Arsen-Stickstoff kodotierten Proben. Bei schwach arsendotierten Proben sind im Energiebereich von 3.28-3.34 eV mehrere Lumineszenzlinien zu erkennen, welche sich auf Two-Elektron-Satelliten bekannter Linien (1 2/3, 1 8) zurückführen lassen. Die Lumineszenz (Pfeil) bei 3.305 eV ist auf einen Arsenkorrelierten Akzeptorübergang zurückzuführen. Im Fall der As+N-Kodotierung ist die bandkannennahe Lumineszenz sehr schwach und Akzeptorübergänge sind nicht nachweisbar.

## As- und N-Kodotierung

Erstmals wurde zum p-Typ-Dotieren von ZnO Arsin eingesetzt. Dabei hat sich ein Arsinfluss von <math><1\text{ ml/min}</math> als notwendig für eine gute Schichtqualität herausgestellt. Die Proben zeigen bei niedrigem Arsinfluss in Lumineszenzuntersuchungen (Abb. 1) eine als Akzeptorlumineszenz identifizierte Linie bei  $\sim 3.305\text{ eV}$ . Bei höheren Arsinflüssen verschwindet diese Linie wieder, was an einer Erhöhung der Defektdichte durch zu hohen Arseneinbau bzw. durch den beim Wachstum präsenten Wasserstoff liegen kann.

Da sowohl die Arsin- als auch die Stickstoffdotierung kein klar als p-Typ identifiziertes ZnO hervorgebracht hat, es jedoch bei beiden Dotanden Hinweise auf den Einbau eines

*Abbildung 2*  
 AFM- und SCM-Messungen an mehreren As+N kodotierten und einer As dotierten Proben. Graue Bereiche in den SCM-Messungen korrelieren mit p-leitendem Material, grau-schwarze mit n-leitendem (Umschlagpunkt in der Mitte des Falschfarb-balkens). Die grau-schwarzen Bereiche korrelieren mit Rissen oder Oberflächen-defekten.



Akzeptors gibt, wurde getestet, ob man ausreichende Akzeptorkonzentrationen für die p-Leitung durch das gleichzeitige Dotieren mit beiden Dotanden erzielen kann.

Dabei tritt bei den meisten Proben eine auffallend hell leuchtende Gelbfärbung auf, ganz im Gegensatz zum Dotieren mit den Einzeldotanden, welche entweder eine orange-braune Färbung ( $\text{UDMH}_y$ ,  $\text{NH}_3$ ) oder eine Graufärbung ( $\text{AsH}_3$ ) erzeugen. Die As+N kodotierten Proben zeigen in PL eine sehr schwache bandkantennahe Lumineszenz und eine breite Lumineszenz im Gelben.

Die elektrische Charakterisierung erfolgte mittels Scanning Capacitance Microscopy (SCM) zusammen mit Referenzproben (ZnO, n- und p-Typ GaN), da Hall-Effekt-Messungen aufgrund der hohen Pufferschichtleitfähigkeit nicht sinnvoll durchführbar waren. Bei der SCM wird das lokale Oberflächenpotenzial mittels einer AFM-Spitze gemessen, woraus sich bei den kodotierten Proben eindeutig eine p-Typ-Leitfähigkeit ableiten lässt. Dabei findet sich im Bereich der bei einigen Proben stärker vorhandenen Krater teilweise eine n-Typ-Leitfähigkeit und im überwiegenden Teil der Probe eine p-Typ-Leitfähigkeit (*Abb. 2*). Die gleichzeitige Dotierung von As und N hat nach dem jetzigen Kenntnisstand zu einer, auch über Monaten stabilen, p-Typ-Leitung im ZnO geführt.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde gefördert im Rahmen des BMBF-Projektes 01BM150: „Förderschwerpunkt Wide-Bandgap-Halbleiter - Herstellung von Strukturen auf der Basis von ZnO mittels MOCVD“. Mitgewirkt haben: A. Dadgar, A. Krtschil, N. Oleynik, J. Bläsing, A. Diez, F. Bertram, S. Giemsch, S. Petzold, T. Hempel, P. Veit, J. Christen, U. Haboock, A. Hoffmann.

Ihnen allen gilt mein herzlicher Dank.

## Literatur

- [1] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1453 (1997).
- [2] J. F. Rommeluere, L. Svob, F. Jomard, J. Mimila-Arroyo, A. Lusson, V. Sallet, and Y. Marfaing, *Appl. Phys. Lett.* 83, 287 (2003).
- [3] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials* 4, 42 (2005).
- [4] C. G. van de Walle, J. Neugebauer, *Nature* 423, 623 (2003).
- [5] A. Dadgar, N. Oleynik, D. Forster, S. Deiter, H. Witek, J. Bläsing, F. Bertram, A. Krtschil, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *J. Cryst. Growth* 267, 140 (2004).
- [6] A. Krost, J. Christen, N. Oleynik, A. Dadgar, S. Deiter, J. Bläsing, A. Krtschil, D. Forster, F. Bertram, and A. Diez, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1496 (2004).
- [7] A. Dadgar, N. Oleynik, J. Bläsing, S. Deiter, D. Forster, F. Bertram, A. Diez, M. Seip, A. Greiling, J. Christen, and A. Krost, *Journal of Crystal Growth* 272, 800 (2004).

# ZnO-Dünnschichten gezüchtet mit Laserplasma-Abscheidung (PLD) - Forschungsstand und Anwendungen

Die Dünnschicht-Züchtungsmethode Laserplasma-Abscheidung (Pulsed Laser Deposition - PLD) hatte ihren Durchbruch mit der Entdeckung des Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  um 1987 und erlebt seitdem einen enormen Aufschwung. Die unerreichte Flexibilität bezüglich der abzuscheidenden Materialien (*Tab. 1*) und der oft unveränderte Übertrag der chemischen Zusammensetzung auch von komplexen Multi-elementverbindungen vom Target in die Filme sind Vorteile der PLD gegenüber länger etablierten Methoden wie thermischer Verdampfung, Kathodenzerstäubung (sputtern) oder metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD). Besonders die PLD-Abscheidung von oxidischen Heterostrukturen bei der Suche nach neuen funktionellen Dünnschicht-Materialkombinationen hat sich international als vorteilhaft erwiesen [1].

Zinkoxid ist ein optisch transparenter, dielektrischer und piezoelektrischer II-VI-Halbleiter mit einer Energiebandlücke im ultravioletten Spektralbereich (wide bandgap material). In der gegenwärtigen Renaissance der ZnO-Forschung sind die elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften und die Defektstruktur des ZnO in Hinblick auf neuartige UV-Lichtemitter, die transparente Elektronik, die Spin-elektronik und die Nanotechnologie international von besonderem Interesse [1-7].

M. Lorenz  
mlorenz@physik.  
uni-leipzig.de

H. Hochmuth  
D. Spemann  
H. von Wenckstern  
H. Schmidt  
M. Grundmann  
Universität Leipzig

*Tabelle 1  
Übersicht über in  
Leipzig untersuchten  
Dotierelemente in  
ZnO-Dünnschichten auf  
Saphir, geordnet nach  
aufsteigender Ord-  
nungszahl. Die Trans-  
ferfaktoren des Dotier-  
elementübertrages  
vom ZnO:X-Target in  
den PLD-Film stam-  
men aus RBS/PIXE-  
Analysen. Es wurden  
pro Dotierelement  
mindestens 5 Filme  
mit teilweise unter-  
schiedlichen PLD-  
Wachstumsparametern  
berücksichtigt [5].  
Die Abweichungen  
vom Faktor 1 gehen  
auf unterschiedliche  
thermische und chemi-  
sche Eigenschaften der  
beteiligten Spezies im  
Laserplasma und auf  
dem geheizten Sub-  
strat (400-700 °C)  
zurück.*

Dotierelement für ZnO	Ziel der Dotierung	PLD-Übertrag der Zusammensetzung
Li	p-Leitung	1.37 ± 0.72
N	p-Leitung	nicht bestimmt
Mg	E <sub>g</sub> -Erhöhung	1.86 ± 0.49
Al	n-Leitung	1.56 ± 0.44
P	p-Leitung	0.50 ± 0.01
Ti	Ferromagnetismus	1.15 ± 0.43
Mn	Ferromagnetismus	1.03 ± 0.28
Fe	Ferromagnetismus	1.47 ± 0.16
Co	Ferromagnetismus	1.23 ± 0.09
Ni	Ferromagnetismus	0.15 ± 0.02
Cu	Ferromagnetismus	0.74 ± 0.25
Ga	n-Leitung	1.54 ± 1.04
Cd	E <sub>g</sub> -Verringerung	0.09 ± 0.12
Sb	p-Leitung	1.71 ± 0.32

*Abb. 1* zeigt das PLD-Labor der Arbeitsgruppe, neben der gezeigten UHV-Abscheidekammer sind noch 4 weitere PLD-Kammern mit dem Ziel von p-leitenden, ferromagnetischen und Cd-legierten ZnO-Dünnschichten sowie von ZnO-Nano-Heterostrukturen in Betrieb. Nennenswerte aktuelle ZnO-Forschungsergebnisse aus Leipzig sind:

- Abstimmbarkeit der Energiebandlücke durch Legierung mit MgO und CdO [2]
- Undotierte und dotierte PLD-ZnO-Dünnschichten mit Ladungsträgerkonzentrationen von ca. 10<sup>12</sup> bis über 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> bei 300 K, siehe auch *Abb. 2*



Abbildung 1  
 PLD-UHV-Kammer mit in-situ spektroskopischem Ellipsometer (vorn) und Excimerlaser (hinten) im PLD-Labor der Abteilung Halbleiterphysik in der Universität Leipzig (Foto M. Lorenz)

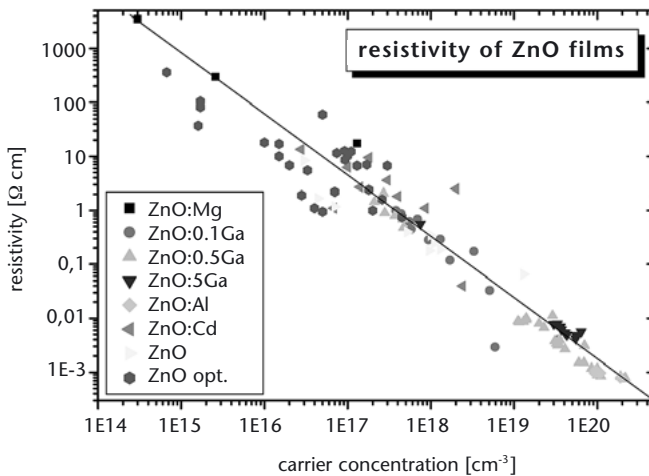
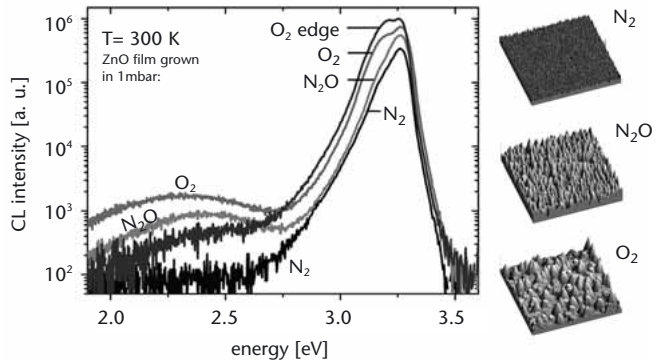


Abbildung 2  
 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur (300 K) von undotierten und dotierten PLD-ZnO-Dünnschichten auf Saphir

Abbildung 3

Kathodolumineszenzspektren von ZnO-Dünnschichten (300 K), gezüchtet bei 1 mbar O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, oder N<sub>2</sub>, zusammen mit AFM-Oberflächenscans (10 x 10 μm<sup>2</sup>). Die mittleren AFM-Rauigkeiten R<sub>a</sub> betragen für O<sub>2</sub> 125 nm, für N<sub>2</sub>O 66 nm und für N<sub>2</sub> 10 nm.



- undotierte ZnO-Filme mit hoher Elektronenbeweglichkeit bis 155 cm<sup>2</sup>/Vs [3]
- PLD-Züchtung und optische Charakterisierung des vollständigen Mischbereiches ZnO-MgO, das elektronische Bandgap variiert von 3.3 eV (ZnO) bis ca. 8 eV (MgO).
- Bragg-Spiegel aus Mehrschichten MgO-ZnO und YSZ-MgO mit spektral selektiver Reflektivität von 98 % bei 3.2 eV
- Reduzierung von Interdiffusionseffekten von ZnO auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch MgO-Diffusionsbarriere-Schichten, dadurch wurden Ladungsträgerkonzentrationen kleiner 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> in ZnO erreicht.
- Reproduzierbare Schottkykontakte auf ZnO-Einkristallen und ZnO-Dünnschichten für MSM-Photodetektoren und Untersuchungen von Defektniveaus im ZnO [4]

- ZnO-Filme bis 2-Zoll-Durchmesser mit besonders hoher Lumineszenzausbeute bei 300 K (*Abb. 3*) für Anwendungen in Szintillationsdetektoren in Zusammenarbeit mit der Firma El-Mul Technologies Ltd., Israel, siehe *Abb. 3* und [6]
- Erste ferromagnetische ZnO:Mn-Filme für die Spinelektronik [7]

## Danksagung

Die Arbeiten werden vom BMBF in der Nachwuchsgruppe „Spinelektronik“ (FKZ 03N8708) und im DFG Schwerpunktprogramm 1136 „Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern“ gefördert.

## Literatur

Siehe auch [www.uni-leipzig.de/~hlp/](http://www.uni-leipzig.de/~hlp/):

- [1] A. Ohtomo, A. Tsukazaki, *Semicond. Sci. Technol.* 20, S1-S12 (2005).
- [2] M. Lorenz, E. M. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, *M. Grundmann Solid State Electronics* 47, 2205 (2003).
- [3] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, *M. Grundmann Appl. Phys. Lett.* 82, 3901 (2003).

- [4] H. von Wenckstern, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Hochmuth, G. Biehne, J. Lenzner, V. Gottschalch, R. Pickenhain, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 84, 79 (2004).
  
- [5] D. Spemann, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, J. Vogt, T. Butz, Nucl. Instr. Meth. B 219-220, 891-896 (2004); und Dissertation D. Spemann, Leipzig, (2005).
  
- [6] M. Lorenz, H. Hochmuth, J. Lenzner, T. Nobis, G. Zimmermann, M. Diaconu, H. Schmidt, H. von Wenckstern, M. Grundmann, Thin Solid Films (2005) in press.
  
- [7] M. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, J. Lenzner, D. Spemann, A. Setzer, K.-W. Nielsen, P. Esquinazi, M. Grundmann, Thin Solid Films (2005) in press.

# Epitaxial Deposition of ZnO

## Abstract

Thin films of ZnO were deposited by MOMBE on r-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and homoepitaxially on ZnO (0001) single crystal surfaces. On Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the glideplane symmetry is transferred to the film and for homoepitaxial films a stepped 0001 surface is observed by LEED.

A. Andres  
C. Pettenkofer  
pettenkofer@hmi.de  
HMI

## Introduction

Deposition of ZnO films of high crystalline quality has gained interest due to the possible applications in the field of laserdiodes, displays and solar cells. The understanding of the surface and interface properties of ZnO is still poor as far as the electronic structure is concerned. The bulk electronic structure was investigated in the past but discrepancies to theoretical calculations still exists. Here we report on the preparation and characterisation of thin ZnO films under controlled UHV conditions.

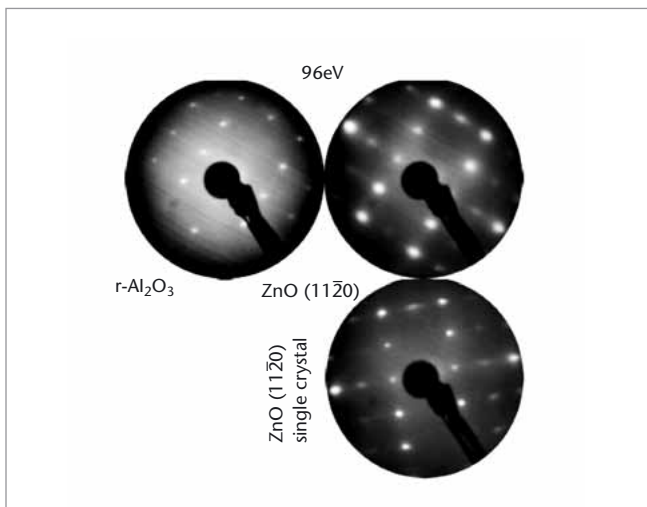
## Experimental

ZnO films were deposited in an UHV-MOMBE system from the precursors diethylzinc and water at growth pressures in the 10<sup>-5</sup> mbar range. Deposition temperature was 450 °C. Annealed r-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals and a (0001) surface of a ZnO single crystal were used as substrates. The single crystal was prepared by sequential Ar<sup>+</sup> sputter anneal cycles. Samples were characterised in situ by photo electron spectroscopy (UPS, XPS) and electron diffraction (LEED) without breaking UHV conditions.

## Results

On the r-plane of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ZnO grows epitaxially with the (11-20) plane in registry with the substrate. The XPS data show clean ZnO with no residuals of carbon proving a clean reaction at the interface. In the O1s spectra an admixture of about 5-10 % hydroxide is found which can be removed by annealing to 600 °C. UPS data show no differences between a (11-20) single crystal and the film grown on sapphire. As the differences are only obvious for the as deposited film in the Hell spectra with the inherent increased surface sensitivity, we conclude that we observe the signature of a surface terminated with hydroxide.

*Figure 1*  
LEED pattern of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate, epitaxial film and the corresponding single crystal surface at 96eV electron energy. The epitaxial relation is for the film and the substrate nicely demonstrated.

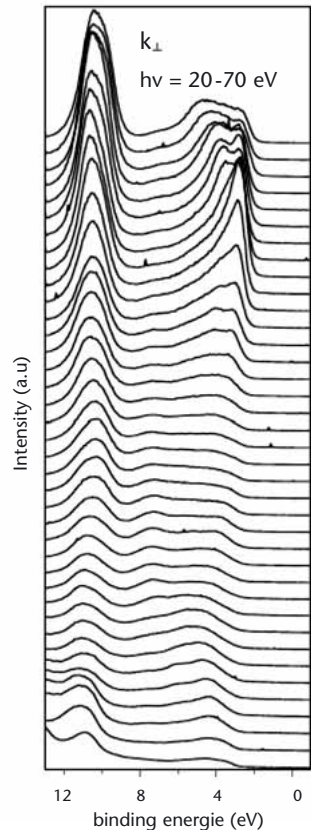


The LEED (*Fig. 1*) analysis shows that the glide plane symmetry of the substrate is transferred to the growing film, preventing a growth in different domains. Slightly broader spots in comparison to a single crystal surface are due to

the lattice mismatch between substrate and film. AFM data obtained *ex situ* show a film surface roughness of 2 nm which reduces to 1.5 nm after annealing the sample. Carrier concentration is found to be below  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  with mobilities above  $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . The quality of the films was sufficient to obtain angular resolved photoemission data (ARUPS) from the surfaces (Fig. 2).

Admixture of thermally excited hydrogen during growth revealed in the O1s Photoemission spectra the well known hydroxide signature which is removed by annealing the sample. The electrical behaviour of the hydrogen exposed film is somewhat confusing. As for H incorporation in ZnO n-type doping is expected, the films revealed a very low conductivity showing up as a photocurrent induced rigid shift of the spectra. SEM shows an increase of roughness for H-assisted growth, which is reduced after annealing the samples.

Homoepitaxial films were deposited on ZnO (0001) single crystal surfaces. Again LEED pattern of high quality are observed. As the surface of the substrate was rather rough Step formation is observed in the LEED data. XPS and UPS data show no contamination from residual hydrocarbons. As the quality of the supplied crystals is restricted by the hydrothermal growth method (Li, Na, K, Ca contaminations) we try to grow homoepitaxial overlayers for a more detailed study of the surface properties of ZnO.



*Figure 2*  
ARUPS data for a ZnO (11-20) film deposited on sapphire recorded in normal emission showing clearly the dispersion of the valence bands.

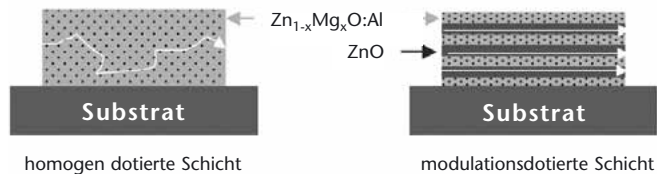
# Strukturelle und elektrische Untersuchungen von modulationsdotierten ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:Al-Schichten

G. Vollweiler  
T. Glatzel  
K. Ellmer

HMI  
vollweiler@hmi.de

Die Leitfähigkeit von hochdotiertem ZnO wird durch die Streuung der Ladungsträger an ionisierten Störstellen und die damit verbundene geringe Beweglichkeit begrenzt. Ursache ist die homogene Verteilung der Dotandenatome im Halbleiter, die gleichzeitig ionische Störstellen bilden [1]. Das Konzept der Modulationsdotierung basiert auf der Idee, ein System herzustellen, das sich aus kleinen, benachbarten Domänen von dotiertem und undotiertem ZnO zusammensetzt, eine sogenannte modulationsdotierte Struktur. Ladungsträger aus den dotierten Bereichen würden in solch einer Struktur in die benachbarten undotierten Bereiche diffundieren, in denen aufgrund der geringeren Störstellenkonzentration eine größere Beweglichkeit zu erwarten ist [2]. Für ZnO könnte auf diese Weise größenordnungsmäßig eine Verbesserung der spezifischen Leitfähigkeit um den Faktor 2 bis 5 erwartet werden.

Abbildung 1  
Prinzip der Modulationsdotierung: Trennung von Dotierungs- und Transportfunktion. Die weißen Pfade stellen schematisch den Weg der Elektronen mit (links) und ohne (rechts) Streuung dar.



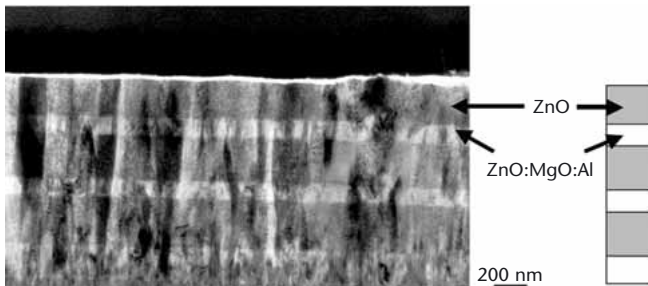


Abbildung 2

TEM-Querschnittsaufnahme einer modulationsdotierten ZnO-Schicht auf Glas: Es sind keine auf die Modulation zurückzuführenden mikrostrukturellen Unregelmäßigkeiten erkennbar.

Simulationsrechnungen [3] des Bandverlaufs und der Ladungsträgerverteilung in einer modulationsdotierten Schicht ergaben, dass für einen merklichen Effekt folgende Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

- Die Elektronenaffinität der undotierten Teilschichten sollte etwa 100 meV höher sein, als die der dotierten Teilschichten.
- Die Dicke der Teilschichten sollte im Bereich weniger Nanometer liegen, da nur in den grenznahen Bereichen ein Ladungstransfer zu erwarten ist.

ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:Al-Multi-Schichtsysteme wurden durch Magnetron-Sputtern von keramischen Targets auf unterschiedlich orientiertem einkristallinem Saphir und auf Glas hergestellt. Die Dicke der Teilschichten wurde von 3 bis 200 nm variiert. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde nachgewiesen, dass die Schichten in Abhängigkeit vom Substrat epitaktisch (je nach Saphir-Substratorientierung mit unterschiedlicher Orientierung) oder polykristallin (auf Glas) aufwuchsen. TEM-Aufnahmen zeigten an den Teilschichtübergängen keine strukturellen Störungen, die auf die Modulation zurückzuführen wären.

Die chemische Modulation wurde durch SIMS-Tiefenprofile nachgewiesen. Eine Korrelation zwischen chemischer Modulation und Austrittsarbeit wurde durch Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)-Messungen belegt. Abhängig von der Dicke der Teilschichten wurden spezifische Widerstände von bis zu  $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  und Beweglichkeiten bis zu  $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen. Diese Werte stellen noch keine Verbesserung gegenüber ZnO:Al-Einzelschichten dar und damit auch noch keinen Hinweis auf den angestrebten Modulationseffekt. Auffällig ist, dass insbesondere bei kleinen Teilschichtdicken ( $< 20 \text{ nm}$ ) eine sehr starke Streuung der spezifischen Widerstände bis hinauf zu  $5 \text{ Ocm}$  auftritt. Bei reduziertem  $\text{O}_2$ -Gehalt in der Sputteratmosphäre lassen sich die niedrigsten Widerstände (ca.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ocm}$ ) einstellen. Das weist auf die starke Beeinflussung der dünnen Einzelschichten durch Oxidation hin. Hier setzen die zukünftigen Arbeiten an, um die Beweglichkeit weiter zu erhöhen und den Modulationseffekt nachzuweisen.

## Literatur

- [1] K. Ellmer, J. Phys.D: Appl. Phys. 34 (2001) 3097.
- [2] R. Dingle, H.-L. Störmer, A.C. Gossard und W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 665.
- [3] M. Burgelman, Thin Solid Films 361 (2000) 527.





# Session II

## Optische Messungen an TCO-Schichten

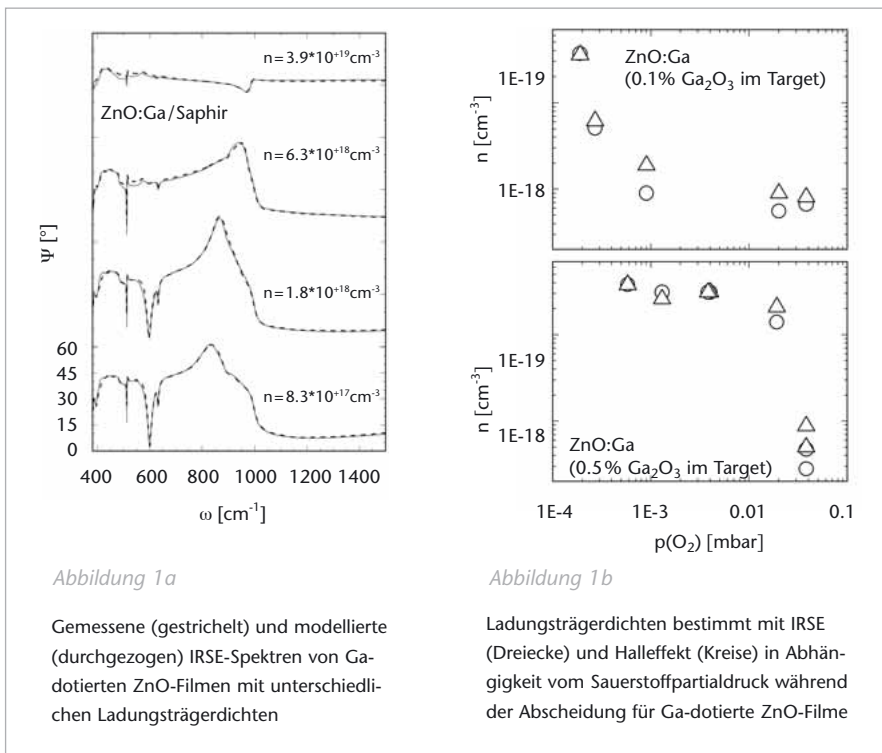
# Optische Bestimmung der Eigenschaften freier Ladungsträger in ZnO-Dünnschichten mittels spektroskopischer Infrarotellipsometrie

C. Bundesmann  
bundesm@physik.  
uni-leipzig.de

M. Schubert  
H. v. Wenckstern  
M. Lorenz  
M. Grundmann  
Universität Leipzig

Im vorliegenden Beitrag wird die spektroskopische Infrarotellipsometrie (IRSE) als neuartige Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Eigenschaften freier Ladungsträger in ZnO-Filmen vorgestellt. Im Gegensatz zu elektrischen Hall-effektmessungen haben optische Methoden den Vorteil, dass sie kontakt- und zerstörungsfrei arbeiten. Darüber hinaus erlaubt die spektroskopische Ellipsometrie (SE) den Nachweis von Inhomogenitäten und Anisotropien von Ladungsträgereigenschaften und die Untersuchung von Teilschichten in Heterostrukturen. Die SE bestimmt die Änderung des Polarisationszustands bei Reflexion (oder Transmission) an einer Probe. Über eine Linienformanalyse unter Zuhilfenahme von modell-dielektrischen Funktionen werden die dielektrischen Funktionen und Dicken von Dünnschichten bestimmt und relevante Parameter quantifiziert. Im infraroten Spektralbereich dominieren die Beiträge der Gitterschwingungen (Phononen) und freien Ladungsträger (Plasmonen).

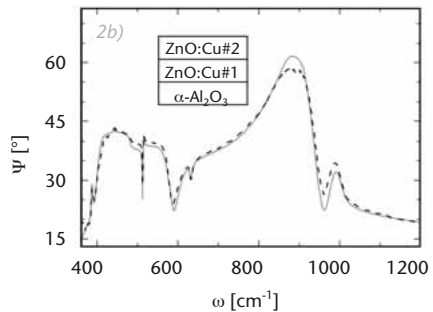
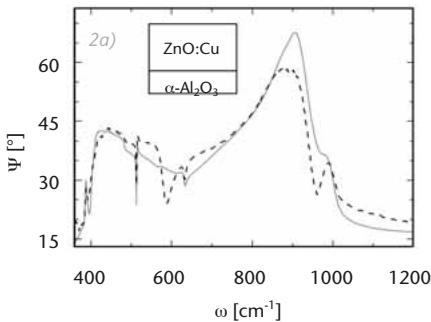
In *Abb. 1a* sind Spektren des ellipsometrischen Parameters  $\Psi$  für Ga-dotierte ZnO-Filme mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen auf Saphir gezeigt. Beiträge der Phononen der ZnO-Filme und des Saphirsubstrates sind erkennbar, zum Beispiel bei  $\omega \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $500 \text{ cm}^{-1}$  und  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Mit zunehmenden Ladungsträgerdichten werden diese Strukturen abgeschirmt und



schwächer. Der Vergleich der Ladungsträgerdichten aus der IRSE-Analyse mit Halleffekt-Ergebnissen ergab eine sehr gute quantitative Übereinstimmung (*Abb. 1b*). Die optischen Beweglichkeiten aus der IRSE-Analyse und die Hall-Beweglichkeiten stimmten qualitativ überein. Quantitative Unterschiede haben Ihre Ursachen in unterschiedlichen Streumechanismen, die in den beiden Experimenten dominieren. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die optischen Beweglichkeiten anisotrop sind. Die optische Beweglichkeit senkrecht zur [0001]-Richtung ist hier stets größer als die optische Beweglichkeit in der [0001]-Richtung.

Abbildung 2a, 2b  
 Gemessene (gestrichelt) und modellierte (durchgezogen) IRSE-Spektren eines Cu-dotierten ZnO-Films. Die modellierten Daten wurden unter Annahme einer einzelnen, homogenen Schicht (a) beziehungsweise zwei Teilschichten #1 und #2 mit unterschiedlichen Ladungsträgerbeiträgen (b) erhalten.

In Abb. 2 sind die Ellipsometriespektren eines Cu-dotierten ZnO-Films auf Saphir gezeigt. Die IRSE-Analyse unter Annahme einer homogenen Schicht konnte nicht gleichzeitig die Beiträge der Phononen bei  $\omega \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  und der Plasmonen zwischen  $\omega \sim 700 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  anpassen (Abb. 2a). Die Ursache dafür ist eine inhomogene Verteilung der Ladungsträger. Unter Annahme von zwei Teilschichten mit unterschiedlichen Ladungsträgerbeiträgen (Teilschicht #1:  $n = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu^{\text{opt}} = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; Teilschicht #2: Ladungsträgerdichte unterhalb des IRSE-Detektionsvermögens von  $n \sim 1\text{-}5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) ließen sich die experimentellen Daten anpassen (Abb. 2b). Alle hier untersuchten ZnO-Filme wurden mit PLD auf Saphirsubstraten abgeschieden.



## Literatur

- [1] M. Schubert, Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures (Springer, Berlin, 2004).
- [2] N. Ashkenov et al., J. Appl. Phys. 93, 126 (2003).
- [3] C. Bundesmann, Dissertation (Universität Leipzig), eingereicht 2005.

# Sauerstoff im Zwischengitter: Der Schlüssel zum Verständnis des Wachstums, der Mikro- struktur und der optischen und elektrischen Eigenschaften von $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ -Schichten

Wir haben ITO-Schichten mit verschiedenen Varianten der Kathodenzerstäubung hergestellt, wobei Arbeitsdruck, Sauerstoff-Partialdruck und Substrat-Temperatur systematisch variiert wurden. Die Schichten wurden mit Dichtebestimmungen, Röntgenbeugung, optischer Transmission, Leitfähigkeitsmessungen und Profilometrie (AFM) analysiert. Die Ergebnisse lassen sich durch den Einbau von Sauerstoff in das Zwischengitter interpretieren, der als Elektronenakzeptor wirkt, die Elektronenbeweglichkeit vermindert, das Gitter aufweitet und dadurch bei höheren Temperaturen das Entstehen O-reicher Korngrenzen fördert. Grundlage ist das Defekt-Modell von G. Frank und H. Köstlin [8].

Schichten, die bei niedrigen Temperaturen durch dc-Magnetron-Sputtern eines metallischen Targets hergestellt und dann nachgeheizt werden, weisen eine auffällige Korrelation von Mikrostruktur und elektrischen Eigenschaften auf (*Abb. 1*) [1]. Stöchiometrische Schichten sind grobkristallin und haben eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Unteroxidische Schichten sind amorph. Überoxidische Schichten sind feinkristallin und nahezu isolierend, werden aber nach der Wärmebehandlung gut leitend. Dieser Effekt lässt sich bei der Hochrate-Antireflex-Antistatik-Beschichtung raffiniert nutzen [1,5].

D. Mergel  
Universität Duisburg-Essen  
dieter.mergel@  
uni-essen.de

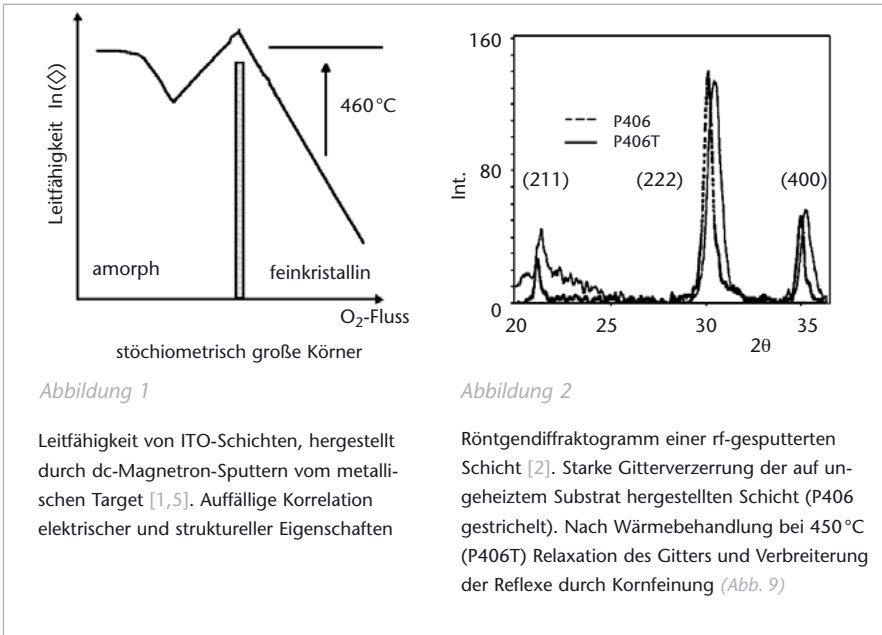


Abbildung 1

Leitfähigkeit von ITO-Schichten, hergestellt durch dc-Magnetron-Sputtern vom metallischen Target [1,5]. Auffällige Korrelation elektrischer und struktureller Eigenschaften

Abbildung 2

Röntgendiffraktogramm einer rf-gesputterten Schicht [2]. Starke Gitterverzerrung der auf ungeheiztem Substrat hergestellten Schicht (P406 gestrichelt). Nach Wärmebehandlung bei  $450^\circ C$  (P406T) Relaxation des Gitters und Verbreiterung der Reflexe durch Kornfeinung (Abb. 9)

In rf-diodengesputterten Schichten werden Sauerstoffgehalte bis zu  $(In,Sn)_2O_4$ , Gitteraufweitungen bis zu 3.5 % und überdichte Schichten beobachtet. Bei Wärmebehandlung tritt eine Kornfeinung auf, wobei O aus dem Zwischengitter in neue Korngrenzen wandert (Abb. 2, 9) [2].

Durch Anpassung an gemessene Transmissionsspektren lässt sich die dielektrische Funktion bestimmen (Abb. 3) [4]. Daraus gewinnt man die Parameter Schichtdicke, Brechungsindex, Elektronendichte und Beweglichkeit. Die optisch bestimmte Leitfähigkeit ist etwa einen Faktor zwei größer als die elektrisch bestimmte, was auf eine Mikrostruktur mit ausgeprägten (O-reichen) Korngrenzen zurückgeführt wird, die zwar den Gleichstrom, nicht aber den hochfrequenten Wechselstrom hemmen (Abb. 5, 10). Der Brechungsindex

und die Transparenz im Sichtbaren sinkt mit zunehmender Elektronendichte, was mit zunehmender Drude-Absorption und der Burstein-Moss-Verschiebung der Bandkante erklärt wird [4,6].

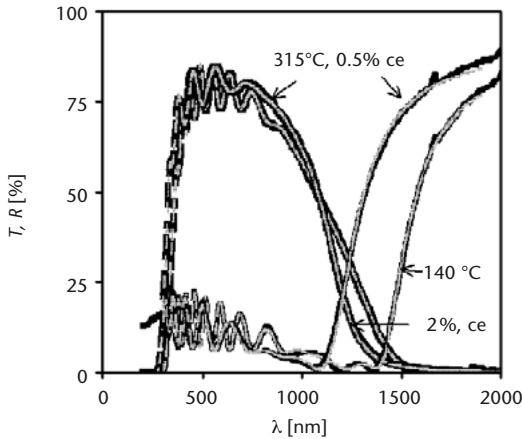


Abbildung 3

Optische Transmission- und Reflexionspektren zweier dc-Magnetron gesputterter Schichten. Fette Kurve: gemessen. Dünne Kurve: Ergebnisse dielektrischer Simulation [4]

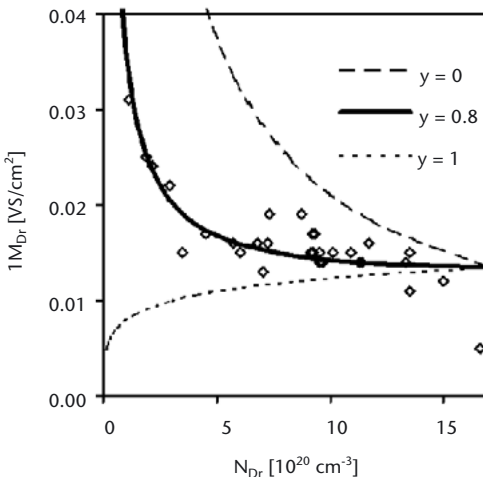


Abbildung 4

Reziproke Beweglichkeit (Steurate) als Funktion der Elektronendichte. Die gepunktete Kurve ( $\gamma=1$ ) entspricht dem Modell, in dem pro freiem Elektron ein Donator als Streuzentrum wirksam ist. Die durchgezogenen Kurven berücksichtigen (in unterschiedlichem Maße) Streuung an Störstellenkomplexen aus Donator und Sauerstoff im Zwischengitter [6].

Abbildung 5

Die optisch vermittels der Drude-Theorie bestimmte Leitfähigkeit ist doppelt so hoch wie die Gleichstromleitfähigkeit aus Vierpunkt-Messungen [6]. Erklärung bei Abb. 10

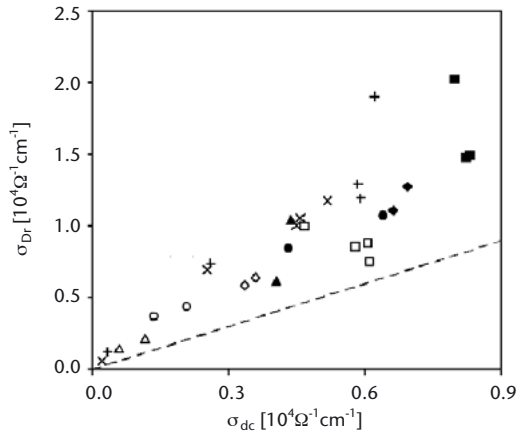
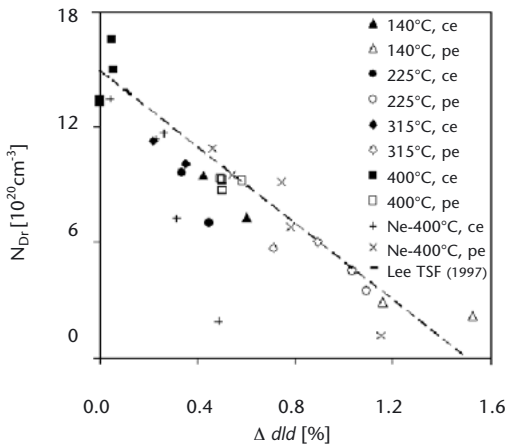


Abbildung 6

Elektronendichte als Funktion der Gitterverzerrung. Erklärung durch Wirkung von Sauerstoff im Zwischengitter: Gitteraufweitung und Elektroneneinfang



(111)-orientierte Körner akzeptieren am leichtesten Sauerstoff [2,7,8]. Sie wachsen unter Bedingungen näher am Gleichgewicht am besten. Dafür inkorporieren sie unter Beschuss meist so viel Sauerstoff (Abb. 8), dass ihr Wachstum gehemmt ist und (100)-orientierte Körner zum Zuge kommen, die am resistenstesten gegen Implantation sind (Abb. 7) [3].

Die geschilderten Befunde erklären die Dickenabhängigkeit des ITO-Wachstums (Abb. 8) [7], das Auftreten großer (100)-Körner beim Diodensputtern (Abb. 7) [3] und die Unterschiede zwischen rf- und dc-Magnetron-gesputterten Schichten [8]. Sie geben wichtige Hinweise für großtechnische Beschichtungen [1,5].

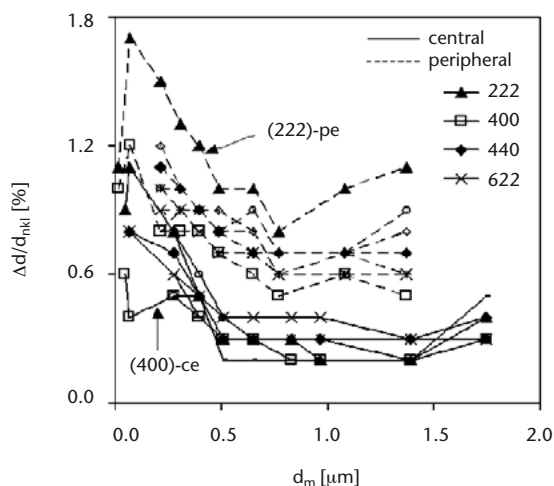
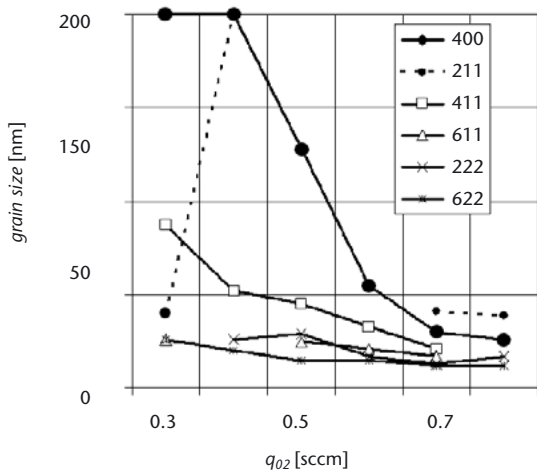


Abbildung 7

Korngröße in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Fluss während des rf-Sputterns [3]. Die (100)-orientierten Körner [(400)-Reflex] sind am größten.

Abbildung 8

Gitterverzerrung in Abhängigkeit von der Schichtdicke [7]. Proben oberhalb des Targetrandes sind stärker verzerrt als Proben in der Targetmitte. (222)-orientierte Proben sind am stärksten verzerrt. Das Anfangsstadium des Schichtwachstums erstreckt sich bei diesen speziellen Abscheidebedingungen bis zu  $0.5 \mu\text{m}$ ; dann erst sind die Schichten perfekt dicht und hoch leitfähig.

Abbildung 9

Modell der dynamischen Segregation von Sauerstoff in Korngrenzen. Während des Schichtwachstums wird unter energetischer Bombardierung Sauerstoff ins Zwischengitter eingebracht, der sich während des Wachstums nach Maßgabe von Substrattemperatur und Depositionsrate oder beim Nachheizen unter Bildung von Korngrenzen ausscheidet. Sn hat ebenfalls die Tendenz, sich auszuscheiden.

Abb. 9

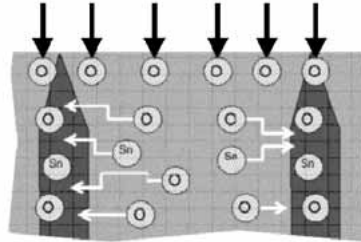


Abb. 10

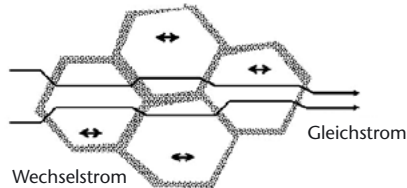


Abbildung 10

Der Gleichstrom muss sich durch ausgeprägte Korngrenzen quälen, der optisch erregte Wechselstrom findet im Wesentlichen innerhalb der Körner statt.

## Literatur

- [1] H. P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel, ITO films for antireflective and antistatic tube coatings prepared by d.c. magnetron sputtering, Surf. Coat. Techn. 82 (1996) 90-98.
- [2] D. Mergel, W. Stass, G. Ehl, D. Barthel, Oxygen incorporation in thin films of  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  prepared by radio frequency sputtering, J. Appl.Phys. 88 (2000) 2437-42.
- [3] D. Mergel, M. Schenkel, M. Ghebre, M. Sulkowski, Structural and electrical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  films prepared by radio-frequency sputtering, Thin Solid Films 392 (2001) 91-97.

- [4] D. Mergel, Z. Qiao, Dielectric modeling of optical spectra of thin  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  films, *J Phys D: Appl. Phys.* 35 (2002) 794-801.
- [5] D. Mergel, Dünne ITO-Schichten als leitfähige, transparente Elektroden, *Vakuum in Wissenschaft und Praxis* 16 (2004) 58-61.
- [6] D. Mergel, Z. Qiao, Correlation of lattice distortion with optical and electrical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  films, *J.Appl.Phys.* 95 (2004) 5608-5615.
- [7] Z. Qiao, R. Latz, D. Mergel, Thickness dependence of  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  film growth, *Thin Solid Films* 466 (2004) 250-258.
- [8] Z. Qiao, D. Mergel, Comparison of radio-frequency and direct-current magnetron sputtered thin  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  films, *Thin Solid Films* (2005) accepted.
- [9] G. Frank, H. Köstlin, Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* 27 (1982) 197.

# Elektrische und optische Eigenschaften reaktiv gesputterter $\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_x$ -Schichten

R. Mientus  
Optotransmitter-  
Umweltschutz-  
Technologie e.V.  
out-ev@gmx.de

$\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_x$ -Schichten (ITO) werden großtechnisch als transparente Elektroden in Flachbildschirmen und Dünnschicht-solarzellen eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit soll der elektrische Transport untersucht werden, der in der Literatur nur selten ausführlich behandelt wird.

K. Ellmer  
HMI

Die Schichten (ca. 100 nm dick) wurden reaktiv ( $\text{Ar}+\text{O}_2$ ) vom  $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ -Target gesputtert (balancierte Magnetronquellen, Substrate: Glas, Si, Sigradur, Target-Substrat-Abstand: 60 mm). Der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  wurde variiert, um Schichten mit unterschiedlicher Stöchiometrie herzustellen. Mit wachsendem  $p_{\text{O}_2}$  erfolgt abrupt ein Phasenübergang von undurchsichtigen Oxid-Metall-Gemischen zu transparenten Schichten mit Halbleiter- bzw. Isolatoreigenschaften. Der Druck, bei dem dieser Umschlag erfolgt, wird durch die Bildungsenthalpie für das Oxid bestimmt. Er liegt bei den Abscheidebedingungen 100  $\text{W}_{\text{DC}}$ , 0.5 Pa für  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\Delta H/\text{In-Atom} = 615 \text{ kJ/mol}$  [1]) mit ca. 0.15 Pa deutlich niedriger als ca. 0.25 Pa für  $\text{SnO}_2$  ( $\Delta H/\text{Sn-Atom} = 285 \text{ kJ/mol}$  [1]). Nichtoxidiertes Sn im Indiumoxid kann als Dotand wirken.

Allerdings gibt es ein nur sehr schmales Prozessfenster für die Erzeugung transparenter und leitfähiger ITO-Schichten, da mit weiter zunehmendem  $p_{\text{O}_2}$  auch das Sn oxidiert wird und die ITO-Schichten sehr hochohmig werden. Eine höhere Dichte von atomarem Sauerstoff (höhere Anregungsfrequenz) verschiebt das Prozessfenster zu niedrigeren Drücken,

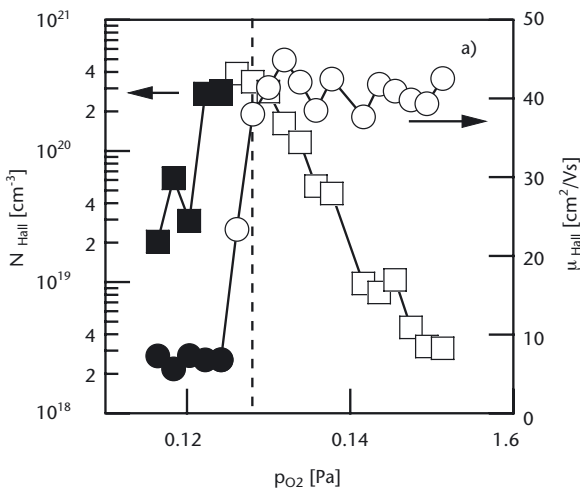
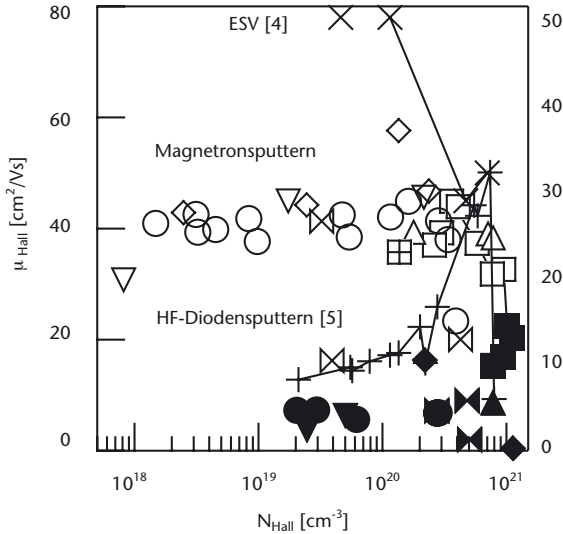


Abbildung 1a  
Ladungsträgerkonzentration und Hall-Beweglichkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes für ITO-Schichten, Abscheidebedingungen: DC, 75 W, 1 Pa, ungeheizt,  $p_{\text{O}_2}$  für minimalen spezifischen Widerstand (gestrichelt)

größere Abscheideraten (höherer Leistungseintrag) zu höheren  $p_{\text{O}_2}$  [2]. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck steigt im Bereich des Phasenüberganges das Sauerstoff/Metallverhältnis auf den überstöchiometrischen Wert von 1.74 an [2], die Kristallitgröße wächst drastisch von  $\leq 20$  nm auf  $> 200$  nm an (REM, [3]). Die Ladungsträgerdichte und die Hall-Beweglichkeit wachsen mit der zunehmenden Kristallitgröße ebenfalls stark an ( $T = 300^\circ\text{C}$ :  $N \approx 1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 45 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ;  $T < 100^\circ\text{C}$ :  $N \approx 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 45 \text{cm}^2/\text{Vs}$ , (Abb. 1)), was zu einem Widerstandsminimum im Zentrum des Prozessfensters führt.

Die weitere Erhöhung von  $p_{\text{O}_2}$  vermindert zwar die Ladungsträgerdichte um 2 Größenordnungen, da die Sn-Dotandenatome zunehmend oxidiert werden, die Beweglichkeit bleibt aber konstant bis herab zu Ladungsträgerkonzentrationen  $N \approx 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Bei Abscheideverfahren ohne Ionenbeschuss (Elektronenstrahlverdampfen [4]) wächst die Beweglichkeit mit abnehmender Ladungsträgerdichte  $N$ , was durch die

Abbildung 1b  
 (b) Hall-Beweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration der Schichten aus (a) sowie bei variierten Abscheidparametern. Zum Vergleich wurden Literaturdaten vom Elektronenstrahlverdampfen (ESV) und HF-Diodensputtern eingetragen. **ESV [4]:** 400 °C (X), Magnetron-sputtern: DC, 100 W, 0.5 Pa, ungeheizt ( $\triangleright$ ), -300 °C ( $\square$ ), Puls-DC 100 kHz, 100 W, 0.5 Pa, ungeheizt ( $\boxplus$ ), HF-13.56 MHz, 100 W, 0.5 Pa, 300 °C ( $\Delta$ ), HF-27 MHz, 1 Pa, ungeheizt ( $\nabla$ ), DC, 12 W, 0.5 Pa, ungeheizt ( $\diamond$ ), DC, 75 W, 1 Pa, ungeheizt (O), HF-Diodensputtern [5]: 75 W, 1.1 Pa, 400 °C (+); offene Symbole ( $T_{\text{sichtbar}} > 80\%$ ), geschlossene Symbole ( $T_{\text{sichtbar}} < 80\%$ )



Abnahme der Streuung an ionisierten Störstellen erklärt werden kann. Beim RF-Diodensputtern dagegen [5] sinkt die Beweglichkeit mit abnehmendem N. Das gleiche Verhalten wird auch bei magnetrongesputterten ZnO-Schichten beobachtet und auf den behinderten Stromtransport über Korngrenzen mit Raumladungszonen zurückgeführt. Die von uns beobachtete Unabhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerdichte lässt darauf schließen, dass Korngrenzen im ITO offensichtlich weniger Defekte und damit deutlich niedrigere Korngrenzenbarrieren aufweisen.

Transmissions- und Reflexionsspektren von ITO-Schichten auf Glas wurden mit dem Drude-Model angepasst (Programm Scout, Fa. Theiss, Aachen) und die Plasmawellenzahl  $\Omega_p$  und die Dämpfung  $\Omega_t$  bestimmt. Aus dem Anstieg von  $\Omega_p^2$  über der elektrisch gemessenen Ladungsträgerdichte konnte eine effektive Masse von 0.46  $m_0$  berechnet

werden. Das stimmt gut mit früheren Messungen an ITO von Ohhata [6] überein. Für magnetrongesputterte ZnO: Al-Schichten wurde für hohe Dotierungen eine effektive Masse von  $m^* = 0.5 m_0$  ermittelt [7].

## Literatur

- [1] Perry's Chemical Engineers' Handbook; Ed.:  
R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney  
(McGraw-Hill Book Company, New York, 1984),  
S. 3-147.
- [2] R. Mientus, K. Ellmer: Surf. Coat. Tech. 142-4  
(2001) 748.
- [3] R. Mientus, I. Sieber, K. Ellmer: MRS Symp. Proc. 721  
(2002) 151.
- [4] I. Hamberg, C. G. Granqvist: J. Appl. Phys. 60 (11)  
(1986) R123.
- [5] J. Szczyrbowski, K. Schmalzbauer, H. Hoffmann:  
Thin Solid Films 137 (1986) 169.
- [6] Y. Ohhata, F. Shinoki, S. Yoshida: Thin Solid Films 59  
(1979) 255.
- [7] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer,  
M. Poschenrieder, B. Selle, I. Sieber: Thin Solid Films  
342 (1999) 167.



# Session III

## ZnO-Schichten für Dünnschichtsolarzellen

# ZnO-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen: Stand, Potenzial und Herausforderungen

B. Rech  
B.Rech@fz-juelich.de

J. Hüpkens  
S. Calnan  
M. Berginski  
H. Siekmann  
FZ Jülich

Silizium-Dünnschichtsolarzellen in der so genannten p-i-n "Superstrate"-Konfiguration (TCO-beschichtetes Glassubstrat) erfordern TCO-Schichten, die niedrige Schichtwiderstände mit hoher Transparenz im sichtbaren Spektralbereich (400-800 nm) für Solarzellen aus amorphem Silizium (a-Si:H) und bis 1.100 nm für Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) kombinieren. Eine geeignete Oberflächenrauigkeit ist zusätzlich notwendig um das Licht effektiv zu streuen und dadurch eine stärkere Absorption in den Siliziumschichten zu erzielen. Industrielle Anwendungen erfordern außerdem kostengünstige Produktionsverfahren wie beispielsweise das reaktive Magnetronspütern von metallischen Targets.

ZnO-Schichten, die mit Sputterverfahren hergestellt werden, sind in der Regel glatt, das heißt, ihre Rauigkeit beträgt nur wenige Nanometer. Durch einen nasschemischen Ätzschritt können die Schichten aufgeraut werden und es entstehen meist Krater-ähnliche Strukturen mit einer breiten Palette an Strukturgrößen. Die mittlere Rauigkeit (root mean square roughness) kann prinzipiell bis auf 200 nm gesteigert werden. Solche oberflächentexturierte Schichten mit hervorragend geeigneten Lichtstreuungseigenschaften werden am IPV mit rf-Sputterprozessen von keramischen ZnO-Targets hergestellt [1,2]. Den Herausforderungen, diese Technik auf Quadratmetergröße mit kostengünstigen Sputterverfahren zu skalieren, stellt sich ein Verbundprojekt mit den Partnern Fraunhofer-Institut IST, RWTH Aachen,

Applied Films, Saint Gobain Glas, RWE SCHOTT Solar, Sentech Instruments und dem IPV [3].

Das IPV konzentriert sich auf die Entwicklung von hochleitfähigen und transparenten ZnO-Schichten mit reaktiven und nicht-reaktiven Sputtertechniken auf Substratgrößen bis  $30 \times 30 \text{ cm}^2$ . Mit dem Ziel der Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen liegt der Fokus auf dem Zusammenhang zwischen Sputterprozessbedingungen, den resultierenden Materialeigenschaften der ZnO-Schichten und den Oberflächenstrukturen, die durch das nasschemische Ätzen erzeugt werden. Dabei zeigt sich, dass die Prozessparameter Temperatur und Depositionsdruck [2], die Wahl des Arbeitspunkts beim reaktiven Sputterprozess [4] als auch das gewählte Substratmaterial die Ätzeigenschaften maßgeblich beeinflussen.

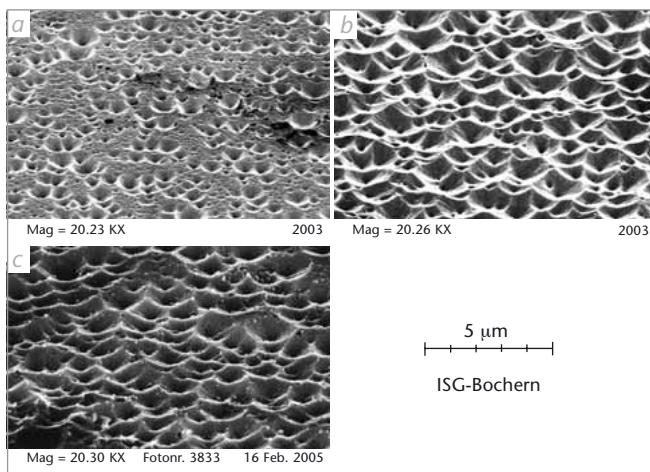


Abbildung 1

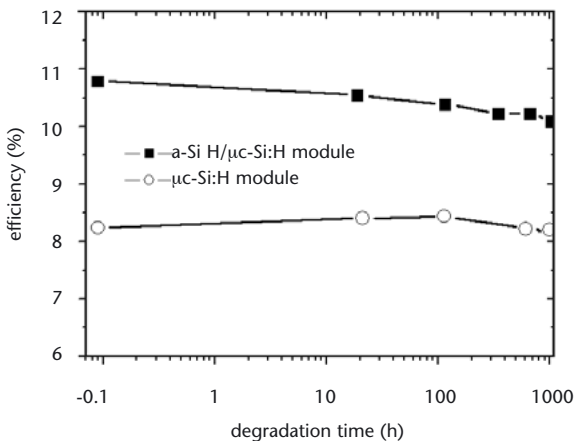
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ZnO-Schichten nach dem Ätzen: (a) RF-gesputterte ZnO: Al-Schicht nach einem kurzen Eintauchen in verdünnte Salzsäure, (b) eine identische Schicht nach optimierter Ätzeit und (c) eine MF reaktiv gesputterte ZnO-Schicht, ebenfalls nach optimierter Ätzeit.

Abb. 1 zeigt, wie sich die Oberflächenstruktur einer vom keramischen Target rf-gesputterten ZnO-Schicht durch das nasschemische Ätzen variieren lässt. Dabei wurde diese

ZnO-Schicht unter optimierten Abscheidebedingungen (in diesem Fall kleiner Sputterdruck und relativ hohe Substrattemperatur) hergestellt. Nach einem kurzen Eintauchen in die Säure (*Abb. 1a*) entstehen zufällig verteilte Krater mit Durchmessern von bis zu einem Mikrometer, wobei - auf einer mikroskopischen Skala - Teile der ZnO-Oberfläche nicht angegriffen werden. Wird der Ätzprozess weitergeführt, bildet sich eine homogen texturierte Oberfläche aus (*Abb. 1b*). Aktuell gelang es praktisch identische Oberflächenstrukturen mit reaktiven mf-Sputterprozessen von metallischen Zn/Al Targets zu realisieren (*Abb. 1c*).

Im Folgenden wird kurz der Stand der Entwicklung von Silizium-Dünnschichtsolarzellen und Solarmodulen auf Oberflächen-texturierten ZnO-Schichten am IPV vorgestellt. Weitere Details und Informationen finden sich in einer aktuellen Publikation [5]. Die Ergebnisse zeigen das große Potenzial von Wirkungsgradverbesserungen in der Produktion, wenn es gelingt, die Verfahren vom Labormaßstab auf große Flächen zu skalieren. Die hohe Flexibilität der Prozesstechnologie am IPV erlaubt den direkten Vergleich verschiedener Typen von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen mit Substratgrößen von  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  und  $30 \times 30 \text{ cm}^2$ . Alle Verschaltungsschritte werden dabei mit schnellen Laserverfahren durchgeführt. Eine Schlüsselrolle spielt die Übertragung der ZnO-Sputterprozesse und des nachfolgenden nasschemischen Ätzens von statischen auf dynamische Verfahren, um gleichmäßig raue Oberflächenstrukturen auf der gesamten Substratfläche zu realisieren.

Voraussetzung ist außerdem die Realisierung von homogenen Wachstumsbedingungen der  $\mu\text{c Si:H}$ -Absorberschichten. Als erfolgreiches Beispiel zeigt *Abb. 2* den Wirkungsgrad eines  $\mu\text{c Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Solarmoduls als Funktion der Beleuchtungszeit. Dieses kleinflächige Modul zeigt einen



stabilen Wirkungsgrad von 10.1 % nach 1.000 h Beleuchtungszeit. Ebenfalls in *Abb. 2* ist der Wirkungsgrad eines (mikro-) kristallinen Silizium-Solarmoduls dargestellt, das praktisch keine Lichtalterung zeigt und einen stabilen Wirkungsgrad von 8.1 % besitzt.

*Abbildung 2*  
Aperturwirkungsgrad von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen als Funktion der Beleuchtungszeit (degradation time). Die Apertur- und Substratflächen sind 64 beziehungsweise 100 cm<sup>2</sup>. Der stabile Wirkungsgrad dieser a-Si:H/μc-Si:H- und μc-Si:H-Solarmodule wurde unabhängig vom NREL (USA) mit 10.1 % und 8.1 % bestätigt (siehe auch [5]).

## Literatur

- [1] B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, J. Springer, J. Müller, F. Finger, H. Stiebig and H. Wagner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74, 439 (2002).
- [2] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech, Thin Solid Films Thin Solid Films 442 (2003) 80-85.

- [3] J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, V. Sittinger, B. Szyszka, R. Geyer, P. Lechner, H. Schade, M. Ruske, G. Dittmar, H.-P. Boehm, *Thin Solid Films* 442 (2003) 158.
  
- [4] J. Hüpkes, B. Rech, S. Calnan, O. Kluth, U. Zastrow, H. Siekmann and M. Wuttig, *Proc. 5th Int. Conf. on Coatings on Glass, Saarbrücken, Germany (2004)* 895-903.
  
- [5] T. Repmann, T. Kilper, C. Zahren, H. Stiebig, B. Rech, *Proc. of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference and Exhibition, Orlando, USA (2005)*, im Druck.

# Abscheidung von ZnO-Schichten mittels der LPCVD-Technik für die Anwendung in der Dünnschichtphotovoltaik

Transparente, leitfähige Oxidschichten (TCO, transparent conductive oxide) erfüllen zentrale Funktionen in Dünnschichtsolarzellen. In Siliziumdünnschichtsolarmodulen ist neben einer guten elektrischen Leitfähigkeit und einer geringen optischen Absorption des TCO's auch wesentlich, welches Lichteinfangpotenzial ("light trapping") in der photoaktiven Siliziumschicht dieses TCO aufgrund seiner Oberflächenmorphologie besitzt. Die durch einen hohen Lichteinfang mögliche Schichtdickenreduktion des Absorbers reduziert die Depositionszeiten und die Lichtalterung der Siliziumdünnschichtsolarzellen und senkt damit direkt die Kosten pro Wp.

Von Floatglasproduzenten hergestelltes TCO basierend auf fluor-dotiertem Zinnoxid ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) ist kommerziell erhältlich aus den USA (Pilkington North America und AFG Industries) sowie Japan (Asahi Glass und Nippon Sheet Glass), aber entweder nicht optimal angepasst an die Anforderungen von Dünnschichtsolarmodulen oder wie im Falle von Asahi U teuer und großflächig nicht erhältlich. Im Vergleich zum weit verbreiteten fluor-dotierten Zinnoxid ist Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) auch ein vielversprechender Kandidat als kostengünstiges und umweltfreundliches TCO für Dünnschichtsolarzellen. Niedrigere Depositionstemperaturen von um  $200^\circ\text{C}$  eröffnen zudem die Möglichkeit einer breiteren Substratauswahl

U. Kroll  
Ulrich.Kroll@unaxis.com

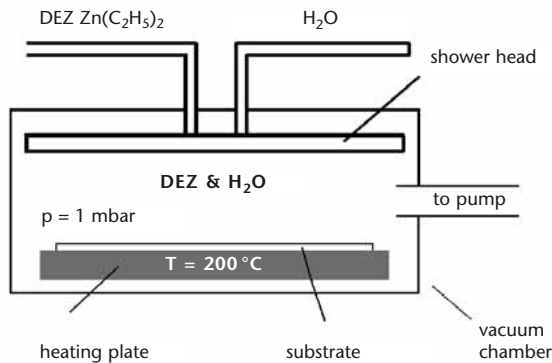
A. Hügli  
G. Androustopoulos  
S. Benagli  
J. Meier  
Unaxis SPTec SA

O. Kluth  
H. J. Kuhn  
D. Plesa  
M. Poppeller  
A. Büchel  
Unaxis Balzers AG

S. Faj  
Institut de  
Microtechnique (IMT)

und ferner dieses TCO auch direkt als Rückkontakt in Dünnschichtsolarzellen einzusetzen.

Abbildung 1  
Schematische Darstellung des LPCVD-Reaktionsprinzips für die Abscheidung von Zinkoxidschichten



Die Firma Unaxis AG greift die vom Institut de Microtechnique in Neuchâtel erarbeitete LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) Abscheidetechnik für hochtexturierte Zinkoxidschichten auf und hat sich zum Ziel gesetzt, diesen Prozess auf Flächen von über einem Quadratmeter aufzukalieren. Siemens setzte bereits in den 90er Jahren diese Art Zinkoxid in p-i-n a-Si:H-Module mit hohem Wirkungsgrad in einer Pilotproduktion erfolgreich ein [1]. In diesem LPCVD-Prozess reagieren Diethylzink und Wasserdampf an der Substratoberfläche bei Temperaturen um 200 °C unter reduziertem Druck zu Zinkoxid (Abb. 1). Bei geeigneten Prozessbedingungen können Schichten mit exzellenter Oberflächentextur direkt ohne irgendeine Nachbehandlung bei Raten von über 25 Å/s unter 200 °C abgeschieden werden. Eine ausgeprägte pyramidale Oberflächentextur (Abb. 2) konnte mittels Elektronenmikroskopaufnahmen festgestellt werden und ist im Einklang mit Röntgenbeugungsmessungen, die ein stark preferentielles Wachstum in (110) Richtung ergeben.

	SnO <sub>2</sub> :F (Asahi U)	LPCVD ZnO
Film thickness	0.8 - 0.9 μm	2 μm
Sheet resistance	11 - 13 - Ωsq	6 - 8 Ωsq
Resistivity	1 mΩ cm	1.4 mΩ cm
Carrier concentration	~ 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	~ 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>
Hall-Mobility	36 cm <sup>2</sup> /Vs	32 cm <sup>2</sup> /Vs

Tabelle 1

Vergleich von fluor-dotiertem SnO<sub>2</sub> von Asahi und dem LPCVD-ZnO

Eine Hinzugabe von geringen Mengen Diboran zu den Prozessgasen ermöglicht eine Dotierung des abgeschiedenen ZnO-Materials und führt zu hochleitfähigen und hochtransparenten TCO-Schichten. Für ca. 2 μm dicke Schichten wurden spezifische Schichtwiderstände im Bereich von 1.4 mΩ cm erreicht. Die Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger wurde mittels Hallmessungen bestimmt, und die Dotiereffizienz analysiert. In *Tab. 1* werden die wesentlichen Eigenschaften von dem besten, kommerziell erhältlichen fluor-dotierten SnO<sub>2</sub> (Asahi type U) mit dem LPCVD-Zinkoxid verglichen.

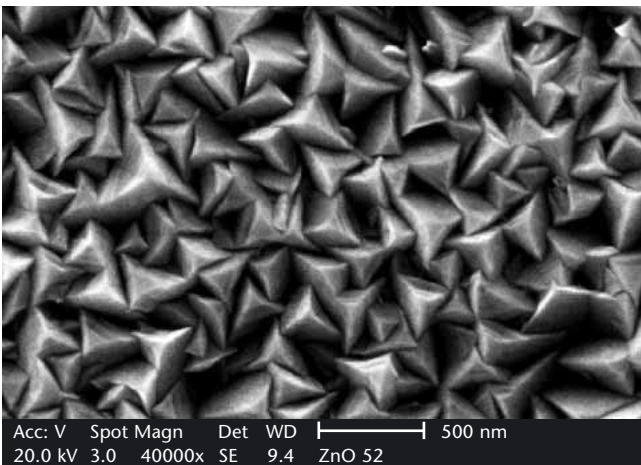
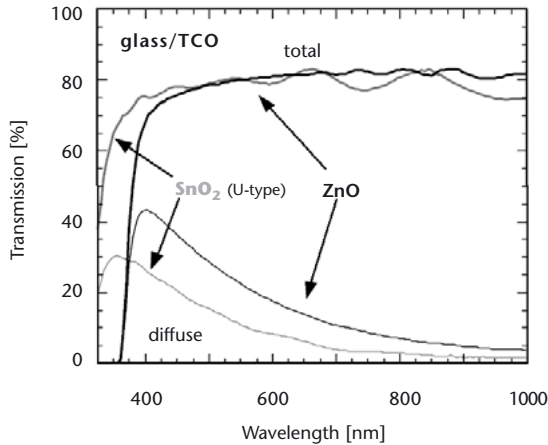


Abbildung 2

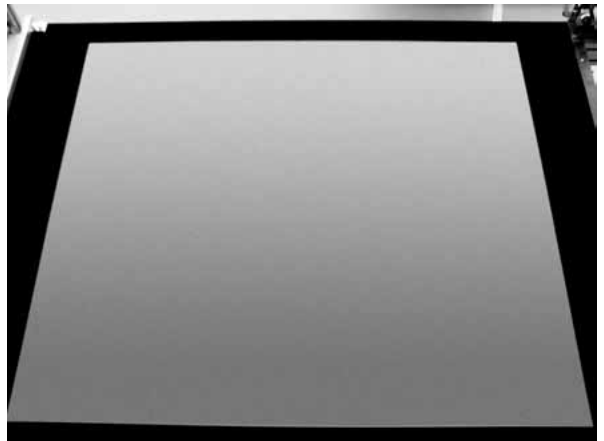
Elektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche der Zinkoxidschichten

Abbildung 3  
 Totale und diffuse  
 optische Transmission  
 von SnO<sub>2</sub> (Asahi U  
 Typ) und dem LPCVD-  
 Zinkoxid



Die hohe optische Lichtstreuung und Transmission der ZnO-Schichten wurden durch optische Transmissionsmessungen bestätigt (Abb. 3). Die herausragenden Eigenschaften dieses TCO's wurden durch Zell- und Modulresultate am Institut für Mikrotechnik (IMT) in Neuchâtel bereits mehrfach nachgewiesen [2-4]. Resultate von amorphen Einfachzellen abgeschlossen auf diesem LPCVD ZnO weisen im Vergleich zum besten kommerziell erhältlichen SnO<sub>2</sub> (Asahi type U) eine höhere Quanteneffizienz aus und bestätigen das enorme Lichtstreuungspotenzial dieser ZnO-Schichten [2-4]. Das IMT präsentierte amorphe p-i-n-Einfachzellen mit einem stabilisierten Wirkungsgrad von 9.47% (NREL bestätigt) unter Verwendung dieser ZnO-Schichten für Vorder- und Rückkontakt [2-4].

Die Firma Unaxis AG skalierte unter Beibehaltung der ZnO-Eigenschaften den am IMT entwickelten „modifizierten“ LPCVD-Prozess auf. Gegenwärtig können Gläser mit einer Größe von 1.100 mm auf 1.250 mm homogen mit diesem qualitativ hochwertigen TCO beschichtet werden (Abb. 4,5).



*Abbildung 4 (links)  
Foto einer 1.4 m<sup>2</sup>  
großen ZnO beschich-  
teten Glasscheibe*

*Abbildung 5 (rechts)  
Uniforme Textur des  
ZnO's über eine  
Fläche von 1.050 mm  
x 1.200 mm*

## Literatur

- [1] R. van den Berg, H. Calwer, P. Marklstorfer, R. Meckes, F. W. Schulze, K. -D. Ufert and H. Vogt, „7% Stable Efficiency large area a-Si:H Solar Modules by Module Design Improvement“, Solar Energy Materials and Solar Cells 31 (1993) pp. 253-261
- [2] J. Meier, U. Kroll, S. Dubail, S. Golay, J. Dubail, A. Shah, „Efficiency Enhancement of Amorphous Silicon p-i-n Solar Cells by LP-CVD ZnO“, Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, USA, September 2000, 2000, pp. 746-749

- [3] J. Meier, J. Spitznagel, S. Faÿ, C. Bucher, U. Graf, U. Kroll, S. Dubail, A. Shah,  
„Enhanced Light-Trapping for Micromorph Tandem Solar Cells“  
Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans, May 2002, pp. 1118-1121
- [4.] J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Faÿ, T. Moriarty, A. Shah,  
„High-Efficiency Amorphous and „Micromorph“ Silicon Solar Cells“,  
Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, May 2003, CD-ROM, ISBN 4-9901816-3-8, 2004, S2O-B9-06, pp.2801-2805.

# TCO-Schichten für die CIGS-Solarmodulproduktion

Die Firma Würth Solar GmbH & Co. KG hat im Jahre 2000 eine Pilotfertigung für CIGS-Dünnschichtsolarzellen in Betrieb genommen. Diese Linie mit einer maximalen Jahreskapazität von derzeit 1.5 MWp (ca. 12.000 m<sup>2</sup>) ist die Vorstufe für eine Serienfertigung mit mindestens zehnfachem Produktionsvolumen. Bei dieser angestrebten Größenordnung sind Herstellkosten zu erwarten, die unter den Kosten für konventionelle kristalline Siliziummodule liegen. Der bisher eingesetzte TCO-Prozess hat jedoch noch einen vergleichsweise hohen Anteil an den Herstellkosten. Der Entwicklungsschwerpunkt liegt - neben weiterer Qualitätsverbesserungen - auf der Reduzierung der Materialkosten.

M. Oertel  
mike.oertel@we-online.de

B. Dimmler  
Würth-Solar GmbH  
& Co. KG

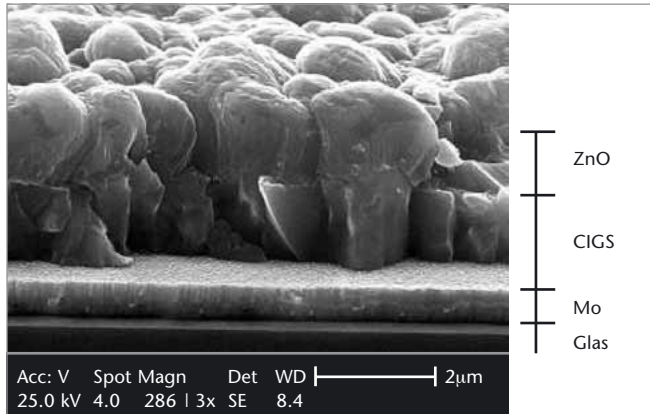


Abbildung 1  
Schematischer Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle mit monolithischer Verschaltung von zwei Einzelzellen

Der schematische Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle ist in *Abb. 1* dargestellt. Eine dazugehörige REM-Aufnahme (*Abb. 2*) zeigt einen Halbschnitt des gesamten Schichtpaketes.

Die Herstellung einer solchen Dünnschichtsolarzelle erfolgt außer für die Pufferschicht mittels Vakuum-Verfahren (PVD). Als Substrat wird Fensterglas verwendet (Dicke 2-4 mm),

Abbildung 2  
Rasterelektronen-  
mikroskop-Aufnahme  
einer CIGS-Dünn-  
schichtsolarzelle



das ganzflächig mit Molybdän (300-500 nm) als Rückkontakt beschichtet wird. Anschließend wird das Absorbermaterial (CIGS) und eine Pufferschicht aus CdS aufgebracht. Abschließend folgt die Herstellung des Frontkontaktes, welcher aus einer Zinkoxidschicht besteht. Zwischen den einzelnen Beschichtungen wird die monolithische Serienschaltung in insgesamt drei Schritten realisiert (Abb. 1). Um das Solarmodul im Ganzen gegen Feuchtigkeit und Wärme zu schützen, bedarf es einer Glas-Glas Lamination.

Mit diesen Technologien wurde in den letzten Jahren eine beachtliche Wirkungsgradentwicklung erreicht (Abb. 3a). Im Jahr 2003 wurde erstmals die 10%-Marke übertroffen. Gegenwärtig können Großmodule mit einen durchschnittlichen Wirkungsgrad von über 11% gefertigt werden. In der Spitze haben einzelne Module um 13% Wirkungsgrad. Neben dem Standardmodul mit einer Fläche von 120 cm x 60 cm werden auch kundenspezifische Module hergestellt, die elektrisch, optisch sowie auch in ihrer Form an die Anwendung angepasst werden. Eine typische U-I-Kennlinie ist der Abb. 3b zu entnehmen.

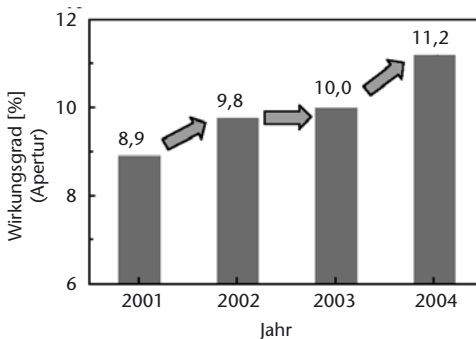


Abbildung 3a  
Durchschnittliche Wirkungsgradentwicklung bei Würth-Solar von 2001 bis 2004 auf  $120 \times 60 \text{ cm}^2$  großen CIGS-Solarmodulen

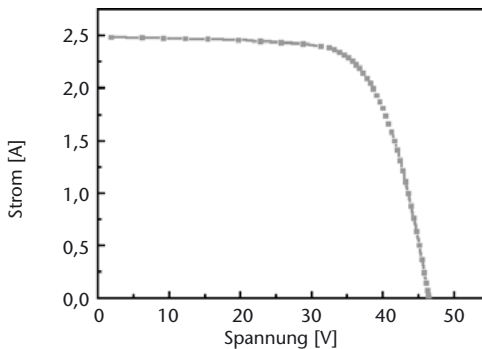
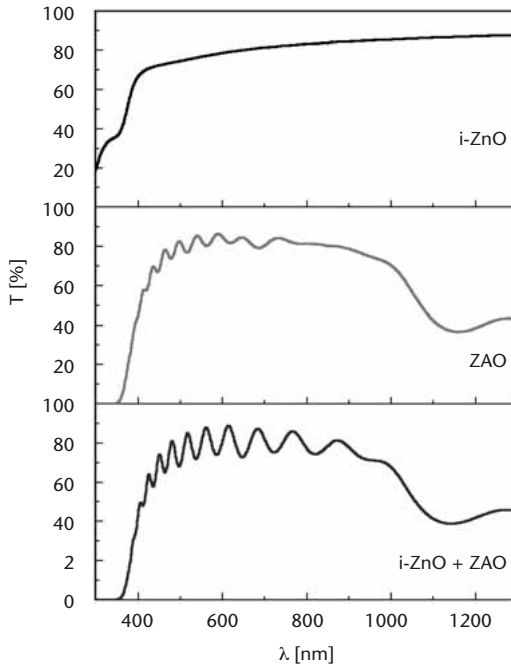


Abbildung 3b  
Typische Kennlinie eines  $120 \times 60 \text{ cm}^2$  großen CIGS-Moduls;  
Elektrische Kenndaten:  
 $\eta = 12.14 \%$ ;  
 $P_{MAX} = 80.38 \text{ W}$ ;  
 $FF = 69.9 \%$ ;  
 $V_{OC} = 46.34 \text{ V}$ ;  
 $I_{SC} = 2.48 \text{ A}$

Wie schon erwähnt wird als TCO-Material Zinkoxid in einer Doppelschicht eingesetzt. Auf die Pufferschicht aus CdS wird zunächst eine dünne undotierte ZnO-Schicht (i-ZnO) aufgebracht. Darauf wird eine mit Aluminium dotierte ZnO-Schicht (ZAO) abgeschieden. Die Herstellungsverfahren beider Schichten sind unterschiedlich. So wird das i-ZnO mittels RF-Sputtern und das ZAO mittels DC-Sputterverfahren vom keramischen Target bei hohen Leistungsdichten hergestellt. Die Abscheidungen erfolgen in einer Durchlauf-Sputteranlage mit einer Beschichtungsbreite von 60 cm und ohne aktives Heizen.

Abbildung 4  
Transmissionskurven  
von ZnO-Schichten



Mit optimierten Herstellbedingungen werden für die CIGS-Zelle gute TCO-Eigenschaften erreicht ( $R_{sq}$  auf Glas = 5-8 Ohm,  $T_{max} = 86-89\%$ ,  $T_{400-800\text{ nm}} = 74-79\%$ , Beweglichkeit = 18-22  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , Ladungsträgerkonzentration =  $3-5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). In *Abb. 4* sind die Transmissionsverläufe über die Wellenlänge für die Einzelschichten und die Doppelschicht (i-ZnO, ZAO, i-ZnO+ZAO) dargestellt.

Neben den opto-elektronischen Eigenschaften ist die Feuchte-Wärme-Stabilität (Damp-Heat-Test, 85 °C @ 85 % rel.F.) der ZAO-Schichten eine sehr wichtige Eigenschaft. Untersuchungen an ZAO-Schichten, die auf das Schichtpaket abgeschieden wurden, zeigen je nach Herstellungsverfahren (Reaktivprozess vs. keramischer Prozess) ein unterschiedliches Stabilitätsverhalten (*Abb. 5*).

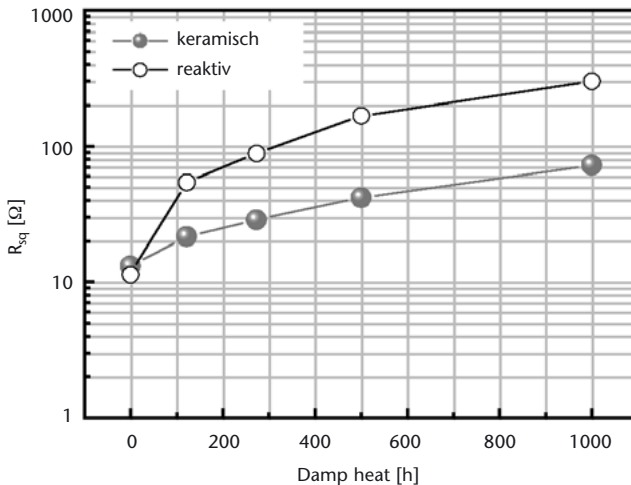


Abbildung 5  
 Abhängigkeit des ZAO-Flächenwiderstandes auf CIGS-Absorber (im unverkapselten Zustand) von der Damp-Heat Zeit bei unterschiedlichen Herstellungsverfahren (reaktiv vs. keramischer Sputterprozess)

Aufgrund des Widerstandsanstieges bei Feuchte-Wärme-Einfluss ist eine zusätzliche aufwändige Verkapselung notwendig, um die Module gegen Umwelteinflüsse zu schützen.

In Hinblick auf die Kostenreduktion spielt neben der besseren Damp-Heat-Stabilität (geringere Schichtdicke möglich) auch der Einsatz neuartiger „Sintertargets“, welche wesentlich billiger in ihrer Herstellung sind als die bisher verwendeten „HIP-Targets“, eine wichtige Rolle. Hier wurden schon erste Versuche durchgeführt, in denen sich allerdings zeigte, dass besondere Anforderungen an die Prozessführung notwendig sind, um auch bei hohen Leistungsdichten noch stabil arbeiten zu können.

Der Sputterprozess mit keramischen Zinkoxid-Targets ist aus produktionstechnischer Sicht ein sehr robuster und reproduzierbarer Prozess, was sich z. B. in der Prozessausbeute von über 98 % widerspiegelt. Aus diesem Grund wird auch in Zukunft auf den Einsatz von keramischen ZAO-Targets gesetzt.

# Einsatz von n-ZnO:Al als Fensterschicht in der Pilotfertigung von CIGSSe-Solarmodulen: Status & Entwicklung

## Status der CIGSSe-Pilotfertigung in München

S. Visbeck  
Shell Solar GmbH  
sven.visbeck@shell.com

Seit einigen Jahren wird in unserer Abteilung eine Variante des sogenannten „Stacked-Elemental-Layer“-Prozesses für die CIGSSe-Absorberherstellung entwickelt: Die Metallschichten bzw. das Selen werden bei Raumtemperatur mittels DC-Sputtern (CIG) bzw. Verdampfen (Se) auf die Molybdän-Rückelektrode abgeschieden und anschließend in einem Schnelltemperprozess (RTP, rapid thermal annealing) in Schwefelatmosphäre zum Halbleiter prozessiert. Der Produktionsablauf mit allen Beschichtungs- und Strukturierungsprozessen für monolithisch-serienverschaltete CIGSSe-Solarmodule ist detailliert in der Literatur dargestellt [1].

Aktuell liegt der mittlere Wirkungsgrad der Pilotfertigung bei  $12.6 \pm 0.2\%$  für unverkapselte,  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  große Module mit einem aktuellen Spitzenwirkungsgrad von  $13.0\%$ . Zusätzlich zu der  $30 \times 30 \text{ cm}^2$ -Pilotlinie wurde im Dezember 2004 eine Kleinserie von Modulen im Linien-Vollformat  $60 \times 90 \text{ cm}^2$  gefertigt. Der mittlere Wirkungsgrad dieser vierzig Scheiben von  $12.5 \pm 0.3\%$  beweist eindrucksvoll die gute Großflächenhomogenität unseres Prozesses. Auch hier betrug der Spitzenwert  $13.0\%$ , die mittlere Leistung der Module lag bei  $> 60 \text{ W}$ .

## Aufskalierung der ZnO-Sputterprozesse

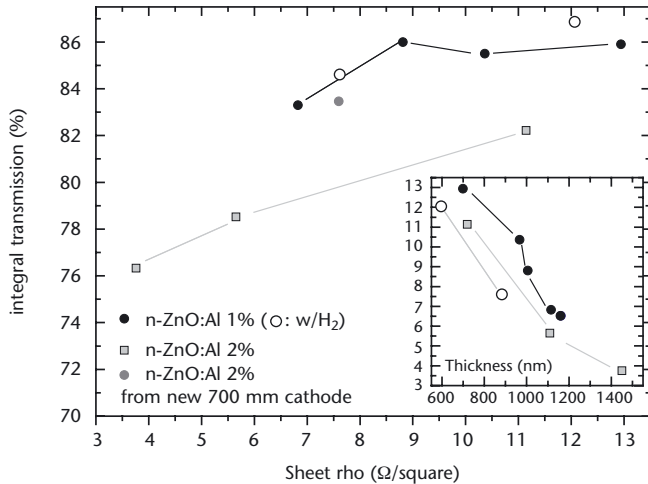
Um auch Vollformat-Module von  $60 \times 90 \text{ cm}^2$  prozessieren zu können, musste die vorhandene Vertikal-Sputteranlage des Typs Leybold ZV350 aufgerüstet werden, da sie ursprünglich nur für max. 35 cm Substratbreite ausgelegt war. Der RF-i-ZnO-Prozess konnte durch angepasste Blenden tauglich gemacht werden, für den DC-n-ZnO:Al-Prozess musste eine neue Kathode von 700 mm Länge eingebaut werden. Mit dieser Kathode wurde ohne Blenden eine Schichtdickenvariation von  $\pm 12.5\%$  über die Breite von 60 cm realisiert, jedoch mit bis zu 25 % weniger Schichtdicke in den aktiven Randbereichen. Durch drei Iterationen im Blendendesign gelang es, diese Werte auf  $< 1.5\%$  Streuung über die Breite und einer maximalen Überhöhung am Rand von 3 % zu drücken. Die mit diesen TCO-Schichten erreichten Wirkungsgrade von bis zu 13 % und Füllfaktoren bis  $> 68\%$  sprechen für die Qualität der Schichten.

## Untersuchung von keramisch gesputterten n-ZnO:Al-Schichten mit reduziertem Al-Gehalt von 1 %

Der Schichtwiderstand einer TCO-Schicht hängt bekanntermaßen sowohl von der freien Ladungsträgerkonzentration  $N_e$  als auch von deren Beweglichkeit  $\mu_e$  ab. Da eine Zunahme von  $N_e$  jedoch zu einer Verminderung der Transmission im NIR und damit im solar-aktiven Bereich einer CIGS-*Solarzelle* führt, liegt es nahe, zur Verbesserung des Schichtwiderstandes vor allem  $\mu_e$  zu erhöhen und  $N_e$  möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund wurden Schichten mit reduzierter Al-Dotierung abgeschieden. Die geringere Dotierung erlaubt es, dickere Schichten mit gleicher Trans-

mission zu prozessieren und so über die verbesserte Kristallinität der dicken Schichten und die verminderte Streuung an geladenen Störstellen (Dotierzentren) eine bessere Beweglichkeit zu erhalten. *Abb. 1* zeigt die Auftragung der integralen Transmission gegen den Schichtwiderstand von n-ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichem Al-Gehalt. Die Einsatz-Graphik zeigt die Relation des Schichtwiderstandes zur Schichtdicke.

*Abbildung 1*  
 Integrale Transmission vs. Schichtwiderstand von n-ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichem Al-Gehalt. Die Einsatz-Grafik zeigt die Relation des Schichtwiderstandes zur Schichtdicke.

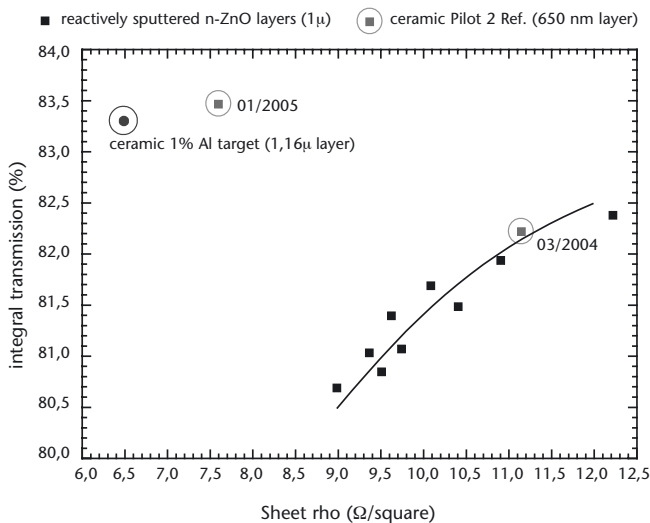


Wie man deutlich sieht, liegen die gering dotierten Schichten bei gleichem Widerstand deutlich oberhalb der Referenzschichten. Die Zugabe von Wasserstoff zum Sputtergas bewirkt zwar eine Verringerung der Abscheiderate um ca. 12 %, jedoch sinkt der Schichtwiderstand merklich, ohne jedoch zu deutlichen Transmissionseinbußen zu führen. Als weiterer Vorteil der dickeren, gering dotierten Schichten ist ihre höhere Stabilität im Feuchte-Hitze-Test zu nennen. Der Schichtwiderstand gering dotierter Schichten veränder-

te sich über 1.000 Stunden bei 85 °C und 85 % rel. Feuchte um ca. 15% weniger als der mit 2 % Al dotierter Referenzschichten gleichen Ausgangswiderstands.

## Reaktiv gesputterte n-ZnO:Al-Schichten vom Doppel-Rollenmagnetron

In Zusammenarbeit mit der Fa. v. Ardenne Anlagentechnik wurden n-ZnO:Al-Schichten untersucht, die reaktiv von einem Doppel-Rollenmagnetron gesputtert wurden. Die Prozesskontrolle dieses innovativen Verfahrens ist jedoch deutlich komplizierter als beim keramischen Prozess und die Schichteigenschaften sind qualitativ noch schlechter, wie man in *Abb. 2* sieht.



*Abbildung 2*  
 Integrale Transmission vs. Schichtwiderstand von reaktiv gesputterten n-ZnO:Al-Schichten im Vergleich mit Schichten von keramischen Targets. Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Widerstand und integraler Transmission erkennbar.

Analog zu *Abb. 1* ist hier wieder die integrale Transmission gegen den Schichtwiderstand aufgetragen und man er-

kennt einen deutlichen Zusammenhang zwischen beiden Eigenschaften. Bei den reaktiv abgeschiedenen n-ZnO:Al-Schichten scheint die Verbesserung des Widerstandes aus der Erhöhung der freien Ladungsträgerkonzentration  $N_e$  zu kommen. Hall-Effektmessungen bestätigen diese Vermutung. Man sieht jedoch, dass noch viel Verbesserungspotenzial im Vergleich zu den Schichten von keramischen Targets besteht. Als TCO-Fensterschicht auf CIGSSe bestätigt sich diese Tendenz: CIGSSe-Module mit reaktiv gesputterter Frontelektrode zeigen einen im Mittel ca. 4% geringeren Wirkungsgrad, wobei sie ca. 1.5% weniger Kurzschlussstrom (aus der geringeren Transmission) und ca. 3% weniger Füllfaktor (aus dem höheren Schichtwiderstand) erreichen. Diese Unterschiede sind jedoch so gering, dass man optimistisch sein kann, die reaktiv gesputterten n-ZnO:Al-Schichten durch weitere Prozessentwicklung noch deutlich zu verbessern, da diese Entwicklung erst am Anfang steht.

## Danksagung

Shell Solar dankt Herrn M. Ruske (Applied Films GmbH) für die Berechnungen der 60 x 90 cm<sup>2</sup>-Sputterblenden und Herrn Dr. M. Dimer (v. Ardenne Anlagentechnik GmbH) für die sehr kooperative und fruchtbare Zusammenarbeit.

## Literatur

- [1] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Tölle, T.P. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, B. Freienstein and F. Karg, Proc. E-MRS, Strassburg, 2002.

# Transparente $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ - Kontaktschichten für $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ - Dünnschichtsolarzellen

## Einleitung

Großflächige  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzellen (CIS) haben über die letzten Jahre erfolgreich Fuß im Photovoltaik-Markt gefasst. Nach der erfolgreichen Pilotfertigung und dem Nachweis der Fertigungsreife wird derzeit der Übergang zur Großserienfertigung vorbereitet. Für eine erfolgreiche Großserienfertigung sind zuverlässige, effiziente und kostengünstige Verfahren zur Herstellung der einzelnen Schichten einer CIS-Dünnschichtsolarzelle, die auch eine hohe Produktstabilität gewährleisten, notwendig. In dieser Hinsicht wird in diesem Beitrag über die Herstellung und Charakterisierung von transparenten  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontaktschichten (ZAO) und ihre Anforderungen für CIS-Solarzellen berichtet.

Die Widerstandsfähigkeit der abgeschiedenen ZAO-Schichten gegenüber Feuchteeinwirkung bei erhöhter Temperatur dient als relatives Maß für die Langzeitstabilität der TCO-Schichten in den CIS-Modulen. Wenngleich durch eine optimale Verkapselung die Feuchtedegradation sehr stark abgemildert werden kann, so ist doch im Hinblick auf eine Anwendung z. B. in flexiblen Solarmodulen eine hohe Feuchtestabilität der ZAO-Schichten anzustreben. Hierzu wurden mehrere Versuchsreihen an ZAO-Schichten verschiedener Herstellung auf CIS-Modulen im Feuchte-Wärme-Klimatest durchgeführt.

R. Menner  
menner@zsw-bw.de

M. Powalla  
ZSW

## Experimentelles

Aufgrund der erforderlichen hohen Beschichtungsraten kommen für die Abscheidung der ZAO-Schichten im Wesentlichen Magnetronsputterprozesse mit DC- oder MF-Anregung in Betracht. Der Sputterprozess kann hierbei teilreaktiv von keramischen Targets oder vollreaktiv in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre vom metallischen Zn:Al-Target erfolgen. Die Entwicklung und Optimierung erfolgt am ZSW in einer Durchlaufsputteranlage mit PK500-Kathoden mit 30 cm-Beschichtungsbreite. Neben der Optimierung von Sputterdruck und Sauerstoffpartialdruck bei keramischen Targets wurde zur Optimierung der dynamischen ZAO-Sputterabscheidung insbesondere der Einfluss der Targetabnutzung auf die Schichtabscheidung mit Hilfe statischer Abdrücke untersucht. Dabei handelt es sich um Abscheidungen auf stehende Glas-Substrate, die positionsabhängig stark unterschiedliche Schichteigenschaften liefern. Die Schichteigenschaften ändern sich in der Regel relativ stark symmetrisch zur Targetlängsachse in Abhängigkeit des Abstandes von dieser.

Die Charakterisierung der ZAO-Schichten erfolgt am ZSW mittels elektrischer (Widerstand, Hall), optischer (Transmission, Reflexion) und struktureller Methoden (REM). An Kleinmodulen, bei denen der Einfluss der Feuchte-Wärme-Behandlung (DampfHeat-Test) zu untersuchen ist, werden vor und nach jedem DampfHeat-Schritt nach ca. 50 h, 210 h bzw. 1.000 h die Änderungen des ZAO-Flächenwiderstandes auf der CIS-Schicht mittels 4-Punkt-Messung und die Änderung der Solarmodulparameter durch Messen der IU-Kennlinien bestimmt.

## Ergebnisse

### Optimierung der ZAO-Schichteigenschaften durch O<sub>2</sub>-Zugabe

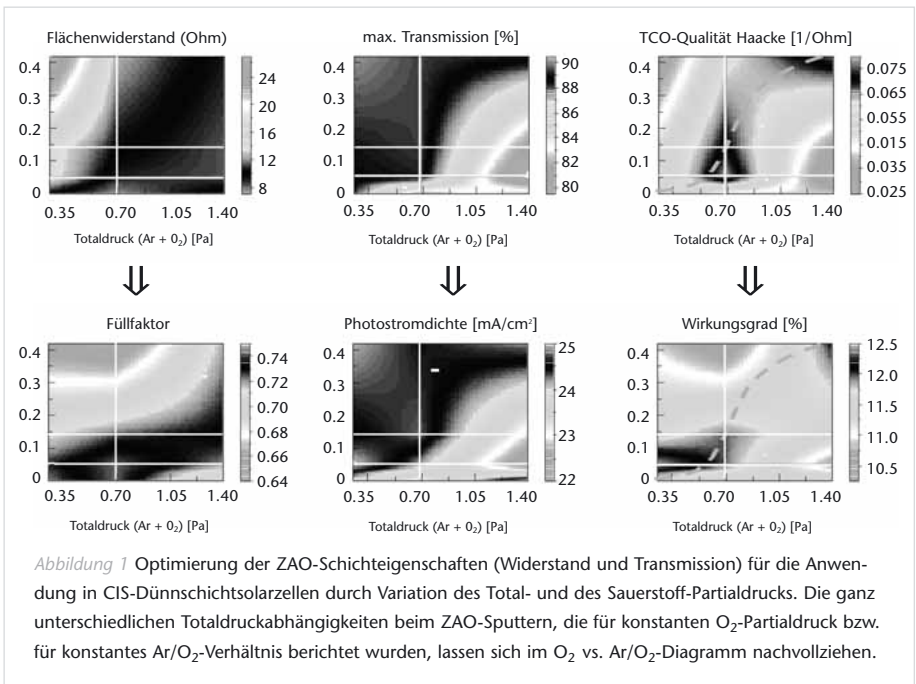


Abb. 1 belegt die engen Korrelationen der Schichteigenschaften Flächenwiderstand, (maximale) Transmission und TCO-Qualität mit den entsprechenden Moduleigenschaften Füllfaktor, der hauptsächlich durch den Serienwiderstand durch das ZAO beeinflusst wird, Kurzschlussstrom und Wirkungsgrad. Der optimale Bereich für die TCO-Qualität und den Modulwirkungsgrad kennzeichnet eine S-förmige Kurve mit annähernd konstantem Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis (TCO-Qualität ist modifiziert nach Haacke:  $\phi_{TC} = [T_{max}/T_{glas}]^{10}/R_{sh}$ ).

## Statische Abdrücke vom keramischen ZAO-Target

Abbildung 2  
Schematischer Querschnitt durch Target und Beschichtungsbereich bei statischen Beschichtungen

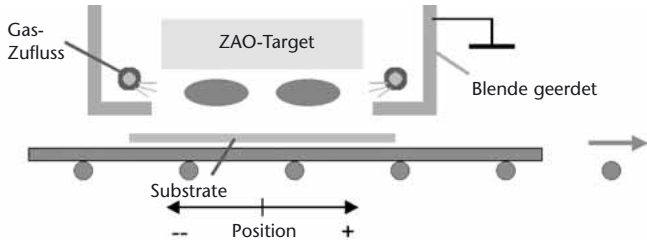
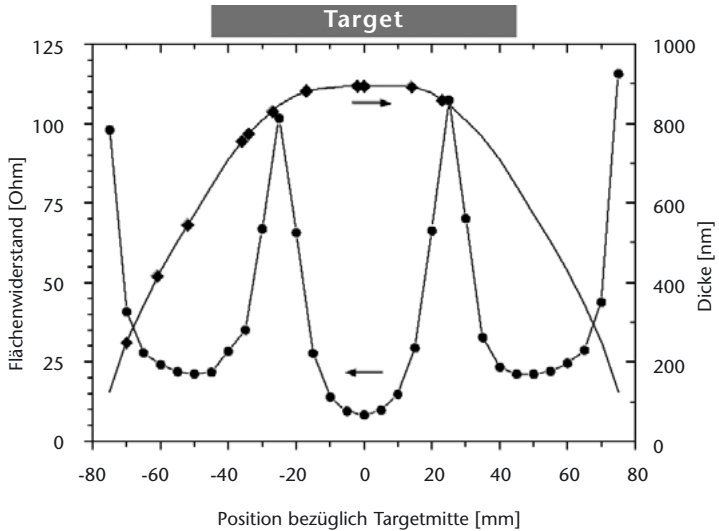


Abbildung 3  
Widerstands- und Dickenprofile einer statischen DC-Magnetron-Abscheidung auf Glas bei einem neuen ZAO-Target. Der graue Balken deutet die Position und Ausdehnung des Targets an.



Statische Abdrücke verschiedener und unterschiedlich stark erodierter Targets zeigen eine eindeutige Abhängigkeit von der Targeterosion. Im Laufe der Targetabnutzung tritt sogar eine Inversion des Widerstandsprofils und auch anderer elektrischer und optischer Eigenschaften auf. Die lateralen

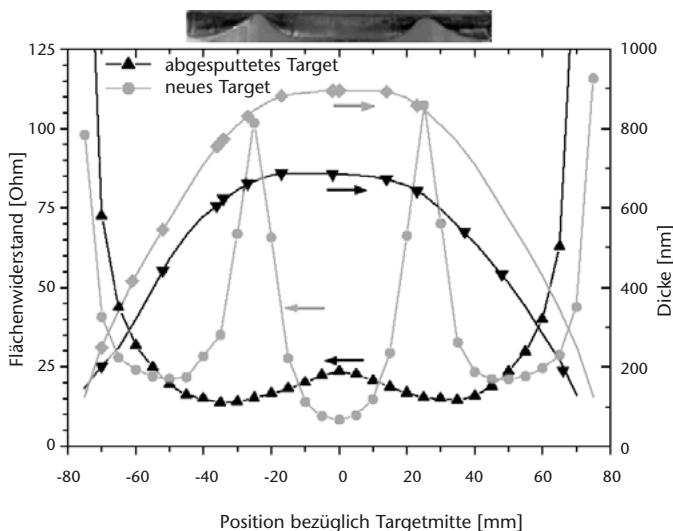


Abbildung 4  
Widerstands- und Dickenprofile wie in Abb. 3 für ein abgenutztes ZAO-Target (zum besseren Vergleich sind die Werte des unbenutzten Targets schwach grau markiert). Das oben gezeigte Querschnittsfoto des abgenutzten Targets zeigt das Erosionsprofil.

Änderungen der spezifischen Leitfähigkeit sind sowohl durch Ladungsträgerdichte als auch -beweglichkeit gleichermaßen verursacht (Abb. 2,3,4). Die Profile sind eher wenig abhängig von Prozessparametern wie z. B. Druck, Leistung, geringer  $O_2$ -Zugabe oder Target-Substrat-Abstand. Als Ursache wird eine geänderte Richtcharakteristik negativer  $O^-$ -Ionen von der profilierten Targetoberfläche vermutet.

## Untersuchungen zur Feuchtestabilität von ZAO-Schichten unterschiedlicher Herstellung

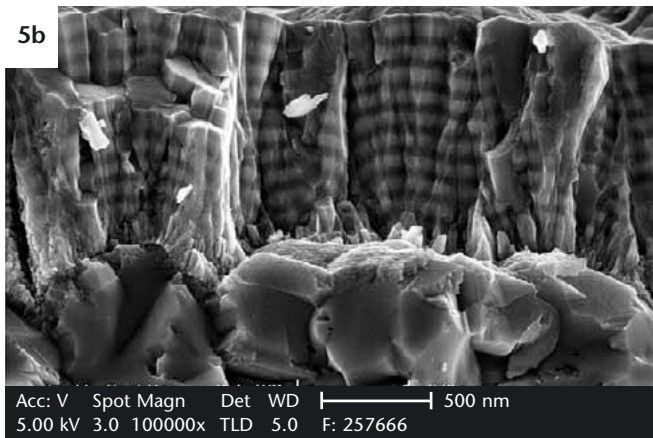
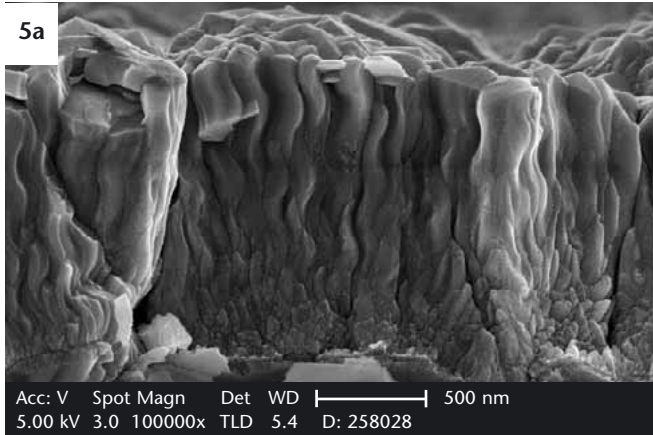
ZAO-Schichten von ca.  $1 \mu m$  Schichtdicke wurden jeweils in unterschiedlichen Labors (HMI, Berlin, IPV, Jülich, ZSW, Stuttgart) auf CIS-Absorber (Würth Solar) abgeschieden und am ZSW zu  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ -Testmodulen vervollständigt.

*Abbildung 5*  
 ZAO-Schichten unterschiedlicher Abscheidung auf CIS-Substraten bei jeweils gleicher Vergrößerung. Neben den wichtigsten Herstellparametern ist noch die relative Zunahme des ZAO-Flächenwiderstandes angegeben.

**a)** HMI: DC, ~160 °C,  
 mit Pendeln  
 $R_{sq}$ -Zunahme: • 64

**b)** HMI: RF, ~160 °C,  
 mit Pendeln  
 $R_{sq}$ -Zunahme: • 8.3

Abb. 5 zeigt REM-Querschnittsaufnahmen der ZAO-Schichten auf CIS sowie das Stabilitätsverhalten im verschärften DampHeat-Test über 1.000 h ohne jegliche Verkapselung.



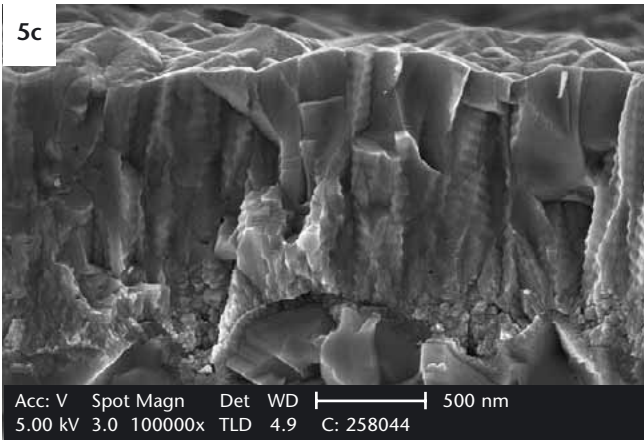
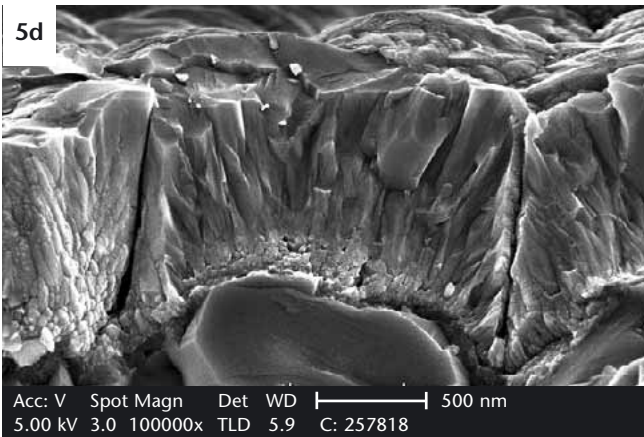


Abbildung 5

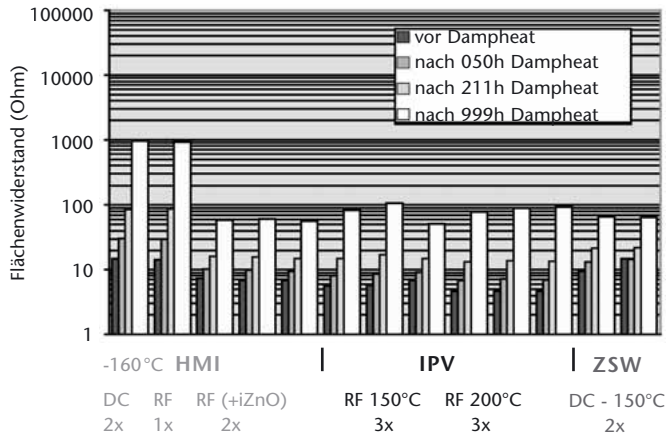
c) IPV: RF, ~ 200 °C,  
mit Pendeln  
 $R_{sq}$ -Zunahme: • 19.9

d) ZSW: DC, < 150 °C  
 $R_{sq}$ -Zunahme: • 4.3



Die starke Erhöhung des ZAO-Flächenwiderstands (Abb. 6) führt zu starker Abnahme des Füllfaktors und der Modulwirkungsgrade. Die Feuchtestabilität ist aufgrund der höheren Schichtdichte mit weniger Rissen zwischen den Körnern bei RF-Anregung in der Regel besser als bei DC-Abscheidung.

Abbildung 6  
 Zunahme des auf  
 den Kleinmodulen  
 gemessenen ZAO-  
 Widerstandes mit  
 zunehmender Damp-  
 Heat-Dauer mit ZAO-  
 Beschichtungen von  
 HMI, IPV und ZSW



# Die Stabilität von ZnO bei beschleunigter Alterung

Solarmodule auf der Basis von Chalkopyrithalbleitern zeichnen sich aus durch hohen Wirkungsgrad und gute Stabilität. Lichtinduzierte Degradation wird nicht beobachtet. Die Stabilität zeigt sich sowohl bei Langzeitmessungen im Freien als auch in Laborversuchen bei erhöhter Temperatur (dry heat, 85 °C) [1]. Verkapselte Module bestehen auch den Test der künstlichen Alterung bei erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit (Damp Heat Test, 85 % Feuchte bei 85 °C) und können gemäß EN/IEC 61646 zertifiziert werden. Bei unverkapselten Modulen beobachtet man dagegen unter diesen Bedingungen eine signifikante Degradation. Ein besseres Verständnis der Degradationsmechanismen könnte dazu beitragen, die Anforderungen an die Verkapselung zu reduzieren. Das bedeutet einen Kostenvorteil bei Standard-Modulen und ist günstig für alternative Anwendungen (z. B. flexible Module ohne Deckglas).

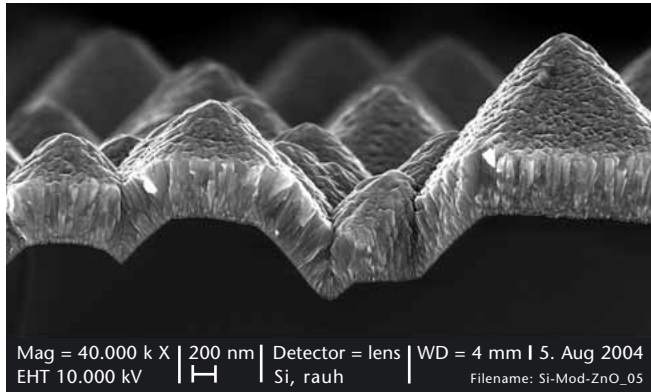
Die Degradation unverkapselter Module lässt sich im Wesentlichen auf die Zunahme des Flächenwiderstandes der ZnO-Schicht zurückführen [2]. Diese führt zu einem höheren Serienwiderstand und damit zu einer Abnahme des Füllfaktors. Die Degradation des ZnO/Molybdän-Kontakts, der für die serielle Verschaltung innerhalb des Moduls (monolithische Integration) benötigt wird, kann eine weitere Ursache für einen höheren Serienwiderstand sein, ist aber nach unseren Messungen ein weniger signifikantes Problem.

Der Mechanismus, der zu einer Abnahme der Leitfähigkeit des ZnO führt, wird im Einzelnen nicht verstanden.

R. Klenk  
klenk@hmi.de

M. Linke  
H. Angermann  
C. Kelch  
M. Kirsch  
J. Klaer  
Ch. Köble  
HMI

Abbildung 1  
 Polykristalline ZnO-  
 Dünnschicht auf  
 einer texturgeätzten  
 Siliziumscheibe  
 (Rasterelektronen-  
 mikroskop-Aufnahme).  
 Die Mikrostruktur des  
 ZnO ist dem Bereich  
 gestört, in dem eine  
 Pyramide an die näch-  
 ste grenzt.



Wir beobachten, dass ZnO-Schichten auf Glas auch im Dampf-Heat-Test annähernd stabil sind. Das unterschiedliche Verhalten auf Glas bzw. auf der Solarzelle könnte auf die Diffusion aus den unteren Schichten der Solarzelle in die ZnO-Schicht zurückzuführen sein. Andererseits unterscheidet sich die Mikrostruktur des ZnO auf der rauhen Solarzelle deutlich von der auf dem glatten Glassubstrat. Insbesondere scheinen Korngrenzen der Absorberschicht zu Bereichen zu führen, in denen das Wachstum der wesentlich feinkörnigeren ZnO-Schicht gestört ist. Beim Ätzen in verdünnter Salzsäure werden diese Bereiche bevorzugt angegriffen.

Zur besseren Unterscheidung chemischer und struktureller Effekte wurden ZnO-Schichten auf glatte und raue (texturgeätzte) Siliziumscheiben (Abb. 1) abgeschieden und die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dauer des Dampf-Heat-Tests gemessen. Das Ergebnis (Abb. 2) zeigt eindeutig den Einfluss der Substratraugigkeit. Nach Hall-Effekt-Messungen nimmt die Beweglichkeit stärker ab als die Dichte der freien Ladungsträger. Messungen der optischen Reflexion (Plasmakante) deuten ebenfalls darauf hin, dass sich die

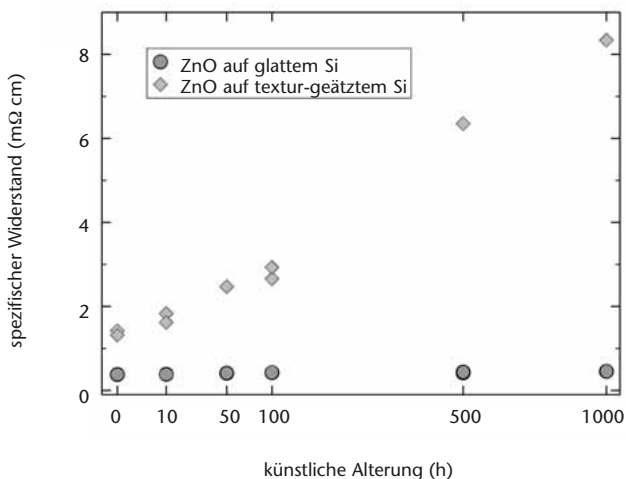


Abbildung 2  
Leitfähigkeit von ZnO-  
Dünnschichten auf  
glattem und rauem  
Siliziumsubstrat in  
Abhängigkeit von der  
Alterungszeit in feuch-  
ter Hitze

Ladungsträgerdichte nur wenig verändert und dass außerdem diese geringe Änderung unabhängig vom Substrat ist. Wir schließen daraus, dass die Störung des ZnO-Wachstums nicht nur den Angriff der Feuchtigkeit begünstigt, sondern auch direkt an der Verschlechterung des Stromtransports beteiligt ist. Andererseits sollte die Ausbildung einer Barriere zu einer thermischen Aktivierung der Leitfähigkeit führen, die im Experiment nicht beobachtet wurde.

Zusammenfassend illustrieren die beschriebenen Messungen, dass die Mikrostruktur der ZnO-Schicht die Feuchtstabilität stark beeinflusst. Diese Mikrostruktur wird maßgeblich durch das Substrat bedingt. Zum anderen haben die innerhalb des TCO-Vernetzungsprojekts durchgeführten Experimente gezeigt, dass die Stabilität durch geeignete Depositionsparameter optimiert werden kann [3]. Zukünftige Arbeiten sollten sich deshalb grundlegend mit dem Wachstum des ZnO im Zusammenspiel von Substrat und Abscheidung befassen. Der Transportmechanismus in degradierten Schichten muss zum besseren Verständnis

weiter untersucht werden. Wir hoffen, dass insbesondere die Sondenmikroskopie [4] dazu beitragen kann, die elektronischen Eigenschaften der gestörten Bereiche besser zu charakterisieren.

## Literatur

- [1] R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer, I. Luck, *Solar Energy* 77 (2004) 777.
- [2] J. Klaer, R. Scheer, R. Klenk, A. Boden, Ch. Köble, *Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Paris, France, 7-11 June 2004, W. Hoffman, J.-L. Bal, H. Ossenbrink, W. Palz, P. Helm (Eds.), WIP-Munich and ETA-Florence (2004) 1847.
- [3] R. Menner, M. Powalla, in diesem Band.
- [4] S. Sadewasser, Th. Glatzel, S. Schuler, S. Nishiwaki, R. Kaigawa, M.Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* 431 - 432 (2003) 257.





# Session IV Grundlagen zum ZnO und zum Magnetronspütern

# Electrical Properties of ZnO Thin Films

## Introduction

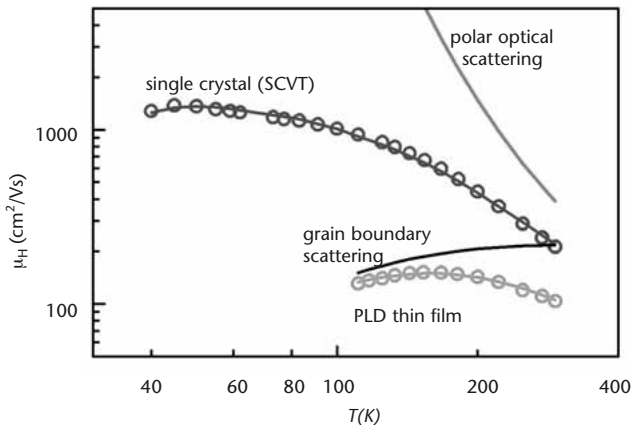
M. Grundmann  
grundmann@  
physik.uni-leipzig.de

H. von Wenckstern  
Universität Leipzig

ZnO is a multifunctional material that is used as polycrystalline material industrially as transparent conductive oxide (TCO). Also, the piezoelectric properties of crystalline material are employed in surface acoustic wave devices.

Here, we focus on electric properties of crystalline ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on sapphire. Our studies have the aim to control donor-like defects and eventually achieve p-type conductivity [1]. This will open tremendous possibilities towards the development of UV and blue LEDs and lasers. These could pose a commercial alternative to GaN. ZnO has several (so far potential) advantages such as wet chemical processing and strong radiation hardness. We note that the electron mobility in thin films is limited by grain boundaries while in bulk material LO phonon scattering is the intrinsic limit (Fig. 1).

*Figure 1*  
Temperature dependence of the mobility of electrons in ZnO bulk (EP) and a PLD thin film (circles: experimental data, solid lines through data: fits). Theoretical mobilities due to polar optical scattering and grain boundary scattering are shown as solid lines, other scattering mechanisms are omitted for clarity.



## Shallow donors

Prerequisite for p-type conductivity is a sufficiently small concentration of donors that need to be compensated. Donors are separated into shallow and deep donors. The shallow donors have ionizations energies not larger than about 60 meV and are effective-mass like. For several elements such as hydrogen, In, Ga, and Al a microscopic identification was recently achieved [2] from a combination of Hall effect and donor-bound luminescence. We note that the deep donors are labeled E1, E2, ... and are not microscopically identified yet.

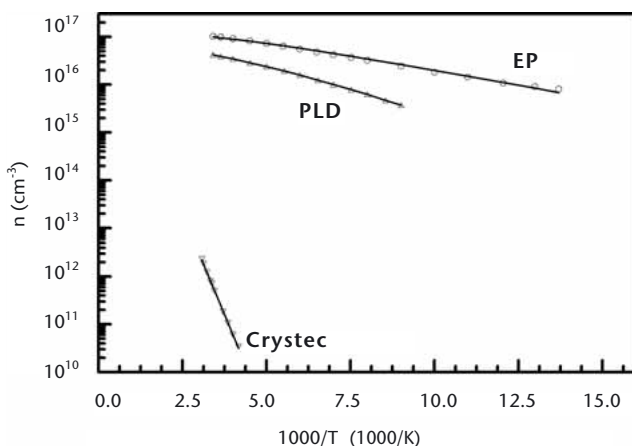


Figure 2  
Free electron concentration of bulk ZnO (EP), PLD thin film and highly compensated bulk ZnO (Crystec) (symbols: experimental data, solid lines: fits)

In Fig. 2 the temperature dependence of the electron concentration of a typical ZnO thin film is shown. Also a n-type bulk material (Eagle-Picher, EP) is shown. While the sample EP exhibits two shallow donors (Tab. 1), the ZnO thin films exhibits only one, namely Al. The Al diffuses during growth from the sapphire substrate, a process that can be suppressed by a thin MgO buffer layer leading to

semi-insulating ZnO thin films. The electrical activity of shallow donors was also compensated by us using nitrogen (co-)doping.

Table 1

Donor ionization energy and concentration obtained from Hall data (Fig. 2) for ZnO bulk (EP), PLD thin film and highly compensated bulk ZnO (Crystec). \*: This value corresponds to the concentration of the deep donor plus all shallow donors.

Sample	$E_{d1}$ (meV)	$N_{d1}$ ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	$E_{d2}$ (meV)	$N_{d2}$ ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	NA ( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )
EP	34	0.98	67	0.7	3
PLD	65	0.6	-	-	1.5
Crystec	299	1.9*	-	-	1

## Deep donors

The third sample in the Hall data of Fig. 2 (Crystec) was fabricated using hydrothermal growth and is highly compensated with group-I elements. The apparent donor ionization energy is about 300 meV which is known as the E3 level. Deep donors are mainly studied with DLTS and thermal admittance spectroscopy (TAS) using Schottky diodes. Several levels are found in sample EP while only two deep levels are present in the PLD thin films (Tab. 2) [3]. We note that the E3 level found in the Hall data of the Crystec sample also shows up in the capacitance measurements on the other two samples, EP and PLD.

Table 2

Energetic position, concentration and capture cross section of deep donors in ZnO bulk (EP) and a ZnO PLD thin film

defect	$E_c - E_t$ (meV)	$\sigma$ ( $\text{cm}^2$ )	bulk (EP) $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	PLD thin film $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
E1	$110 \pm 20$	$1 \times 10^{-13}$	$1.4 \times 10^{15}$	$1.4 \times 10^{15}$
E3	$300 \pm 30$	$6 \times 10^{-16}$	$2 \times 10^{14}$	$6 \times 10^{15}$
E4	$540 \pm 40$	$1 \times 10^{-13}$	$2 \times 10^{14}$	-
E5	$840 \pm 50$	-	$4 \times 10^{14}$	-

## Summary

Great progress has been made in the control and understanding of n-type doping and conductivity of ZnO bulk crystals and ZnO thin films. The energy positions and the concentrations of shallow and deep donors have been identified. This is the basis to explore p-type conductivity.

This work has been supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (Gr 1011/10-2).

## Literature

- [1] M. Grundmann, H. v. Wenckstern, R. Pickenhain, S. Weinhold, B. Chengnui, O. Breitenstein, Proc. of the NATO Advanced Research Workshop 'ZnO as a material for micro- and optoelectronic applications', H. Nickel, E. Terukov, eds. (Kluwer, 2005).
- [2] B. K. Meyer et al., *phys. stat. sol. b* 241, 231 (2004).
- [3] H. v. Wenckstern, M. Grundmann et al., *Adv. Sol. State Physics* (2005), in press.

# In-situ-Untersuchungen an TCO-Oberflächen und -Grenzflächen

A. Klein  
aklein@surface.  
tu-darmstadt.de

F. Säuberlich  
R. Schafranek  
C. Körber  
J. A. Sans  
Technische Universität  
Darmstadt

Grenzflächen sind für optoelektronische Bauelemente von zentraler Bedeutung. Insbesondere die Barrieren für den Ladungstransport stellen eine maßgebliche Kenngröße dar. Diese Barrieren sind durch die Bindungen an den Grenzflächen bestimmt. Die chemischen und elektronischen Eigenschaften sind bisher nur für weitgehend ideale, d.h. gitterangepasste epitaktische Grenzflächen gut untersucht und bekannt. Dazu haben insbesondere oberflächenphysikalische Methoden wie die Photoelektronenspektroskopie beigetragen. Diese bietet neben den chemischen Informationen gleichzeitig eine vollständige Messung des Potenzialverlaufs und der Barrierenhöhen an den untersuchten Grenzflächen. Daher lassen sich experimentelle Werte mit theoretischen Vorhersagen vergleichen.

Im Gegensatz zu elektrischen und optischen Messtechniken, die in der Regel am fertigen Bauteil durchgeführt werden müssen, können mit oberflächenphysikalischen Methoden die Eigenschaften einzelner Grenzflächen untersucht werden. Wegen der Oberflächenempfindlichkeit der Methode muss die Grenzfläche jedoch gezielt und schrittweise präpariert werden, da nur Schichtdicken im Monolagenbereich erlaubt sind. Um diese Grenzflächen vor Atmosphäreneinflüssen zu schützen, müssen diese im gesamten Verlauf der Präparation und Analyse im Ultra-Hochvakuum verbleiben. Dies lässt sich durch die Integration von Präparation und Analyse in einem System erreichen. Ein solches System wurde am Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU-Darmstadt aufgebaut. Dieses ist schematisch in *Abb. 1* gezeigt.

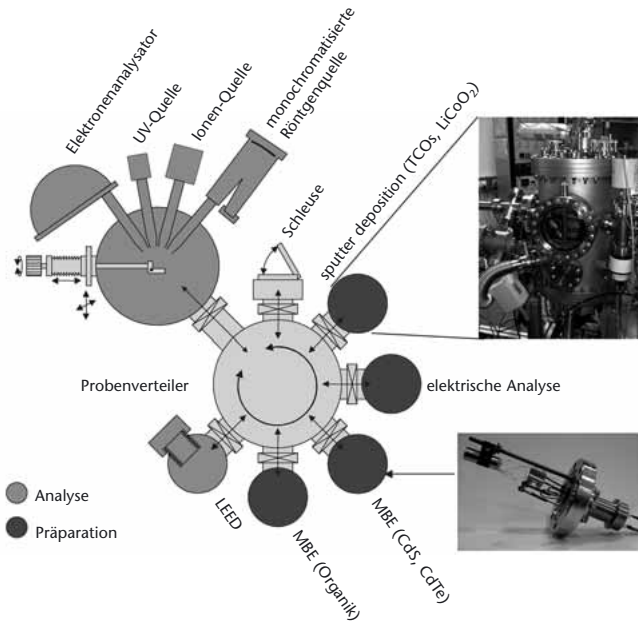


Abbildung 1  
Integriertes System (DAISY-MAT) des Fachgebiets Oberflächenforschung zur Präparation und Analyse von Halbleitergrenzflächen

In der Dünnschichttechnik treten in der Regel Grenzflächen zwischen polykristallinen Materialien mit unterschiedlichen Gitterkonstanten auf. Dabei werden aus wirtschaftlichen und prozesstechnischen Gründen oft Abscheidungsverfahren wie Magnetron-Sputtern, chemische Gasphasenabscheidung oder nasschemische Verfahren verwendet, die zu ganz unterschiedlichen Grenzflächen führen können. Die Eigenschaften derartiger Grenzflächen sind bisher nahezu nicht mit Photoemission untersucht. Eine Schwierigkeit hierbei ist sicher die Abscheidemethoden mit der für oberflächenphysikalische Methoden unabdingbaren Ultra-Hochvakuum-Technik zu verbinden. Um die Eigenschaften von TCO-Grenzflächen systematisch mit den genannten Methoden untersuchen zu können, wurde mit Unterstützung durch das ZnO-Netzwerkprojekt am gezeigten integrierten System eine Vakuumkammer eingerichtet, in der eine Schichtabscheidung mit Magnetron-Kathodenzerstäubung möglich ist.

Damit sollen insbesondere die Grenzflächen von ZnO in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGS) Dünnschichtsolarzellen untersucht werden. Hierbei sind Fragen der Bandanpassung, des Potenzialverlaufs und der chemischen Wechselwirkung an den Grenzflächen von Bedeutung.

Abbildung 2  
Oberflächenpotenziale von dotierten und undotierten ZnO-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Sputtergas für verschiedene Depositionsbedingungen

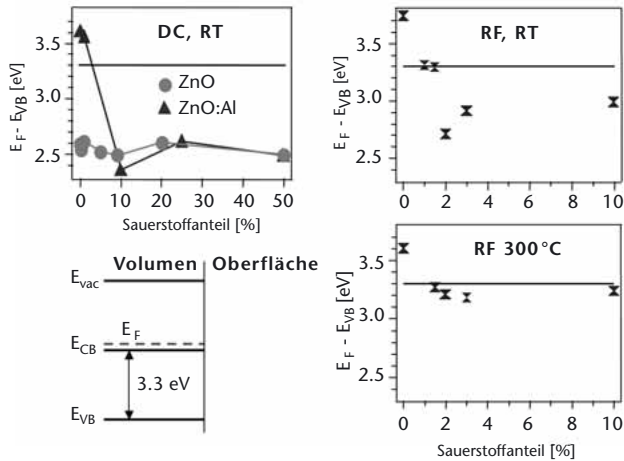
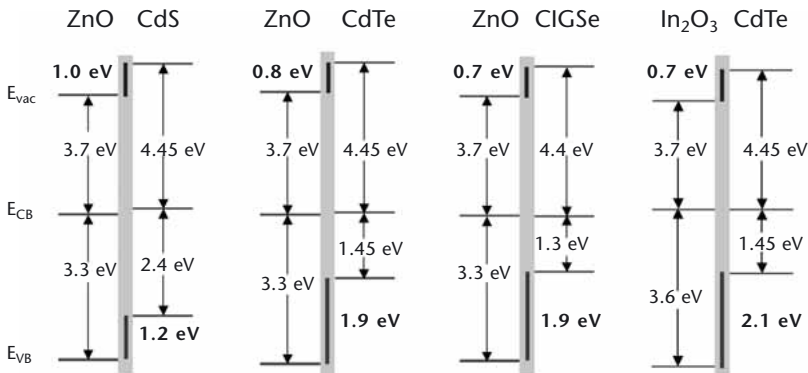


Abb. 2 zeigt die Lage des Fermineaus an der Oberfläche von ZnO-Schichten in Abhängigkeit der Depositionsbedingungen. Bei den undotierten Schichten liegt das Fermineau immer etwa 2.6 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Aluminium dotierte Schichten zeigen dagegen eine Lage des Fermineaus oberhalb des Leitungsbandminimums, wie es für entartete Halbleiter zu erwarten ist. Damit unterscheiden sich die Oberflächeneigenschaften von ZnO von denen von  $\text{In}_2\text{O}_3$  und ITO, die eine Ladungsträgerverarmung an der Oberfläche zeigen [1,2]. Die Zugabe von Sauerstoff zum Sputtergas führt zu einem tieferen Fermineau. Schichten, die bei Raumtemperatur mit DC-Anregung gesputtert wurden, zeigen eine Lage des Fermineaus, welche identisch zu der von undotiertem ZnO ist.

Offensichtlich handelt es sich bei der Energie  $E_F - E_{VB} = 2.6 \text{ eV}$  um ein charakteristisches Defektniveau in ZnO. Die Verschiebung des Fermi-niveaus erfolgt aufgrund einer Kompensation der Donatoren. Obwohl es nahe liegt, die Kompensation interstitiellen Sauerstoffatomen zuzuschreiben, gibt es hierfür bisher keinen direkten Nachweis. Generell ist das Verhalten der Defekte in ZnO, insbesondere der Eigendefekte, bisher wenig verstanden. Die Beobachtung, dass das Fermi-niveau bei RF-Abscheidung, und insbesondere bei hohen Substrattemperaturen nicht zur gleichen Lage des Fermi-niveaus führt, deutet darüber hinaus auf einen Einfluss der Depositionsmethode auf die Defekte.

*Abbildung 3*  
Aus Photoemissionsmessungen bestimmte Bandanpassungen für verschiedene Grenzflächen zwischen TCOs und II-VI Halbleitern



In *Abb. 3* sind die Bandanpassungen an Grenzflächen verschiedener TCOs mit II-VI Halbleitern gezeigt. Derartige Grenzflächen treten zum Beispiel in CIGS- und CdTe-Dünnschichtsolarzellen auf. An den gezeigten Banddiagrammen fällt auf, dass an allen Grenzflächen deutliche Diskontinuitäten im Verlauf des Vakuumniveaus auftreten. Diese Grenzflächendipole entsprechen einem Ladungstransfer aus dem Oxid in die Kontaktmaterialien.

Die großen Grenzflächendipole sind aufgrund der bisherigen Messungen weitgehend unabhängig von der Präparation der Grenzfläche. So wurden CdS/ZnO-Grenzflächen sowohl durch Aufdampfen von CdS auf gesputterte ZnO-Schichten, als auch durch Aufspütern von ZnO auf CdS präpariert. Hierbei ergab sich teilweise ein abweichender Verlauf der Bandkanten, im Endergebnis variieren die Bandanpassungen jedoch um maximal  $\pm 0.2$  eV für unterschiedliche Präparation der Grenzfläche. Diese Variation ist deutlich kleiner als der beobachtete Dipol. Die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden durch reaktives Verdampfen hergestellt, die  $\text{TiO}_2$ -Schichten durch chemische Gasphasendeposition. Trotzdem zeigt sich auch bei diesen Grenzflächen ein großer Dipol.

Die in *Abb. 3* gezeigten Ergebnisse bilden erst den Beginn einer Reihe von systematischen Untersuchungen der Grenzflächeneigenschaften transparent leitfähiger Oxide. Offensichtlich zeichnet sich jedoch jetzt schon eine Besonderheit der Oxidgrenzflächen ab, da bei Grenzflächen zwischen nicht oxidischen II-VI Halbleitern nur sehr kleine Dipole auftreten. Um diese Unterschiede aufklären zu können, und die Resultate ggf. in eine gezielte Modifizierung der Grenzflächen umzusetzen, sind weitere Experimente erforderlich. Der dargestellte Ansatz der in-situ-Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie bietet hierfür ideale Voraussetzungen. Die Einbindung der Arbeitsgruppe an der TU Darmstadt in das ZnO-Vernetzungsprojekt gewährleistet einerseits eine zielgerichtete Untersuchung und andererseits eine direkte Anbindung an die Solarzellenhersteller.

## Literatur

- [1] A. Klein, Appl. Phys. Lett. 77 (2000), 2009.
- [2] Y. Gassenbauer and A. Klein, Solid State Ionics 173 (2004), 141.

# Reactive Sputtering of doped ZnO: Steps towards an atomistic understanding of structure formation

## Introduction

O. Kappertz  
wuttig@physik.  
rwth-aachen.de

A. Kumar  
R. Drese  
J. M. Ngaruiya  
D. Severin  
M. Wuttig  
RWTH Aachen

Zinc oxide (ZnO) continues to receive significant attention mainly due to its use as a transparent conducting oxide [1]. Therefore many studies on ZnO thin films, in which different deposition methods such as spray pyrolysis, pulsed laser deposition, metal organic chemical vapor deposition, reactive evaporation, and several sputtering techniques [2,3] are utilized, have been published. Notably RF magnetron sputtering is the most commonly used technique, since highly oriented films with low resistance and high transparency are synthesized [4]. Nonetheless, for large area coatings, such as architectural glass, reactive DC sputtering is preferable, since the process can be scaled more easily.

Therefore, we have applied the latter technique to study the influence of the process parameters on the film properties. Usually films with strong orientation of the crystallites are desirable for good electrical conductivity or piezoelectric response [5]. At the same time, the residual stresses often found in sputter-deposited films should be minimized. Finally, these film properties must not be achieved at the expense of a low deposition rate. In this report, we focus on the influence of the total gas pressure during deposition on these properties. We will show that the relationship between pressure and different film properties

can be explained by a single mechanism. This knowledge enables the tailoring of films with desired characteristics.

## Results and discussion

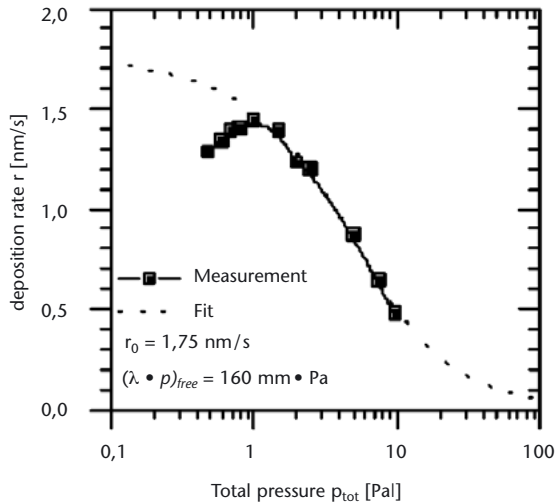
In *Fig.1*, the dependence of the deposition rate on the total pressure is depicted. At low pressures, the rate increases with total pressure until 1.5 Pa, where a maximum is reached. For higher pressure, the rate  $r$  decreases with pressure. The latter behavior can be explained by the Keller-Simmons relation [6]:

$$r = r_0 \left( 1 - \frac{(pd)_0}{pd} \exp \left\{ \frac{-pd}{(pd)_0} \right\} \right),$$

where  $p$  is the total pressure,  $d$  is the distance between target and substrate,  $r_0$  is the deposition rate without scattering losses, and  $(pd)_0$  is a characteristic pressure-distance product. This formula accounts for the scattering of sputtered particles by gas atoms and molecules between the target and the substrate. After these collisions, the sputtered particles are thermalized and only contribute to the film growth by omnidirectional diffusive transport. In our case, values of  $(pd)_0 = 160 \pm 12$  Pa mm and  $r_0 = 1.75 \pm 0.05$  nm/s were found. From this, the average number of collisions for the sputtered particles can be estimated for each pressure.

In this model, the deposition rate can only decrease with pressure, whereas an increase of the deposition rate was observed at low pressures. A possible explanation is resputtering (i.e., the growing film is sputter-etched by energetic particles, which would be more prevalent at lower pressures).

Figure 1  
 Dependence of deposition rate on total pressure. The decrease in deposition rate below and above 1.5 Pa is due to resputtering and gas phase collisions, respectively. The dotted curve denotes the Keller-Simmons fit for total pressures >1.5 Pa.



To verify this concept, samples were prepared on silicon substrates facing away from the target, so that it was not possible for the zinc atoms sputtered from the target to reach these substrates directly, but only by diffusion. By placing microscope slides facing the target and the silicon substrate, an additional zinc source is introduced. From the film growing on the microscope slides, material can be resputtered and contributes to the growth of the film on the silicon substrate. If resputtering plays a major role, the growth rate on the silicon substrates should depend significantly on the presence of this additional source of zinc.

The results are shown in Fig. 2 as a function of the average number of collisions obtained from the fitting procedure described above. The direct deposition rate (Fig. 2a) shows a maximum at around 0.5 collisions. As a new target had been used for this series, the deposition rate is slightly higher than in Fig. 1. Below 0.5 collisions, the deposition rate

increases with increasing number of collisions. In this range, the indirect deposition rate is significantly higher for the samples with the microscope slides as for those without (Fig. 2b). Thus, we can conclude that there is significant material transport from the microscope slide to the silicon substrate, which is a strong indication for resputtering from the film growing on the microscope slide by energetic particles. These could be fast negative oxygen ions sputtered from the oxide-covered area of the target, which impinge on the growing film after being accelerated by the full cathode potential [7]. Indeed we have recently observed that structure formation in transition metal oxides deposited by reactive magnetron sputtering is controlled by the influence of fast oxygen ions [8].

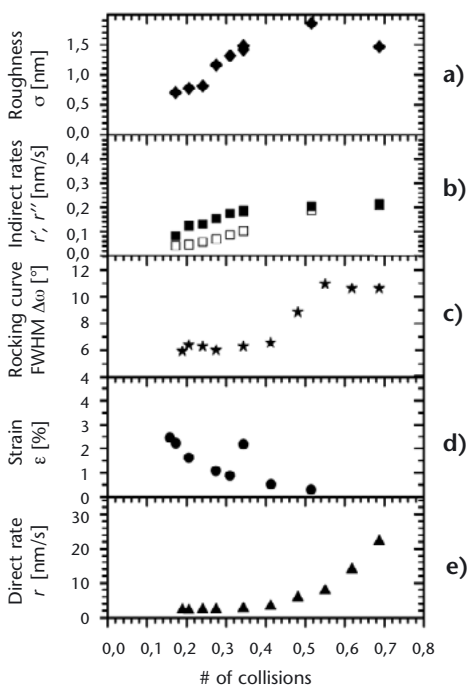


Figure 2  
Variation of direct and indirect deposition rates  $r$  and  $r'$  (with microscope slides: solid symbols; without: open symbols), film strain  $\epsilon$ , surface roughness  $r$  and texture (FWHM  $Dx$  of rocking curve) against the number of relevant collisions. The films used for strain, texture, and roughness analysis were of approximately 100 nm thickness. The analysis was carried out on samples prepared in four different runs: resputtering setup for (a)+(b) with  $\epsilon = 0.32$  and  $\epsilon = 0.32$ ; conventional deposition for samples (c)+(e) (one run) and (d).

Increasing the number of collisions (i.e., total pressure) should lead to a decreasing flux of fast particles. Therefore, sputter etching of the directly deposited film should decrease as well, and hence an increase of the deposition rate is observed. The increased thermalization of the sputtered particles can be seen directly from the increase of the indirect deposition rate without backing microscope slides. In this case, the zinc atoms can reach the substrate by diffusion only, so that with increasing scattering, the deposition rate also increases. For sufficiently high collision numbers, the flux of energetic particles, and therefore sputtering of the growing film facing the target, should become negligible. Hence, the difference in the deposition rates between the indirectly deposited films (i.e., with and without the microscope slides acting as additional zinc oxide source) should also vanish. This is observed for more than 0.5 collisions and, consequently, with no resputtering occurring, the direct deposition rate drops according to the Keller-Simmons law.

The impact of energetic particles does not only lead to changes in the deposition rates, but also has a pronounced influence on the properties of the directly deposited films. The film texture, as represented by the full width at half maximum in the XRD rocking curve of the most prominent (0002) peak (*Fig. 2c*), deteriorates significantly for more than 0.5 collisions. This can be explained by assuming that resputtering is selective, and c-axis-oriented grains are less rapidly etched than slightly tilted grains. Therefore, misaligned grains would only be deposited if their deposition rate is higher than the etch rate. At this rate, a step-like behavior is evident as shown in *Fig. 2c*.

Furthermore, bombardment of growing films with ions can lead to significant stress levels, which is also observed here for low numbers of collisions [9]. Instead of stress  $\sigma$ , the strain  $\epsilon$ , which is proportional to the stress  $\epsilon$  is shown (Fig. 2d), since this value can be determined directly by XRD. While above 0.5 collisions the films are almost stress free, for lower values, the stress increases smoothly with the flux of energetic particles, corresponding to low numbers of collisions. The importance of fast particles for the development of stress can also be seen from the films grown on the silicon substrates. As they were facing away from the target, they could not be reached by energetic particles. As a consequence, by XRD measurements, no stress was observed in any of these samples, no matter what the pressure was during deposition.

In addition to stress and grain orientation, the film roughness of the directly deposited samples is strongly influenced by the number of collisions. For low values, smooth films are produced. Increasing the collision number above 0.5 leads to increasingly rough films (Fig. 2e). The roughness varies smoothly with the collision number, as does the stress. The texture on contrast shows a step-like dependence. This different behavior can be exploited to produce films with tailor-made properties. In particular, close to the transition around 0.5 collisions, a variation in the film texture only leads to marginal changes in stress and roughness.

## Acknowledgement

Financial support by the BMBF (research grant no. 0329923A) is gratefully acknowledged.

## Literature

- [1] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H.W. Schock, *Thin Solid Films* 351 (1999) 247.
- [2] K. Yamaya, Y. Yamaki, H. Nakanishi, S. Chichibu, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 235.
- [3] B. Szyszka, *Thin Solid Films* 351 (1999) 164.
- [4] T. Tsuji, M. Hirohashi, *Appl. Surf. Sci.* 157 (2000) 47.
- [5] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7844.
- [6] T. P. Drüsedau, M. Löhmann, B. Garke, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 16 (1998) 2728.
- [7] K. Tominaga, T. Murayama, Y. Sato, I. Mori, *Thin Solid Films* 343 (1999) 81.
- [8] J. M. Ngaruiya, O. Kappertz, S. H. Mohamed, M. Wuttig, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 748.
- [9] C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226 (1993) 30.

# Nicht-konventionelle Plasmadiagnostik

## Einleitung

Eine wichtige Voraussetzung für die optimale Anwendung von Plasmaprozessen zur Abscheidung dünner metalloxidischer Schichten ist die Kenntnis der internen Plasmaparameter und deren Einfluss auf die Substratoberfläche.

Herkömmliche plasmadiagnostische Methoden gestatten nicht immer die Bestimmung der relevanten Größen unter Prozessbedingungen - so ist es z. B. schwierig, die Anteile und Energieverteilung der gesputterten Neutralteilchen oder die Verteilung der Ladungsträger in der Plasmarandschicht experimentell zu ermitteln. Um trotzdem relativ einfache Messmethoden für die Plasmaprozessdiagnostik zur Verfügung zu stellen, werden in Ergänzung zu herkömmlichen Methoden (z. B. Langmuir-Sonden, Spektroskopie) „nicht-konventionelle“ Verfahren vorgestellt. Zu diesen Methoden gehören:

- Bestimmung des axialen und radialen Profils des Energieeinstroms beim Sputtern
- Visualisierung der Wechselwirkung des Magnetrons mit mikrodispersen Testteilchen
- Charakterisierung des Randschichtbereiches am Magnetron durch Photometrie

H. Kersten  
kersten@  
inp-greifswald.de

R. Wiese  
G. Thieme  
H. Deutsch  
M. Hannemann  
R. Basner  
M. Hähnel  
Universität Greifswald

## Bestimmung des Energieeinstroms mittels Thermosonden

Die thermischen Bedingungen an der Substratoberfläche bestimmen wesentlich das Zusammenwirken der Elementarprozesse (Adsorption, Diffusion, chemische Reaktionen) sowie die Mikrostruktur und Stöchiometrie der oberflächennahen Bereiche bei der Schichtabscheidung.

Deshalb kommt der experimentellen Bestimmung des Energieeinstroms auf das Substrat eine große Bedeutung zu.

Der integrale Energieeintrag wird mit speziellen Thermosonden (*Abb. 1*) gemessen. Das relativ einfache Verfahren basiert auf der Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der

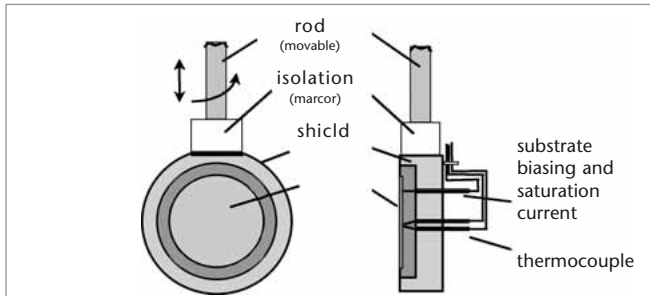
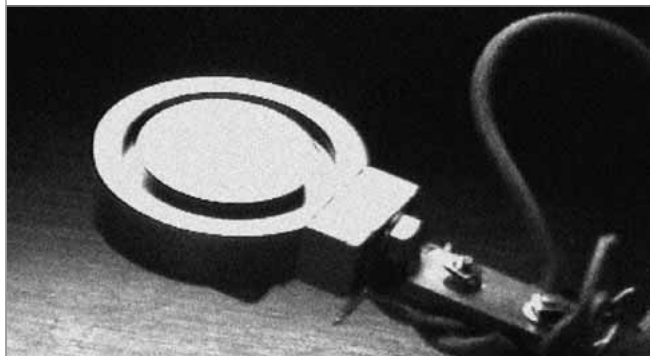


Abbildung 1  
Schematische  
Skizze und Foto  
der Thermosonde



Substrattemperatur während des Plasmaprozesses. Dabei wird ein Substrat-Dummy, dessen Wärmekapazität entsprechend des zu erwartenden Energieeintrages gewählt werden muss und der thermisch nahezu isoliert ist, in das Plasma an die Position des Substrates gebracht. Mit der Thermosonde kann auch gleichzeitig der Strom auf das Substrat gemessen werden. Außerdem lässt sich eine Substratvorspannung anlegen, mit der der Anteil der Ladungsträger zum integralen Energieeinstrom variiert werden kann.

Bei Niederdruckplasmaprozessen (wie z. B. dem Sputtern) wird das Substrat erwärmt und erreicht - nach einer gewissen Zeit - ein thermisches Gleichgewicht. Dieser stabile Zustand wird durch eine Bilanz des Energieeinstroms aus dem Plasma und des Energieabstromes von der Oberfläche bestimmt. Das Energiegleichgewicht auf der Oberfläche ergibt sich aus:

$$Q_{\text{in}} = \dot{H}_s + Q_{\text{out}} \quad (1)$$

wobei  $\dot{H}_s = mc \frac{dT_s}{dt}$  die Erwärmung des Substrates

(der Masse  $m$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c$ ) bezeichnet.  $Q_{\text{out}}$  erfasst die Wärmeverluste durch Strahlung und Wärmeleitung durch Gas und Substrat ebenso, wie Verluste durch Desorption, endotherme chemische Reaktionen sowie das Sputtern vom Substrat und Sekundärelektronenemission. In den meisten Fällen stellt die Wärmeleitung des Substrathalters, verglichen mit anderen Verlusten, die dominante Wärmesenke dar. Der integrale Energieeinstrom  $Q_{\text{in}}$  auf die Substratoberfläche ist das Oberflächenintegral über der Summe der verschiedenen Beiträge (Energiefluss pro Zeit und Fläche):

$$Q_{\text{in}} = \int (J_{\text{rad}} + J_e + J_i + J_n + J_{\text{ads}} + J_{\text{react}} + J_{\text{ext}}) dA \quad (2)$$

$J_{\text{rad}}$  ist die Wärmestrahlung zur Substratoberfläche,  $J_e$  die durch die Elektronen übertragene kinetische Energie,  $J_i$  der potenzielle und kinetische Energietransfer durch Ionen und  $J_n$  ist der Beitrag neutraler Spezies aus dem Gasraum und schneller gesputterter Neutralteilchen, die zum Wachstum der Schicht beitragen. Letztere Terme in Gleichung (2) stehen für Energien, die durch Adsorption oder Kondensation ( $J_{\text{ads}}$ ) freigesetzt werden sowie für die Reaktionsenergie von exothermen Prozessen, einschließlich der molekularen Oberflächenrekombination ( $J_{\text{react}}$ ). Darüber hinaus wird das thermische Gleichgewicht an der Oberfläche auch durch Energieeintrag durch externe Quellen ( $J_{\text{ext}}$ ), z. B. Substratheizung, beeinflusst [1,2].

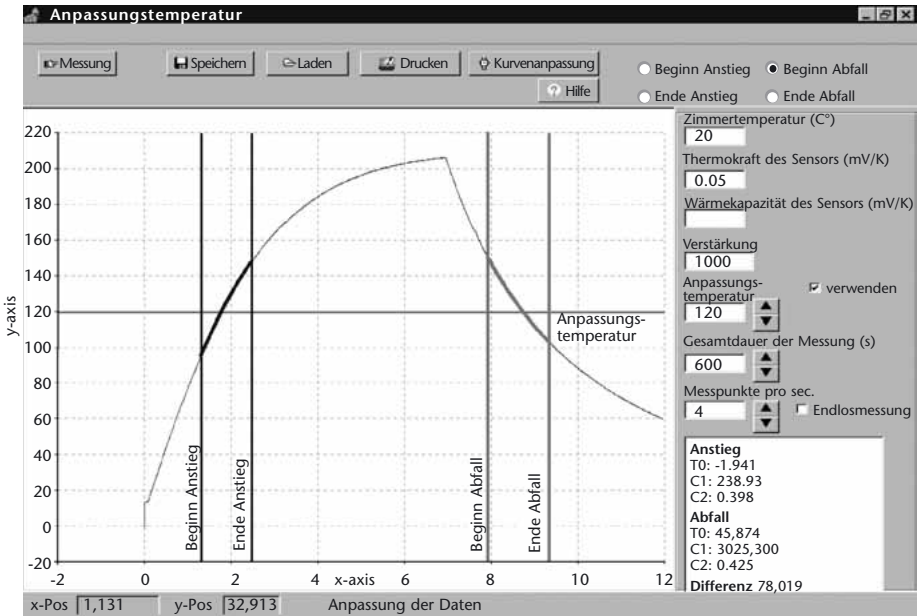
Während der Aufheizphase („Plasma an“:  $Q_{\text{in}} > 0$ ) wird  $H_s$  durch  $\dot{H}_s$  (heizen) =  $Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}$  und während der Abkühlphase („Plasma aus“:  $Q_{\text{out}} = 0$ ) durch  $\dot{H}_s$  (kühlen) =  $-Q_{\text{out}}$  bestimmt. Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in die Gleichung (1) ergibt die Differenz den Energiezustrom:

$$(3) \quad Q_{\text{in}} = \dot{H}_s \text{ (heizen)} - \dot{H}_s \text{ (kühlen)}$$

$$= mc \left\{ \left( \frac{dT_s}{dT} \right)_{\text{heizen}} - \left( \frac{dT_s}{dT} \right)_{\text{kühlen}} \right\}_T.$$

Wenn der Anstieg  $dT_s/dt$  bei derselben Temperatur  $T$  bestimmt wird, ist der Ausdruck innerhalb der Klammern der Gleichung (3) eine zur Wärmeenergie am Substrat proportionale Größe (Abb. 2). Um absolute Werte von  $Q_{\text{in}}$  zu erhalten, muss die spezifische Wärme der Thermosonde jedoch mit Hilfe einer bekannten Wärmequelle bestimmt werden [3].

Durch die Messung des Energieeinstroms bei verschiedenen Spannungen am Substrat  $V_s$  können die Beiträge von Ionen und Elektronen von denen anderer Quellen separiert werden. Zu diesem Zweck kann die Thermosonde (Substrat)



mit einer externen DC-Spannung beaufschlagt werden. Gleichzeitig wird der elektrische Strom auf das Substrat gemessen und man kann somit die I-U-Charakteristik des Substrates bestimmen, welche einer üblichen Sondencharakteristik vergleichbar ist [4].

## Visualisierung des Magnetroninflusses mittels mikroskopischer Testteilchen

Durch die Visualisierung der Teilchenflüsse vom Sputter-Magnetron (Elektronenfluss, Impulsübertrag, Ionenreibung etc.) mittels geladener mikroskopischer Testteilchen können Potenzial- und Feldverteilungen sowie Inhomogenitäten im Plasma tatsächlich beobachtet und abgeschätzt werden [5].

Abbildung 2  
Messung des Temperaturanstiegs und -abfalls  $dT/dt$  während plasma-on- und plasma-off-Phase mit der Thermosonde und Auswertung zur Bestimmung des integrierten Energieeinstroms

Wenn Mikro-Partikel in ein Plasma injiziert werden, werden sie durch die fließenden Ströme negativ aufgeladen und können in der Entladung eingefangen werden. Das Einfangen ist auf das Gleichgewicht der auf die Teilchen wirkenden Kräfte zurückzuführen. Da die Partikel kleine isolierte Substrate in einer Plasmaumgebung darstellen, bleiben sie stets auf Floatingpotenzial. Im Ergebnis kann die Nettoladung  $Q = Ze_0$  eines Teilchens in Mikrometergröße in der Größenordnung von einigen tausend Elementarladungen  $e_0$  liegen. Die geladenen Partikel wechselwirken nun mit dem elektrischen Feld vor den Elektroden beziehungsweise Wänden, sie können als schwebende, ring- oder kupfelförmige Staubwolken in den Randschichten des Plasmas beobachtet werden (*Abb. 3*). Die elektrostatische Kraft muss dabei durch verschiedene andere Kräfte ausgeglichen werden, um die Partikel einzufangen und zu halten [6,7].

Beispielsweise wurde in Experimenten die Wirkung eines DC-Magnetrons auf eine in einem HF-Plasma aufgeladene und eingefangene Pulveransammlung untersucht. Der Effekt des Magnetrons auf das Einfangverhalten ist zurückzuführen auf:

- Änderung der Randschicht und des Feldes (Plasmadichte in der Einfangregion)
- Ladung der Pulverteilchen (erhöhte Aufladung durch Elektronen vom Magnetron)
- Beschichtung der Teilchen, sowie Aufheizung

Der zusätzliche Elektronenfluss vom Magnetron bewirkt im radialen HF-Feld und dem Magnetfeld des Magnetrons eine radiale Ablenkung der Elektronen, die ihrerseits eine ambipolare kreisförmige Ionendrift verursachen. Diese vor der

HF-Elektrode kreisenden Ionen stoßen die eingefangenen Partikel über Ionenreibung und veranlassen deren Rotation, die man tatsächlich beobachten kann (Abb. 3). Wird die Magnetronentladung abgeschaltet, so wird die Rotation augenblicklich durch Neutralteilchenreibung des Arbeitsgases gestoppt und die Teilchen schweben dann wieder bewegungslos vor der HF-Elektrode [8].

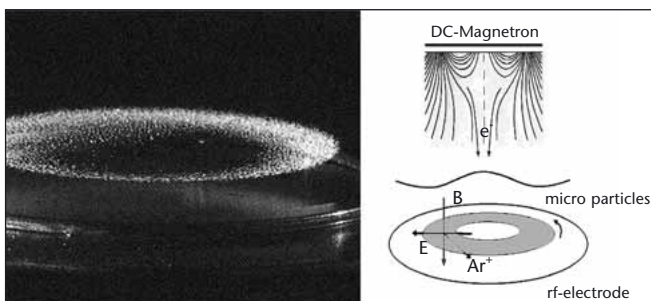


Abbildung 3  
Rotierende Partikel-  
wolke unter dem  
Einfluss des Magnet-  
ronbetriebs (links)  
und Darstellung der  
die Ionendrift verur-  
sachenden Felder  
(rechts)

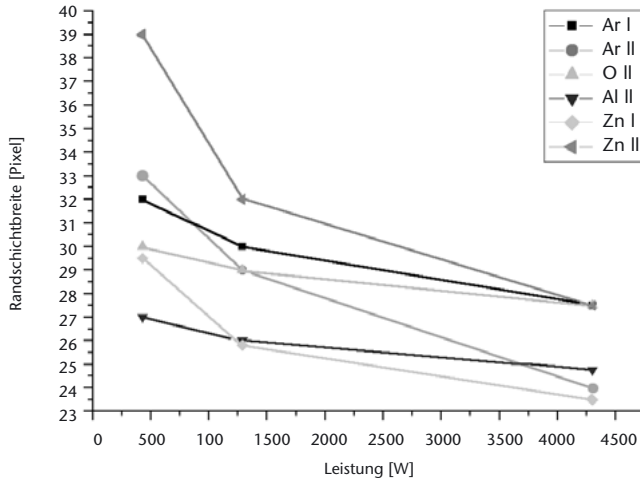
## Charakterisierung der Randschicht mittels CCD-Photometrie

Schließlich gibt die analytische CCD-Photometrie bei verschiedenen Filterwellenlängen Auskunft über die Anregungsverhältnisse und damit die Energie der Elektronen zur Stoßanregung in der Randschicht vor dem Magnetron [4].

So wurde z. B. die Schichtdicke  $d_{sh}$  ZnO-Sputtern für zwei verschiedene Anregungsniveaus des Zn (Zn I und Zn II) bei 636 nm und 491.5 nm bestimmt (Abb. 4). Da die erforderliche Energie für die Anregung der Zn I-Linie kleiner als die Anregungsenergie für die Zn II-Linie ist, kann das Plasma („Glimmsaum“) bei der 636 nm Linie näher an der Kathode (Elektrode) als für die 491.5 nm Linie beobachtet werden. Diese Beobachtung (Seeliger'sche Glimmsaumregel

[9]) ist eine direkte Folge der kinetischen Energie der Elektronen, die in der Randschicht beschleunigt werden. Je größer der Abstand von der Kathode ist, desto mehr kinetische Energie gewinnen die Elektronen für Stoßanregungsprozesse.

Abbildung 4  
 Beobachtung verschiedener Anregungsniveaus gesputterter Spezies (z. B. Zn I und Zn II) vor der Kathode



## Zusammenfassung

Der Energiezustrom auf das Substrat ist eine der wichtigsten Kenngrößen der Plasma-Wand-Wechselwirkung für den Vergleich und die Skalierung von Plasmaprozessen. Durch die relativ einfache Bestimmung der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Oberflächentemperatur und daher der thermischen Bedingungen an der Substratoberfläche, die durch den Plasmaprozess induziert werden, gestatten ein Verständnis und die Voraussage der resultierenden Oberflächeneigenschaften. Durch Vergleich zwischen Experiment und Modell können die relevanten energetischen Beiträge separiert und identifiziert werden.

Die Methode gestattet auch eine Abschätzung der thermischen Bedingungen an der Substratoberfläche.

Durch den Einsatz von „Partikelsonden“ lassen sich lokale elektrische Felder und Potenzialverteilungen (Teilchen als elektrostatische Sonden) vor Elektroden bzw. Substraten sichtbar machen. Darüber hinaus erhält man Einblicke in das Verhalten von mikrodispersen Teilchen bei Plasmaprozessen, um das „particle management“ besser zu beherrschen.

Die Randschichtphotometrie gestattet eine qualitative Bestimmung des Ortes für bestimmte elektronische Anregungsprozesse und damit auch eine qualitative Bestimmung der energetischen Verhältnisse in der Randschicht.

Die drei vorgestellten Messmethoden der „nicht-konventionellen“ Plasmadiagnostik lassen sich relativ einfach und ohne großen Aufwand auch an Magnetron-Sputterquellen zur Abscheidung metalloxidischer Schichten realisieren.

## Danksagung

Die Arbeiten wurden gefördert durch das BMBF (Projektträger im DLR) im Verbundprojekt „Erneuerbare Energien: Zinkoxidschichten für Dünnschichtsolarzellen“ unter FKZ 01SF0315.

## Literatur

- [1] J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol. 11, 666 (1974).
- [2] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G. M. W. Kroesen, R. Hippler: Vacuum 63, 385 (2001).
- [3] H. Kersten, D. Rohde, J. Berndt, H. Deutsch, R. Hippler: Thin Solid Films 377-378, 585 (2000).
- [4] H. Kersten, E. Stoffels, W. W. Stoffels, M. Otte, C. Csambal, H. Deutsch, R. Hippler: J. Appl. Phys. 87, 3637 (2000).
- [5] K. Matyash, M. Fröhlich, H. Kersten, G. Thieme, R. Schneider, M. Hannemann, R. Hippler: J.Phys.D: Appl.Phys. 37, 2703 (2004).
- [6] A. Melzer, A. Homann, A. Piel: Phys. Rev. E 53, 2757 (1996).
- [7] G. E. Morfill, H. M. Thomas, U. Konopka, M. Zuzic: Phys. Plasmas 6, 1769 (1999).
- [8] H. Kersten, G. Thieme, M. Fröhlich, D. Bojic, D. H. Tung, M. Quaas, H. Wulff, R. Hippler: Pure Appl. Chem. 77, 415 (2005).
- [9] R. Seeliger: „Einführung in die Physik der Gasentladungen“, J. A. Barth, Leipzig 1926.





# Session V Materialforschung zu TCO-Schichten für Solarzellen und OLED-Anzeigen

# Plasmaanalyse an Sputteranlagen zur ZnO-Deposition

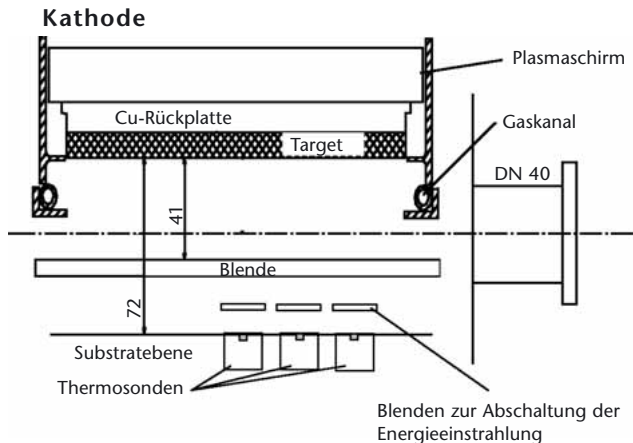
R. Wiese  
wiese@inp-greifswald.de

H. Kersten  
M. Hannemann  
M. Hähnel  
R. Menner  
Universität Greifswald

Bei der Deposition von ZnO-Schichten sowie bei der Deposition von Schichten überhaupt spielen die Prozessparameter eine entscheidende Rolle. Sie bestimmen im Wesentlichen die physikalischen Schichteigenschaften. Deshalb war das Ziel der Arbeiten, das Plasma in den Sputteranlagen bei der Deposition von Zinkoxidschichten zu analysieren.

Die untersuchte Anlage war eine Durchlauf-Sputteranlage vom Typ Z600D mit einem DC-Magnetron, das mit einem keramischen Target  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 Gew. %) bestückt war. Die Leistungsdichte betrug  $1 - 10 \text{ W/cm}^2$ . Als Prozessgas wurde Argon mit einem  $\text{O}_2$ -Anteil von  $0 - 1 \text{ Vol} \%$  verwendet bei einem Arbeitsdruck von  $0.25 - 1.4 \text{ Pa}$ . In Substratebene war eine Thermosonde sowie  $20 \text{ mm}$  darüber eine Langmuirsonde angeordnet.

Abbildung 1  
Konstruktiver Aufbau  
der Anlage mit Sonden



Um die fotometrische Analyse vornehmen zu können, befand sich in der Targetebene ein Spiegelsystem, das mittels einer CCD-Kamera durch ein Quarzfenster die Beobachtung der Randschicht am Target erlaubte.

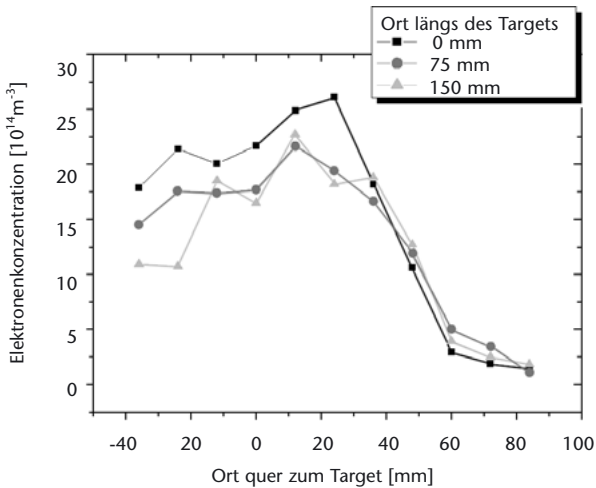


Abbildung 2a  
Profil der Elektronenkonzentration

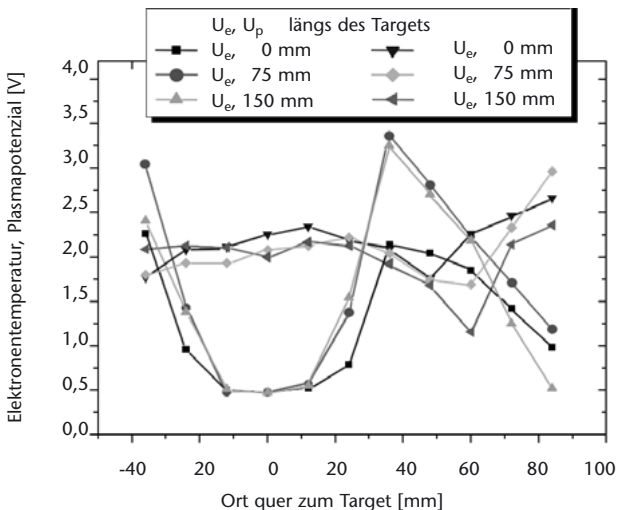
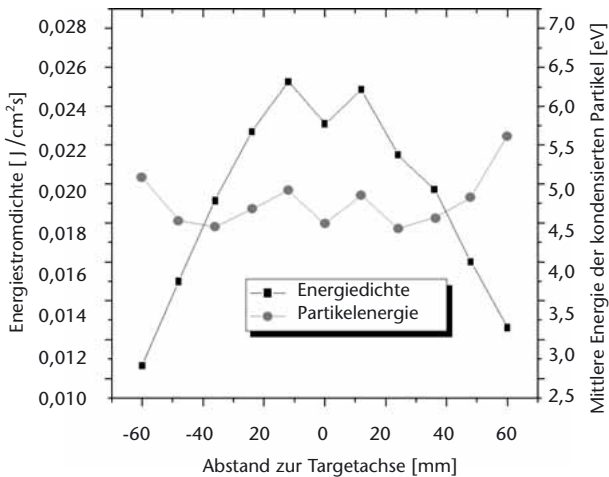


Abbildung 2b  
Profil der der Elektrentemperatur und des Plasmapotenzials

Durch Verschieben der Sonden quer zur Targetachse wurde mit Hilfe der Langmuirsonde das Profil einiger Plasmapa-  
 rameter (Abb. 2) und mit der Thermosonde das Profil des  
 Energieeinstromes in Substratebene gemessen (Abb. 3,  
 Kurve mit Quadraten).

Abbildung 3  
 Profil der Energiedichte  
 und der Partikelenergie



Die Elektronenkonzentration weist in der Nähe der Ätzgrä-  
 ben ein Maximum auf, während das Maximum der Elektro-  
 nentemperatur mehr zum Rand hin verschoben ist. Der  
 Energieeinstrom unterhalb des Targets in Substratebene  
 ist streng symmetrisch und weist zu den Targeträndern hin  
 einen Abfall von ca. 30 % auf. Normiert man den gemessenen  
 Energieeinstrom mit dem Schichtdickenprofil einer bei  
 festgehaltenem Substrat hergestellten Schicht, so erhält  
 man annähernd die auf dem Substrat pro deponiertes  
 Teilchen eingebrachte Energie (Abb. 3, Kurve mit Kugeln).

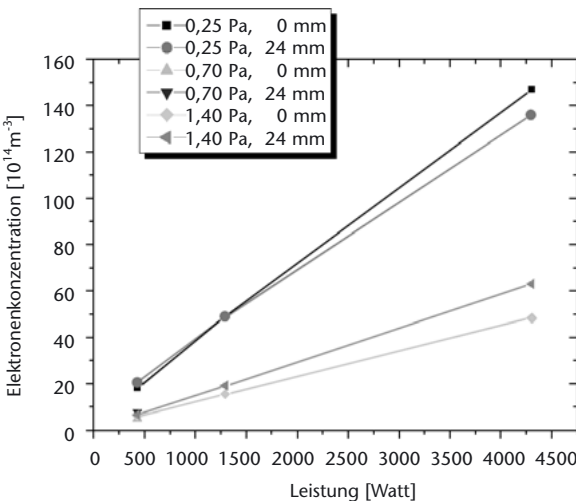
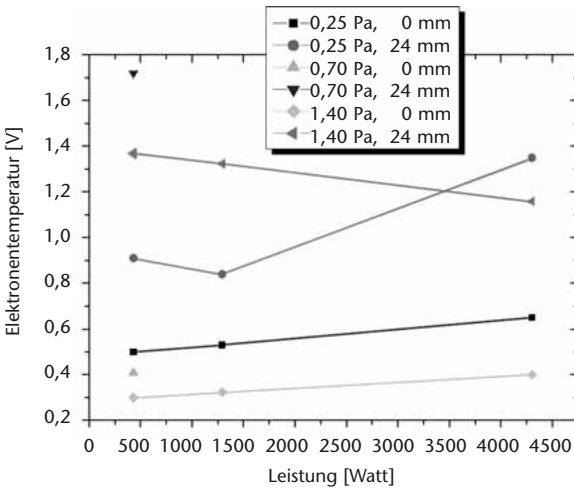
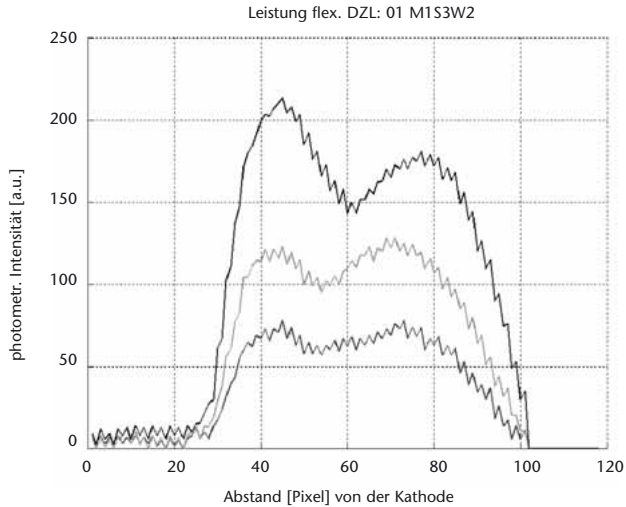


Abbildung 4  
Temperatur und  
Konzentration der  
Elektronen in Target-  
mitte für zwei Posi-  
tionen quer zur  
Targetachse bei  
Variation von Druck  
und Leistung

Bei Variation von Leistung und Druck ergaben sich die in *Abb. 4* dargestellten Kurven. Der Energieeinstrom sowie die Elektronenkonzentration wachsen mit der Leistung linear, während die Elektronentemperatur nahezu unabhängig von

Abbildung 5a  
 Intensitätsverlauf  
 (untere-niedrige,  
 obere-hohe Leistung)



der Leistung ist. Mit der CCD-Kamera wurde mit einem vorgeschaltetem durchstimmbaren Flüssig-Kristallfilter Aufnahmen von der Randschicht in verschiedenen Wellenlängen gemacht und diese hinsichtlich ihrer Intensität ausgewertet.

Auffällig beim Intensitätsverlauf ist die Ausbildung eines zweiten Maximums, während die Abnahme der Randschichtdicke mit der Leistung wie erwartet verläuft.

Die vorgestellten Analysen werden an weiteren Anlagen fortgesetzt.

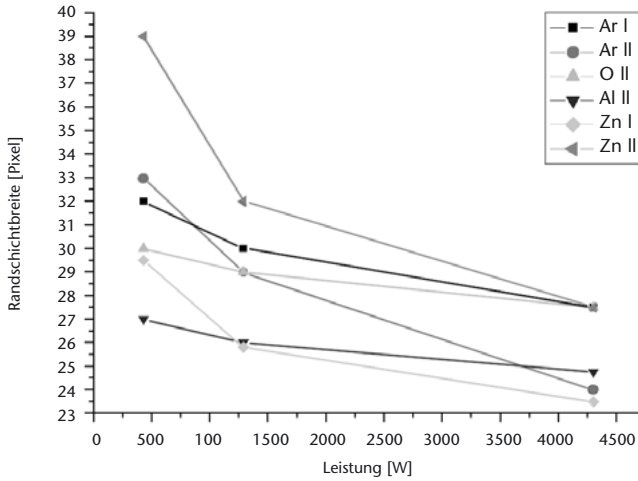


Abbildung 5b  
Randschichtdicke  
bei Variation der  
Leistung

# Alternative Fensterstruktur für Chalkopyrit-Dünnschicht- solarzellen

A. Grimm  
alexander.grimm@hmi.de

R. Klenk  
I. Laueremann  
M. Bär  
M.Ch. Lux-Steiner  
HMI

T. P. Niesen  
S. Visbeck  
Shell Solar GmbH

Der klassische Aufbau einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle besteht neben dem auf einem Substrat aufgebracht Rückkontakt aus einem p-leitenden Absorber und einer n-leitenden Fensterschicht. Für hocheffiziente Bauteile ist zwischen Absorber und Fenster eine weitere zusätzliche Schicht, der so genannte Puffer, notwendig. Üblicherweise ist das eine CdS-Schicht, welche in einem chemischen Bad abgeschieden wird. Nachteile dieser Schicht sind die geringe Transparenz im kurzwelligen Bereich, die Verwendung des Schwermetalls Cadmium und die nasschemische Depositionstechnik, welche die ansonsten trockene „in-line“ Solarzellenpräparation unterbricht. Als eine vielversprechende Alternative zu CdS gilt (Zn,Mg)O [1,2].

Unsere vorangegangenen Arbeiten [3,4] haben gezeigt, dass durch die Modifikation der Doppelschicht-Fensterstruktur (ZnO/n+-ZnO) auf die Pufferschicht prinzipiell verzichtet werden kann. Ersetzt man das undotierte ZnO durch eine (Zn,Mg)O-Schicht, resultiert dies in Solarzellen, die auch ohne Pufferschicht hinsichtlich ihres Wirkungsgrades mit den Standardsolarzellen konkurrieren können. Die verwendeten (Zn,Mg)O-Schichten wurden durch Magnetronspütern im RF-Modus abgeschieden und die Sputterparameter hinsichtlich der Präparation von Solarzellen optimiert. Eingesetzt wurden ZnO/MgO-Mischtargets mit verschiedenen Anteilen von MgO (15 at %, 20 at % und 30 at %, Herstellerangaben).

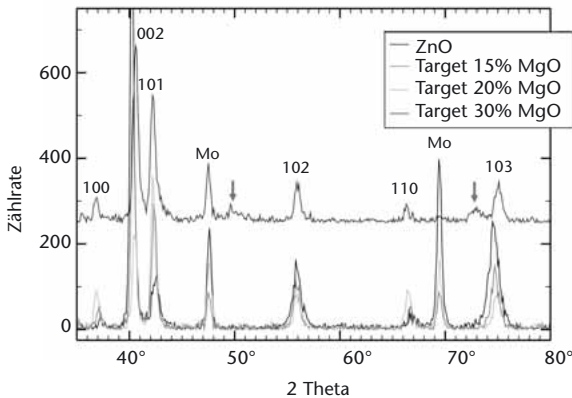


Abbildung 1

Im streifendem Einfall gemessenes  $\text{Co } K_{\alpha}$ -Röntgendiffraktogramm (Einfallswinkel  $1^{\circ}$ ) von ZnO sowie  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$  mit  $x = 0, 15; 0,20; 0,30$

Aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen an Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit der alternativen  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}/n\text{-ZnO}$ -Fensterstruktur geht hervor, dass neben der Zusammensetzung und dem Zustand (Kontamination) der Absorberoberfläche auch die Sputterparameter, bei der die  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ -Schichten abgeschieden werden, von wesentlicher Bedeutung für die Eigenschaften resultierender Bauteile sind. Weniger kritisch scheint der Anteil von MgO in einem ZnO/MgO-Mischtarget zu sein. Vergleichende Untersuchungen zeigen für die MgO-Anteile von 15 at%, 20 at% und 30 at% ähnliche Ergebnisse im Schichtaufbau und in den Solarzellenparametern. Berücksichtigt werden muss jedoch, dass der Anteil von MgO in der abgeschiedenen Schicht in der Regel über dem Anteil im Target liegt. Die Folge ist, dass bei steigendem MgO-Anteil die  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ -Schicht nicht mehr einphasig ist (Abb. 1). Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Abscheidung bzw. der Stabilität des Depositionsprozesses wurde festgestellt, dass sich die Targetoberfläche mit der Zeit zunehmend verändert. Im Detail muss dieses Verhalten und die Auswirkung auf die Funktionalität der Solarzelle noch genauer untersucht werden.

Erste Ergebnisse bzgl. des Einflusses einer gezielten Zugabe von  $O_2$  bzw.  $H_2$  zum Ar-Sputtergas auf die deponierten (Zn,Mg)O-Schichten und die resultierenden Solarzellen zeigen für  $O_2$  eine deutliche Verschlechterung des Wirkungsgrades, während für  $H_2$  eine signifikante Verbesserung eintrat.

Durch die kontinuierliche Optimierung des RF-Sputterprozesses und das gezielte Einpassen der (Zn,Mg)O-Schicht in die neue Fensterstruktur konnten bereits  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 13.1 % realisiert werden (Referenz mit CdS-Puffer: 14.3 %). Weiterhin ist es uns auch gelungen, Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von  $CuInS_2$  mit Wirkungsgraden von 6.3 % zu präparieren (Referenz: 9.3 %). Die Zellflächen betragen  $0,5 \text{ cm}^2$ .

## Literatur

- [1] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa, *Thin Solid Films* 372 (2000) 173.
- [2] T. Minemoto, H. Takakura, Y. Hamakawa, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Negami, *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, UK, 1-5 May 2000*, H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, P. Helm (Eds.), James & James Glasgow (2000) 686.
- [3] R. Klenk, T. Glatzel, A. Grimm, C.-H. Fischer, M. Kirsch, I. Lauer mann, J. Reichardt, H. Steigert, Th. P. Niesen, S. Visbeck, in: *Photovoltaik - Neue Horizonte*, G. Stadermann (Herausgeber), ForschungsVerbund Sonnenenergie (2004) 94.

- [4] Th. Glatzel, H. Steigert, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner, Technical Digest 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-14) Bangkok, Thailand, 26.01.2004 - 30.01.2004, p. 707-708, Solar Energy Materials and Solar Cells, in press.

## Wasserstoffbindung in ZnO

N. H. Nickel  
HMI  
nickel@hmi.de

Auf Grund seiner piezoelektrischen, optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der Fortschritte beim Kristallwachstum hat das Interesse an Zinkoxyd sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Bauelementeentwicklung erheblich zugenommen. Ein großer Nachteil ist jedoch die Tatsache, dass man bis dato kein p-Typ ZnO herstellen kann.

ZnO zeigt in der Regel n-Typ-Leitfähigkeit. Eine theoretische Untersuchung, basierend auf Dichtefunktionaltheorie (LDA), hat gezeigt, dass die beobachtete hohe n-Typ-Leitfähigkeit keinesfalls mit den charakteristischen Eigenschaften natürlicher Defekte, wie z. B. Zwischengitteratome und Vakanzen, erklärt werden kann [1]. Basierend auf „first-principles“ LDA-Rechnungen wurde vorgeschlagen, dass die üblicherweise beobachtete n-Typ-Leitfähigkeit durch den Einbau von Wasserstoff verursacht wird [2]. Für Wasserstoff ist dieses Verhalten ungewöhnlich, da diese Atome in den meisten Halbleitern als Kompensationszentren eingebaut werden. Die theoretische Vorhersage von Van de Walle [3] wurde mittels Elektronspinresonanz- und ENDOR- (Elektron-Nuclear-Double-Resonance) Messungen experimentell bestätigt [3].

Der vorhandene Wasserstoff wird nicht absichtlich in die Kristalle eingebaut. Mögliche Quellen für Wasserstoff sind das Restgas in UHV-Apparaturen, wasserstoffhaltige Gase die für CVD-Methoden benutzt werden, oder auch Wasserstoffgas, welches als Transportgas z. B. bei der Herstellung mittels „Chemical Vapor Transport“ (CVT) benutzt wird. Um die Bildung von Defekten und Wasserstoffkomplexen gezielt zu untersuchen, kann zusätzlich Wasserstoff durch

eine Plasmanachbehandlung in Kristalle eingebaut werden. Infrarotspektroskopie an ZnO-Kristallen, die mit einem Wasserstoffplasma hydrogenisiert wurden, haben gezeigt, dass sich zwei Wasserstoffkomplexe bilden. Der eine H-Komplex besteht aus einem Wasserstoffatom auf einem „bond-center“ Platz entlang der c-Achse, wohingegen der zweite H-Komplex als eine Zinkvakanz mit zwei Wasserstoffatomen identifiziert wurde [4]. Andererseits wurden in unbehandelten ZnO-Kristallen C-H<sub>x</sub> (X = 1,2,3) und N-H-Vibrationsmoden mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen [5]. Diese Ergebnisse machen deutlich, mit welcher Vielfalt Wasserstoff in ZnO eingebaut wird.

Wasserstoffeffusionsmessungen zeigen, dass in gesputterten ZnO-Schichten eine Wasserstoffkonzentration von bis zu  $3.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  vorliegen kann. Aus den Wasserstoffeffusionsdaten wurde die Wasserstoffbindungsenergie in Abhängigkeit von der Lage des chemischen Potentials berechnet. In Proben mit einer niedrigen H-Konzentration beobachtet man sechs signifikante Maxima in der H-Zustandsdichte. Mit wachsender H-Konzentration verbreitern sich diese Maxima und zunehmend mehr Wasserstoffatome werden mit höherer Bindungsenergie im Kristallgitter gebunden [6]. Eine Zuordnung der Maxima in der H-Zustandsdichte zu spezifischen Wasserstoffkomplexen kann zur Zeit noch nicht vorgenommen werden. Dazu sind weitere Experimente und theoretische Betrachtungen notwendig.

## Literatur

- [1] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).
- [2] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 85,1012 (2000).
- [3] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* 88, 045504-1 (2002).
- [4] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. Van de Walle, and R. Helbig, *Phys. Rev. B* 66, 165205-1 (2002).
- [5] N. H. Nickel and K. Fleischer, *Phys. Rev. Lett.* 90, 197402 (2003).
- [6] N. H. Nickel and K. Brendel, *Phys. Rev. B* 68, 193303 (2003).

# TCO-Schichten für OLED-Displays und Beleuchtungen

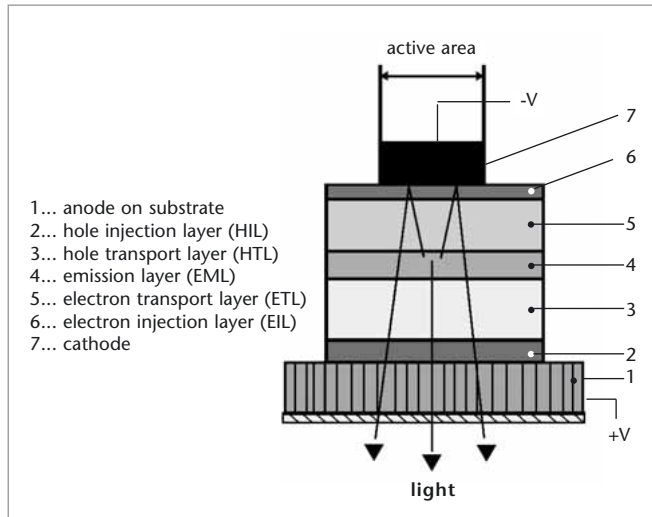
Organische Lichtemittierende Dioden (OLED) zeichneten sich in den letzten Jahren durch gigantische Entwicklungssprünge aus. Erste Produkte, vornehmlich im Displaybereich, sind bereits am Markt eingeführt. Am Fraunhofer IPMS wird eine industriennahe Technologie entwickelt, um OLED-Systeme der nächsten und darauffolgender Generationen zu fertigen. Gegenstand der Entwicklungen sind die notwendigen Fertigungs-, Systemintegrations- und Aufbauttechnologien. Neben dem Aufbau des organischen Schichtstapels kommt dabei den Kontaktschichten, von denen naturgemäß mindestens eine transparent sein muss, besondere Bedeutung zu.

Eine OLED besteht im einfachsten Aufbau aus einer organischen Schicht, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Als Anode werden häufig ITO-beschichtete Glassubstrate verwendet, die hinreichend leitfähig und im sichtbaren Spektralbereich transparent sind, so dass durch diese Elektrode das erzeugte Licht austreten kann. Wird an die Elektroden eine ausreichend hohe Spannung angelegt, werden Löcher aus der Anode in das höchste besetzte molekulare Orbital (HOMO - highest occupied molecular orbital) und Elektronen aus der Kathode in das niedrigste unbesetzte molekulare Orbital (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) der organischen Schicht injiziert. Innerhalb der Emissionszone relaxiert das Elektron-Lochpaar (Exziton) in den Grundzustand und emittiert Licht.

Ch. May  
christian.may@  
ipms.fraunhofer.de

F. Löffler  
J. Amelung  
Fraunhofer IPMS

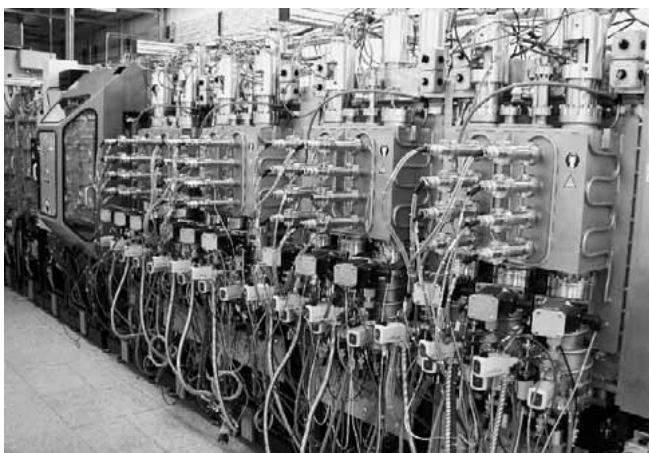
Abbildung 1  
Schematischer Aufbau  
einer organischen  
Leuchtdiode



Typischerweise bestehen organische Leuchtdioden aus drei bis fünf organischen Schichten, um die Ladungsträgerinjektion über die Elektroden sowie den Ladungsträgertransport innerhalb des organischen Schichtsystems zu optimieren (Abb. 1). Es existieren dabei zwei deutlich verschiedene Materialsysteme: im Vakuum aufzudampfende „kleine Moleküle“ (small molecules, SM-OLED) und Polymere, die aus der flüssigen Phase aufgebracht werden (Polymer-OLED, PLED). Das Fraunhofer IPMS konzentriert sich auf die Entwicklung von Technologien auf Basis der kleine Moleküle. Diese Arbeiten ordnen sich in ein Netzwerk für organische Materialien und Systeme in Dresden ein, welches gemeinsam mit dem Institut für Angewandte Photo-physik (IAPP) der TU Dresden und der gemeinsamen Aus-gründung Novaled GmbH gebildet wird.

Kernpunkt der Arbeiten stellt die am IPMS installierte welt-weit erste vertikale Durchlaufbeschichtungsanlage VES400/13 (Applied Films, Abb. 2) für organische Leuchtdioden dar.

Auf Basis dieser Anlage werden neue Technologien für die Fertigung von organischen Leuchtdioden entwickelt [1,2]. Das lineare Durchführen von Substraten durch die Anlage sowie die Verwendung von Linienquellen verbessern die Taktzeit Materialausnutzung erheblich gegenüber konventionellen Clusteranlagen.



*Abbildung 2*  
*Vertikale in-line-Anlage*  
*VES400/13 am IPMS*  
*(Applied Films)*

Diese in-line-Anlage verfügt über 13 Module und kann Substrate bis zu  $300 \times 400 \text{ mm}^2$  beschichten. Die Beladung der Substrate erfolgt über vorgelagerte Handschuhboxen mit  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Innerhalb der Anlage sind eine lineare Ionenquelle (LIS38, Advanced Energy), 2 Magnetronsputterkathoden, 2 lineare Metallverdampfer und 12 lineare Organikverdampfer verfügbar. Zusätzlich wurde in einer Handschuhbox ein Schattenmaskenjustagesystem (MRB Automation) installiert.

Inzwischen wurde der Prozess zur Darstellung der 3 Grundfarben in Bottomemission auf Basis hocheffizienter Emittierer und dotierten Transportsystemen installiert.

Die zur Zeit erzielten Resultate (*Tab. 1*) werden im Wesentlichen dadurch begrenzt, dass aus anlagentechnischen Gründen gegenwärtig keine n-Dotierung des Elektronenleiters und nur Magnesium als Deckelektrodenmaterial zur Verfügung stehen. Weitere Optimierungen des Schichtsystems sind in Arbeit.

*Tabelle 1*  
 Status der am IPMS  
 prozessierten OLED  
 (Stand: April 2004)

CIE (x/y)	Stromeffizienz (cd/A) @ 100 cd/m <sup>2</sup>	Betriebsspannung (V) @ 100 cd/m <sup>2</sup>
0.68, 0.32 (Rot)	4,1	6,5
0.33, 0.61 (Grün)	22,8	4,5
0.15, 0.16 (Blau)	2,7	5,9

An die zu beschichtenden Substrate gibt es hinsichtlich der transparenten Elektrode dabei folgende Anforderungen:

- Hohe Transparenz
- Geringer spezifischer Widerstand
- Oberflächenrauigkeit besser 1 nm RMS  
(sonst schädliche Feldstärkeüberhöhungen)
- Angepasste Austrittsarbeit an die Löchertransportschicht
- Gute Strukturierbarkeit
- Geringe Partikelkontamination

Indiumzinnoxid (ITO) ist dabei gegenwärtig das Material der Wahl. In der VES400/13 werden ITO-Schichten mit niedrigem Flächenwiderstand und geringer Oberflächenrauigkeit (< 1 nm RMS, Spitzen < 10 nm) durch RF überlagertes DC-Sputtern [3] auf Glassubstrate bei Substrattemperaturen von ca. 200 °C abgeschieden. Die Schichten haben bei einer Dicke von 150 nm einen Flächenwiderstand

von  $8,4\ \Omega$  und weisen eine Transmission von 92 % (550 nm, ohne Substrat) auf. Nach der weiteren Prozessierung wie Strukturierung der ITO-Schicht und Aufbringen von Passivierungen und Abrisskanten aus Photolack werden die Substrate unmittelbar vor der Beschichtung mit den organischen Materialien in-situ einer Plasmavorbehandlung in einem  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma mit der linearen Ionenquelle unterzogen. Dabei wird neben dem Entfernen von potenziellen Lackrückständen eine positive Beeinflussung der ITO-Oberfläche festgestellt. Zwar erhöht sich der gemessene Flächenwiderstand leicht, aber gleichzeitig wird ein Poliereffekt und eine Erhöhung der Austrittsarbeit um ca. 0,5 eV beobachtet. Damit verbunden sind dann eine niedrigere Betriebsspannung, eine Erhöhung der Quanteneffizienz und somit eine Erhöhung der Lebensdauer.

Zusätzliche Anforderungen an die Anode ergeben sich aus der Größe der aktiven Fläche. In einem Testlayout mit einer aktiven Diodenfläche von  $90 \times 10\ \text{mm}^2$  wurden für eine grüne p-i-i-Diode auf einer  $10\ \Omega/\square$  ITO-Anode beispielsweise ein Abfall der Leuchtdichte von ca. 40 % festgestellt. Dieser Spannungsabfall kann kompensiert werden, wenn unter die ITO-Schicht eine Metallschicht in gitterähnlicher Anordnung platziert wird. Mittels FEM-Simulation kann dabei ein



Abbildung 3  
OLED-Symbol  
 $50 \times 100\ \text{mm}^2$ , rot mit  
p-i-i-Struktur, hergestellt  
in der VES400/13  
am IPMS.

Optimum aus Schichtdicke, Breite und Abstand der Gitterstäbe gefunden werden, die vom Auge nicht wahrgenommen werden und eine homogene Leuchtdichte ermöglicht. Damit ist es möglich, großflächige OLED zu realisieren, die zur Signalisierung oder zu Beleuchtungszwecken (Hintergrundbeleuchtung für LCD-Display oder Raumbelichtung) zukünftig Verwendung finden werden.

Während die bisherigen Ausführungen sich auf bottom emittierende Bauelemente beschränkten, wo der organische Schichtstapel auf die transparente Elektrode aufgebracht wird, soll im Folgenden auf top emittierende Bauelemente eingegangen werden. Hier muss die transparent leitfähige Elektrode auf dem organischen Schichtstapel abgeschieden werden. Top Emission ist dort erforderlich, wo kein transparentes Substrat zur Verfügung steht. Die wichtigste Anwendung dabei ist die Integration von OLED auf Aktivmatrix-Displaysubstraten. Durch den Flächenbedarf der Dünnschichttransistoren würde der OLED in Bottom-Emission nur ein geringer Flächenanteil zur Verfügung stehen, der durch entsprechend hohe Leuchtdichten kompensiert werden muss. Das wiederum führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer. Also ist es das Ziel, die gesamte Pixelfläche für eine top emittierende OLED zur Verfügung zu stellen.

Dabei müssen jedoch bei der Abscheidung der transparenten Deckelektrode folgende Schädigungsmechanismen Beachtung finden:

- Substraterwärmung (Glastemperatur der verwendeten organischen Materialien teilweise bei nur 120 °C)
- Partikelbombardement, Ionen- und Elektroneneintrag
- UV-Strahlungsbelastung
- Sensitivität gegen Reaktivgase

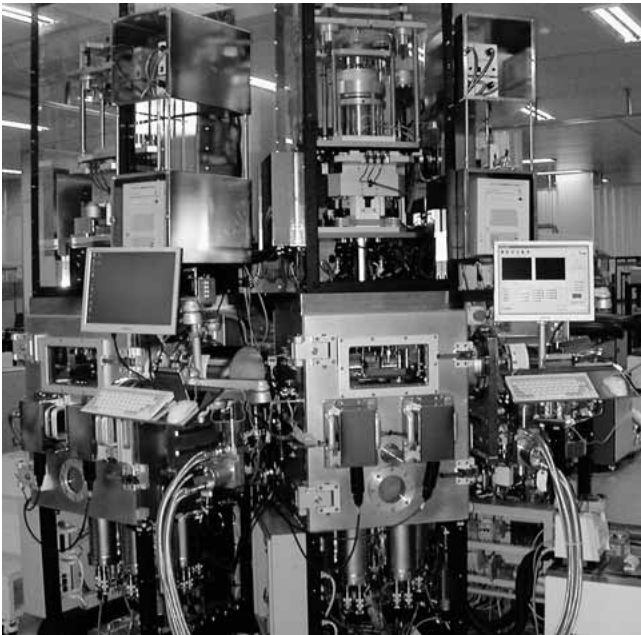


Abbildung 4  
OLED-Clusterbeschichtungsanlage Sunicell Plus 200 (Sunic System) am IPMS

Wird die ITO-Schicht entsprechend des oben beschriebenen RF/DC-Prozesses auf kalten Substraten abgeschieden, wird in eigenen Versuchen ein Minimum des spezifischen Widerstands von  $450 \mu\Omega\text{cm}$  gefunden. Durch die Verwendung von IMI- (Isolator-Metall-Isolator) Wechschichten können auch bei kalten Substraten Werte für Transmission und Widerstand erreicht werden, die denen heiß abgeschiedener Schichten ebenbürtig sind. Wegen seiner hohen Leitfähigkeit und der geringen Absorption im sichtbaren Bereich wird dabei Silber verwendet. Bedingt durch das starke Inselwachstum von Silberschichten gibt es eine starke Abhängigkeit der elektrischen und optischen Eigenschaften von der Silberschichtdicke. Für ein Schichtsystem ITO-Ag-ITO (30-10-30 nm) wird dabei eine Transmission von  $> 90 \%$  (530 nm, ohne Substrat) und ein Flächenwiderstand von

$10 \Omega_{\square}$  erreicht. Diese Werte sind identisch für Silberschichten, die gesputtert wurden, zu Silberschichten, die über thermische Verdampfung abgeschieden wurden. Jedoch erfolgt bei Verwendung von Kathodenseparatoren eine Trennung nur für Silberschichten, die gedampft wurden.

Einen weiteren Ansatz, die Schädigung beim Sputtern zu reduzieren, stellt das „facing target“ Sputtern (auch mirror shape target sputtering, z. B. [4]) dar, wo ein Plasma zwischen zwei gegenüberliegenden Targets brennt und sich das Substrat außerhalb dieser Zone befindet. Durch die Verwendung eines starken magnetischen Felds werden akzeptable Beschichtungsraten erzielt. Gegenwärtig wird am Fraunhofer IPMS eine OLED-Clusterbeschichtungsanlage (Sunic System) installiert, die mit diesem System ausgestattet ist. In ersten Versuchen wird dabei in stationärer Beschichtung eines rotierenden Substrates ( $200 \times 200 \text{ mm}^2$ ) ein spezifischer Widerstand von  $600 \mu\Omega\text{cm}$  bei einer Beschichtungsrate von  $0,5 \text{ \AA/s}$  erreicht. Eigene Versuche zur Applizierung dieser Schicht auf OLED stehen noch aus.

Die vorgestellten Ergebnisse entstanden innerhalb des Projekts OLEDFAB. Das Vorhaben wurde im Rahmen der Technologieförderung mit Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRA) 2000 - 2006 und mit Mitteln des Freistaates Sachsen gefördert.

## Literatur

- [1] M. Schreil et al.: 10th Triennial ITG-Conference on Displays and Vacuum Electronics, 3./4. Mai 2004, Garmisch-Partenkirchen, (ITG-Fachbericht Band 183, p. 93).

- [2] M. Schreil et al.: Society for Information Display 2004 International Symposium, 23.-28. Mai 2004, Seattle, Washington, USA (Digest of Technical Papers, vol. XXXV, p. 1376).
- [3] A. Klöppel et al.: Society for Information Display 2000 International Symposium, 16.-18. Mai 2000, Long Beach, California, USA (Digest of Technical Papers, vol. XXXI, p. 1048).
- [4] H. K. Kim et al. : Appl. Phys. Letters 85 (2004) 4295.

# Sputtern von aluminium dotierten Zinkoxid -Schichten mit dem Rotatable-Magnetron

## Einleitung

M. Dimer  
dimer.martin@  
vonardenne.biz

A. Köhler  
J. Strümpfel  
VON ARDENNE  
Anlagentechnik GmbH

Transparentes und leitfähiges ZnO:Al (ZAO) wird als Elektrodenschicht in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphen Silizium oder Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIS) eingesetzt. In der Produktion hat sich das Sputtern von ZnO:Al von planaren Magnetrons, ausgestattet mit keramischen Targets, durchgesetzt. Dieser Prozess zeichnet sich durch eine einfache Prozessführung und eine sehr gute Langzeitstabilität aus. Die Targetkosten sind jedoch relativ hoch und bestimmen, in Verbindung mit den erforderlichen relativ dicken ZnO:Al-Schichten (ca. 1 µm), wesentlich die Materialkosten der Solarzellen.

Die Herstellkosten können durch die Verwendung von metallischen Targets, durch eine längere Standzeit der Magnetrons und der Targets (Materialvorrat) und eine höhere Targetausnutzung gesenkt werden. Das reaktive Sputtern von metallischen Targets verlangt eine schnelle Regelungstechnik und ein optimiertes Gaseinlasssystem für Sauerstoff, um den erforderlichen Arbeitspunkt im instabilen Übergangsbereich, zwischen dem metallischen und oxidischen Mode, festzuhalten. Zur schnellen Messung des Sauerstoffpartialdrucks wird das Plasma Emission Monitoring (PEM®) oder die Lambda-Sonde eingesetzt.

Die höhere Targetausnutzung und die höhere Standzeit der Prozesse kann durch die Rotatable-Magnetron-Technik (C-MAG) realisiert werden. Die einfache Prozessführung ist

auch mit keramischen ZnO:Al-Rohrtargets möglich, die bis vor kurzem noch nicht auf dem Markt erhältlich waren. In dieser Arbeit werden erste Ergebnisse zum Sputtern von leitfähigen und transparenten ZnO:Al-Schichten von keramischen Rohrtargets vorgestellt und mit Schichten, die reaktiv vom metallischen Rohr gesputtert wurden, verglichen.

## Reaktives Sputtern von ZnO:Al vom metallischen Rohrtarget

Mit einem Doppel-Rotatable-Magnetron wurden unter Mittelfrequenzanregung ZnO:Al-Schichten vom metallischen ZnAl-Target (2at % Al) auf Glas abgeschieden [1]. Zur Prozessregelung wurde das PEM<sup>®</sup> eingesetzt. Die Substrattemperatur betrug ca. 190 °C. Ziel war es, Schichten mit einer hohen Transmission und einem geringen spezifischen Widerstand herzustellen und herauszuarbeiten, ob die beiden verschiedenen Anregungsarten des Plasmas, Mittelfrequenz oder DC-DC, zu unterschiedlichen Schichteigenschaften führen würden. Die Schichtdicke lag zwischen 600 und 870 nm.

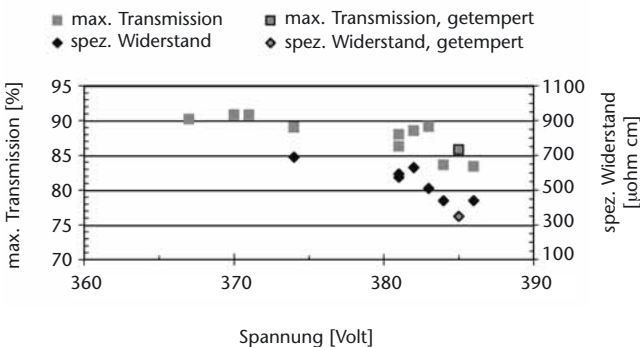
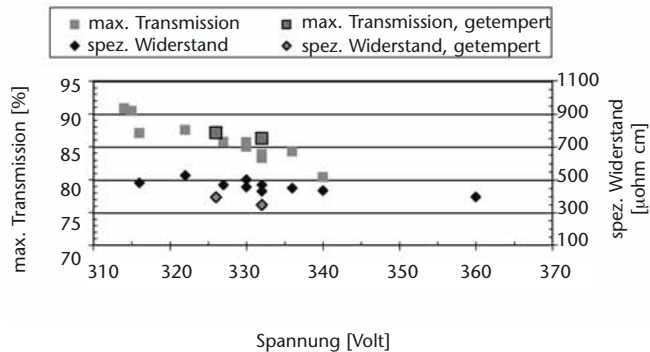


Abbildung 1  
MF-gesputterte  
Schichten mit dem  
Doppel-Rotatable-  
Magnetron

Abb. 1 zeigt, dass unter MF-Anregung Schichten mit spezifischen Widerständen unter  $500 \mu\text{Ohmcm}$  bei einer maximalen Transmission von mehr als 85 % herstellbar sind. Man erkennt, dass sich solche Schichteigenschaften nur in einem relativ schmalen Prozessfenster von kleiner 10 V (Brennspannung) einstellen. Außerdem führt eine nachträgliche Wärmebehandlung (20 min, max.  $270^\circ\text{C}$ ) in einem Ofen zu einer weiteren Reduzierung des spezifischen Widerstandes auf  $350 \mu\text{Ohmcm}$ . Unter DC-DC-Anregung (Abb. 2) sind ZnO:Al-Schichten mit ähnlichen Schichteigenschaften abscheidbar.

Abbildung 2  
DC-DC-gesputterte  
Schichten mit dem  
Doppel-Rotatable-  
Magnetron



Ein breiteres Prozessfenster im Vergleich zur MF-Anregung ist nicht erkennbar. Das Prozessfenster liegt auch hier in einem Brennspannungsbereich zwischen 7 und 10V. Das sich die Schichten auch in ihrer Struktur sehr ähneln, zeigen die REM-Aufnahmen in Abb. 3 und die beiden XRD-Aufnahmen in Abb. 4.

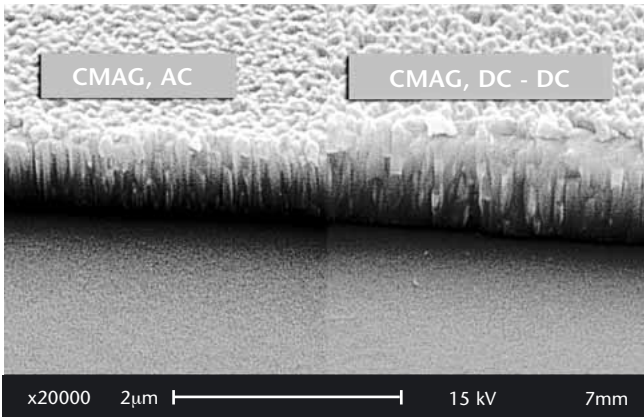


Abbildung 3  
REM-Aufnahmen von  
Bruchkanten, MF- und  
DC-DC-gesputtertes  
ZnO:Al

Unter beiden Anregungsarten bilden sich ZnO:Al-Schichten mit einer vergleichbaren stengelartigen Struktur und der bekannten (002)-Textur des hexagonalen Wurzits. Die Anregungsart der Glimmentladung, Mittelfrequenz oder DC-DC, hat damit keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Eigenschaften und die Struktur der Schichten.

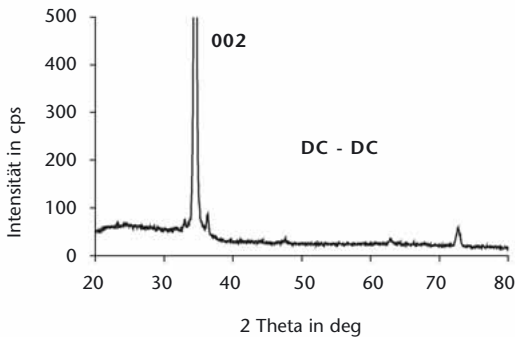
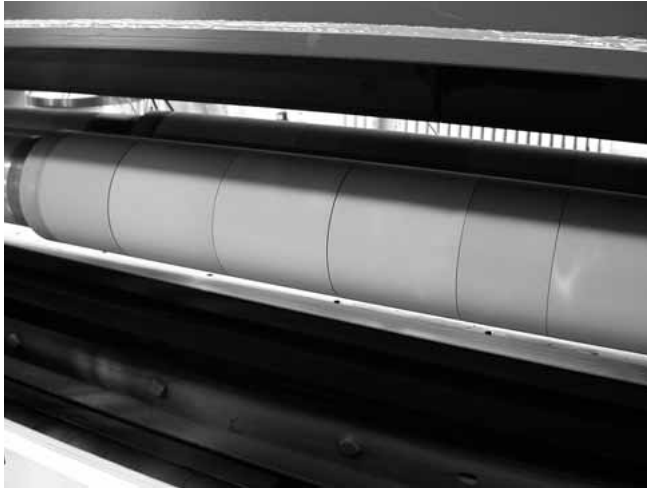


Abbildung 4  
XRD-Aufnahmen, links  
MF-gesputtertes, rechts  
DC-DC-gesputtertes  
ZnO:Al

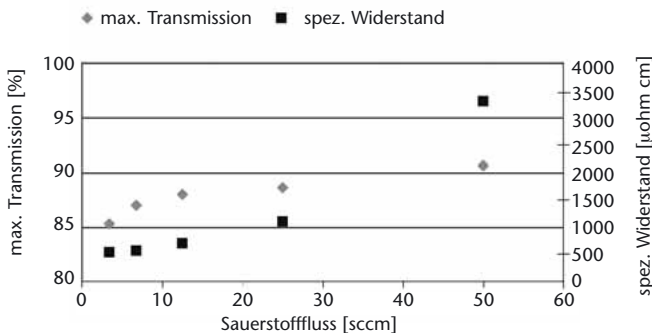
Abbildung 5  
Rotatable-Magnetron  
mit keramischen  
ZnO:Al-Rohrtarget



Sputtern von ZnO:Al vom keramischen Rohrtarget *Abb. 5* zeigt ein keramisches Rohrtarget nach dem Sputtern. Es besteht aus mehreren keramischen Rohrhülsen, die auf dem Trägerrohr befestigt sind. Auf dem Rohrtargetende ist ein bräunlicher Belag erkennbar, der durch Redeposition entstanden ist. Bemerkenswert ist, dass die übrige Fläche des Targets, im Gegensatz zu planaren Targets, keinen Belag aufweist und damit keine abplatzenden Schichten entstehen können, die zu einer Partikelbelastung des Substrates führen würden.

Entscheidend für die Qualität des Rohrtargets ist neben der Materialqualität des ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die thermische Ankopplung der keramischen Rohrhülsen auf dem Trägerrohr. Es wurde daher langsam die Targetleistung erhöht und, ohne die Leistungsgrenzen auszuschöpfen, bei einer dynamischen Rate von 75 nm m/min die Schichteigenschaften maximale Transmission und spezifischer Widerstand optimiert. Gesputtert wurde von einer Rohrkathode unter DC-Anregung

bei einer Substrattemperatur von ca. 190 °C. Die Dicke der abgeschiedenen Schichten betrug ca. 750 nm. Die maximale Transmission und der spezifische Widerstand in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss ist in *Abb. 6* dargestellt.



*Abbildung 6*

*Sputtern vom keramischen Rohrtarget, maximale Transmission und spezifischer Widerstand*

Sowohl die maximale Transmission als auch der spezifische Widerstand steigen erwartungsgemäß mit zunehmenden Sauerstofffluss. Die Abbildung zeigt, dass Schichten mit einem spezifischen Widerstand von 560  $\mu\text{Ohmcm}$  und einer maximalen Transmission von 87% abgeschieden werden können. Damit schließen die Eigenschaften der vom keramischen Target gesputterten Schichten an die Eigenschaften der reaktiv vom metallischen Target gesputterten Schichten an. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob die spezifischen Widerstände von 400...500  $\mu\text{Ohmcm}$ , die beim reaktiven Sputtern oder Sputtern vom planaren keramischen Target erzielt werden, auch bei hohen Leistungen erreichbar sein werden.

## Danksagung

E. Mirring und B. Kober sei gedankt für die Durchführung der Experimente und Herrn Dr. O. Zywitzki (FhG-FEP, Dresden) für die Durchführung der REM-Messungen. Weiterhin möchten wir uns beim BMBF für die finanzielle Unterstützung bedanken (NMT/03X2503A/B).

## Literatur

- [1] F. Milde, M. Dimer, J. Fiukowski, J. Strümpfel; 47st Annual Technical Conference, Proceedings, SVC, 2004.





# Session VI Großflächige Beschichtung von TCO-Schichten für Dünnschicht- solarzellenmodule

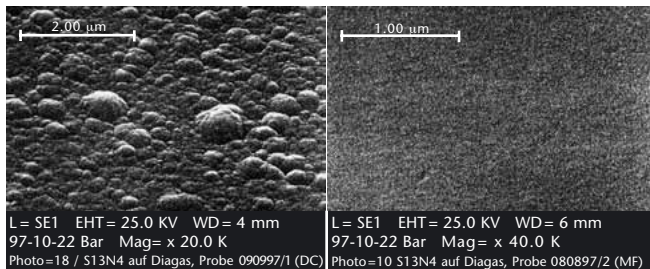
# Abscheidung von TCO-Schichten mittels DC-Pulssputtern mit HF-Überlagerung

M. Ruske  
 mruske@  
 eu.appliedfilms.com

M. Bender  
 A. Klöppel  
 M. Stowell  
 Applied Films

Bei der Abscheidung dielektrischer Schichten mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) kommt es im Fall einer reinen DC-Entladung zu Instabilitäten (Arcing), da sich bestimmte Targetbereiche aufladen. Dies war die ursprüngliche Motivation für die Entwicklung des Pulssputterns bzw. des Mittel-frequenz(MF)-Sputterns. Hierbei werden Oberflächenladungen durch Anlegen eines positiven Pulses auf die Kathode periodisch neutralisiert. Oftmals konnte gezeigt werden, dass die Pulsanregung des Plasmas die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten beeinflusst. Typisch sind höhere Dichten und glattere Oberflächen, anhand eines repräsentativen Beispiels einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht in *Abb. 1* gezeigt.

*Abbildung 1*  
 REM-Aufnahme der Oberfläche einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht, abgeschieden mittels DC-Sputtern (links) sowie MF-Sputtern , 40 kHz (rechts)



Ursache für die z. T. stark unterschiedlichen Schichteigenschaften ist vermutlich ein stärkerer Teilchenbeschuss des Substrats während des Schichtwachstums im Fall des Puls- und MF-Sputterns. Im Fall der reaktiven Abscheidung von  $\text{ZnO}:\text{Al}$  konnten höhere Ionenströme und -energien für die AC (alternating current) -Entladung nachgewiesen werden [1].

Zur Erklärung höherer Ionenenergien im Fall von Puls- oder AC-Anregungen muss das Plasmapotenzial betrachtet werden. Das Plasmapotenzial ist aufgrund der hohen Elektronenmobilität das positivste Potenzial im System. Durch periodisches Anlegen eines positiven Pulses an die Kathode wird auch das gesamte Plasmapotenzial auf einen darüber liegenden Wert angehoben. Dadurch können hohe Potentialdifferenzen zwischen dem Plasma und einem Substrat entstehen, so dass es zu einem hochenergetischen Ionenbombardement desselben kommen kann.

Nicht immer ist der Einfluss eines Teilchenbeschusses auf das Substrat erwünscht. In [2] wurden für höhere Pulsfrequenzen höhere Teilchenenergien bis 500 eV abgeschätzt; parallel konnte nach einer anfänglichen Abnahme der Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Schicht eine Zunahme derselben ab einer bestimmten Anregungsfrequenz nachgewiesen werden. Zu hohe Ionenenergien verhindern das Aufwachsen glatter Schichten.

Außer (positiv geladener) Ionenströme ist das Substrat auch vom Target reflektierter Neutralteilchen sowie negativ geladener Sauerstoff-Ionen hoher Energie ausgesetzt, deren

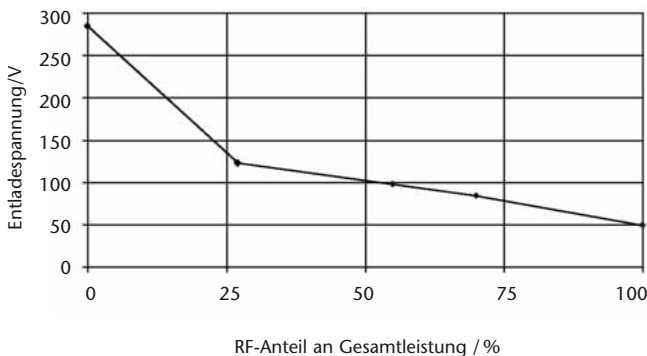


Abbildung 2

Entladespannung als Funktion des prozentualen Anteils der eingespeisten HF-Leistung an der Gesamtleistung (1 kW); Druck: 0.2 Pa; Target: ITO

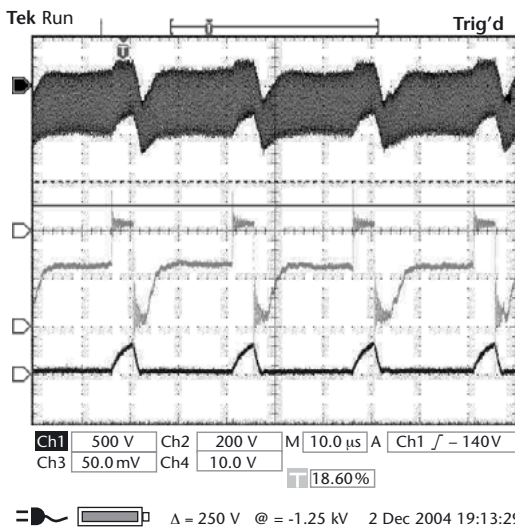
Energie von der Entladespannung bzw. der Potenzialdifferenz im Kathodenfall bestimmt wird. Maßnahmen, die zu einer Reduzierung der Entladespannung führen, reduzieren die Energie dieser Teilchenspezies. Die Spannung kann durch Erhöhung des Drucks, durch stärkere Magnete in der Magnetronkathode, oder durch ein Überlagern der DC-Spannung mit Hochfrequenz (HF, 13.56 MHz) reduziert werden. In *Abb. 2* ist der Einfluss des prozentualen Anteils der HF-Leistung auf die Entladespannung gezeigt. Im gezeigten Beispiel gelang es, bei einer Substrattemperatur von 200 °C den spezifischen Widerstand der auf Glas abgeschiedenen ITO-Schichten von 350  $\mu\Omega\text{cm}$  (reine DC-Entladung) auf ca. 150  $\mu\Omega\text{cm}$  (50 % HF-Anteil) abzusenken.

Parallel zur Reduzierung des Kathodenpotenzials und der damit zusammenhängenden Energie reflektierter Neutralteilchen sowie negativer Sauerstoff-Ionen konnten für HF-überlagerte DC-Entladungen positiv geladene Ionen im moderaten Energiebereich (bis ca. 50 eV) nachgewiesen werden [3]. Dort wird auch der positive Einfluss der HF-Überlagerung auf die Kristallinität der abgeschiedenen ITO-Schichten gezeigt.

Die Vorteile der HF-Überlagerung einer DC-Entladung sind:

- Niedrige Entladespannung - keine hochenergetischen Neutralteilchen und Sauerstoff-Ionen
- Wirtschaftliche Beschichtungsraten durch DC-Anteil
- Ionenbombardement des Substrats; moderater Energiebereich
- Verbesserte elektrische Schichteigenschaften insbesondere bei niedrigen Temperaturen

Hiervon ausgehend kann man eine weitere Verbesserung der spezifischen Widerstände von ITO-Schichten erreichen, indem man die Vorteile einer HF-überlagerten DC-Entladung und des Pulsputterns kombiniert. Anstatt eine reine DC-Entladung mit HF zu überlagern, tut man dies mit einer gepulsten DC-Entladung. Im Oszillogramm von *Abb. 3* erkennt man oben die Signalform von gepulster DC (hier ca. 40 kHz) mit HF-Überlagerung (13.56 MHz); darunter ist der reine Puls-DC-Anteil an der Kathode gezeigt, der über einen Tiefpass ausgekoppelt wurde.

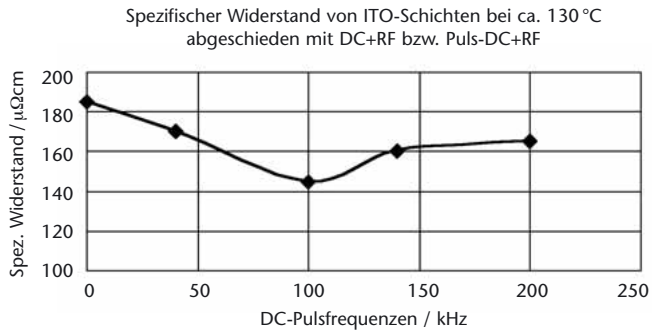


*Abbildung 3*  
 Oszillogramm einer Puls-DC-Entladung mit HF-Überlagerung (Signal 1 - oben), sowie des ausgekoppelten Puls-DC-Anteils (Signal 2 - Mitte)

Ähnlich wie bei einer reinen Puls-DC-Entladung können über die Pulsfrequenz und -form Ionenenergien beeinflusst werden. Der Einfluss der Pulsfrequenz bei einer HF-überlagerten Puls-DC-Entladung auf den spezifischen Widerstand von ITO-Schichten ist in *Abb. 4* gezeigt. Bei Frequenzen bis

ca. 100 kHz erkennt man eine Verbesserung des Widerstands, wahrscheinlich durch erhöhten Ionenbeschuss des Substrats verursacht. Doch ähnlich wie in [2] gezeigt, scheint es auch hier ein Optimum für das Schichtwachstum zu geben, oberhalb dessen die Ionenenergien zu hoch werden und wieder eine Erhöhung des Schichtwiderstands eintritt.

Abbildung 4  
Spezifischer Widerstand von ITO-Schichten in Abhängigkeit der Pulsfrequenz bei einer HF-überlagerten Puls-DC-Entladung bei 130 °C Substrattemperatur



Zusätzlich zu den Vorteilen einer HF-überlagerten DC-Entladung bietet das HF-Überlagern einer Puls-DC-Entladung die zusätzliche Möglichkeit, Ionenenergien über die Pulsparameter zu steuern. Hierdurch erreicht man niedrigste ITO-Schichtwiderstände auch bei niedrigen Substrattemperaturen. Dies ist besonders bei der Beschichtung von temperaturempfindlichen Materialien entscheidend.

## Literatur

- [1] S. Jäger, B. Szyszka, J. Szczyrbowski, G. Bräuer:  
Surface and Coating Technology 98 (1998) 1304-1314.
- [2] Bäcker et al.: Vacuum Technology & Coating,  
Nov. 2003.
- [3] M. Bender, A. Klöppel, U. Hoffmann:  
Tagungsband FVS TCO-Workshop II, 2002.

# Roll-to-roll-Abscheideverfahren von TCO-Schichten für Solarzellen und andere Anwendungen

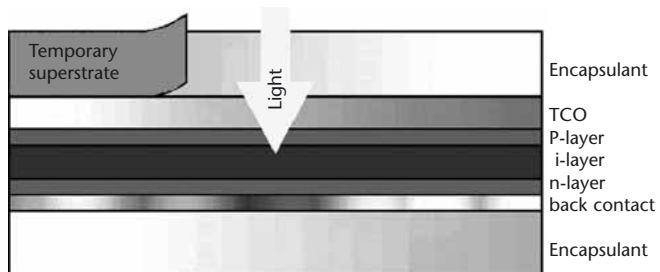
R. Schlatmann  
 rutger.schlatmann@akzonobelchemicals.com

B. Stannowski  
 Akzo Nobel Chemicals Research & Technology Center

Im Helianthos-Projekt wird ein Produktionsverfahren entwickelt, um die kWh-Kosten von Solaranlagen zu senken. In diesem Prozess werden flexible Dünnschicht-Silizium-Solarmodule in einem kontinuierlichen Roll-to-Roll-Verfahren gefertigt, wodurch die Modul-Produktionskosten reduziert werden. Des Weiteren sind diese Rollen geeignet, um z. B. in fertige Bauelemente (etwa Dachelemente) integriert zu werden, um die Installationskosten senken zu können. Beides zusammen ermöglicht niedrige kWh-Kosten, wobei der Wirkungsgrad der Module nicht so hoch sein muss wie der von heutigen kristallinen Si-Modulen.

Für die Fertigung von Helianthos-Modulen wird eine Aluminium-Trägerfolie verwendet, auf der die Dünnschicht Si-Solarzelle in der gleichen p-i-n-Prozessfolge abgeschieden wird wie im Standardverfahren auf Glas. Nach dem Laminieren auf Kunststoffolie wird das Aluminiumsubstrat nasschemisch entfernt.

Abbildung 1  
 Der Helianthos-Prozess, schematisch



Im Rahmen des Helianthos-Projekts wird bei Akzo Nobel in Arnheim (Niederlande) eine Pilot-Fertigungslinie für Silizium-Dünnschicht-Solarmodule aufgebaut. In dieser Anlage werden regelmäßig pin-a-Si-Module mit Anfangswirkungsgraden von über 7% (Aperturfläche) gefertigt. Der mittlere Wirkungsgrad über eine 30 m lange Rolle ist  $7.2 \pm 0.4\%$ .

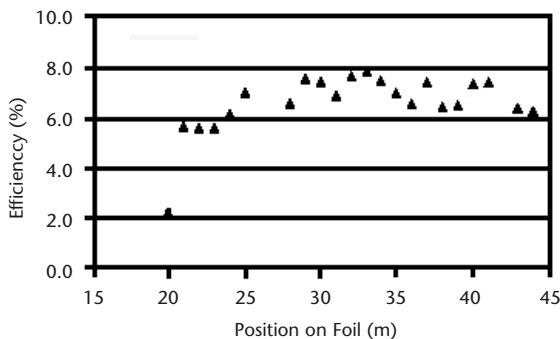


Abbildung 2  
Verteilung von Modul-  
wirkungsgraden in  
der Roll-to-Roll-  
Pilotfertigung

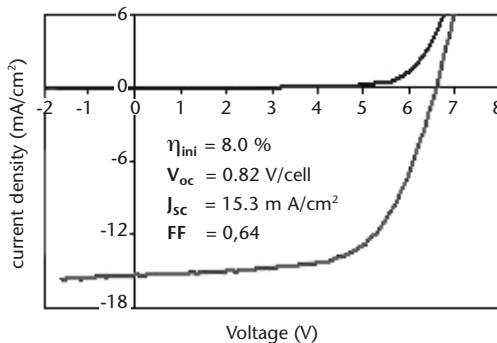
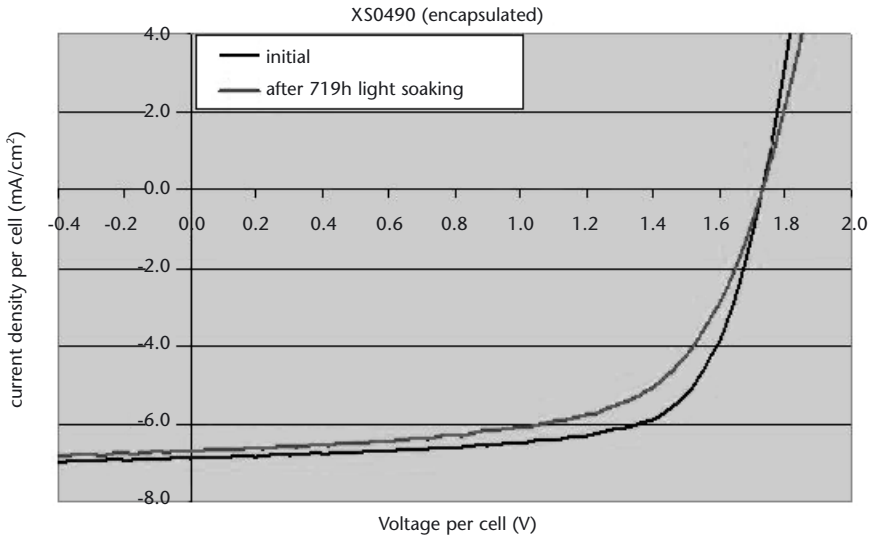


Abbildung 3  
J/V-Kennlinie des besten  
a-Si-pin-Moduls aus  
der Roll-to-Roll-  
Pilotfertigung

Module im Labormaßstab von  $(10 \times 10) \text{ cm}^2$  bestehend aus einer Fensterschicht von fluordotiertem, transparentem Zinnoxid ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), a-Si (in Form einer Einfachzelle pin oder einer Tandem pinpin), sowie einem reflektierenden Rückkontakt erreichen einen stabilisierten Wirkungsgrad nach 1.000 Stunden Lichtalterung von bis zu 7%.



XS0490	$V_{oc}$ (V)	FF	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
initial	1.73	0.70	6.9	8.2
719hLS	1.73	0.70	6.7	7.2

Abbildung 4  
*JV-Kennlinie eines  
aSi/aSi-Tandem-  
Kleinmoduls*

Im Folgenden werden wir vor allem auf den APCVD-Prozess (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) für die Abscheidung des SnO<sub>2</sub>:F näher eingehen. Für diesen Prozess ist eine sehr gute Kontrolle der Beschichtungshomogenität eine wichtige Voraussetzung, um die sehr hohen Abscheideraten (50-100 nm/s) tatsächlich in der Produktion wirtschaftlich ausnützen zu können. In unserer heutigen Pilotlinie haben wir schon seit einigen Jahren eine hervorragende Prozesskontrolle erreicht, das sich in der Beschichtungshomogenität sowohl über die Folienbreite als auch über die Folienlänge zeigt:

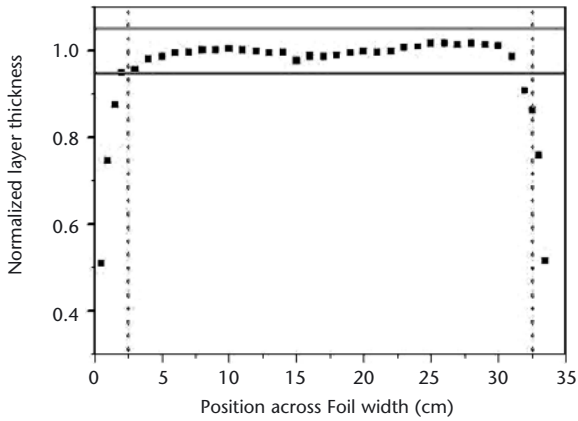


Abbildung 5  
Beschichtungs-  
homogenität über  
die Folienbreite

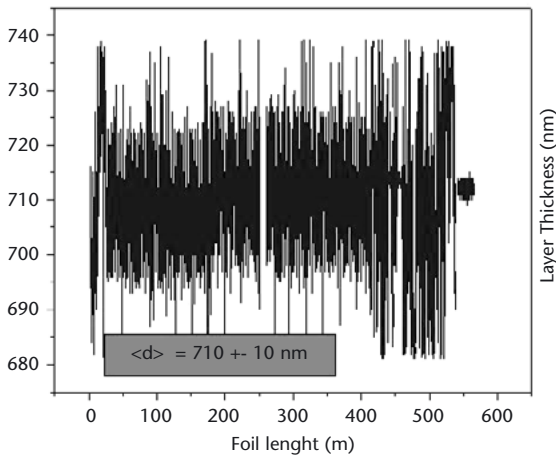


Abbildung 6  
Beschichtungs-  
homogenität über  
die Folienlänge

Wie vorher schon oft gezeigt, lassen sich die opto-elektronischen Eigenschaften mit Hilfe der HF-Dotierung verhältnismäßig einfach einstellen. Die Rauigkeit und

Abbildung 7  
Abhängigkeit der  
Leitfähigkeit von dem  
HF-Fluss

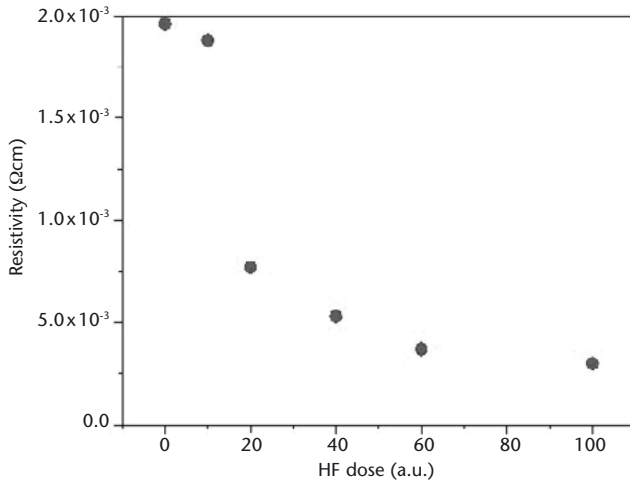
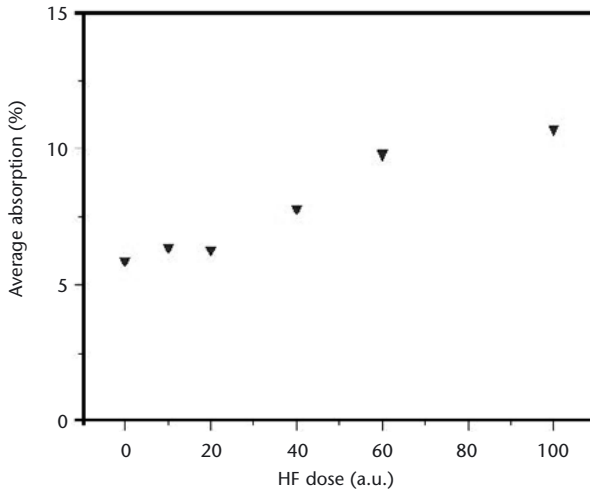
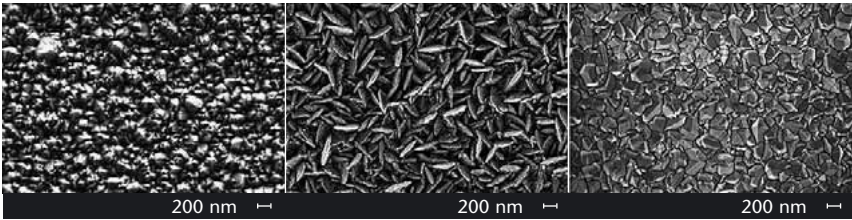


Abbildung 8  
Optische Absorption,  
gemittelt über den  
Spektralbereich von  
400 - 800 nm, in  
Abhängigkeit von  
dem HF-Fluss



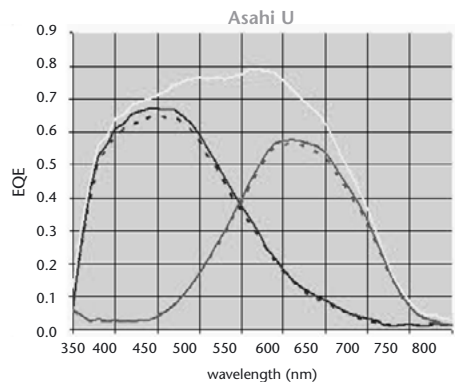
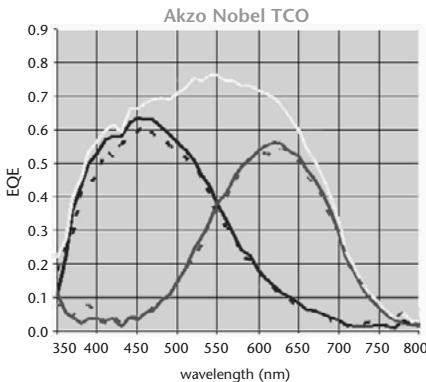
Oberflächenmorphologie der SnO<sub>2</sub>:F-Schichten hängt von einem komplizierten Zusammenspiel vieler Prozessparameter ab. Wie in *Abb. 9* gezeigt, sind wir trotzdem in der Lage, ziemlich weit auseinanderliegende Oberflächenmorphologien einzustellen.



Obwohl sich der genaue Zustand der TCO-Oberflächenrauigkeit mit Hilfe optischer Lichtstreuungsmethoden oder dem AFM genau bestimmen lässt, ist es sehr schwierig, eine Vorhersage auf den Wirkungsgrad einer Solarzelle zu machen. Wir haben deshalb unsere Solarzellen mit einer Standard-Solarzelle (TCO  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ), Asahi U, verglichen. Für eine aSi-aSi-Tandemsolarzelle sieht die EQE (externe Quanteneffizienz) sehr ähnlich aus. Unser TCO erzeugt etwa 5 % weniger Strom.

Abbildung 9  
SEM-Bilder unterschiedlicher TCO-Oberflächen. Die mittlere Abbildung zeigt unser heutiges Standard-TCO.

Abbildung 10  
Vergleich der EQE einer aSi-aSi-Tandemsolarzelle von Akzo Nobel und Asahi U TCO



# Heuristische Simulation der Plasma-Impedanz beim reaktiven Magnetron-Sputtern

## Einleitung

A. Pflug  
pflug@ist.fraunhofer.de

M. Siemers  
B. Szyszka  
Fraunhofer IST

O. Kappertz  
T. Nyberg  
S. Berg  
Universität Uppsala,  
Schweden

D. Severin  
M. Wuttig  
RWTH Aachen

Zur Simulation der Gesamtdynamik des reaktiven Sputterprozesses eignen sich mikroskopische, detaillierte Verfahren wie z. B. »Particle-In-Cell Plasmasimulation« [1] aufgrund des inhärenten hohen Rechenaufwands nur bedingt. Der gegenteilige Ansatz besteht in einem parametrisierbaren, heuristischen Modell des reaktiven Magnetron-Sputterns. Ein derartiges Modell wurde zuerst in [2] vorgestellt und wird im Folgenden als »Berg-Modell« bezeichnet.

In diesem Modell wird die Geometrie einer Sputteranlage zu einem kastenförmigen Volumen mit homogenen Partialdrücken vereinfacht. Substrat und Target werden jeweils durch eine Oberfläche mit einem homogenen Oxidationsgrad,  $\theta_C$  und  $\theta_T$ , repräsentiert. Die restlichen Innenflächen einer Sputteranlage wie z. B. Abschirmbleche, Innenseiten etc. werden zur Substratfläche subsumiert. Mittels materialabhängiger Sputterausbeuten und Reaktivgas-Getterkoeffizienten sowie des Ionenstroms  $j^+$  als Eingangsgröße gibt das Modell qualitativ die wichtigsten Eigenschaften des Sputterprozesses - z. B. das Hysterese-Verhalten bei Reaktivgas-Flussvariation - wieder. Dieses Modell wurde im Folgenden von mehreren Gruppen in verschiedene Richtungen - z. B. Sputtern mit zwei Reaktivgasen oder Co-Sputtern - erweitert. Ein Übersichtsartikel hierzu findet sich in [3].

Ein Nachteil des Berg-Modells besteht darin, dass die Ionenstromdichte als Eingangsgröße benötigt wird, diese jedoch

als Messgröße i.d.R. nicht zur Verfügung steht. So findet z. B. das oft komplexe Verhalten der Targetspannung beim Wechsel vom Metallic- in den Reaktivmode im Berg-Modell keine Berücksichtigung. Aus diesem Grund wurde in [4] als Erweiterung ein vereinfachtes Berechnungsverfahren für die Katodenfallspannung beim reaktiven Sputtern vorgestellt, welches auf die Balance zwischen Ionenverlust durch Sputtern und Ionenregeneration durch Sekundärelektronen basiert. In [5] wurde dieses Modell verwendet, um die Spannungs- und Ratenschwankungen aufgrund der Bewegung eines Glassubstrats durch eine In-line-Sputteranlage zu simulieren.

## Theorie

Für einige Materialien, z. B. Ti oder Hf, zeigen die Targetspannungs-Charakteristiken eine Komplexität, die auch mit dem in [4] eingeführten Modell noch nicht gut beschrieben werden kann: Beim Wechsel vom Metallic- in den Reaktivmode steigt die Targetspannung zunächst um ca. 100-200V an. Bei weiterer Erhöhung des Reaktivgasflusses nimmt die Targetspannung jedoch allmählich wieder ab. Um einen derartigen Spannungsverlauf im Modell wiedergeben zu können, wird in dieser Arbeit ein erweitertes Modell für die Katodenfallspannung mit nach Gasarten und Targetoxidationszustand getrennten Sekundärelektronenkoeffizienten eingeführt.

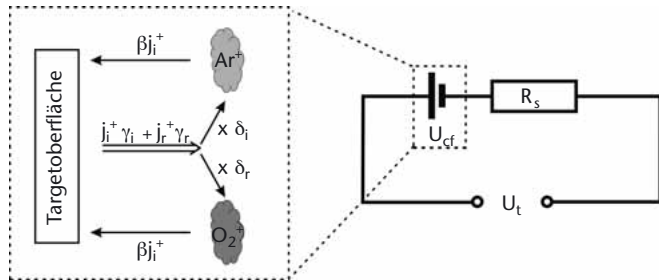
In diesem Modell ist  $n^+ = n_i^+ + n_r^+$  die Flächenkonzentrationen von Ar- und O<sub>2</sub>-Ionen vor der Targetoberfläche. Diese werden durch die Sputterstromstärken  $\beta_{j_i}^+$ ,  $\beta_{j_r}^+$  verringert; mit einem Vorfaktor von  $\beta > 1$  können wie in [5] neben Sputtern zusätzliche Ionenverlustmechanismen berücksichtigt werden. Die Ionenregeneration erfolgt in zwei Schritten durch (i) Sekundärelektronenemission gemäß der Koeffizienten  $\gamma_i$ ,  $\gamma_r$

für Inert- und Reaktivgas sowie (ii) durch Ionisierung von Neutralgasatomen durch Sekundärelektronen mittels der Effizienzen  $\delta_i, \delta_r$ . Mit  $\delta = \delta_i + \delta_r, j^+ = j_i^+ + j_r^+$  gilt anhand *Abb. 1* für die Ionendichte

$$(1) \quad \frac{\partial n^+}{\partial t} = \delta (j_i^+ \gamma_i + j_r^+ \gamma_r) - j^+ \beta = j^+ \delta \left( \frac{F_i}{F_i + \eta F_r} \gamma_i + \frac{\eta F_r}{F_i + \eta F_r} \gamma_r \right) - j^+ \beta.$$

Im zweiten Term wurden die Teil-Stromdichten  $j_{ar}^+, j_{o2}^+$  mittels der zu den Partialdrücken proportionalen Flächenstromdichten  $F_r, F_i$  von Reaktiv- und Inertgas sowie deren Ionisierungsverhältnis  $\eta$  durch die Gesamtstromdichte  $j^+$  ausgedrückt. Die einfachste Annahme ist, dass die Effizienz der Ionenregeneration linear von der Katodenfallspannung

*Abbildung 1*  
Berechnung der Katodenfallspannung  $U_{cf}$  aus der Balance zwischen Ionenverlust und Regeneration sowie der Gesamtspannung  $U_t$  aus der Serienschaltung zwischen Katodenfall und weiteren in  $R_s$  zusammengefassten Beiträgen



$U_{cf}$  abhängt. Betrachtet man zusätzlich die Sekundärelektronen-Emission als Funktion der Targetoxidation  $\theta_T$ , führt dies auf

$$(2) \quad \delta \gamma_i = U / U_0 (\gamma_{io} \theta_T + \gamma_{im} [1 - \theta_T]), \quad \delta \gamma_r = U / U_0 (\gamma_{ro} \theta_T + \gamma_{rm} [1 - \theta_T]).$$

Die Koeffizienten  $\gamma_{i(i/r)(o/m)}$  bezeichnen die effektiven Sekundärelektronenemissionen von Inert- bzw. Reaktivgas (i/r) auf oxidierter bzw. metallischer Targetoberfläche (o/m). Eingesetzt in Gl. (1) resultiert hieraus im stationären Gleichgewicht

$$U_{cf} = \frac{U_0 \beta}{\frac{F_i}{F_i + \eta F_r} (\gamma_{io} \theta_T + \gamma_{im} [1 - \theta_T]) + \frac{\eta F_r}{F_i + \eta F_r} (\gamma_{ro} \theta_T + \gamma_{rm} [1 - \theta_T])}. \quad (3)$$

Aus *Abb. 1* kann daraufhin die Gesamtspannung  $U_t$  aus der Serienschaltung von Katodenfall und weiteren Widerstandsbeiträgen ermittelt werden. Diese umfassen z. B. die Plasma-Glühregion, Kontaktwiderstände an verschiedenen Oberflächen sowie auch die Zuleitungskabel. Für konstante Leistung  $P$  folgt.

$$U_t = U_{cf} + IR_s = U_{cf} + \frac{P}{U_t} R_s \Rightarrow U_t = \frac{U_{cf} + \sqrt{U_{cf}^2 + 4R_s P}}{2}. \quad (4)$$

Die Fälle »konstanter Strom« und »konstante Spannung« lassen sich auf analoge Weise behandeln. Damit können elektrische Kenndaten reeller Sputteranlagen im Modell wiedergegeben werden.

## Experiment

In einer zylindrischen Labor-Sputterkammer an der RWTH Aachen von der Firma Leybold, die mit bis zu sechs runden Leybold PK Katoden bestückt werden kann, wurden für unterschiedliche Materialien, u.a. Hf und Ti, Targetspannungs-Kennlinien bei Reaktivgasfluss-Variation aufgenom-

men. Der Totaldruck betrug jeweils 0.6 Pa bei einer Ar-Gas-einströmung von anfangs 35 sccm, die mit zunehmendem Reaktivgaseinlass entsprechend zurückgefahren wurde. Alle Kennlinien wurden bei konstanter Stromstärke zwischen 0.4 ... 0.8 A aufgenommen, zusätzlich wurde die Variation der Beschichtungsrate mit einem Schwingquartz gemessen. Die in *Abb. 2a* gezeigten Spannungskennlinien des reaktiven Ti-Sputterprozesses wurden zunächst mit dem in [4] eingeführten Katodenfallspannungs-Modell ohne Gasarten-Separation angepasst (graue Linien); diese Anpassung ist unbefriedigend. Erst durch die Einführung der gasarten-separierten Sekundärelektronenemission (schwarze Linien) ist das Modell in der Lage, den Gesamtverlauf der Spannungskennlinien wiederzugeben. Für den Hf-Prozess wurden wie in *Abb. 2b* und *Abb. 2c* gezeigt, Spannungskennlinie und Beschichtungsrate simultan angepasst.

## Zusammenfassung

Mit Hilfe des Berg-Modells und der in dieser Arbeit gezeigten heuristischen Erweiterung für die Plasmaimpedanz lassen sich reale Sputterprozesse sowohl hinsichtlich der elektrischen als auch hinsichtlich der internen physikalischen Parameter in ein parametrisierbares Modell abbilden. Ein solches Modell lässt sich daraufhin zur Analyse und Verbesserung der Stabilität bzw. Homogenität des reaktiven Sputterprozesses verwenden.

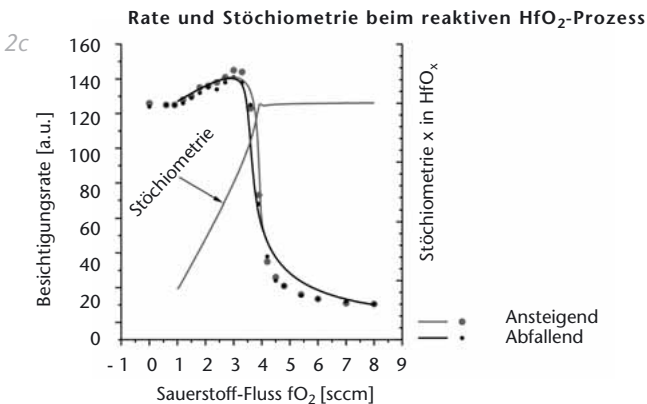
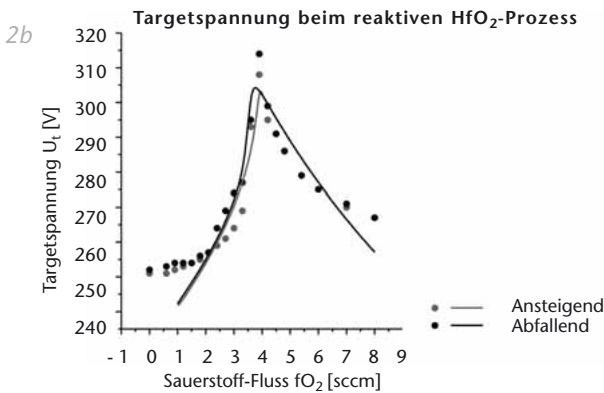
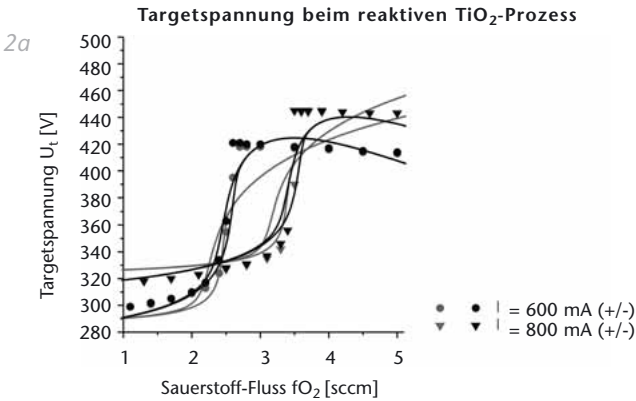


Abbildung 2a,b,c  
Anpassung gemessener TiO<sub>2</sub>- (a) und HfO<sub>2</sub>- (b) Spannungskennlinien sowie der Beschichtungsrate (c) beim HfO<sub>2</sub>-Prozess mit Hilfe des Berg-Modells und des Modells zur Kato-denfallspannung mit gasarten-separierten Sekundärelektronen-koeffizienten

## Danksagung

Die hier gezeigten Arbeiten werden im Rahmen eines Verbundprojektes zwischen RWTH Aachen, Uppsala Universität, TU-Braunschweig und Fraunhofer IST von der Volkswagen-Stiftung finanziell gefördert, der an dieser Stelle für die Unterstützung gedankt sei.

## Literatur

- [1] E. Shidoji, E. Ando, T. Makabe, Plasma Sources Sci. Tech. 8 (2001) 621.
- [2] S. Berg, H.-O. Blohm, T. Larsson, C. Nender, J. Vac. Sci. Technol. A5 (2) (1987) 202.
- [3] S. Berg, T. Nyberg, Thin Solid Films 476 (2005) 215.
- [4] A. Pflug, B. Szyszka, V. Sittinger, and J. Niemann, Proc. 46th SVC Tech. Conf. (2003) 241.
- [5] A. Pflug, B. Szyszka, M. Geisler, A. Kastner, C. Braatz, U. Schreiber, J. Bruch, Proc. 47th SVC Tech. Conf. (2004) 155.

# Aufskalierung reaktiv gesputterter ZnO:Al-Schichten für Dünnschicht-Solarmodule

Als TCO-Frontkontakte für Dünnschicht-Solarzellen werden unterschiedliche Materialien verwendet. Dazu zählen im CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) hergestelltes SnO:F, durch Sputtern vom keramischen Target hergestelltes ITO und ZnO:Al. Als kostengünstige Alternative hierzu bietet sich mittels reaktivem Sputtern vom metallischen ZnAl-Target hergestelltes ZnO:Al an. Hierbei werden schon bei relativ geringen Substrattemperaturen ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) hervorragende Schichteigenschaften auf kleinen Flächen erreicht. Die deponierten ZnO:Al-Schichten erreichen hierbei spezifische Widerstände von  $\rho < 270 \mu\Omega\text{cm}$ , bei gleichzeitig hoher Transparenz von  $k(550 \text{ nm}) < 2 \times 10^{-3}$ . Um diese Schichteigenschaften zu erreichen, ist eine Stabilisierung des Reaktivgasprozesses notwendig. Die Prozesskontrolle erfolgt hierbei mittels Konstanthalten des Sauerstoff-Partialdrucks durch Regelung der Entladeleistung [1].

Beim Aufskalieren auf große Flächen ergibt sich zusätzlich das Problem der Kontrolle der Reaktivgas-Zugabe sowie deren Verteilung entlang größerer Katoden. Um dies zu untersuchen, wurden bis zu  $1.000 \times 600 \text{ mm}^2$  große Flächen beschichtet. Für steigenden Prozessdruck neigt der Prozess zur Instabilität. Diese kann durch eine entsprechende zusätzliche Gasflussregelung entlang der Katode vermieden werden [2].

Je nach Anwendung für a Si:H- oder CIGS-Zellen ergeben sich unterschiedliche Probleme: Im Falle des CIGS dürfen Substrattemperaturen von  $200^\circ\text{C}$  nicht überschritten wer-

V. Sittinger  
sittinger@ist.fraunhofer.de

F. Ruske  
W. Werner  
B. Szyszka  
Fraunhofer IST

den, um den Absorber nicht zu schädigen. Bei a Si:H- bzw. a Si/ $\mu$ Si-Tandem-Zellen muss das ZnO:Al spezielle Ätzstrukturen aufweisen, um ein geeignetes Lighttrapping zu erhalten. Diese Strukturen werden momentan durch nasschemisches Ätzen erzeugt und sind im Wesentlichen von den Depositionsparametern abhängig [3].

## Literatur

- [1] B. Szyszka, V. Sittinger, X. Jiang, R. J. Hong, W. Werner, A. Pflug, M. Ruske, A. Lopp, Thin Solid Films 442 (2003), p. 179-183.
- [2] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, W. Werner, B. Szyszka, Proceedings of 5th ICCG, Saarbrücken, Germany, Thin Solid Films submitted (2004).
- [3] V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, B. Szyszka, B. Rech, J. Hüpkes, G. Schöpe, H. Stiebig, TOEO-4, Tokio, Japan, Thin Solid Films submitted (2005).

# Wasserstoffdotierung von ZnO:Al-Schichten aus keramischen Targets

Für die großflächige Abscheidung hochleitfähiger ZnO:Al-Schichten bietet sich vor allem das Magnetronspütern an. Dabei können die Schichten wahlweise in einem vollreaktiven Prozess aus metallischen Zn/Al-Targets unter Sauerstoffzugabe oder über das Spütern keramischer Targets hergestellt werden. Während das vollreaktive Spütern dabei die niedrigsten Kosten verspricht, erweist sich die Stabilisation des Prozesses bei niedrigen Substrattemperaturen unterhalb 200 °C, wie bei der Abscheidung von Frontkontakten auf CIS- oder CIGS-Absorber erforderlich, als schwierig.

Das Spütern von keramischen Targets ist aufgrund der hohen Prozessstabilität daher trotz höherer Kosten eine attraktive Alternative. Problematisch stellt sich lediglich die Qualität der abgeschiedenen Schichten dar. So weisen Schichten, die mittels preisgünstiger, gesinterter Keramiktargets hergestellt werden, bei gleichen Prozessbedingungen i.A. einen höheren spezifischen Widerstand als reaktiv gesputterte Schichten. Durch erfolgreiche Nachbehandlung der Schichten in Wasserstoffatmosphäre und aktuelle Arbeiten zum Thema Wasserstoff in ZnO wurden am IST in Zusammenarbeit mit der GfE Versuche zur Wasserstoffdotierung von ZnO während des Wachstums durchgeführt.

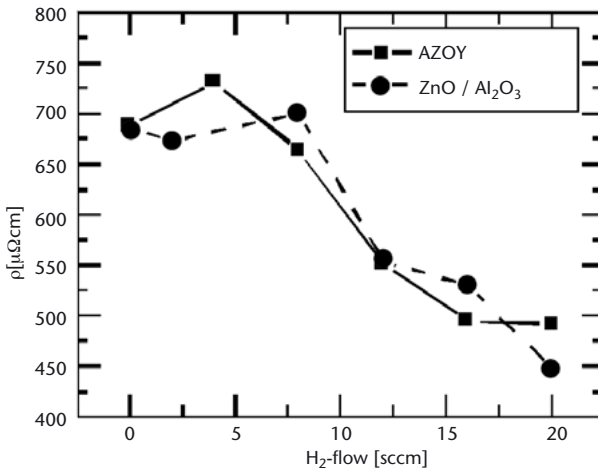
F. Ruske  
florian.ruske@  
ist.fraunhofer.de

V. Sittinger  
W. Werner  
B. Szyszka  
Fraunhofer IST

K.-U. van Osten  
GfE Metalle und  
Materialien GmbH

Es wurden bei einer Substrattemperatur von 200 °C an der In-Line Sputteranlage Leybold A700V am Fraunhofer IST mittels gepulsten DC-Sputtern von keramischen Targets Schichten bei unterschiedlichen Wasserstoffzugaben zum Prozessgas abgeschieden. Die Wasserstoffzugabe zeigt bis zu einer Menge von 20 sccm keinen Einfluss auf die Prozessstabilität. Es ist lediglich eine Abnahme der Beschichtungsrate um ca. 10 % zu beobachten. Bei einer weiteren Erhöhung der Wasserstoffzugabe kam es bei den Experimenten jedoch zu starkem Arcing, wodurch eine stabile Prozessführung unmöglich gemacht wurde.

Abbildung 1  
Spezifischer Widerstand von ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit von der Wasserstoffzugabe



Für die 550 bis 600 nm dicken Schichten wurde eine starke Verbesserung der Leitfähigkeit mit steigendem Wasserstoffgehalt festgestellt (Abb. 1). Dabei wurden spezifische Widerstände unterhalb von 500 μΩcm erreicht. Für die industrielle Nutzung der Schichten bedeutet dies, dass der leichte Ratenverlust durch die Wasserstoffzugabe mehr als ausge-

glichen wird, da die zum Unterschreiten eines bestimmten Schichtwiderstandes benötigte Schichtdicke deutlich niedriger wird.

Mittels ERDA-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Konzentration des in die Schicht eingebauten Wasserstoffs linear mit dem in die Kammer eingelassenen Wasserstoffs ansteigt. Die maximale Wasserstoffkonzentration betrug dabei 2 at.%. Durch Hallmessungen konnte weiterhin gezeigt werden, dass der reduzierte spezifische Widerstand mit einem linearen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration mit steigendem Wasserstoffgehalt einhergeht. In Experimenten zur thermischen Stabilität dieses Effektes wurde ein Einsetzen der Degradation der Schichten durch Wasserstoffdiffusion bei 200 °C festgestellt. Dies entspricht Erkenntnissen über die Wasserstoffdiffusion in Einkristallen.

Vor allem durch die Verringerung des spezifischen Widerstandes bietet sich die Wasserstoffdotierung für die industrielle Umsetzung an. Der Einsatz der Schichten für verschiedene Anwendungen ist geplant.

# Application of Linear Ion Source Technology for TCO Coating

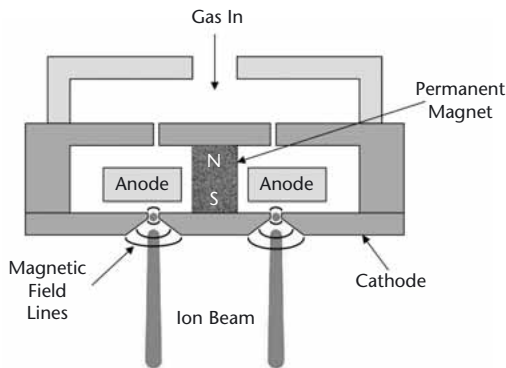
J. Müller  
joachim.mueller@aei.com

Th. Linz  
Advanced Energy Industries GmbH

M. Frati  
D. Shaw  
Advanced Energy Industries Inc.

Closed drift linear ion sources (LIS) have numerous applications in industrial vacuum PVD and CVD processes. The closed drift ion source technology relies on a simple and robust design principle without any grids or heated filaments. This makes it ideally suited to run in harsh industrial environments and allows the use of highly reactive process gases such as oxygen. In addition to ion beam assisted deposition, typical applications are substrate pretreatment (e.g. cleaning, etching or surface activation), or post-deposition modification of films by ion bombardment.

Figure 1  
Cross section view of a closed drift ion source (LIS)



## Principle of operation

The power supply delivers high voltage of up to 3 kV to the anode (Fig. 1). The cathodes and the edges of the race-track shaped emission slit are made of soft iron, while the

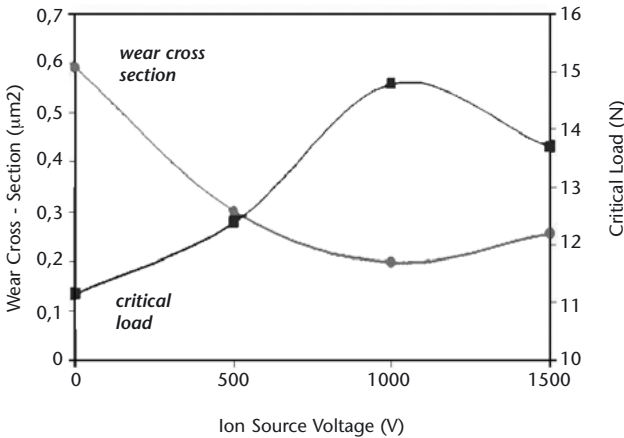


Figure 2  
 Improvement of mechanical properties of sputtered ZnO-films on LIS-pretreated float glass substrates as a function of the accelerating voltage

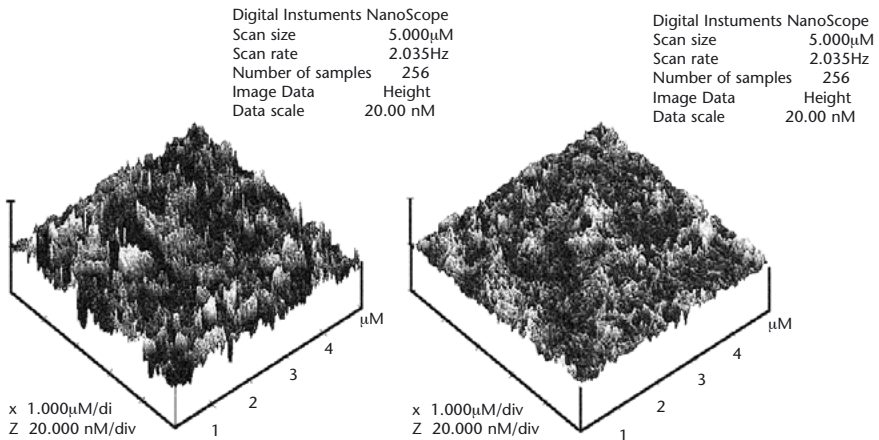
anode consists of non-magnetic stainless steel. The LIS utilizes a permanent magnet to create a magnetic field between the magnetic poles of the cathodes. Electrons confined in this field collide with the supplied source gas, ionize it, and created ions are accelerated away from the source. Depending on the operating conditions the resulting ion beam will either be highly collimated (high energy, low current) or diffuse (lower voltage, high current). For more details on the physics see [1].

## Application Examples

LIS treatment can be used to adjust and modify the properties of sputtered TCO films. As one example, Fig. 2 shows how the hardness and scratch resistance of a sputtered ZnO film can be improved, when the film is deposited on LIS pre-treated float glass. The film properties are best at an accelerating voltage of 1.000 V, while for even higher

*Figure 3*  
 AFM scan of sputtered ITO films before (left,  $\delta_{rms}$  ITO = 3.7 nm) and after (right,  $\delta_{rms}$  ITO = 2.0 nm) LIS treatment (ion beam: Ar:O<sub>2</sub> = 1:1, 3 kV)

voltages film properties start to worsen again (over treatment). A second application shown in *Fig. 3* is the post deposition treatment of sputtered ITO films, which leads to an extremely smooth ITO surface, e.g. for the use in flat panel display manufacturing.



## Literature

- [1] V. V. Zhurin, H. R. Kaufman, R. S. Robinsons, Plasma Sources Sci. Technol. 8 (1999) R1-R20.
- [2] P. J. Kelly, G. T. West, in: J. Puetz, A. Kurz, M. A. Aegerter (eds.); Proc. ICCG-5, Saarbrücken, Germany, July 4-8 (2004), pp. 153-158.





# Verzeichnisse



# Referenten

<b>Name</b>	<b>Anschrift</b>	<b>Vortrag</b>
Bundesmann, Carsten	Universität Leipzig bundesm@physik.uni-leipzig.de	34
Dimer, Martin	Von Ardenne Analagentchnik GmbH dimer.martin@vonardenne.biz	138
Grimm, Alexander	HMI alexander.grimm@hmi.de	122
Grundmann, Marius	Universität Leipzig grundmann@physik.uni-leipzig.de	86
Kappertz, Oliver	RWTH Aachen wuttig@physik.rwth-aachen.de	96
Kersten, Holger	Universität Greifswald kersten@inp-greifswald.de	103
Klein, Andreas	TU Darmstadt aklein@surface.tu-darmstadt.de	90
Klenk, Reiner	HMI klenk@hmi.de	79
Kroll, Ulrich	Unaxis SPTec ulrich.Kroll@unaxis.com	55
Krost, Alois	Universität Magdeburg alois.krost@physik.uni-magdeburg.de	12

<b>Name</b>	<b>Anschrift</b>	<b>Vortrag</b>
Lorenz, Michael	Universität Leipzig mlorenz@physik.uni-leipzig.de	19
May, Christian	Fraunhofer IPMS christian.may@ipms.fraunhofer.de	129
Menner, Richard	ZSW Stuttgart menner@zsw-bw.de	71
Mergel, Dieter	Universität Duisburg-Essen dieter.mergel@uni-essen.de	37
Mientus, Rainald	OUT e. V. out-ev@gmx.de	44
Müller, Joachim	Advanced Energy Industries GmbH joachim.mueller@aei.com	172
Nickel, Norbert H.	HMI nickel@hmi.de	126
Oertel, Mike	Würth-Solar mike.oertel@we-online.de	61
Pettenkofer, Christian	HMI pettenkofer@hmi.de	25
Pflug, Andreas	Fraunhofer IST pflug@ist.fraunhofer.de	160

<b>Name</b>	<b>Anschrift</b>	<b>Vortrag</b>
Rech, Bernd	FZ Jülich b.rech@fz-juelich.de	50
Ruske, Florian	Fraunhofer IST florian.ruske@ist.fraunhofer.de	169
Ruske, Manfred	Applied Films GmbH mruske@eu.appliedfilms.com	148
Schlatman, Rutger	Akzo Nobel Chemicals rutger.schlatmann@akzonobel-chemicals.com	154
Sittinger, Volker	Fraunhofer IST sittinger@ist.fraunhofer.de	167
Visbeck, Sven	Shell Solar GmbH sven.visbeck@shell.com	66
Vollweiler, Götz	HMI vollweiler@hmi.de	28
Wiese, Ruben	Universität Greifswald wiese@inp-greifswald.de	116

# Teilnehmer

<b>Name</b>	<b>Institut</b>	<b>E-mail</b>
Arntzen, Markus	PSE GmbH	markus.arntzen@ise.fhg.de
Bastek, Hermann	FZ Jülich	b.bastek@fz-juelich.de
Berginski, Michael	FZ Jülich	m.berginski@fz-juelich.de
Bork, Jan	Roth & Rau AG	jan.borck@roth-rau.de
Brendel, Uwe	Mineralogie und Materialwissenschaften	uwe.brendel@sbg.ac.at
Bürger, Christian	Scheuten Glasgroep	cbuerger@scheuten.nl
Ellmer, Klaus	HMI	ellmer@hmi.de
Geyer, Volker	Scheuten Glasgroep	vgeyer@scheuten.nl
Gläser, Hans Joachim	Consultant	glaesergm@freenet.de
Harder, Nils-Peter	Saint-Gobain Glass	nils-peter.harder@ saint-gobain.com
Hartner, Willi	PVA TePla AG	willi.hartner@pvatepla.com
Hengst, Andreas	Roth & Rau AG	andreas.hengst@roth-rau.de
Huber, Rudolf	Advanced Energy	rudolf.huber@aei.com
Hüpkes, Jürgen	FZ Jülich	j.huepkes@fz-juelich.de



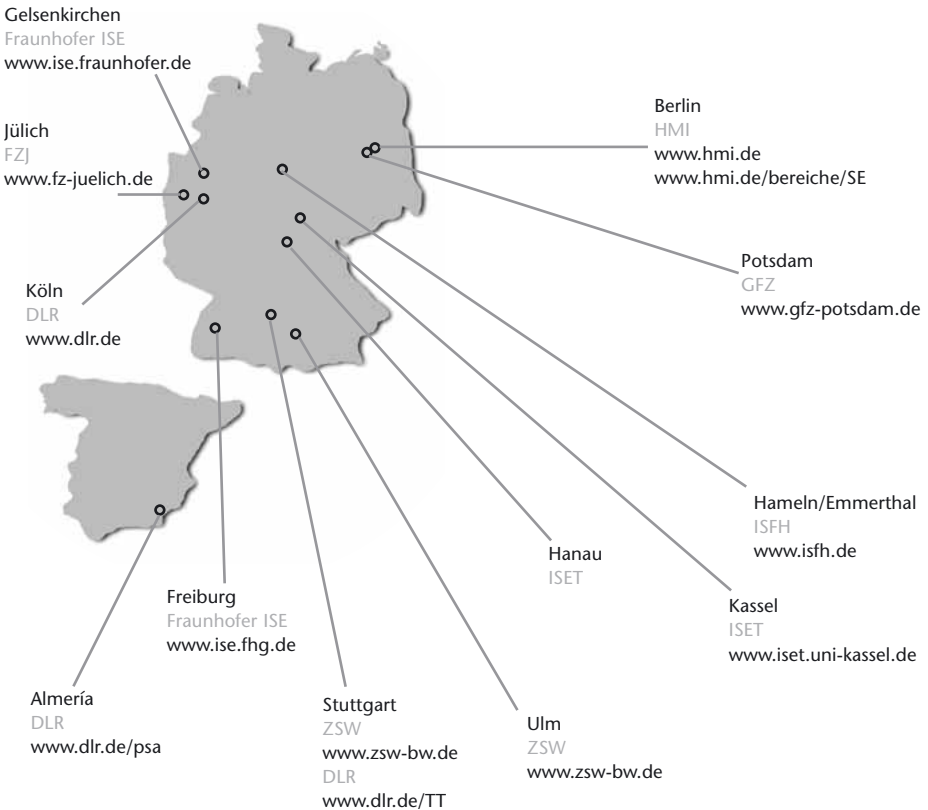
<b>Name</b>	<b>Institut</b>	<b>E-mail</b>
Hüttl, Grit	Forschungsinstitut für NE-Metalle GmbH	grit.huettl@fne-freiberg.de
Kelch, Carola Kluth, Oliver	HMI Unaxis Balzers AG	kelch@hmi.de oliver.kluth@unaxis.com
Köhler, Anke	VON ARDENNE Analagentchnik GmbH	koehler.anke@vonardenne.biz
Kuhn, Bertrand	Saint-Gobain Glass France /CDI	bertrand.kuhn@saint-gobain.com
Laux, Sven	JENOPTIK Laser, Optik, Systeme GmbH	sven.laux@jenoptik.com
Liehr, Michael	Applied Films GmbH	mmichaelis@eu.appliedfilms.com
Linden, Hans	TNO	hans.linden@tno.nl
Nyderle, Roman	Fraunhofer FEP	roman.nyderle@fep.fraunhofer.de
Otte, Karsten	Solarion GmbH	otte@solarion.de
Piltz, Joachim	Amtec Analysenmesstechnik GmbH	amtec.spectro@t-online.de
Poppeller, Markus	Unaxis Balzers AG	markus.poppeller@unaxis.com
Powalla, Michael	ZSW Stuttgart	michael.powalla@zsw-bw.de
Rogozin, Anatoly	Forschungszentrum Rossendorf	a.rogozin@fz-rossendorf.de
Saenger, Mario	Universität Leipzig	mariosaenger@genion.de

<b>Name</b>	<b>Institut</b>	<b>E-mail</b>
Schade, Horst		schade-horst@t-online.de
Schäfer, Rolf	ROBEKO	schaefer.rolf@robeko.de
Schlötzer, Thomas	Universität Stuttgart	chloetzer@ipe.uni-stuttgart.de
Schock, Hans-Werner	HMI	hans-werner.schock@hmi.de
Schöpe, Gunnar	FZ Jülich	g.schoepe@fz-juelich.de
Schultheis, Markus	W. C. Heraeus GmbH	markus.schultheis@heraeus.com
Schwenzel, Julian	Applied Films GmbH	mmichaelis@eu.appliedfilms.com
Stannowski, Bernd	Akzo Nobel Chemicals	bernd.stannowski@akzonobel-chemicals.com
Sterzel, Hans-Josef	BASF AG	hans-josef.sterzel@basf-ag.de
Szyszka, Bernd	Fraunhofer IST	szyszka@ist.fraunhofer.de
Thielsch, Roland	Southwall Europe GmbH	rthielsch@southwalleurope.de
Thyen, Rudolf	CIS Solartechnik GmbH	r.thyen@cis-solartechnik.de
van Mol, Ton	TNO	ton.vanmol@tno.nl
Vinnichenko, Mykola	Forschungszentrum Rossendorf	m.vinnichenko@fz-rossendorf.de
Wienkem, Jeanette	ECN	wienke@ecn.nl
Dmitry, Zimin	Unaxis Solar	dmitry.zimin@unaxis.com



**FVS** ForschungsVerbund  
Sonnenenergie

## Mitgliedsinstitute



ForschungsVerbund Sonnenenergie • Geschäftsstelle c/o Hahn-Meitner-Institut  
Kekuléstraße 5 • 12489 Berlin • Telefon: (030) 8062-1338  
Telefax: (030) 8062-1333 • E-Mail: [fvs@hmi.de](mailto:fvs@hmi.de) • [www.FV-Sonnenenergie.de](http://www.FV-Sonnenenergie.de)



**DLR** Deutsches Zentrum  
für Luft- und Raumfahrt e.V.  
Linder Höhe • 51147 Köln  
Telefon (0 22 03) 601-2744  
Telefax (0 22 03) 637-10  
E-Mail: Pressestelle@dlr.de • www.dlr.de

**Standort Stuttgart**  
Pfaffenwaldring 38-40  
70569 Stuttgart  
Telefon (0711) 68 62-480  
Telefax (0711) 68 62-412  
E-Mail: harald.pandl@dlr.de

DLR Projektteam auf der  
**PSA** Plataforma Solar de Almería  
Apartado 39 • E-04200 Tabernas (Almería)  
Telefon (0034) 950-38 79 48  
Telefax (0034) 950-36 53 13  
E-Mail: christoph.richter@dlr.de/psa  
www.dlr.de



**FZJ** Forschungszentrum Jülich GmbH  
52425 Jülich  
Telefon (0 24 61) 61-46 61  
Telefax (0 24 61) 61-46 66  
E-Mail: a.lindner@fz-juelich.de  
www.fz-juelich.de



**Fraunhofer ISE**  
Fraunhofer-Institut  
für Solare Energiesysteme ISE  
Heidenhofstr. 2 • 79110 Freiburg  
Telefon (07 61) 45 88-215  
Telefax (07 61) 45 88-132  
E-Mail: karin.schneider@ise.fraunhofer.de  
www.ise.fraunhofer.de



**GFZ** GeoForschungsZentrum Potsdam  
Stiftung des öffentlichen Rechts  
Telegrafenberg • 14473 Potsdam  
Telefon (0331) 288-10 40  
Telefax (0331) 288-10 44  
E-Mail: ossing@gfz-potsdam.de  
www.gfz-potsdam.de



**HMI** Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH  
Glienicke Straße 100 • 14109 Berlin  
Telefon (030) 80 62-20 34  
Telefax (030) 80 62-29 98  
E-Mail: robertson@hmi.de • www.hmi.de

**HMI**

**Institutsteil Adlershof • Abt. Photovoltaik**  
Kekuléstraße 5 • 12489 Berlin  
Telefon (030) 670 53-353  
Telefax (030) 670 53-333  
E-Mail: lips@hmi.de



**ISFH** Institut für Solarenergieforschung  
GmbH Hameln/Emmerthal  
Am Ohrberg 1 • 31860 Emmerthal  
Telefon (0 51 51) 9 99-302  
Telefax (0 51 51) 9 99-400  
E-Mail: info@isfh.de  
www.isfh.de



**ISET** Institut für Solare Energiever-  
sorgungstechnik Verein an der Universität  
Gesamthochschule Kassel e.V.  
Königstor 59 • 34119 Kassel  
Telefon (05 61) 72 94-319  
Telefax (05 61) 72 94-100  
E-Mail: u.krengel@iset.uni-kassel.de  
www.iset.uni-kassel.de  
**Standort Hanau**  
Rodenbacher Chaussee 6 • 63457 Hanau  
Telefon (0 61 81) 58-27 01  
Telefax (0 61 81) 58-27 02  
E-Mail: hanau@iset.uni-kassel.de



**ZSW** Zentrum für Sonnenenergie- und  
Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg  
Gemeinnützige Stiftung  
Industriestraße 6 • 70565 Stuttgart  
Telefon (07 11) 78 70-206  
Telefax (07 11) 78 70-100  
E-Mail: frietsch@zsw-bw.de  
www.zsw.de

**Geschäftsbereich Ulm**

Helmholtzstraße 8 • 89081 Ulm  
Telefon (07 31) 95 30-0  
Telefax (07 31) 95 30-666



**FVS** Forschungsverbund Sonnenenergie  
Geschäftsstelle  
Kekuléstraße 5 • 12489 Berlin  
Telefon (030) 8062-1338  
Telefax (030) 8062-1333  
E-Mail: fvs@hmi.de  
www.FV-Sonnenenergie.de

# Impressum

Workshop

TCO für Dünnschichtsolarzellen  
und andere Anwendungen III  
10. - 12.04.2005 in Freyburg / Unstrut

Herausgeber:

FVS • ForschungsVerbund Sonnenenergie  
Geschäftsstelle c/o Hahn-Meitner-Institut  
Kekuléstraße 5 • 12489 Berlin  
Telefon: (030) 8062-1338 • Telefax: (030) 8062-1333  
E-Mail: fvs@hmi.de • www.FV-Sonnenenergie.de

Veranstalter:

HMI • Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH

Redaktion:

Dr. Klaus Heidler Solar Consulting

Satz und Layout:

PEPERONI Werbeagentur GmbH  
Prenzlauer Allee 193 • 10405 Berlin

Druck:

Oktoberdruck AG,  
Rudolfstraße 1-8 • 10245 Berlin

ISSN: 0949-1082

Berlin, Juli 2005



**FVS** ForschungsVerbund  
Sonnenenergie

ForschungsVerbund Sonnenenergie • Geschäftsstelle c/o Hahn-Meitner-Institut • Kekuléstraße 5 • 12489 Berlin  
Telefon: (030) 80 62-1338 • Telefax: (030) 80 62-1333 • E-Mail: [fvshmi.de](mailto:fvshmi.de) • [www.FV-Sonnenenergie.de](http://www.FV-Sonnenenergie.de)