

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.

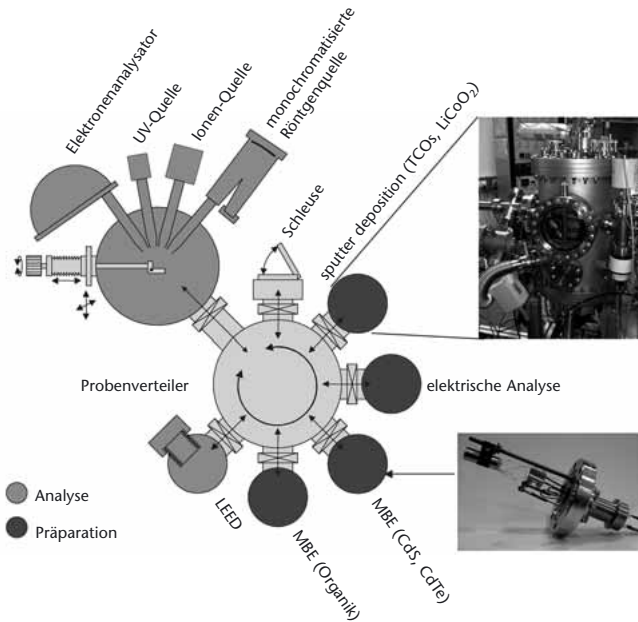


Abbildung 1
Integriertes System (DAISY-MAT) des Fachgebiets Oberflächenforschung zur Präparation und Analyse von Halbleitergrenzflächen

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

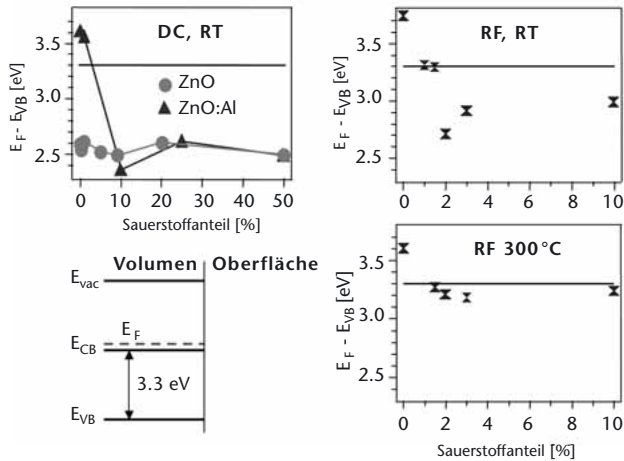
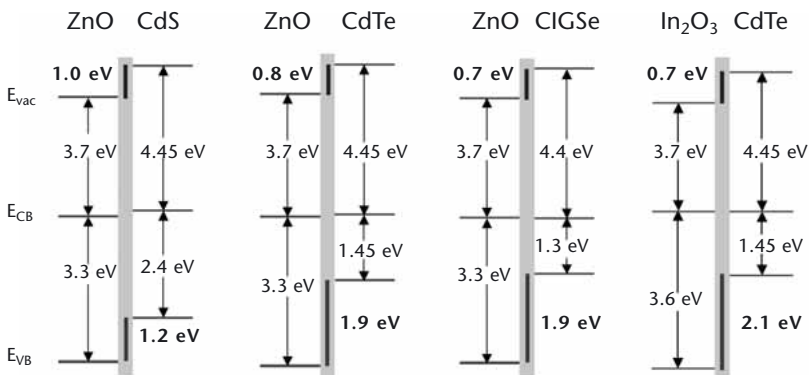


Abb. 2 zeigt die Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche von ZnO-Schichten in Abhängigkeit der Depositionsbedingungen. Bei den undotierten Schichten liegt das Fermi-niveau immer etwa 2.6 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Aluminium dotierte Schichten zeigen dagegen eine Lage des Fermi-niveaus oberhalb des Leitungsbandminimums, wie es für entartete Halbleiter zu erwarten ist. Damit unterscheiden sich die Oberflächeneigenschaften von ZnO von denen von In_2O_3 und ITO, die eine Ladungsträgerverarmung an der Oberfläche zeigen [1,2]. Die Zugabe von Sauerstoff zum Sputtergas führt zu einem tieferen Fermi-niveau. Schichten, die bei Raumtemperatur mit DC-Anregung gesputtert wurden, zeigen eine Lage des Fermi-niveaus, 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-Dünnschichtszellstrukturen 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 ± 0.2 eV für unterschiedliche Präparation der Grenzfläche. Diese Variation ist deutlich kleiner als der beobachtete Dipol. Die In_2O_3 -Schichten wurden durch reaktives Verdampfen hergestellt, die 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.