

PLASMAUNTERSTÜTZTE CSS-ABSCHIEDUNG VON
CdS-FENSTERSCHICHTEN FÜR CdTe
SOLARZELLEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften
(*Dr.-Ing.*)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn DANIEL HIRSCH
geb. am 01.08.1990 in Jena

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Roland Scheer

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Christoph Metzner (HTW Dresden)

Drittgutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerald Gerlach (TU Dresden)

Datum der Einreichung: 12. Februar 2018

Datum der Verteidigung: 29. August 2018

Kurzzusammenfassung

In dieser Dissertation ist eine Möglichkeit aufgezeigt, wie die Effizienz von CdTe-Solarzellen mit CdS-Fensterschicht erhöht werden kann. Die Strategie basiert darauf, die Transparenz der CdS-Fensterschicht durch Reduzierung der Schichtdicke zu erhöhen. Dies führt zu einer Steigerung der Kurzschlussstromdichte der Solarzelle. Jedoch ist die Leerlaufspannung der CdTe-Solarzelle mit dünner CdS-Schicht gering. Somit besteht die Herausforderung darin, dieser Reduzierung der Leerlaufspannung entgegenzuwirken.

Dafür wird die CdS-Schicht mit Plasmaunterstützung abgeschieden. Eine Bogenentladung basierend auf dem Prinzip von gepulsten Hohlkathoden wird in den CSS („Close Spaced Sublimation“)-Tiegel integriert. Eine solche PECSS („Plasma Enhanced CSS“)-Einrichtung wird konzipiert, umgesetzt und ihre Funktionalität nachgewiesen. Es zeigt sich, dass die Kontamination durch die zusätzlich verwendeten Bauteile gering ist und die Funktionalität der Solarzelle nicht beeinflusst. Es wird der Einfluss der drei Prozessparameter Sauerstofffluss, Argonfluss und Entladungsstrom des Plasmas auf die elektrischen Werte der CdTe-Solarzelle untersucht.

Es werden Solarzellen analysiert, bei denen die Fensterschicht mittels PECSS im nichtreaktiven Modus abgeschieden ist. Diese Zellen weisen eine geringe Effizienzsteigerung im Vergleich zur Referenzsolarzelle auf. Die aufgrund des Plasmaeinflusses reduzierte Schichtdicke verursacht eine geringe Erhöhung der Kurzschlussstromdichte. Andererseits wirkt sich die Präsenz von Argon im Beschichtungsprozess negativ auf die Leerlaufspannung der Solarzelle aus. Durch Verringerung des Argonflusses wird dem Verlusteffekt entgegengewirkt, sodass eine Leerlaufspannung von über 800 mV erreicht wird.

Bei der Anwendung des reaktiven PECSS-Modus treten sauerstoffbedingt chemische Reaktionen auf. Folglich macht sich eine starke Abnahme der CdS-Schichtdicke während der Fensterschichtabscheidung bemerkbar. Die geringere Schichtdicke begründet die Erhöhung der Kurzschlussstromdichte von 21 mA/cm² auf über 27 mA/cm². Die dünne CdS-Schicht agglomeriert jedoch während der Chloraktivierung, wodurch eine defektreiche Grenzfläche CdTe-TCO entsteht. Es wird gezeigt, dass die Erhöhung des Sauerstoffflusses im PECSS-Prozess eine Erhöhung der Leerlaufspannung aufgrund geringerer Rekombination von Ladungsträgern zur Folge hat. Daher wird angenommen, dass die Defekte am Heterübergang durch Sauerstoff im Plasma passiviert werden. Aufgrund der Passivierungswirkung des Sauerstoffs ist beim Einsatz der PECSS-Technologie ohne Rückkontaktpassivierung eine absolute Wirkungsgradsteigerung gegenüber den Referenzsolarzellen um etwa 1,6 % festzustellen.

Eine Erhöhung des Entladungsstroms der Bogenentladung führt zu einer Dickenerhöhung der CdS-Schicht, welche die Agglomeration der Schicht während der Chloraktivierung unterdrückt. Dies hat eine Steigerung der Leerlaufspannung zur Folge. Durch die Dickenzunahme wird die Transparenz der Fensterschicht und somit die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle leicht gegenüber den Solarzellen mit agglomerierter Fensterschicht reduziert. Eine absolute Wirkungsgradsteigerung im Vergleich zur Referenzsolarzelle um über zwei Prozent ist jedoch zu erreichen.

Stichwörter: PECSS, gepulste Hohlkathoden, CdTe-Solarzellen, CdS-Schicht, Sauerstoffpassivierung

Abstract

This thesis indicates an opportunity to increase the efficiency of CdTe solar cells with CdS window layers. The strategy is based on enhancing the transparency of the CdS window layer by reducing the layer thickness. This leads to an increase of short circuit current density of the solar cell. However, the open circuit voltage of the CdTe solar cell with thin CdS layer is slight. Therefore, the challenge is to counteract this reduction of the open circuit voltage.

Thus, the CdS layer was deposited with plasma enhancement. An arc discharge based on the concept of pulsed hollow cathodes was integrated in the CSS („Closed Spaced Sublimation“) crucible. A so called PECSS („Plasma Enhanced CSS“) device was conceptualized, realized and its functionality was proved. It is shown that the contamination due to additionally used components is slight and does not affect the functionality of the device. The influence of the three process parameters oxygen flow, argon flow and discharge current on the electrical values of the CdTe solar cell was investigated.

Solar cells in which the window layer was deposited by non-reactive PECSS were analyzed. Those solar cells show a slight increase in efficiency compared to the reference solar cell. Due to the influence of the plasma the CdS layer thickness is reduced which causes a slight increase in short circuit current density. Otherwise, the presence of argon in the deposition process affects the open circuit voltage of the solar cell negatively. By decreasing of the argon flow the effect of voltage loss can be counteracted, so that an open circuit voltage of more than 800 mV will be achieved.

During the application of the reactive PECSS modus, chemical reactions relating to oxygen occur in the gas phase. Consequently, a strong decrease in CdS layer thickness becomes noticeable. The decreased layer thickness causes an increase in short circuit current density from 21 mA/cm² to more than 27 mA/cm². However, the thin CdS layer agglomeration during the chlorine activation whereby a defect-rich interface CdTe-TCO is created. It is shown, that the increase of the oxygen flow into the PECSS process leads to an increase in open circuit voltage due to less charge carrier recombination. Therefore, it is assumed that those defects were passivated by oxygen in the plasma. The passivation effect results in an absolutely increase of solar cell efficiency of about 1.6% compared to the reference solar cell by use of the PECSS technology without adjustment of the back contact.

An increase in discharge current of the plasma generates a thicker CdS layer, which suppress the agglomeration of the layer during the chlorine treatment. Accordingly, the open circuit voltage increases. Due to the augmentation of the layer thickness the transparency of the window layer. Thus, the short circuit current density of the solar cell is reduced slightly in comparison to the solar cells with agglomerated window layer. However, an absolutely increase of cell efficiency compared with the reference solar cell of about two percent is possible to achieve.

key words: PECSS, pulsed hollow cathode, CdTe solar cells, CdS layer, oxygen passivation

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Stand der Technik	5
3.1	Close Spaced Sublimation-Prozess	5
3.2	Das PECSS-Verfahren	8
3.3	Hohlkathoden-Bogenentladung	10
3.3.1	Internes Plasma	10
3.3.2	Aktive Zone	13
3.3.3	Externes Plasma	14
3.3.4	Gepulste Plasmaquellen	14
4	Messtechnische Methoden	17
4.1	Ionensättigungsstromdichtemessung (ISSD)	17
4.2	Strom-Spannungsmessung (I-U)	18
4.3	Externe Quanteneffizienz (EQE)	19
4.4	Kapazitäts-Spannungsmessung (C-V)	19
4.5	Zeitaufgelöste Photolumineszenz (TRPL)	20
4.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	21
4.7	Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES)	22
4.8	Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)	23
4.9	UV/VIS-Spektroskopie und Ellipsometrie	24
4.10	Röntgendiffraktometrie (XRD)	25
5	Versuchsaufbau der PECSS-Einrichtung	27
5.1	Aufbau der Hohlkathoden-Plasmaquelle	27
5.2	Definition verschiedener Betriebsmodi	31
5.3	Inbetriebnahme der Plasmaeinrichtung	32
6	Charakterisierung der Plasmaeinrichtung	35
6.1	Elektrische und thermische Charakterisierung	35
6.1.1	Elektrische Kennlinie	35
6.1.2	Reaktives Plasma	37
6.1.3	Wärmeeintrag des Plasmas in den Tiegel	40
6.2	Messung der Ionensättigungsstromdichte	45
6.3	Emissionsspektroskopische Messungen	49
6.4	Kontaminationsuntersuchungen auf der Substratoberfläche	53

7	Abscheidung der CdS-Schicht mittels PECSS	59
7.1	Herstellung der Proben in der Beschichtungsanlage CATE	59
7.2	Weiterverarbeitung zu CdTe-Solarzellen	63
7.3	CSS-Abscheidung von dünnen CdS-Schichten	65
7.4	Plasmaunterstützte CdS-Abscheidung	72
7.4.1	Einfluss des Plasmas auf die Schichteigenschaften	72
7.4.2	Reaktive CdS-Plasmaaktivierung	75
7.4.3	Veränderung der CdS-Fensterschicht nach der Chlorbehandlung	79
7.5	CdTe-Solarzellen mit plasmaunterstützt abgeschiedener CdS-Fensterschicht	81
7.5.1	Einfluss des Plasmas auf die elektrischen Eigenschaften von CdTe-Solarzellen	82
7.5.2	Untersuchung der Kurzschlussstromdichte von Solarzellen mit reaktiv abgeschiedener Fensterschicht	85
7.5.3	Untersuchung der Leerlaufspannung von CdTe-Solarzellen im reaktiven PECSS-Modus	87
7.6	Diskussion der Ergebnisse	91
8	Zusammenfassung und Ausblick	95
	Zusätzliche Abbildungen	I
	Abkürzungsverzeichnis	V
	Literatur	VII
	Danksagung	XV

1 Einleitung

Die Dünnschichttechnologie ist eine kostengünstige Photovoltaik-Technologie [28]. Den größten Marktanteil im Bereich der Dünnschichtphotovoltaik hat aktuell die CdTe-Technologie. Dünnschichtsolarzellen mit CdTe-Absorber werden bevorzugt in der „Superstrat“-Konfiguration hergestellt. In der Superstrat-Konfiguration wird die zu beschichtende Glasscheibe als Frontglas (dem Licht zugewandte Seite) verwendet. Abbildung 1.1 zeigt den schematischen Aufbau einer CdTe-Solarzelle. Auf dem Glas wird zunächst eine elektrisch leitfähige, transparente Oxidschicht (TCO - „transparent conductive oxide“) als Frontelektrode aufgebracht. Die Dicke der TCO-Schicht befindet sich im Bereich von etwa 500 nm. Auf der TCO-Schicht ist eine etwa 100 nm dicke CdS-Schicht abgeschieden, welche in der Literatur als Fensterschicht („window layer“) bezeichnet wird. Die intrinsisch n-dotierte CdS-Halbleiterschicht fungiert als Teil des Heteroübergangs. Eine bis zu 5 μm dicke CdTe-Absorberschicht befindet sich zwischen der Fensterschicht und dem Rückkontakt, welcher üblicherweise aus einem Primär- und einem Sekundärkontakt (Molybdän) besteht.

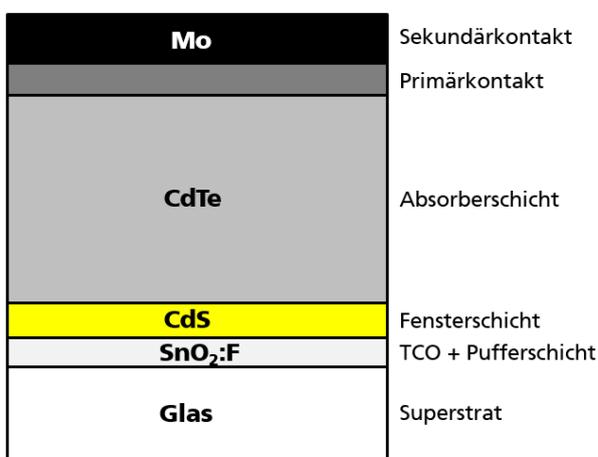


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau einer CdTe-Solarzelle in Superstratkonfiguration.

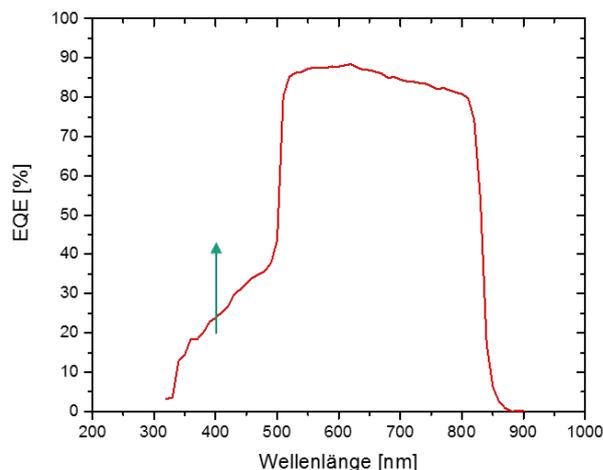


Abbildung 1.2: EQE-Signal einer CdTe-Solarzelle mit CdS-Fensterschicht.

Das Sonnenlicht soll in der CdTe-Schicht absorbiert und die erzeugten Ladungsträger am Heterokontakt getrennt werden. Dazu müssen die Photonen das Frontglas und den TCO-Frontkontakt passieren. Die FTO-Schicht („fluorine-doped tin oxide“) als TCO hat einen indirekten Übergang bei über 3,68 eV [72]. Dies entspricht einer Wellenlänge von weniger als 337 nm. Die Absorption von Photonen aus dem Sonnenspektrum in der TCO-Schicht ist demnach vernachlässigbar klein. Cadmiumsulfid als direkter Halbleiter hat eine Bandlücke von 2,4 eV [110] und absorbiert somit Photonen bis zu einer Wellenlänge von ca. 517 nm. Das Licht wird in der CdS-Schicht parasitär absorbiert, was in einer geringeren Quanteneffizienz (Verhältnis von zum Strom beitragender Elektronen zu absorbierten Photonen) in diesem Wellenbereich resultiert. In der Abbildung 1.2 sind die Auswirkungen der parasitären Lichtabsorption der CdS-Schicht auf das Signal der Externen Quanteneffizienz (EQE) zu sehen. Die Verlusteffekte von im CdS generierten

Ladungsträgern können in einer geringen Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten oder in Grenzflächenrekombination begründet sein [81]. Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, die Quanteneffizienz in dem Wellenlängenbereich < 500 nm zu erhöhen.

Zur Erhöhung der Kurzschlussstromdichte können drei Strategien angewandt werden.

(1) Verkleinerung der CdS-Schichtdicke: Durch die Reduzierung der Fensterschichtdicke können mehr Photonen in die Absorberschicht gelangen und Elektronen-Lochpaare generieren. Der Photostrom (= Kurzschlussstrom) steigt.

(2) „Down-Shifting“: Die Grundidee dieser Strategie ist die Anpassung des in den Absorber eintretenden Solarspektrums an die optimalen Bedingungen der Solarzelle. Dabei werden hochenergetische Photonen absorbiert und niederenergetische Photonen reemittiert. Dazu sind fluoreszierende Materialien mit hoher Quanteneffizienz in das Frontglas eingebracht [32]. Solche Materialien können organische Farbstoffe, chromdotiertes Rubin oder seltene Erden sein [32]. So ist es bereits gelungen, die Kurzschlussstromdichte einer CdTe-Solarzelle mit Hilfe von europiumdotiertem Glas um 1 % zu erhöhen [47].

(3) Neues Fensterschichtmaterial: Die dritte Strategie ist das Ersetzen des Cadmiumsulfids durch ein anderes Material, welches eine höhere Transparenz besitzt. So ist bekannt, dass bei $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ durch die Variation im Zinkgehalt die Bandlücke verändert werden kann [39]. Problematisch an diesem Material ist neben der Präsenz von Zink in der Prozessanlage eine Phasenseparation von CdS und ZnS [111] und eine geringe Elektronenaffinität [34].

Die Fensterschicht hat die Aufgabe, einen pn-Übergang mit der Absorberschicht CdTe zu bilden. Weiterhin kann die Fensterschicht als Teil des Schichtstapels die Reflexion des einfallenden Lichts in die Solarzelle vermindern [81]. Eine weitere wichtige Aufgabe der Fensterschicht ist die Passivierung der Absorberschicht. So ist bekannt, dass die Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten im CdTe durch die Präsenz von CdS als Fensterschicht auch ohne Tempern mit CdCl_2 („Chloraktivierung“) erhöht wird [55]. Die Rekombination an der Grenzfläche zwischen dem TCO und dem CdTe wird reduziert. Die defektbehaftete Grenzfläche kann mittels einer $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischschicht [69] passiviert werden [81]. Eine solche Mischschicht entsteht bei der Interdiffusion zwischen Fenster- und Absorberschicht nach der Behandlung mit CdCl_2 . Schwefel in der CdTe-Schicht reduziert die Bandlücke des Absorbers und erhöht somit den Photostrom der Solarzelle. Weiterhin hat Cadmiumsulfid als Fensterschichtmaterial den Vorteil eines geringen Valenzbandoffsets zwischen CdTe und CdS, was in einem guten Transfer von Löchern (Defekt-elektronen) resultiert [81].

Durch die Reduzierung der CdS-Schichtdicke verringert sich die Leerlaufspannung der Solarzelle aufgrund der Rekombination von Ladungsträgern am Frontkontakt. Eine Stabilisierung der Spannungswerte kann über eine zusätzliche dünne, hochohmige Schicht zwischen der TCO-Schicht und der CdS-Schicht erreicht werden [40]. Eine solche Schicht wird als HRT-Schicht („high-resistance transparent“) oder auch Pufferschicht („buffer layer“) bezeichnet. In dieser Dissertation wird eine neue Methode zur Verminderung der Defektdichte am Frontkontakt verfolgt. Dabei wird die Fensterschicht plasmaunterstützt aufgedampft. Es wird eine neue Abscheidetechnologie entwickelt, welche für den großindustriellen Einsatz geeignet ist. Dabei wird die Close Spaced Sublimation (CSS)-Technologie kombiniert mit einer Hohlkathodenbogenentladung. Die PECSS-Technologie („Plasma Enhanced CSS“) wurde ursprünglich von Swanson *et al.* konzipiert, um oxidreiches Cadmiumsulfid (CdS:O) als Fensterschichtmaterial mit hoher Bandlücke abzuscheiden [89]. Diese spezielle PECSS-Quelle wurde jedoch mit einer Glimmentladung betrieben.

2 Zielsetzung

In der vorliegenden Dissertation wird die Strategie der Verkleinerung der CdS-Schichtdicke verfolgt, um die Kurzschlussstromdichte zu erhöhen. Gleichzeitig ist eine Erhaltung der Leerlaufspannung gefordert. Dadurch wird eine Erhöhung des Wirkungsgrads erzielt. Dies soll durch eine Plasmabehandlung des Bedampfungsmaterials CdS während der Schichtabscheidung erreicht werden. Die Grundidee ist der Einsatz von Plasma während der CdS-Abscheidung, um die Ladungsträgerrekombination am TCO-Frontkontakt zu reduzieren. Durch die Einwirkung des Plasmas auf die Dampfpartikel (Cadmium bzw. Schwefel) und der damit verbundenen Erhöhung der Teilchenenergie wird auf eine Reduzierung der Stapelfehler beim Bedampfen abgezielt. Eine geringere Defektdichte wird erwartet, sodass die Rekombination der Ladungsträger abnimmt. Zusätzlich soll durch den Einsatz des Reaktivgases Sauerstoff im Plasmaprozess eine Passivierung der Schicht- und Grenzflächendefekte erzielt werden. Dem Sauerstoff kommt dabei die Aufgabe zu, Fehlstellen zu besetzen und offene Bindungen abzusättigen. Diese Defekte werden dadurch elektrisch inaktiv. Es wird atomarer Sauerstoff benötigt, welcher durch das Plasma erzeugt werden kann.

Die Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil steht die Konzipierung und Erprobung einer neuen PECSS-Abscheideeinheit im Mittelpunkt. Darauf aufbauend wird im zweiten Teil diese Technologie zur Anwendung geführt. Es wird gezeigt, dass der Einsatz der neuen Technologie zur Steigerung des Wirkungsgrades der Solarzelle führt. Es stehen insbesondere folgende Fragen im Mittelpunkt der Dissertation:

Ist es möglich, eine leistungsfähige und zuverlässige Plasmaquelle zu entwickeln, welche in den CSS-Prozess integriert werden kann?

Herausforderung hierbei ist die räumliche Begrenzung innerhalb der Abscheidekammer insbesondere durch die Heizelemente. Weiterhin ist keine Einsichtsmöglichkeit in den Prozess gegeben, sodass ein zuverlässiges Zünden des Plasmas und ein dauerhafter Betrieb in einer Umgebung dichten Dampfes gewährleistet sein müssen.

Kann die Emission von Fremdatomen bei Betrieb der Plasmaquelle gering gehalten werden?

Jeder Einbau eines neuen Materials stellt eine potentielle, neue Kontaminationsquelle für die abzuschneidende Halbleiterschicht dar. Ziel ist es, einen kontaminationsarmen Prozess zu entwickeln. Insbesondere darf die Abscheideeinrichtung keine Kupferemission aufweisen, da Kupfer tiefe Störstellen in den Halbleitermaterialien erzeugt.

Verursacht das Plasma eine Änderung der morphologischen bzw. mikrostrukturellen Eigenschaften der Cadmiumsulfidschicht?

Die Bedampfungsteilchen wechselwirken mit dem Plasma während der Abscheidung. Es soll geklärt werden, wie sich die CdS-Fensterschicht bei Einlass eines Plasmas verhält und welche Auswirkung die Zufuhr von Sauerstoff in den Plasmaprozess hat.

Bewirkt Sauerstoff als Reaktivgas im Plasmaprozess eine Erhaltung der Leerlaufspannung der Solarzelle mit dünner Fensterschicht?

Die Grundidee der PECSS-Abscheidung ist es, Grenzflächendefekte zu passivieren und somit Verluste

im Leerlaufspannungswert zu reduzieren. Es soll geprüft werden, unter welchen Bedingungen ein solcher Mechanismus wirksam wird.

Zunächst wird eine neue Abscheideeinrichtung konzipiert und konstruiert, bei der ein Plasma in den vorhandenen CSS-Prozess („Close Spaced Sublimation“) integriert ist. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5 aufgezeigt. Die neue Plasmaeinrichtung wird erprobt und im Kapitel 6 charakterisiert. Schwerpunkte der Erprobung sind die Festlegung des zu verwendenden Parameterbereichs zum Betreiben der Plasmaquelle und die Betrachtung der veränderten thermischen Verhältnisse im Tiegel. Weiterhin wird die Abscheideeinheit hinsichtlich der Emission von Fremdatomen bewertet. Es ist darüber hinaus die Entwicklung eines wartungsarmen und zuverlässigen Prozesses gewünscht. Die Plasmaquelle wird anschließend in die CdS-Beschichtungskammer der CSS-Beschichtungsanlage CATE integriert.

In der vorliegenden Arbeit sollen drei Abscheidungstechnologien vergleichend untersucht werden. Im Kapitel 7.3 werden CdTe-Solarzellen mit verringerter Fensterschichtdicke ohne Plasmabehandlung (CSS-Technologie) bewertet. Ziel ist es, das Verhalten von dünnen CdS-Schichten im Schichtsystem und deren Auswirkungen auf die elektrischen Parameter der Solarzelle zu studieren. Die Funktionalität hinsichtlich der Schichtabscheidung mit integriertem Plasma (reaktive und nichtreaktive PECSS-Technologie) ist in den Kapiteln 7.4 und 7.5 gezeigt. Es soll eine Steigerung des Wirkungsgrads von Solarzellen mit plasmaunterstützt abgeschiedener Fensterschicht nachgewiesen werden. Weiterhin wird in diesen Teilkapiteln der Einfluss der im Kapitel 6 herausgestellten Plasmaparameter auf die Eigenschaften der Solarzelle untersucht. Es soll ein Zusammenhang zwischen den morphologischen bzw. mikrostrukturellen Eigenschaften der CdS-Fensterschicht und den elektrischen Eigenschaften der Solarzelle hergestellt werden.

3 Stand der Technik

3.1 Close Spaced Sublimation-Prozess

Die Cadmiumtellurid- und Cadmiumsulfid-Schichten werden im Rahmen der Versuche für die vorliegende Dissertation mittels des Close Spaced Sublimation (CSS)-Verfahrens aufgebracht. Der Aufbau und die Vorteile des CSS-Prozesses stimmen mit der von Nicoll [67] entwickelten „Close Spaced Vapor Transport“ (CSVT)-Technologie, aus welcher die CSS-Technologie hervorgegangen ist, weitgehend überein. Charakteristisch am CSVT-Prozess ist der geringe Abstand h (s. Abbildung 3.1) zwischen der Quelle und dem Substrat. Dies hat den Vorteil, dass ein direkter Materialtransport zum Substrat möglich ist, dessen Bedingungen nahezu unabhängig von den Bedingungen im umgebenen System sind [67]. In der Veröffentlichung von Nicoll wird der direkte Transport als vorteilhaft für Elemente mit sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften beschrieben. Es wird ebenfalls eine hohe Dampfausnutzung erreicht. Weiterhin ist es durch die CSS- bzw. CSVT-Technik möglich, eine Dotierung durch die Zugabe des Dotanten im gasförmigen [67] oder festen [15] Zustand zu realisieren. Beide Technologien unterscheiden sich im Wesentlichen in einem Punkt: Der CSS-Prozess benötigt kein Transportgas und arbeitet somit in einer Vakuumumgebung [101].

Die Funktionsweise der CSS-Technologie soll am Beispiel von CdTe erklärt werden. Sie ist ebenso für die Abscheidung von CdS gültig. Sowohl CdTe als auch CdS sind sublimierende Materialien. Der gesamte Bedampfungsprozess ist ein Zusammenspiel von Sublimation und Deposition des Quellmaterials. Für die Beschreibung des Schichtwachstums und des Teilchentransports existieren mehrere physikalische Modelle [5, 14, 16, 109], welche an dieser Stelle zusammenfassend dargestellt werden sollen. Zunächst kann der Gesamtprozess der CSS-Technologie in drei Teilprozesse unterteilt werden [5]:

- (I) Sublimation aus dem Tiegel
- (II) Transport zum Substrat
- (III) Abscheidung auf dem Substrat

Ein Teilchentransport von der Quelle zum Substrat ist nur unter der Bedingung möglich, dass die Substrattemperatur niedriger ist als die Temperatur der Quelle [109]. Es wird ein Gleichgewichtszustand der Prozesse (I) und (III) angenommen, welcher mit der Gleichung 3.1 beschrieben werden kann [5].



Es ist hierbei festzuhalten, dass CdTe bei erhöhter Temperatur nicht in die flüssige Phase übergeht, sondern dissoziierend sublimiert [10]. Hinreaktion und Rückreaktion laufen zeitgleich sowohl an der Oberfläche des Tiegelmateriale als auch an der Substratoberfläche ab. Die Konzentration des Reaktanten und der Produkte wird durch die Gleichgewichtskonstante bestimmt, welche von der Änderung der Gibbs Energie abhängt. Eine Berechnung der Gibbs Energie für die Bildung von CdTe(s) ist in der Veröffentlichung von Brebrick und Strauss [11] zu finden. Bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Gibbs Energie

ergeben sich für die Prozesse (I) und (III) verschiedene Gleichgewichtskonstanten, welche mathematisch von Anthony *et al.* [5] beschrieben sind. Dies hat eine unterschiedliche Lage des Gleichgewichts für die in der Gleichung 3.1 beschriebene Gleichgewichtsreaktion zur Folge: Je höher die Temperatur während des Prozesses ist, desto mehr liegt das Gleichgewicht bei den Produkten Cadmium und Tellur. Dies führt zu einem größeren Sättigungsdampfdruck über der Sublimationsquelle im Vergleich zum Substrat, woraus sich eine unterschiedliche Materialkonzentration an beiden Orten schlussfolgern lässt.

Bedingt durch den entstehenden Konzentrationsgradienten ergibt sich ein zum Substrat gerichteter Diffusionsstrom bestehend aus den dissoziierten Einzelmaterialien, welcher durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann [16]. Dabei ist zu beachten, dass der Strom an Cadmium- und Telluratomen für die Bildung von stöchiometrischem CdTe gleich groß sein muss [5]. Aus diesem Modell ist ersichtlich, dass der Diffusionsstrom (bzw. Konzentrationsgradient als treibende Kraft) abhängig von der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Sublimationsquelle und Substrat ist. Für den Fall von $\Delta T = 0$ herrscht über Substrat und Quelle ein identischer Sättigungsdampfdruck. Der dadurch fehlende Konzentrationsgradient hat zur Folge, dass kein gerichteter Diffusionsstrom entsteht.

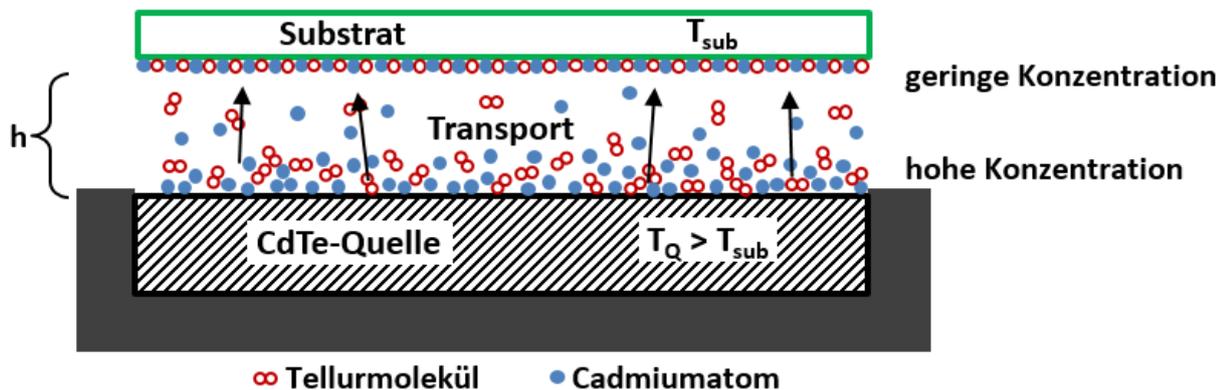


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Transportes von sublimiertem CdTe im CSS-Prozess nach Cruz-Campa & Zubia [16]. Hier am Beispiel von dissoziiertem CdTe.

Aus dem tiegelnahen Bereich werden bedingt durch den Diffusionsstrom Teilchen abgezogen, was die entsprechenden Partialdrücke verringert (kein Gleichgewichtszustand). Deshalb wird weiteres CdTe sublimiert, bis die Sättigungsdampfdrücke von Cd und Te erreicht sind. Da der Diffusionsstrom jedoch einen kontinuierlichen Teilchenverlust verursacht, wird das Gleichgewicht nicht erreicht. Am kälteren Substrat verursacht der Diffusionsstrom Partialdrücke, welche größer als der Sättigungsdampfdruck am Substrat sind. Dies hat eine Deposition des Bedampfungsmaterials an der Substratoberfläche zur Folge. Das Prinzip der CSS-Verdampfung ist schematisch in der Abbildung 3.1 gezeigt.

Für die Wachstumsrate der halbleitenden Schicht auf dem Substrat gibt es zwei limitierende Faktoren: Materialtransport (Diffusion) und Oberflächenreaktionen (Sublimation/Deposition) [50, 109]. Yoshikawa und Sakai stellen fest, dass die Wachstumsrate auf dem Substrat der Sublimationsrate entspricht. Daher wird der CSS-Prozess in der Literatur als ein mehr diffusionslimitiertes als reaktionslimitiertes Verfahren betrachtet [109]. Ein weiterführendes „Wachstumsmodell unter CSS Bedingungen“ [16] wird von Cruz-Campa und Zubia beschrieben: Die Wachstumsrate ist abhängig vom Abstand der Quelle zum Substrat. Bei geringem Abstand ist die Wachstumsrate reaktionslimitiert und wird mit steigender Entfernung durch die Diffusion eingeschränkt [16]. Der Druck im Tiegel während der Beschichtung spielt ebenfalls eine wichtige Rolle für die Wachstumsrate. Oberhalb eines kritischen Drucks (~ 40 mbar bei einem Quelle-

Substratabstand von 0,87 mm) ist ein Einbrechen der Wachstumsrate zu beobachten. Dies ist in einem Wechsel von reaktionslimitierter zu diffusionslimitierter Bedampfung begründet [16].

Für eine hohe Wachstumsrate wird daher (1) eine hohe Tiegeltemperatur, (2) ein großes ΔT , (3) ein geringer Umgebungsdruck sowie (4) eine geringe räumliche Trennung von Substrat und Quelle benötigt [16]. Ein geringer Quelle-Substrat Abstand und ein ebenfalls geringer Druck sind charakteristisch für den CSS-Prozess. Mit den in der Praxis erreichten Abscheideraten von 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ bis 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ ist ersichtlich, dass der CSS-Prozess eine Hochratebeschichtungstechnologie darstellt.

Die Sublimation von Cadmiumsulfid ist dadurch gekennzeichnet, dass der dissoziierte Schwefel in der Gasphase Moleküle bildet. Die Anzahl an Schwefelatomen pro Molekül ist abhängig von der Temperatur des Gases und besteht beim Erreichen des Sättigungspunktes im Bereich niedriger Temperaturen aus reinen S_8 -Ringern [8]. Bei steigender Gastemperatur nimmt die Molekülgröße der Schwefelringe ab bis der Dampf aus atomaren Schwefelatomen besteht.

Das Ausgangsmaterial wird aus einem flachen, geheizten Tiegel sublimiert, dessen Öffnungsfläche der Fläche des Substrats entspricht [10]. Diese Einrichtung ist in einer Vakuumkammer integriert. Der flache Tiegel ist notwendig, um den Abstand h zwischen Substrat und Füllmaterial während der Bedampfung konstant zu halten. Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche wird eine Anordnung verwendet, welche in einem Patent von Gegenwart und Richter [27] beschrieben ist. In der Abbildung 3.2 ist der entsprechende Aufbau schematisch dargestellt.

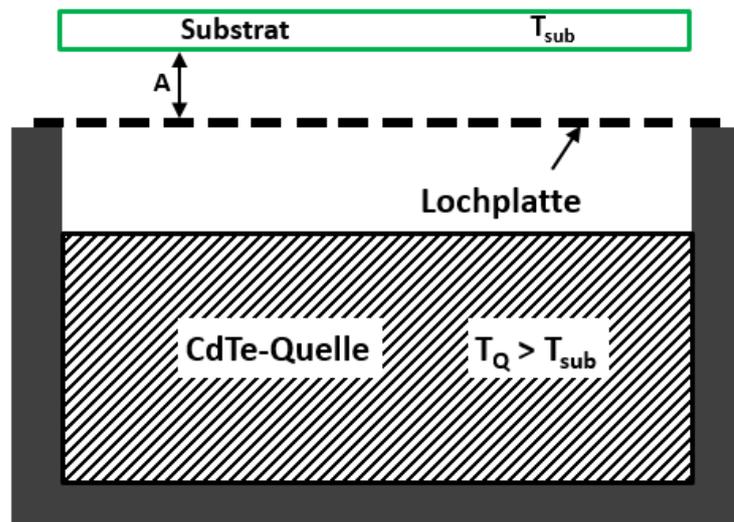


Abbildung 3.2: Aufbau eines CSS-Tiegels nach einem Patent von Gegenwart & Richter [27]. Dies ist eine Weiterentwicklung mit zusätzlicher Lochplatte, welche einen konstanten, definierten Abstand A zum Substrat aufweist und eine homogenere Dampfdichteverteilung ermöglicht.

Gegenwart und Richter platzieren zwischen dem oberen Rand des Tiegels und dem Substrat eine Lochplatte. Dadurch ist das Quellmaterial räumlich vom Substrat getrennt. Dies ermöglicht einen konstanten und gleichzeitig geringen Abstand A von Substrat und Lochplatte. Der Transportweg des Sublimationsmaterials ist somit konstant. Der neu geschaffene Abstand A ersetzt den bisher verwendeten Abstand h (s. Abb. 3.1), welcher definiert ist als Entfernung zwischen dem Substrat und dem sich verändernden Tiegelfüllstand. Im Tiegel wird das Sublimationsmaterial (CdTe oder CdS) in die gasförmige Phase überführt, breitet sich allseitig aus und scheidet sich an allen Oberflächen im Tiegelraum ab. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Sublimation und Deposition entsprechend der Sublimationsgleichung 3.1 ein. Somit werden schwächer geheizte Bereiche im Tiegel stärker mit Bedampfungsmaterial belegt.

Die Lochplatte muss geheizt werden und fungiert als fiktive Dampfquelle [27]. Dadurch ist es möglich, das Füllvolumen des Tiegels ohne Auswirkung auf den Bedampfungsprozess zu vergrößern. Dies garantiert eine längere Bedampfungszeit ohne Unterbrechung. Die Unabhängigkeit des Verdampfungsverhaltens vom Füllstand im Tiegel hat eine Gleichmäßigkeit in der Verteilung der Partikel und in der Verdampfungsrates zur Folge [27]. Weiterhin kann die Lochplatte Auswirkungen von Materialspritzern im Tiegel auf das Substrat vermeiden und die Gestaltung der Lochmatrix erlaubt eine Beeinflussung der Dampfstromdichteverteilung.

Das Design der Lochplatte kann somit für eine gleichmäßigere Bedampfung des Substrats optimiert werden. Gegenwart und Richter geben eine Bedingung für die Dimension der Löcher an. Demnach müssen die Löcher groß genug sein, um einen Mindestmaterialdurchsatz garantieren zu können aber auch klein genug, um die Trennung der Materialanlieferung vom Substrat aufrecht zu erhalten [27]. Die Lochplatte, welche in den Versuchen der vorliegenden Dissertation zum Einsatz kommt, besteht aus Graphit. Dieses Material hat den Vorteil einer guten thermischen Leitfähigkeit sowie einer hohen Korrosionsbeständigkeit [27].

3.2 Das PECSS-Verfahren

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die bisherigen Aktivitäten auf dem Gebiet der plasmaaktivierten Bedampfung gegeben. Schwerpunkt stellt die Entwicklung der PECSS-Technologie dar. Das Fraunhofer FEP hat langjährige Erfahrungen mit plasmaaktivierter Bedampfung von dünnen Schichten auf verschiedenen Substraten. Die Grundidee ist die Kombination der Vorteile vom Bedampfungsprozess (hohe Rate) und vom Sputterprozess (dichte Schichten). Ziel der plasmaaktivierten Bedampfung ist die vorteilhafte Veränderung der morphologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Schicht [56, 60].

Thornton [95] beschreibt die Vorgänge während des Schichtwachstums. Demnach trifft ein Atom auf die Oberfläche des Substrats und transferiert dessen kinetische Energie zum Kristallgitter. Dadurch wird das Atom an die Oberfläche als sogenanntes „Adatom“ gebunden. Die Adatome diffundieren entlang der Oberfläche und tauschen Energie mit dem Gitter und anderen adsorbierten Teilchen aus. Adatome können entweder desorbieren oder in einem energetisch günstigen Platz in das Gitter eingebaut werden. Die Position kann sich anschließend durch „bulk“-Diffusion ändern [95]. Das kristallographische Wachstum der Schicht wird u. a. durch die Oberflächendiffusion bestimmt [96]. Dampfpartikel besitzen bei Wechselwirkung mit einem Plasma eine höhere kinetische Energie [96]. Dies führt zur verstärkten Oberflächendiffusion, wodurch sich dichtere Schichten ausbilden [102]. Weiterhin besteht durch plasmaunterschützte Abscheidung die Möglichkeit, Dampfpartikel zu ionisieren. Somit kann ein chemischer Prozess stattfinden, welcher in Kombination mit Reaktivgas neue Verbindungen formen kann [97].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mittels der plasmaaktivierten Bedampfung auch bei geringer Substrattemperatur Schichten mit dichter Struktur abgeschieden werden können. Dies ermöglicht den Einsatz von niedrigschmelzenden Substratmaterialien. Während der CSS-Beschichtung wird das Glassubstrat ebenfalls bis an die Erweichungsgrenze erhitzt, sodass über den Parameter „Substrattemperatur“ nur begrenzt Einfluss auf die Schichteigenschaften genommen werden kann. Eine plasmaaktivierte Bedampfung soll die Dichte von Defekten beim Wachstum der CdS-Schicht reduzieren. Der technische Lösungsansatz in der vorliegenden Dissertation ist es, zwischen dem Bedampfungsmaterial und der Lochplatte ein Plasma zu integrieren.

Eine Glimmentladung wurde bereits von Swanson *et al.* [89] in einen CSS-Tiegel integriert. Diese Technologie wird als PECSS („Plasma Enhanced Close Spaced Sublimation“) bezeichnet. Eine technologisch

einfache Variante, ein Plasma mit gegenüber der ebenen Kathode erhöhter Elektronendichte in den CSS-Prozess zu integrieren, ist die Verwendung des Tiegels als Hohlkathode. Diese Idee bildet die Grundlage für die bisherige Entwicklung der PECSS-Technologie, welche von Swanson *et al.* beschrieben ist. Der schematische Aufbau der PECSS-Quelle mit Glimmplasma ist in der Abbildung 3.3 zu sehen. Die Motivation der Forschergruppe um Swanson zur Entwicklung der PECSS-Technologie war die Abscheidung von sauerstoffreichem CdS (CdS:O) als Fensterschicht zur Erhöhung der Transparenz. Bekannte Forschungsergebnisse zur Charakterisierung von CdS:O basieren auf der Schichtabscheidung mittels reaktiven Sputterprozesses [57, 58, 107].

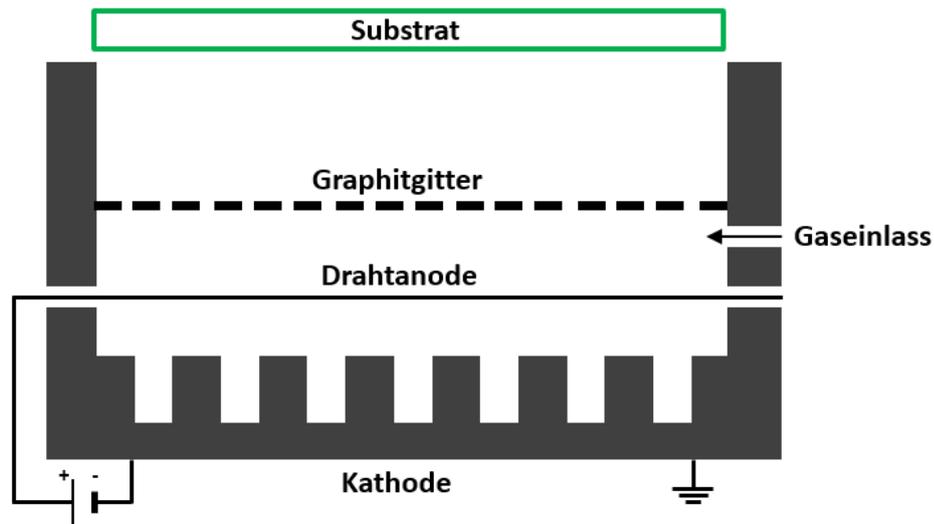


Abbildung 3.3: PECSS-Quelle mit Glimmentladung nach Swanson *et al.* [89]. Das Verdampfungsmaterial befindet sich in den Öffnungen im Tiegelboden, welcher als Kathode betrieben wird. Als Anode ist ein Draht durch den Tiegel gespannt. Der Gaseinlass ist unterhalb eines Graphitgitters positioniert.

Die PECSS-Einrichtung nach Swanson *et al.* verfügt über eine Drahtanode, welche quer durch den Tiegel gespannt ist. Die aus der Kathodenwand austretenden Primärelektronen werden zur Anode hin beschleunigt. Durch Stöße mit Neutralteilchen wird ein Plasma im Tiegel gezündet. Der Tiegelboden ist gefächert aufgebaut. Dadurch wird ein Hohlkathodeneffekt erreicht, was eine Verstärkung der Plasmaentladung zur Folge hat. Eine Alternative zur Drahtanode stellen Plattenanoden an der Seite des CdS-Tiegels dar [53]. Das entstehende Plasma, welches von Swanson *et al.* als Primärplasma bezeichnet wird, hat die Aufgabe, das Reaktivgas Sauerstoff zu ionisieren. Die Sauerstoffradikale im Primärplasma sollen durch chemische Reaktion mit den Molekülen des dissoziierten CdS-Dampfes verschiedene oxidische Materialien bilden. Die Ionen des Plasmas sind jedoch auch in der Lage, die Oberfläche des Glassubstrats anzugreifen und zu beschädigen. Daher ist in der PECSS-Anordnung (s. Abbildung 3.3) ein Graphitgitter integriert, welches die Aufgabe besitzt, das Primärplasma vom Glas zu trennen [89]. Alternativ ist der Einsatz eines Gitters aus Edelstahl möglich.

Zur Verbesserung der räumlichen Homogenität der Ionendichte wird von Swanson *et al.* die Glimmentladung gepulst verwendet. Das Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit einem Gesamtfluss von 1 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) wird direkt in den Tiegel eingelassen.

Die technische Lösung von Swanson *et al.* weist einige Schwächen auf. So ist in dem für diese Technologie verwendeten Tiegel die Menge des Füllmaterials auf die Dimensionen der Öffnungen im Tiegelboden beschränkt. Dadurch ist die Anwendung im industriellen Maßstab nicht wirtschaftlich. Die verwendete Drahtanode im Tiegel ist korrosionsanfällig für den Schwefeldampf. Eine solche Anordnung kann daher

bereits nach kurzer Betriebszeit ihre Funktionsfähigkeit verlieren. Ebenso ist das verwendete dünne Graphitgitter sehr anfällig für das Sauerstoffplasma. Es besteht somit die Notwendigkeit, eine leicht aufskalierbare und robuste Plasmaaktivierung zu entwickeln, welche in den CSS-Hochrateprozess integriert werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird daher eine modifizierte Hohlkathoden-Bogenentladungsquelle zur Realisierung der plasmaunterstützten Abscheidung von Cadmiumsulfid benutzt.

3.3 Hohlkathoden-Bogenentladung

3.3.1 Internes Plasma

Hohlkathoden-Bogenentladungen besitzen eine hohe Elektronendichte. Sie sind technisch einfach zu erzeugen und in einem Bedampfungsprozess zu integrieren. Das charakteristische an einer Bogenentladung ist die geringe Entladungsspannung bei gleichzeitig hoher Entladungsstromdichte aufgrund der von der Kathode ausgehenden thermischen Emission von Elektronen [36], welche von einer Feldemission unterstützt wird. Am Fraunhofer FEP verfügt man mit dem entwickelten HAD („hollow cathode-activated deposition“)-Prozess [61] über Erfahrungen mit der Integration von Hohlkathoden-Bogenentladungen in Beschichtungsprozesse. Mit dem HAD-Prozess können insbesondere metallische oder oxidische Beschichtungen von Substraten vorgenommen werden.

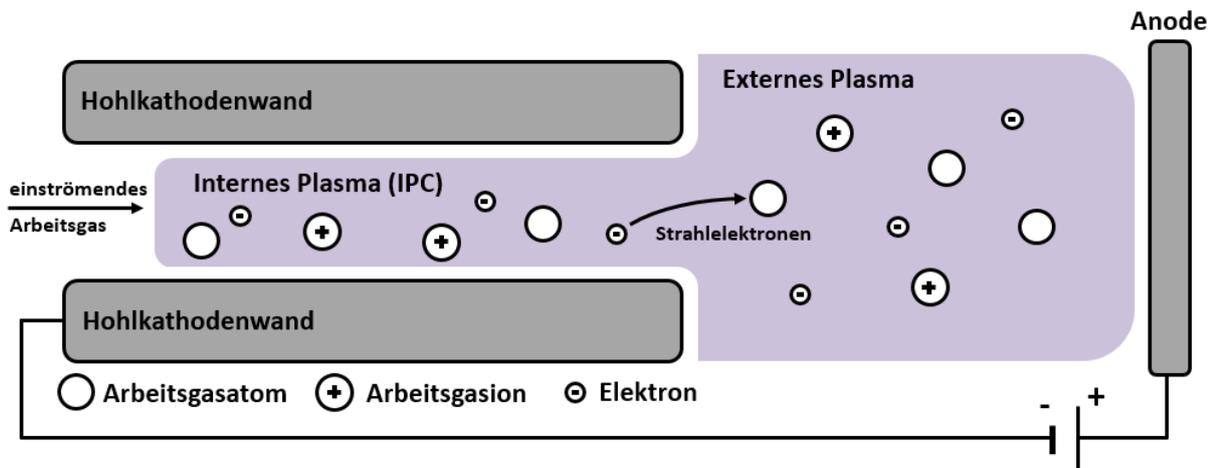


Abbildung 3.4: Schematischer Längsschnitt einer Hohlkathode mit gegenüberliegender Anode zur Erzeugung einer Bogenentladung nach [112]. Es existiert ein internes und ein externes Plasma.

Eine theoretische Betrachtung der ablaufenden Prozesse in einer Hohlkathoden-Bogenentladung wurde von Ferreira und Delcroix 1978 [23] veröffentlicht. Zur Erzeugung eines solchen Plasmas wird das Arbeitsgas durch das Kathodenrohr in den Rezipienten geleitet. Die Strömung des Gases kann im vorliegenden Druckbereich als laminar angenommen werden [23]. Das einströmende Gas wird von der Kathodenwand aufgeheizt. Ferreira und Delcroix nehmen aufgrund des Wärmeaustausches an, dass die Temperatur des Gases der Kathodenwandtemperatur entspricht. Das Produkt aus Gasdruck und Kathodendurchmesser $p \cdot d$ nimmt in Richtung Hohlkathodenausgang ab [46]. Der Druck des Arbeitsgases p ist somit eine Funktion des Ortes x im Kathodenrohr. Eine theoretische Berechnung der Funktion $p(x)$ ist in der Veröffentlichung von Ferreira und Delcroix zu finden [23]. Nach diesem Modell herrscht der geringste Druck p_0 in der Kathode am Kathodenausgang, wobei p_0 wesentlich größer als der Druck p_E im Rezipienten

ist. In der Abbildung 3.4 ist die Hohlkathoden-Bogenentladung schematisch dargestellt. Die zugehörige Anode ist der Kathode gegenüberliegend angeordnet.

Mit Hilfe von Initiaalladungsträgern kann das Plasma gezündet werden. Dazu wird eine Zündspannung zwischen Kathode und Anode angelegt, was die Erzeugung eines elektrischen Feldes zur Folge hat. Das elektrische Feld beschleunigt die vorhandenen Ladungsträger, welche mittels Stoßprozesse zur Ionisierung von neutralen Gasteilchen führen. Dabei werden Elektronen (Sekundärelektronen) erzeugt. Die benötigten Initiaalladungsträger können thermisch aus dem Kathodenmaterial emittiert oder elektrisch durch Hochspannungspulse erzeugt werden [112]. Innerhalb der Kathode entsteht ein internes Plasma („internal plasma column“ - IPC). Die ablaufenden Prozesse im IPC sind in der Abbildung 3.5 dargestellt. Das IPC wird von einem Kathodenfall umgeben. Der Kathodenfall stellt einen speziellen Teil der Plasmarandschicht dar. Als Übergang zwischen dem quasineutralen Volumenplasma (Bulkplasma) und der Kathodenoberfläche ist der Kathodenfall charakterisiert durch fehlende Quasineutralität des Plasmas und dessen Dicke liegt in der Größenordnung von einigen Debyelängen [23]. Auf Grund der geringen Dicke und des hohen Spannungsabfalls zur Kathode ist der Kathodenfall geprägt durch ein starkes elektrisches Feld. Es wird angenommen, dass in der Plasmarandschicht keine Stoßvorgänge von Elektronen und Löchern stattfinden [75]. Die aus der Kathode emittierten Elektronen (Primärelektronen) werden im Kathodenfall beschleunigt und gelangen mit einer Anfangsenergie in das IPC [23, 75].

Die Verteilung der Elektronenenergie in einem Gleichgewichtsplasma unterliegt der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Im IPC besitzt die Energieverteilungsfunktion zusätzlich einen durch schnelle Elektronen bedingten Nichtgleichgewichtsanteil [75]. Für langsame und somit energieärmere Elektronen dominiert die Coulombwechselwirkung, da der Ionisierungsgrad im IPC und somit die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens mehrerer Elektronen sehr hoch ist [23]. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bedingt die thermalisierte Elektronenverteilung nach Maxwell.

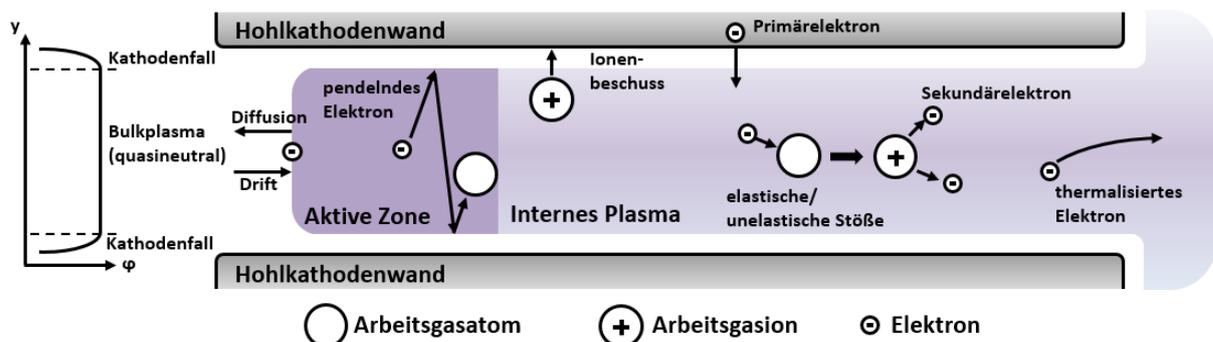


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse, welche im internen Plasma einer Hohlkathode ablaufen. Zusätzlich ist der radiale Potentialverlauf qualitativ aufgezeichnet, welcher zeigt, dass die Ladungsträger (Ionen, Elektronen) primär im Kathodenfall beschleunigt werden.

Für die Thermalisierung der schnellen Elektronen im Plasma existiert ein Kaskadenmodell von Ferreira und Delcroix. Demnach verlieren die schnellen Elektronen durch elastische und inelastische Stöße mit Atomen kinetische Energie, was zu einer Absenkung der Geschwindigkeit führt. Dabei sind inelastische Stöße der wichtigste Mechanismus zur Abbremsung der Elektronen [23]. Die Stoßkaskade wird daher als inelastisch angenommen. Neben der direkten Ionisierung von neutralen Atomen gibt es die Möglichkeit einer schrittweisen Ionisierung [23]. Dazu erreichen die Neutralteilchen mit jeder Elektronenkollision einen höherenergetischen Zustand, bis die Gesamtionisierungsenergie aufgebracht ist. Die angeregten Atome werden als Metastabile bezeichnet. Die Dichte an Metastabilen wird durch die Anzahl an Stößen be-

stimmt. Ferreira und Delcroix gehen von einem Gleichgewicht zwischen dem Entstehen der Anregungszustände durch die Kaskade und der Vernichtung aus, welche hauptsächlich durch die vollständige Ionisation bedingt ist [23]. Dabei ist hervorzuheben, dass die schrittweise Ionisierung des Arbeitsgases neben der direkten Ionisierung einen wichtigen Anteil an der Ionenproduktion einnimmt [23]. Im IPC wird die Anregung und Ionisierung neutraler Atome hauptsächlich durch hochenergetische Primärelektronen realisiert. Der Entladungsstrom hingegen wird von langsamen (thermalisierten) Elektronen getragen [23]. Ferreira und Delcroix bezeichnen das interne Plasma als ein elektronenstrahlgetragenes Plasma.

Zur Beschreibung der Transportbewegung der Ladungsträger im internen Plasma existieren drei Theorien. Das Verhältnis zwischen der mittleren freien Weglänge der Ionen λ_{in} und dem Kathodenradius R stellt das Anwendungskriterium für die bestehenden Theorien dar. Als mittlere freie Weglänge wird in diesem Fall der durchschnittliche Weg zwischen zwei Stößen von Ionen mit Neutralatomen bezeichnet. Diese Theorien sind in dieser Form nur gültig, wenn kein Magnetfeld existiert. Wenn λ_{in} viel größer als der Kathodendurchmesser ist ($\lambda_{in} \gg R$), gilt die Freie-Fall-Theorie von Tonks-Langmuir [99]. Sie ist geprägt durch eine fehlende Stoßwechselwirkung der Teilchen im Plasma und der Annahme, dass eine Beschleunigung der Ionen ausschließlich durch die Plasmarandschicht erzeugt wird.

Das andere Extrem ($\lambda_{in} \ll R$) wird durch die ambipolare Diffusion von Schottky beschrieben [82]. Demnach existiert neben dem Konzentrationsgradienten für die spontane Diffusion ein elektrisches Feld als Antrieb geladener Teilchen. Die Elektronen als sehr bewegliche und schnelle Teilchen eilen den Ionen voraus. Die sich ausbildende Raumladungszone führt zu einem elektrischen Feld, welches wiederum eine Abbremsung der Elektronen und eine Beschleunigung der Ionen zur Folge hat. Beide Teilchenarten sind demnach miteinander gekoppelt und bewegen sich mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit fort [82].

Die intermediäre Theorie von Self und Ewald [84] findet ihre Gültigkeit, wenn sich λ_{in} in der gleichen Größenordnung wie der Kathodenradius befindet. Sie stellt einen Übergang von der Freien-Fall-Theorie und der ambipolaren Diffusion dar [84]. Ferreira und Delcroix sind überzeugt, dass die Diffusionsprozesse der Hohlkathoden-Bogenentladung mit Hilfe der Intermediären Theorie am besten beschrieben werden können. Es ist hervorzuheben, dass die Stoßfrequenz der Ionen abhängig ist von der Dichte der Neutralteilchen und somit vom Druck in der Hohlkathode, welcher sich entlang des Rohres ändert.

Ionen, die in die Plasmarandschicht des Kathodenfalls eindringen, werden vom dort herrschenden elektrischen Feld zur Kathodenwand hin beschleunigt. Diese Ionen geben ihre Energie an die Kathode ab, welche sich dadurch aufwärmt. Ferreira und Delcroix gehen von einem Gleichgewicht zwischen der Produktion ionisierter Atome und dem radialen Strom an Ionen zur Kathodenwand aus [23]. Im Plasma selber ist es auf Grund der Impuls- und Energieerhaltung unwahrscheinlich, dass ein Ion mit einem Elektron zu einem neutralen Gasteilchen rekombiniert. Bei einem solchen Prozess wird immer ein weiteres Teilchen benötigt, welches die freiwerdende Differenzenergie aufnehmen muss [36]. Beim Auftreffen des Ions auf der Kathodenwand kann somit Rekombination stattfinden.

Die nach der Rekombination an der Hohlkathodenoberfläche haftenden Gasatome können desorbieren und im Plasma für eine weitere Ionisierung bereitstehen. Die Theorie von Lidski *et al.* besagt, dass jedes Atom mehrmals im internen Plasma ionisiert und an der Oberfläche neutralisiert wird [46]. Im Kathodenrohr existiert radial ein Gefälle der Ladungsträgerdichte. Ferreira und Delcroix schätzen, dass in der Mitte des Kathodenrohrs eine 2- bis 5-mal größere Elektronendichte herrscht als an der Plasmarandschicht [23]. Die Diffusion von Elektronen zur Kathodenwand ist somit von großer Bedeutung. Elektronen, die in den Kathodenfall eindringen, erfahren eine Coulombwechselwirkung mit der negativ geladenen Kathodenwand und werden in das interne Plasma zurückgetrieben. Es ist jedoch möglich, dass schnelle Elektronen die

Barriere überwinden und die Kathodenwand erreichen [76]. Aufgrund der Geometrie der Hohlkathode stehen sich zwei Kathodenfallbereiche gegenüber. Dadurch können Elektronen in eine Pendelbewegung versetzt werden bis es zu einem Ionisationsprozess kommt.

3.3.2 Aktive Zone

Die Ionisierung der neutralen Atome durch Elektronen ist besonders effektiv, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Bereich des Durchmessers des Kathodenröhrchens liegt. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist eine Funktion des Gesamtdrucks, sodass in der Hohlkathode ein lokaler Bereich existiert, in dem diese Bedingung erfüllt ist. Ein solcher Bereich wird als Aktive Zone (AZ) bezeichnet und ist geprägt durch eine hohe Ionen- bzw. Ladungsträgerdichte. Die Kathodenoberfläche in diesem Bereich wird aufgrund der großen Anzahl an Ionen sehr stark geheizt. Die hohe Temperatur ist charakteristisch für die Aktive Zone. Eine genauere Analyse der Verhältnisse in der AZ wird in den Veröffentlichungen von Resenov und Lunk [75, 76] durchgeführt. In den Veröffentlichungen ist die Aktive Zone nicht als Teil des internen Plasmas definiert, sondern es wird von einer strikten Trennung beider Bereiche ausgegangen. Das interne Plasma wird als Verbindungsglied zwischen der AZ und der äußeren positiven Säule (externes Plasma) gesehen. Die Eigenschaften des internen Plasmas werden durch die Plasmaelektronen bestimmt [75]. Resenov und Lunk betrachten hierfür sowohl die Coulombwechselwirkung der schnellen Elektronen mit den thermalisierten Elektronen als auch die elastische bzw. unelastische Wechselwirkung der schnellen Elektronen mit den Gasatomen.

Des Weiteren wird eine Energiebilanz für die AZ einer Hohlkathodenbogenentladung angegeben. Dabei ist unterschieden zwischen der Energiebilanz des internen Plasmas mit der Aktiven Zone und der Energiebilanz der Kathodenoberfläche. Das interne Plasma wird zu großen Teilen durch die Abgabe von Ionen in Richtung Kathodenwand gekühlt [104]. Dieses Ionenbombardement entspricht gleichzeitig dem wichtigsten Aufheizprozess der Hohlkathode. Die Strahlungsenergie des Plasmas, die kinetische Energie von Metastabilen, welche durch reine Diffusion auf die Kathodenoberfläche auftreffen, und der Energieeintrag von schnellen Elektronen sind weniger dominante Erwärmungsmechanismen. [76]. Es werden von Resenov und Lunk drei Mechanismen zur Abgabe von Energie an die Hohlkathode aufgeführt. Demnach wird ein Großteil der Energie durch thermische Strahlung der Kathodenoberfläche an die Umgebung abgegeben. Ein weiterer wichtiger Abkühlungseffekt wird durch Wärmeleitung der Hohlkathode erreicht. Die thermionische Feldemission von Elektronen stellt den dritten Mechanismus dar.

Die Emission von Elektronen und somit die Ladungsträgerdichte im Plasma ist von der Austrittsarbeit des Kathodenmaterials und der Oberflächenrauigkeit abhängig. Mathematisch beschrieben werden kann die Emission von Elektronen durch die Richardson-Gleichung, wobei die Austrittsarbeit auf Grund der hohen elektrischen Feldstärke des Kathodenfalls durch den Schottky-Effekt modifiziert werden muss [76]. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit sowie die hohe Temperatur des Kathodenmaterials gelten als die entscheidenden Faktoren für die thermionische Feldemission von schnellen Elektronen. Ferreira und Delcroix kommen aufgrund ihrer Ergebnisse zu dem Entschluss, dass der feldverstärkte thermionische Effekt den stärksten Emissionsmechanismus der Hohlkathodenbogenentladung darstellt.

Die Elektronenströme in axialer Richtung sind ebenfalls in der Veröffentlichung von Ferreira und Delcroix [23] beschrieben. Ausgangspunkt ist eine sich stark ändernde Elektronendichte entlang der Hohlkathode. In der aktiven Zone bildet sich das Maximum der Elektronendichte aus. Bedingt durch den Dichtegradienten der Elektronen dominiert der Diffusionsprozess als Transportmechanismus der thermalisierten Elektronen von der AZ in Richtung Kathodenausgang [23]. Das elektrische Feld ist in dem Bereich

zwischen AZ und Kathodenausgang gering. Es gibt jedoch eine Diffusionskraft, welche die Elektronen weiter ins Innere der Hohlkathode treibt. Da jedoch das elektrische Potential stark ins Kathodeninnere hin abfällt (großer Potentialgradient), existiert ein starkes elektrisches Feld, welches die Elektronen in Richtung AZ bzw. Kathodenausgang treibt. In dem Bereich dominiert der Driftstrom und sorgt für einen resultierenden Strom an Elektronen in Richtung Kathodenausgang [23]. Die Primärelektronen und die bei der Ionisierung entstehenden Sekundäreionen gelangen nach ihrer Thermalisierung entlang des internen Plasmas zum Kathodenausgang [23]. Resenov und Lunk gehen allgemein davon aus, dass der Strom in axialer Richtung hauptsächlich von den thermalisierten Plasmaelektronen getragen wird [76].

3.3.3 Externes Plasma

Durch den Druckgradienten in der Hohlkathode werden die Neutralteilchen des Arbeitsgases in den Rezipienten geleitet und expandieren bei Austritt aus der Kathode aufgrund der unterschiedlichen Durchmesser von Hohlkathode und Rezipienten [104]. Die Driftgeschwindigkeit der schweren Partikel entlang der axialen Richtung ist abhängig von der Wahl des Gasflusses und des Arbeitsdrucks. Die Neutralteilchendichte nach dem Kathodenausgang nimmt in axialer Richtung jedoch stärker ab als bei einer freien Expansion. Vogels *et al.* gehen davon aus, dass die Anzahl an Neutralteilchen begrenzt wird durch Ionisierungsprozesse. Es werden zwei Bereiche im externen Plasma definiert [104]. Im hohlkathodennahen Bereich ist die axiale Neutralteilchendichte geprägt von einer Dominanz der freien Expansion. Mit steigendem Abstand zur Hohlkathode nimmt die Ionisierung an Bedeutung zu und die Dichte an Neutralteilchen folglich ab. Die Ionisierung der Neutralteilchen im externen Plasma ist ein wichtiger Prozess, welcher von Vogels *et al.* beschrieben wird.

Es wird weiterhin beobachtet, dass sich die Anzahl an Ionen pro Zeiteinheit (Ionenflussrate) bei geringen Gasflüssen der Gasflussrate annähert. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass nur Ionen fließen und der Ionisationsgrad somit bei 100 % liegt [104]. Bei einer Erhöhung des Gasflusses geht die Ionenflussrate in eine Sättigung über. Dieser Ionensättigungsfluss ist linear abhängig vom Entladungsstrom und somit von der Anzahl der Elektronen. Ein hoher Entladungsstrom hat somit einen hohen Ionensättigungsfluss zur Folge. Vogels *et al.* schätzen ab, wie groß das Verhältnis von in der Kathode entstandenen Ionen im externen Plasma zur Volumenionisation ist. Eine solche Abschätzung ergibt eine wesentlich größere Anzahl von Ionen aus der Volumenionisation [104]. Lediglich in Kathodennähe hat der Ionenstrom aus der Hohlkathode eine Bedeutung. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit der These von Lidski *et al.*, wonach die aufgrund des Druckgradienten austretenden Ionen des internen Plasmas durch das äußere elektrische Feld wieder in die Hohlkathode zurückgedrängt werden [46].

3.3.4 Gepulste Plasmaquellen

Die gegenüberliegende Anode der klassischen Anordnung muss zur Gewährleistung der Funktionsfähigkeit der Plasmaquelle im Beschichtungsprozess elektrisch leitfähig bleiben. Diese Technologie kann daher nur für die Bedampfung von nichtleitfähigem Material eingesetzt werden, wenn die Anode vor Beschichtung geschützt wird. Ein zweiter Nachteil für den Einsatz dieser Konfiguration in der Beschichtungstechnologie besteht in der unsymmetrischen Form des externen Plasmas. Nach dem Austritt aus der Hohlkathode expandieren die Elektronen und führen so zu einer Aufweitung des Plasmas [62]. Die Ladungsträgerdichte ist daher in der Nähe der Kathode besonders hoch. Zur Vermeidung dieser Nachteile soll in den bestehenden CSS-Prozess eine Anordnung von gegenseitig gepulsten Hohlkathoden integriert werden. Die Idee einer solchen Anordnung ist im Patent von Morgner *et al.* [62] beschrieben (vgl. Abbildung 3.6).

Zwei Hohlkathoden werden benachbart positioniert, sodass die Öffnungen der Hohlkathodenröhrchen zueinander gewandt sind. Zwischen den Plasmaquellen ist ein Pulsgenerator geschaltet, welcher mit einer bestimmten Frequenz einen Polaritätswechsel verursacht. Es kann zwischen einem anodischen und einem kathodischen Betrieb der Hohlkathode unterschieden werden, wobei die gegenüberliegende Plasmaquelle im jeweils anderen Betrieb geschaltet ist. Die Pulsfrequenz sollte zur Aufrechterhaltung des Plasmas mindestens 1 kHz betragen. Vor den Hohlkathoden sind Ringanoden geschaltet, welche bedingt durch eine dauerhaft anliegende Spannungsquelle immer ein positives Potential gegenüber der jeweiligen Hohlkathode besitzen. Eine solch elektrisch angeschlossene Ringanode wird als Hilfsanode bezeichnet. Die gegenüberliegende Ringanode stellt die Hauptanode dar [62].

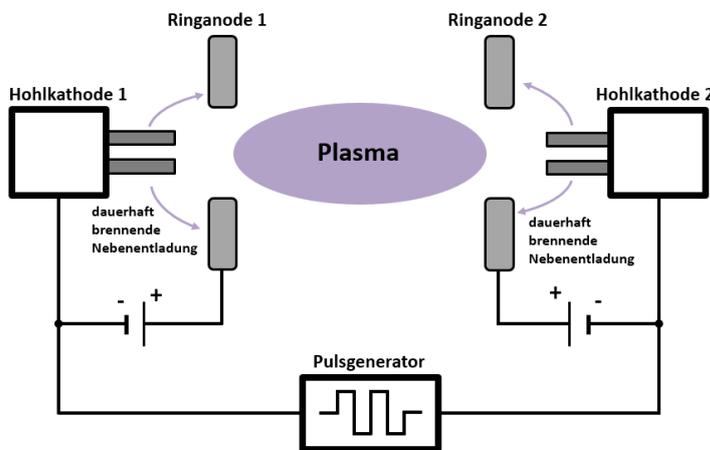


Abbildung 3.6: Anordnung zweier bipolar gepulster Hohlkathoden mit Ringanode zur Erzeugung eines dichten und symmetrischen Plasmas für die Bedampfungstechnologie nach dem Patent von Morgner *et al.* [62].

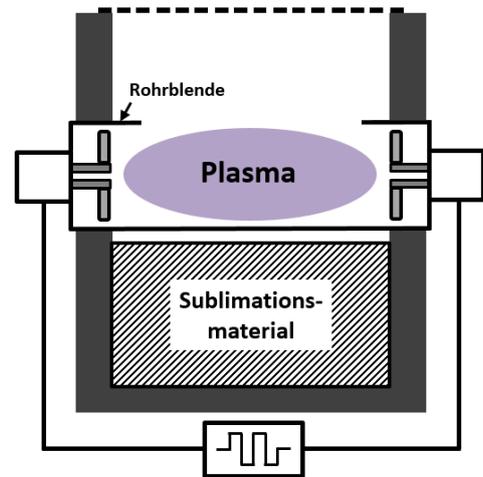


Abbildung 3.7: Weiterentwickelte Erfindung mit einer Rohrblende zur Separierung von Plasma und Materialdampf. Die Ringanoden sind elektrisch mit den Hohlkathoden verbunden und bilden einen Anodenkranz nach [63].

Zwischen den Hohlkathoden und ihrer Hilfsanode der Anordnung in Abbildung 3.6 brennt dauerhaft ein Plasma. Dies sorgt für eine ununterbrochene Elektronenemission aus der Hohlkathode unabhängig von der Polarität der Hohlkathode [62] und heizt die Hilfsanode. Das Aufheizen führt zur Verdampfung von abgedampftem Material auf der Anodenoberfläche. Dadurch ist es möglich, nichtleitfähige Materialien zu verdampfen. Da die Potentialdifferenz zwischen der Hohlkathode im kathodischen Betrieb und der Hauptanode größer ist als die Spannung zur Hilfsanode, wird das Plasma zwischen den Anoden aufgebaut [62]. Durch die Verwendung von mehreren Kathoden wird der Gesamtentladungsstrom erhöht. Dies resultiert in einem dichteren und symmetrischeren Plasma.

Die Anordnung verfügt über eine Vielzahl an Prozessparametern, was die Komplexität der Einrichtung ausmacht. Eine weiterentwickelte Apparatur zur Erzeugung von symmetrischen und dichten Plasmen durch gepulste Hohlkathoden mit einfacherer technischer Anordnung ist von Morgner *et al.* in einer Offenlegungsschrift [63] beschrieben. Die wichtigste Veränderung besteht im direkten elektrischen Kontakt der Hilfsanode mit der Hohlkathode. Das Fehlen der Spannungsquelle sorgt dafür, dass die Anode und die zugehörige Hohlkathode immer dasselbe elektrische Potential aufweisen. Im anodischen Betrieb ist die Querschnittsfläche der Hohlkathode vergrößert, um ausreichend Elektronen zur Aufrechterhaltung einer Bogenentladung aus dem Plasma aufzunehmen [63]. Die Hilfsanode hat somit die Aufgabe, die

Anodenfläche und damit den Entladungsstrom zu vergrößern. Eine Konsequenz aus dieser Veränderung der Einrichtung ist das Fehlen einer permanenten Bogenentladung zwischen Hohlkathode und Hilfsanode. Für die thermionische Emission von Elektronen muss die Hohlkathode geheizt sein. Da beide Hohlkathoden zunächst kalt sind, wird anfangs eine höhere Spannung angelegt und eine Glimmentladung gezündet. Die Spannung des Pulsgenerators variiert in Abhängigkeit vom Entladungsstrom. Es existieren Nachteile der beschriebenen Anordnung für den Aufheizvorgang der Hohlkathode: Thermische Energie wird von der Hohlkathode bedingt durch den mechanischen Kontakt an den Anodenkranz abgegeben [63]. Weiterhin ist die Anode im kathodischen Betrieb ebenfalls negativ geladen. Dies führt zu einer vergrößerten Fläche der gesamten Kathode und somit zu einem kleineren Heizstrom durch die Hohlkathode [63]. Daher ist es vorteilhaft, die negative Aufladung der Hilfsanode zu verhindern. Dies kann durch eine zwischen Anodenkranz und Hohlkathode geschalteten Diode realisiert werden [63]. Im anodischen Betrieb bleibt der Vorteil der vergrößerten Anodenfläche erhalten, während im kathodischen Betrieb die Ringanode kein negatives Potential besitzt.

Die Grundlage für die neue Geometrie der Plasmaquellen, welche in der vorliegenden Dissertation erstmals zum Einsatz kommt, stellt eine Patentanmeldung des Fraunhofer FEPs dar. Sie ist in der Abbildung 3.7 dargestellt. Die Anordnung der gepulsten Plasmaquellen ist dabei identisch mit der bereits vorgestellten vereinfachten Hohlkathodenanordnung mit Anodenkranz. Zusätzlich wird eine rohrförmige Blende zwischen den Hohlkathoden entlang der verlängerten Achsen angebracht. Diese Blende reduziert die Bedampfung der verwendeten Bauteile, sodass auch nichtleitende Verdampfungsmaterialien verwendet werden können. Innerhalb der Rohrblende, welche aus einem thermisch stabilen Material (z. B. Graphit) besteht, befindet sich das Plasma. Durch die Blende kann eine Separierung von Plasma und Materialdampf erreicht werden. Das Reaktivgas wird durch die rohrförmige Blende direkt in das externe Plasma geleitet. Weiterhin fixiert das Rohr die gesamte Anordnung der Plasmaquellen mechanisch. Die Geometrie der Rohrblende kann dabei variabel gestaltet sein.

4 Messtechnische Methoden

4.1 Ionensättigungsstromdichtemessung (ISSD)

Die Ionensättigungsstromdichte (ISSD)-Messung dient zur Charakterisierung des Plasmas. Die ISSD gibt an, wie viele Ionen dem Plasma entzogen werden können und stellt somit eine wichtige Charakterisierungsmethode des Plasmas für die Beschichtungstechnologie dar. Die ISSD-Messung basiert auf dem Prinzip der Sondenmessung, deren Grundlagen auf Irving Langmuir zurückgehen. Ein Kollektor (Sonde) im Plasma erzeugt aufgrund des elektrischen Potentials eine Raumladungszone („Plasmarandschicht“) [64]. Dadurch können Ladungsträger angezogen und abgestoßen werden. Ladungsträger, welche auf die Sondenoberfläche treffen, erzeugen einen zu messenden Strom. Aufgrund des geringen Drucks werden Stoßprozesse zwischen Ionen und Neutralteilchen in der Plasmarandschicht als vernachlässigbar klein angenommen [64]. Im Unterschied zu einer klassischen Langmuir-Messung wird bei der ISSD-Messung das Plasma durch die Großflächensonden beeinflusst und somit gestört.



Abbildung 4.1: Der Messkopf der ISSD-Messung mit 16 Sonden, welche einzeln angesteuert werden können.

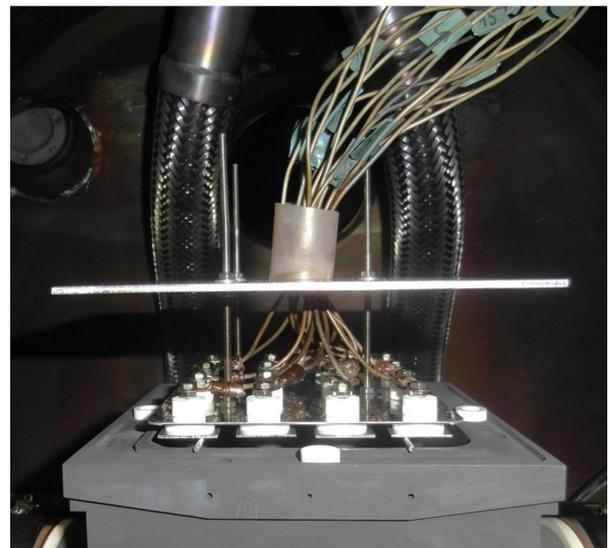


Abbildung 4.2: Aufbau der ISSD-Messeinrichtung. Die Messung wird zur Charakterisierung des plasmaunterstützten Prozesses im Graphittiegel vorgenommen.

Bei der vorliegenden Messung wird ein so großes, negatives Potential an die Sonde angelegt, dass nur positiv geladene Ionen die Oberfläche erreichen können und alle Elektronen abgestoßen werden. Alle positiv geladenen Ladungsträger im Einzugsbereich tragen zum Strom bei. Dieser Strom ist sowohl von der Dichte als auch von der Geschwindigkeit der Ionen abhängig [36]. Es kann daher mit Hilfe der ISSD-Messung eine Aussage getroffen werden, wie viele Ionen ein Substrat erreichen können. Dies nimmt eine wichtige Rolle für die Charakterisierung des plasmaunterstützten Prozesses ein.

Die Geometrie und Anordnung sind in der Abbildung 4.1 dargestellt. Die Messeinrichtung besteht aus 16

flachen Edelstahlsonden mit einer Größe von 2 cm x 2 cm. Die Sonden sind als Quadrat angeordnet. Der gesamte Aufbau ist so konzipiert, dass dieser für eine Messung innerhalb des Tiegels verwendet werden kann. In der Abbildung 4.2 ist der Messaufbau des Sondenkopfes dargestellt. Jede Sonde wird gesondert angesteuert und kann so separat auf ein elektrisches Potential gebracht werden. Zur ISSD-Messung werden alle Sonden sequenziell mit derselben Spannung versorgt und der sich einstellende Strom gemessen. Nach der Aufnahme aller Messwerte wird die angelegte Spannung erhöht und die Prozedur wiederholt bis sich eine Sättigung des gemessenen Stromdichtewertes einstellt. Der gemessene Wert der ISSD ist mit der Ladungsträgerdichte n_L entsprechend der Gleichung 4.1 [25] nach der Theorie von Bohm verknüpft.

$$j_I(max) = 0,566 \cdot n_L \cdot e \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T_e}{m_I}} \quad (4.1)$$

Dabei ist $j_I(max)$ die maximal gemessene Ionenstromdichte (= ISSD), e die Elementarladung, k die Boltzmann-Konstante, T_e die Elektronentemperatur und m_I die Masse eines Ions. Die beschriebene Messung überzeugt durch einen einfachen Aufbau. Jedoch kann keine Aussage über negativ geladene Ionen (z. B. Sauerstoffionen) beim Anlegen von einem positiven Potential getroffen werden, da bedingt durch diesen Aufbau eine Trennung von Elektronen- und Ionenstrom nicht möglich ist. Weiterhin kann die ISSD-Messung aufgrund der Bedampfungseffekte nicht während des Abscheidungsprozesses verwendet werden.

4.2 Strom-Spannungsmessung (I-U)

Solarzellen verhalten sich im unbeleuchteten Zustand wie Dioden. Auftreffendes Licht generiert Elektron-Loch-Paare, welche am pn-Übergang aufgrund des Gradienten im elektrochemischen Potential getrennt werden [108]. Dadurch entsteht eine Spannung an den Elektroden der Solarzelle. Zum näheren Verständnis der Funktionsweise einer Solarzelle und der Herleitung der I-U-Kennlinie soll auf die Literatur [108] verwiesen werden. Zur Auswertung der aufgenommenen I-U-Kennlinie wird das erweiterte 2-Diodenmodell verwendet, bei dem der Serienwiderstand R_s und der Parallelwiderstand R_{sh} berücksichtigt werden [48]:

$$I(U) = I_{ph} - I_{01} \left(\exp\left(\frac{q(U + IR_s)}{n_1 kT}\right) - 1 \right) - I_{02} \left(\exp\left(\frac{q(U + IR_s)}{n_2 kT}\right) - 1 \right) - \frac{U + IR_s}{R_{sh}} \quad (4.2)$$

Dabei ist I_{ph} der Photostrom, welcher bedingt durch die parasitären Widerstände betragsmäßig größer als der Kurzschlussstrom I_{sc} ist. Die erste Diode symbolisiert den Rekombinationsstrom in der quasineutralen Zone, während die zweite Diode den Rekombinationsstrom in der Verarmungszone beschreibt [48]. Dazu gehören die Dunkelströme I_{01} bzw. I_{02} sowie die Idealitätsfaktoren, wobei n_1 dem Wert '1' und n_2 dem Wert '2' zugeordnet werden. Weiterhin ist die Strom-Spannungskurve von der Temperatur T und der elektrischen Ladung q abhängig.

Die Beleuchtung der Solarzelle zur Aufnahme der I-U-Kennlinie wird über eine Halogenlampe (OSRAM HMI 4000WDXS Solar) realisiert, deren Intensität mittels einer Silizium-Referenzsolarzelle auf Standardtest-Bedingungen ($\sim 1000 \text{ W/m}^2$) eingestellt wird. Der Abstand zwischen Solarzelle und Lampe bleibt dabei gleich. Die zu vermessende CdTe-Solarzelle wird an ein Vierquadranten-Netzgerät (Keithley 2600, SMU - „source measurement unit“) angeschlossen. Zur Aufnahme der Kennlinie der Solarzelle wird eine externe Spannung angelegt. Das verwendete Messprinzip entspricht dem in der Literatur [48] beschriebenen Prinzip. Die Software „Tracer 3“ von Rera Solutions passt die Parameter der Gleichung 4.2 an die aufgenommene I-U-Kennlinie an, sodass die Abweichung einen Minimalwert annimmt.

4.3 Externe Quanteneffizienz (EQE)

Mittels dieser Messung kann eine Aussage getroffen werden, wie viele Photonen welcher Wellenlänge zum Strom der Solarzelle beitragen. Die Externe Quanteneffizienz (EQE) ist das Verhältnis der Anzahl an erzeugten Elektronen n_e zur Anzahl an Photonen n_γ , welche in dem entsprechenden Spektralbereich auf die Solarzelle treffen. Das EQE-Signal ist somit abhängig von der Wellenlänge λ (dispersiv). Die Anzahl an Elektronen wird durch die Photostromdichte J_{ph} quantifiziert. Auf Grundlage der Bestrahlungsstärke des einfallenden Lichtes E_{opt} kann mit Hilfe der Photonenenergie die Photonenzahl berechnet werden.

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_\gamma(\lambda)} = \frac{J_{ph}(\lambda)}{q} \cdot \frac{hc}{\lambda \cdot E_{opt}(\lambda)} = \frac{hc}{q\lambda} \cdot \frac{J_{ph}(\lambda)}{E_{opt}(\lambda)} = \frac{hc}{q\lambda} \cdot SR(\lambda) \quad (4.3)$$

Dabei sind das Plancksche Wirkungsquantum h , die elektrische Ladung von Elektronen q und die Lichtgeschwindigkeit c Naturkonstanten. Jeder Wellenlänge kann ein EQE-Wert zugeordnet werden. Das Verhältnis von Photostromdichte zur Bestrahlungsstärke wird auch als Spektrale Empfindlichkeit (SR-spectral response) bezeichnet.

Zur Messung der Externen Quanteneffizienz wird das „AB6000 QE Measurement System“ von Abet Technologies verwendet. Die Besonderheit an diesem Gerät ist die Nutzung von LEDs als Lichtquelle. Im Unterschied zu Systemen mit Halogen- oder Xenonlampen kann auf den Einsatz eines Choppers zur Erzeugung von Lichtpulsen und eines Filters für Frequenzen höherer Ordnung verzichtet werden. Die Frequenzen des Lichtes werden in einem Monochromator auf den benötigten Wert eingeschränkt. Mit Hilfe eines Strahlteilers wird das pulsierte, monochromatische Licht teils auf die Probe und teils auf einen pyroelektrischen Detektor gelenkt. Dieser Detektor gibt einen Spannungswert proportional zur Bestrahlungsstärke des Lichtes wieder. Das entstehende Signal der Solarzelle wird gemessen und zur Bestimmung der Photostromdichte verwendet. Das Verhältnis der Intensitäten des geteilten Lichtstroms am Strahlteiler wird über die Messung einer bekannten und zertifizierten Silizium-Referenzsolarzelle bestimmt.

4.4 Kapazitäts-Spannungsmessung (C-V)

Mittels der Kapazitäts-Spannungsmessung kann die Dotierungskonzentration im Absorbermaterial bestimmt werden. Die theoretische Voraussetzung für dieses Messprinzip stellt die Verarmungszone im Halbleitermaterial dar. Diese Verarmungszone kann ein Schottky-Kontakt oder ein p-n-Übergang sein, bei dem ein Halbleiter über eine wesentlich höhere Dotierung verfügt. Dabei wird angenommen, dass die Verarmungszone ein genau definiertes Ende besitzt und frei ist von Ladungsträgern [1]. Innerhalb dieser Zone befinden sich Dotieratomrümpfe, welche alle als komplett ionisiert betrachtet werden [31]. Die Breite der Verarmungszone variiert mit der angelegten Spannung [1, 31]. Die ortsabhängige Ladungsträgerdichte bleibt jedoch gleich. Die gesamte Region ist weiterhin elektrisch neutral, da freie Ladungsträger an den Rand der Verarmungszone driften und die ionisierten Fremdatome kompensieren [88]. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld, sodass der p-n-Übergang als Kapazität verstanden werden kann. Die Breite der Verarmungszone bzw. Raumladungszone (RLZ) ist abhängig von der Konzentration der ionisierten Fremdatome [31]. Aus dem Kapazitätsverlauf ergibt sich die Dotierungskonzentration N in Abhängigkeit der RLZ-Weite w [31].

$$A^2 N(w) = \frac{2}{e\epsilon} \left(\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV_T} \right)^{-1} \quad (4.4)$$

Hierbei ist A die Fläche der gemessenen Probe, e die Elementarladung, ϵ die Permittivität des Halbleiters und V_T die angelegte Spannung (DC-bias). Die Herleitung der Formel ist in [31] zu finden. Es ist ersichtlich, dass die Dotierungskonzentration N aus dem Anstieg der Funktion $C^{-2}(U)$ errechnet werden kann. Die Kapazität der Probe kann mit Hilfe eines LCR-Meters ermittelt werden, welcher mittels AC-Spannung konstanter Frequenz die Impedanz des Gesamtsystems bestimmt [1, 88].

Die CdTe-Solarzelle kann im äquivalenten Ersatzschaltbild im DC-Modus als eine Reihenschaltung von zwei entgegengesetzt geschalteten Dioden gesehen werden (vgl. Abbildung 4.3). Eine Diode symbolisiert den p-n-Übergang („junction“) und eine Diode steht für den Rückkontakt („contact“). Die Kontaktdiode als Tunneldiode repräsentiert den quasi-ohmschen Übergang von hochdotiertem CdTe zum Molybdänrückkontakt. Der DC-Anteil der angelegten Spannung fällt somit über beide Dioden ab. Im AC-Modus können die Dioden als Kapazität mit parallel geschaltetem Widerstand angesehen werden.

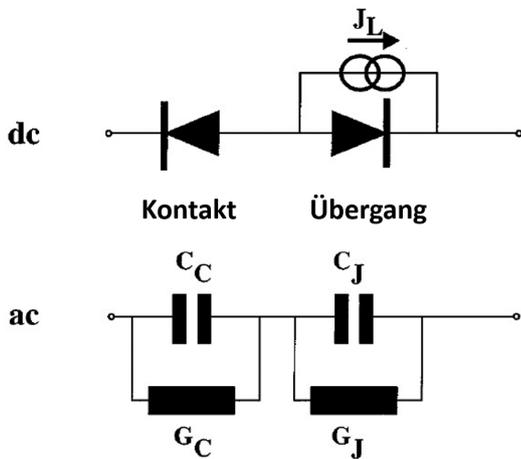


Abbildung 4.3: Ersatzschaltbild einer CdTe-Solarzelle im DC und AC-Betrieb nach [68].

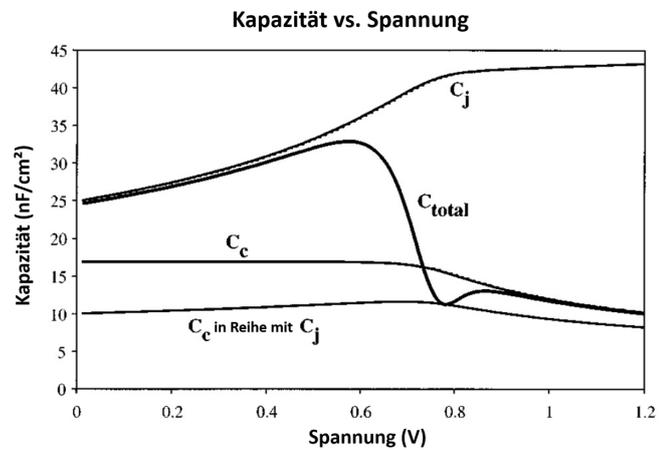


Abbildung 4.4: Simulierter Verlauf der Kapazität über der angelegten Spannung bei einer CdTe-Solarzelle nach [68].

Bei geringer angelegten Spannung ist die Barriere am Rückkontakt so groß, dass die Löcher durch diese Barriere tunneln können und die Spannung primär über den p-n-Übergang abfällt [68]. Die Gesamtkapazität (c_{total}) entspricht in etwa der Kapazität des p-n-Übergangs (c_j). In diesem Bereich wird der Anstieg der Funktion $C^{-2}(U)$ vom CdTe-Dotierungsprofil nahe des p-n-Übergangs bestimmt [68].

Eine höhere angelegte Spannung in Durchlassrichtung begründet eine Reduzierung der Barriere der Rückseitendiode, sodass der Tunneleffekt für Löcher nicht mehr gegeben ist und über der Rückseitendiode eine Spannung abfällt. Die Gesamtkapazität entspricht der Kontaktkapazität (c_c). Aus der Ableitung der Funktion $C^{-2}(U)$ in diesem Spannungsbereich kann die Dotierungskonzentration nahe des Rückkontakts berechnet werden [68].

4.5 Zeitaufgelöste Photolumineszenz (TRPL)

Das Ziel der zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung („Time Resolved Photoluminescence“, TRPL) ist es, eine Aussage über die Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern im CdTe zu erhalten. Dazu wird die Solarzelle durch das Glas mit Licht der Wellenlänge von 638 nm und mit einer Repitationsfrequenz von $5 \cdot 10^6$ Hz beleuchtet. Als Lichtquelle wird der Laser „EPL 640“ von „Edinburgh Photonics“ verwendet. Die reemittierte Strahlung der Probe (Photolumineszenz, PL) entspricht der strahlenden Rekombination im Absorber. Die Intensität der Photolumineszenz ist somit proportional der Dichte an

Überschussminoritätsladungsträgern. Daher werden indirekt alle Rekombinationsmechanismen von der TRPL-Abklingkurve detektiert. Ein schnellerer Intensitätsabfall ist gleichbedeutend mit einer schnelleren Abnahme an Überschussladungsträgern, was einer geringeren Lebensdauer entspricht.

Bei jedem Lichtimpuls werden Überschussladungsträger erzeugt. Die aus der Rekombination erzeugten Photonen werden zeitabhängig von einem Detektor (PMA-C 192-N-M, PicoQuant GmbH) gemessen und zu einer Gesamtkurve aufintegriert. Die zeitabhängige PL-Abklingkurve wird als mehrfache Exponentialfunktion $f(t)$ beschrieben. In der Literatur ist dies meist mit einem doppeltexponentiellen Fit (siehe Gleichung 4.5) realisiert [37],

$$f(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.5)$$

wobei A_i die Amplitude der jeweiligen Exponentialteile und τ_i die Lebensdauer der Minoritäten im CdTe darstellt. Der erste Exponentialteil ist durch eine schnellere Abnahme der PL-Intensität charakterisiert. Als Grund hierfür wird die Auswirkung des Gradienten des elektrochemischen Potentials am pn-Übergang gesehen. Dieser bewirkt ein Driften der Überschussladungsträger (Elektronen) in die CdS-Schicht, sodass die Ladungsträgerdichte im CdTe schneller sinkt [37, 38, 44].

Zur Minderung des Gradienten im elektrochemischen Potential [108] des pn-Übergangs wird während der TRPL-Messungen in der vorliegenden Dissertation eine Spannung von 1000 mV in Durchlassrichtung an die Solarzelle angelegt. Der Wert von τ_2 , welcher die reale Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten im CdTe abbilden soll, ist stark abhängig vom Anfangs- bzw. Endpunkt des exponentiellen Fits. Eine Quantifizierung der Messung wird durch die sich daraus ergebende Streubreite erschwert. Daher werden für die TRPL-Messungen in der vorliegenden Arbeit qualitative Vergleich der PL-Abklingkurven favorisiert.

4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Ein Primärelektronenstrahl wird mittels Feldemission (Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie, FE-REM) von einer Wolfram-Kaltkathode erzeugt. Mit Hilfe von magnetischen Linsen und Ablenkeinheiten wird dieser Elektronenstrahl zum Abrastern der Probe verwendet. Die Steuerung wird über einen Rastergenerator realisiert. Primärelektronen (PE) können im Festkörper gestreut, transmittiert oder absorbiert werden. Zusätzlich entstehen Sekundärelektronen (SE) bei der Wechselwirkung mit Atomen. Es werden Detektoren zur Messung von Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen verwendet. Jedem Messpunkt kann ein Messwert zugeordnet werden, sodass eine zweidimensionale Abbildung über den abgerasterten Bereich entsteht.

Der Elektronenstrahl erzeugt zusätzlich Ladungsträgerpaare im Absorber, die am pn-Übergang einer Solarzelle getrennt werden können. Der resultierende Strom wird erfasst, verstärkt und kann ebenfalls in einer zweidimensionalen Abbildung dargestellt werden (EBIC - „Electron Beam Induced Current“).

Für die Querschnittsaufnahme der Solarzellen wird in der vorliegenden Dissertation das Signal der Rückstreuelektronen (BSE - „back scattered electron“) detektiert. Der dafür verwendete „Upper Detector“ wird im LA-BSE („low angle-back scattered electron“- Modus betrieben. Der „Upper Detecor“ ist ein Detektor, welcher auf dem Prinzip von Everhart und Thornley [21, 74] basiert. Ein solcher Detektor besteht aus einer positiv geladenen Umhüllung, welche die langsamen Sekundärelektronen anzieht. Elektronen können durch die poröse Metallschicht, welche als Umhüllung fungiert, in den Detektor gelangen. Mittels eines elektrischen Feldes werden die Ladungsträger auf eine dünne Aluminiumschicht beschleunigt. Unterhalb dieser Schicht befindet sich ein Szintillator, welcher den Strom an Elektronen in ein Lichtsignal

umwandelt. Das generierte Licht wird in einem Photovervielfacher intensiviert und anschließend in ein elektrisches Signal konvertiert.

Die Rückstreuung der Primärelektronen ist abhängig von der Wechselwirkung mit den Atomkernen im Material [9]. Eine solche Wechselwirkung kann mathematisch mittels des Rutherford'schen Wirkungsquerschnitts beschrieben werden. Dieser ist demnach abhängig von der Kernladungszahl des Atoms und vom Einfallswinkel des Elektrons. Eine große Kernladungszahl hat einen vergrößerten Wirkungsquerschnitt zur Folge und führt somit zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung zwischen Atomkern und Ladungsträger [9]. Folglich sinkt die mittlere Eindringtiefe der Elektronen in das Material, was wiederum zu einer größeren Anzahl an rückgestreuten Elektronen führt. Somit steigt die Rückstreuungswahrscheinlichkeit der Elektronen mit größerer Kernladungszahl an [9]. Dadurch wird ein Kontrast zwischen verschiedenen Materialien optisch herausgestellt, welcher als Ordnungszahlkontrast bezeichnet wird.

Das Minimieren des Einfallswinkels zwischen dem Primärelektronenstrahl und der Probenoberfläche verkleinert den Streuwinkel der gestreuten Elektronen, was wiederum die Rückstreuungswahrscheinlichkeit erhöht. Folglich erscheinen die zum Primärstrahl geneigten Flächen heller in der REM-Aufnahme. Dadurch kann ein Topographiekontrast erreicht werden, welcher den Ordnungszahlkontrast überlagert. Da die Probenoberfläche für die Querschnittsaufnahme zuvor einer Ionenpräparation unterzogen wurde, ist der Topographiekontrast lediglich bei Oberflächenaufnahmen zu erwarten.

Messungen von Oberflächen, welche mittels Ionen poliert sind, zeigen im Rückstreuelektronensignal einen weiteren Effekt. Die Primärelektronen sind im Kristall umgeben von einem periodischen Gitterpotential. Aus der entsprechenden Blochwellenlösung dieser quantenmechanischen Problemstellung kann eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für die Elektronen berechnet werden. Befindet sich eine beugende Kristallnetzebene im Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte, tritt eine große Wechselwirkung mit dem Atomkern auf. Somit ist die Rückstreuungswahrscheinlichkeit der Elektronen abhängig von der Orientierung der Netzebenen im Kristall. Ein Kristallorientierungskontrast kann sichtbar gemacht werden.

Die topographische Aufnahme der Probenoberfläche wird mittels eines SE-Detektors durchgeführt, welcher ebenfalls auf dem Prinzip von Everhart und Thornley beruht. Das verwendete Messgerät für die FE-REM-Aufnahmen ist ein Hitachi SU8000.

4.7 Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES)

Als Messmethode für die Tiefenprofilanalyse dient GD-OES („Glow Discharge Optical Emission Spectrometry“). Das Prinzip dieser Messung beruht auf der Zerstäubung der auf Kathodenpotenzial liegenden Probenoberfläche mittels einer RF-Glimmentladung. Diese Glimmentladungsquelle basiert auf der Geometrie, welche von Grimm [29] beschrieben wird. Ziel ist es, einen möglichst flachen Sputtergraben für eine gute Tiefenauflösung zu erhalten. Im Plasma werden die gesputterten Atome zu einer für jedes Element charakteristischen, optischen Emission angeregt. Die Emission wird von einem Spektrometer aufgenommen.

Diese Messung ermöglicht die Aufnahme der Intensität der emittierten Strahlung von verschiedenen Elementen in Abhängigkeit der Sputterzeit. Die Schwierigkeit dieser Messmethode besteht in der Auswertung des zeitabhängigen Intensitätssignals. So kann über die Sputterrate eine Beziehung zwischen der Sputterzeit und der Sputtertiefe hergestellt werden. Die Sputterrate ist jedoch materialabhängig [7].

Weiterhin muss aus der gemessenen Intensität die Konzentration der einzelnen Elemente in der gesputterten Schicht bestimmt werden. Dazu wird das Konzept der Emissionsausbeute als Grundlage verwendet.

Dabei wird die Annahme getroffen, dass sich die Sputterrate und die gemessene Intensität einer Spektrallinie proportional zueinander verhalten. Der entsprechende Koeffizient beschreibt die Emissionsausbeute für ein Element und ist somit abhängig vom zu untersuchenden Material. Die Intensität einer Spektrallinie m des Elementes n ergibt sich zu (vgl. [7]),

$$I_{nm} = c_n q_b R_{nm} \quad (4.6)$$

wobei c_n die Konzentration des Elementes n , q_b die Sputterrate und R_{nm} die Emissionsausbeute der Spektrallinie m für das Element n ist. Die Quantifizierung stellt die größte Herausforderung der Messung dar und dominiert die Qualität bzw. die Genauigkeit der Ergebnisse. Es wird ein optisches Glimmentladungsspektrometer GD Profiler 2 von HORIBA Jobin Yvon verwendet, welches mit 46 Elementlinien auf dem Polychromator und zusätzlich mit einem hochauflösenden Monochromator ausgestattet ist.

4.8 Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

Eine weitere Tiefenprofilanalysemethode ist „Secondary Ion Mass Spectrometry“ SIMS, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass schwer detektierbare Elemente und inerte Gase gemessen werden können. Weiterhin ist SIMS im Vergleich zu GD-OES eine sehr sensitive Methode, sodass einzelne Atome lokalisiert werden können [1]. Dadurch ist es möglich, eine qualitativ gute Tiefenprofilanalyse durchzuführen. Nachteil dieser Messmethode ist die geringe Sputterrate, welche zu einer langen Messzeit führt. Bei den getätigten Messungen ist das „CAMECA SIMS 4550“ zum Einsatz gekommen.

Das Messprinzip basiert auf dem Abrastern der Probenoberfläche mit einem Ionenstrahl. Der verwendete Primärelektronenstrahl (Cäsiumionen Cs^+) sputtert auf einer Fläche von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ mit einer Energie von 5 keV Atome von der Oberfläche, welche teilweise ionisiert sind [106]. Diese Cluster aus Sekundärionen und Cäsiumionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und in einem Massenspektrometer detektiert [1]. In der verwendeten Ausführung wird ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet.

Die Ionisationseffizienz kann für verschiedene Elemente um Größenordnungen verschieden sein [106]. Durch das Verwenden von Standardkalibrationen ist es jedoch möglich, eine quantitative Abschätzung der Materialkonzentration aus der Signalintensität vorzunehmen. Da für die SIMS-Messungen keine angepassten „Standards“ zur Verfügung stehen, werden für die Quantifizierung zusätzlich EPMA („Electron Probe Microanalysis“)-Messungen herangezogen. Dabei tritt ein beschleunigter Elektronenstrahl (6 keV) auf die Probe auf, wobei die inelastische Streuung der Elektronen mit den Atomen des Materials zur Emission von Röntgenstrahlung führt. Aus der Intensität der für das Material charakteristischen Röntgenstrahlung wird die chemische Zusammensetzung des Materials bestimmt [77]. Die größte Schwierigkeit bei der Auswertung der SIMS-Analyse besteht im sogenannten Matrix-Effekt (siehe [106]). Dieser beschreibt die Veränderung der Ionisationswahrscheinlichkeit des zu analysierenden Materials von dessen Umgebung, welche durch die Auswahl der Primärionen verändert werden kann. Weiterhin verursacht der Primärionenstrahl sowohl ein Aufbrechen als auch eine Schaffung von Atombindungen, sodass sich Ionencluster auf der Oberfläche bilden [106]. Dies führt zu einem veränderten Verhalten und begrenzt die Tiefenauflösung der Messmethode.

4.9 UV/VIS-Spektroskopie und Ellipsometrie

Die UV/VIS-Spektroskopie wird zur Beschreibung des Absorptionsverhaltens der zu untersuchenden Schichten genutzt. Ein einfallendes Lichtquant kann beim Auftreffen auf die Probe reflektiert, transmittiert oder absorbiert werden. Der Anteil der absorbierten Photonen kann aus dem Reflektions- und Transmissionsgrad errechnet werden. Die Lichtintensität des transmittierten Strahls wird mittels eines Detektors gemessen und ins Verhältnis zur Intensität des einfallenden Lichts gesetzt. Dadurch kann der Transmissionsgrad T in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmt werden. Anschließend wird die Probe so positioniert, dass der reflektierte Lichtstrahl mittels einer Ulbrichtkugel gemessen werden kann. Die Geometrie der Ulbrichtkugel ermöglicht es, den Reflektionsgrad R der Probe sehr genau zu bestimmen. Für jede Wellenlänge kann der entsprechende absolute Absorptionsgrad A_{abs} berechnet werden. Jedoch sinkt nach dem Aufbringen einer reflektionserhöhenden Schicht (z. B. CdS auf TCO-beschichtetem Glas) die absolute Absorption der gesamten Probe. Zum Erhalt der reinen Absorption der Schicht A_{rein} muss daher der Reflexionsgrad herausgerechnet werden (vgl. Gleichung 4.7). So können Schichten mit unterschiedlichen Reflexionseigenschaften, welche aufgrund unterschiedlicher Schichtdicke oder Brechungsindex hervorgerufen sind, verglichen werden.

$$A_{rein} = \frac{A_{abs}}{A_{max}} = \frac{1 - R - T}{1 - R} = 1 - \frac{T}{1 - R} \quad (4.7)$$

Zur Bestimmung der Absorption wird das Zweistrahl-Spektralphotometer „Lambda 900“ von Perkin-Elmer mit einem Wellenlängenbereich von 185 nm bis 3300 nm verwendet. Zur Beschreibung der Funktionsweise bzw. des Aufbaus eines Zweistrahlgerätes soll auf die Literatur [86] verwiesen werden.

Das Absorptionsverhalten des zu untersuchenden Schichtsystems kann ebenfalls mittels Ellipsometrie ermittelt werden. Dazu wird die Probe mit einer elektromagnetischen Welle (Licht) bestrahlt. Zur Vereinfachung soll lediglich der Zeiger der elektrischen Feldstärke als Welle betrachtet werden. Das Licht trifft auf die Probe und wird zu einem bestimmten Anteil reflektiert. Die Interaktion mit dem Material wird durch den komplexen Brechungsindex N beschrieben.

$$N = n - ik \quad (4.8)$$

Dabei ist der Brechungsindex n der Realteil und der Extinktionskoeffizient k der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex. Der Extinktionskoeffizient ist abhängig vom Absorptionskoeffizienten α , wie es in der Gleichung 4.9 beschrieben ist.

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \quad (4.9)$$

Es wird linear polarisiertes Licht verwendet. Dies ist dadurch charakterisiert, dass die Schwingung des elektrischen Feldes eine Orientierungsrichtung aufweist. Für diese Messung wird das Prinzip der Superposition des Lichtes ausgenutzt. Bei der Überlagerung zweier polarisierter Lichtwellen bei einer Phasenverschiebung ungleich 0° und 90° entsteht elliptisch polarisiertes Licht.

Die elektrische Feldstärke des einfallenden, linear polarisierten Lichtes kann in eine Komponente parallel (E^p) und in eine Komponente senkrecht zur Einfallsebene (E^s) zerlegt werden. Die Amplitude des E-Feldes verändert sich nach der Reflexion. Der Anteil des reflektierten Strahls ist abhängig vom komplexen Brechungsindex (Fresnel Gleichungen) und für beide Komponenten der elektrischen Feldstärke unterschiedlich [98]. Weiterhin kommt es durch die Reflexion zu einer Phasenverschiebung Δ zwischen

der parallelen und der senkrechten Komponente. Dieses Δ (oder auch „Del“) ist abhängig von den optischen Eigenschaften des Substrats sowie der Dicke und den optischen Eigenschaften der darüberliegenden Schichten [98]. Das Verhältnis ρ aus den resultierenden (komplexen) Gesamtreflektionsgraden des Mehrschichtsystems für die parallel orientierten Schwingungen (R^p) und für die senkrecht orientierten Schwingungen (R^s) gilt als zentrale Gleichung für die ellipsometrische Messung.

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = \frac{|R^p|}{|R^s|} \cdot e^{i\Delta} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (4.10)$$

Mittels der Ellipsometrie können die Werte für Ψ (Änderung des Amplitudenverhältnisses) und Δ (Phasenverschiebung) ermittelt werden. Die Dicke der untersuchten Schicht und deren komplexer Brechungsindex werden auf Grundlage eines Modells berechnet. Zur Verbesserung der Modellanpassung an die Realität können die Ergebnisse der UV/VIS-Spektroskopiemessung verwendet werden. Die Messung von Ψ und Δ kann ggf. bei unterschiedlichen Einfallswinkeln durchgeführt werden, um Fehler in den berechneten Werten zu minimieren. Für die Messungen wird das Ellipsometrische Spektrometer SE850 von SENTECH Instruments verwendet.

4.10 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie („X-ray Diffraction“) soll Aufschlüsse über die Kristallstruktur von Halbleiterschichten und deren kristallographische Orientierung geben. Sie nutzt die physikalische Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit dem Kristallgitter der zu messenden Schicht. Die Röntgenstrahlung regt Elektronen im Atom zum Schwingen mit gleicher Frequenz an. Dadurch werden Photonen (elektromagnetische Wellen) emittiert, welche die gleiche Energie wie die Photonen des Primärstrahls besitzen. Dies ist das Prinzip der elastischen Streuung von Röntgenstrahlung („Röntgenbeugung“).

Bei schrägem Einfall des Primärstrahls treten Interferenzeffekte auf. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung wird konstant gehalten. In Abhängigkeit des Einfallswinkels tritt konstruktive oder destruktive Interferenz auf. Konstruktive Interferenz wird bestimmt durch den Abstand zweier Netzebenen (hkl), welche parallel zur Oberfläche orientiert sind. Somit entstehen Signale, deren Intensität abhängig von der Orientierungsverteilung der Kristalle ist. Der Abstand der Netzebenen zueinander ist ebenfalls abhängig von der Kristallstruktur. Dadurch können Informationen über den Kristall und über die Textur der gemessenen Schicht gewonnen werden. Bei einer solchen symmetrischen Messung werden der Detektor und die Röntgenquelle im gleichen Winkel angeordnet. Damit ist der Beugungsvektor immer senkrecht zur Oberfläche. Für die Beurteilung der relativen Verteilung der Kristallorientierung (hkl -Ebene parallel zur Oberfläche) wird der Texturkoeffizient TC_{hkl} (Gleichung 4.11) verwendet.

$$TC_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0,hkl}}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I_{hkl}}{I_{0,hkl}}} \quad (4.11)$$

Dabei wird die gemessene Intensität I_{hkl} verglichen mit der Intensität des zufällig orientierten Materials $I_{0,hkl}$. N ist die Anzahl aus ausgewerteten XRD-Signalen. Aus dem Wert für den Texturkoeffizient kann eine Vorzugsorientierung abgeleitet werden. Für dünne Schichten ist dieses Vorgehen mit Problemen verbunden. Orientierungsinformationen aus dem Substrat überlagern die XRD-Messungen [1]. Grund dafür ist die hohe Transmission von Röntgenstrahlung durch dünne Schichten. Zur Reduzierung eines Überlagerungseffektes wird ein geringer Eintrittswinkel für den Primärstrahl eingestellt. Dieser Winkel wird

konstant gehalten und der Detektor verändert den Winkel zur Probe („Detektorscan“). Diese Messmethode wird als GIXRD („Glazing Incidence XRD“) bezeichnet. Nachteil dieser Technologie ist, dass keine Aussage über die Textur getroffen werden kann.

5 Versuchsaufbau der PECSS-Einrichtung

5.1 Aufbau der Hohlkathoden-Plasmaquelle

Dieses Kapitel zeigt die Konstruktion einer PECSS-Einrichtung basierend auf dem theoretischen Ansatz, welcher im FEP-Patent (s. Abbildung 3.7) beschrieben ist. Dieses Patent stellt das Konzept der PECSS-Einheit dar. Die Ausgestaltung der Plasmaquellen und die experimentelle Umsetzung der Bedampfungseinheit werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben. Als Basis für die benötigte Plasmaquelle steht eine am Fraunhofer FEP entwickelte Plasmaquelle [24] zur Verfügung. Spezielle Anforderungen an die entsprechende Plasmaquelle für die Integration in den PECSS-Prozess machen eine konstruktive Überarbeitung notwendig. So soll aufgrund der räumlich eingeschränkten Gegebenheiten in der CSS-Abscheidkammer die Plasmaquelle gegenüber der existierenden Varianten verkleinert und die gesamte Einrichtung kompakter gestaltet werden. Eine Spule zur Erzeugung eines Magnetfelds ist nicht vorgesehen. Diese Maßnahme ist für eine kompaktere Gestaltung notwendig. Darüber hinaus ist es wichtig, dass die Plasmaeinrichtung über einen unkomplizierten Aufbau verfügt, der eine technisch einfache Integration in die Bedampfkammer ermöglicht.

In Halbleiteranwendungen muss die Konzentration an Fremdatomen in der Schicht gering sein, da jede Verunreinigung die Eigenschaft der Schicht bzw. des Schichtstapels verändern kann. Eine vollständige Funktionsfähigkeit ist dann nicht mehr gegeben. Insbesondere der Einbau von Kupfer in der Nähe des Heterokontaktes kann im Anwendungsgebiet der CdTe-Photovoltaik zu einer starken Degradation oder sogar einem Ausfall der Zelle führen [20]. Die Plasmaeinrichtung soll daher über eine sehr geringe Emission an Kontaminationsatomen verfügen. Ergänzend ist anzumerken, dass die Veränderung der Schichteigenschaften durch den Einbau spezieller Elemente beabsichtigt sein kann. So werden gezielt Fremdelemente in Schichten eingebracht, um Effekte hervorzurufen, welche für die jeweilige Anwendung nützlich sind (z. B. Dotierung). Mögliche Kontaminationsquellen im Plasmaprozess sind parasitäre Entladungen (Kaltbögen, Nebenentladungen) in der Plasmaeinrichtung. Aufgrund der Sputterwirkung dieser Plasmen werden Fremdatome gelöst. Die Vermeidung solcher Effekte stellt daher eine wichtige Anforderung an die Plasmaquelle dar, welche durch Dunkelraumabschirmungen erreicht werden soll.

Ein Längsschnitt der konzipierten Hohlkathodeneinrichtung ist in der Abbildung 5.1 dargestellt. Die Hohlkathode (1) hat einen Außendurchmesser von 12 mm und besteht aus Molybdän. Die Innenseite der Hohlkathode ist mit dem hochemittierenden Material Lanthanhexaborid LaB_6 ausgekleidet. Dieses Material verfügt über eine sehr geringe Austrittsarbeit und ist damit gut als Elektronenemitter geeignet. Die Kathode wird mittels eines Kupferkörpers (3a) fixiert. Der Kathodenkupferkörper dient ebenfalls als elektrische Kontaktierung der Kathode. In der Abbildung 5.2 (links) ist die in der Plasmaquelle befestigte Hohlkathode gezeigt.

Vor der Hohlkathode befindet sich die Graphitanode (2). Die Graphitanode ist in einem Kupferkörper (3b) eingepasst, welcher die Anode ebenfalls elektrisch kontaktiert. Bedingt durch die räumliche und elektrische Trennung der Kupferkörper können Anode und Kathode separat kontaktiert werden. Dies ermöglicht

einen vielfältigen Einsatz der Plasmaquelle. Für die Versuche in der vorliegenden Dissertation liegen Anode und Kathode jedoch auf demselben elektrischen Potential. In den beiden Kupferkörpern befinden sich Kanäle für die Wasserkühlung. Durch zwei getrennte Kühlkreisläufe werden Anode und Kathode separat gekühlt. Kupfer ist aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit, seiner Korrosionsstabilität und seiner guten elektrischen Leitfähigkeit das ideale Material zur Erfüllung der gestellten Anforderungen an den Plasmaquellenkörper. Darüber hinaus zeichnet sich Kupfer durch seine einfache Verarbeitbarkeit aus.

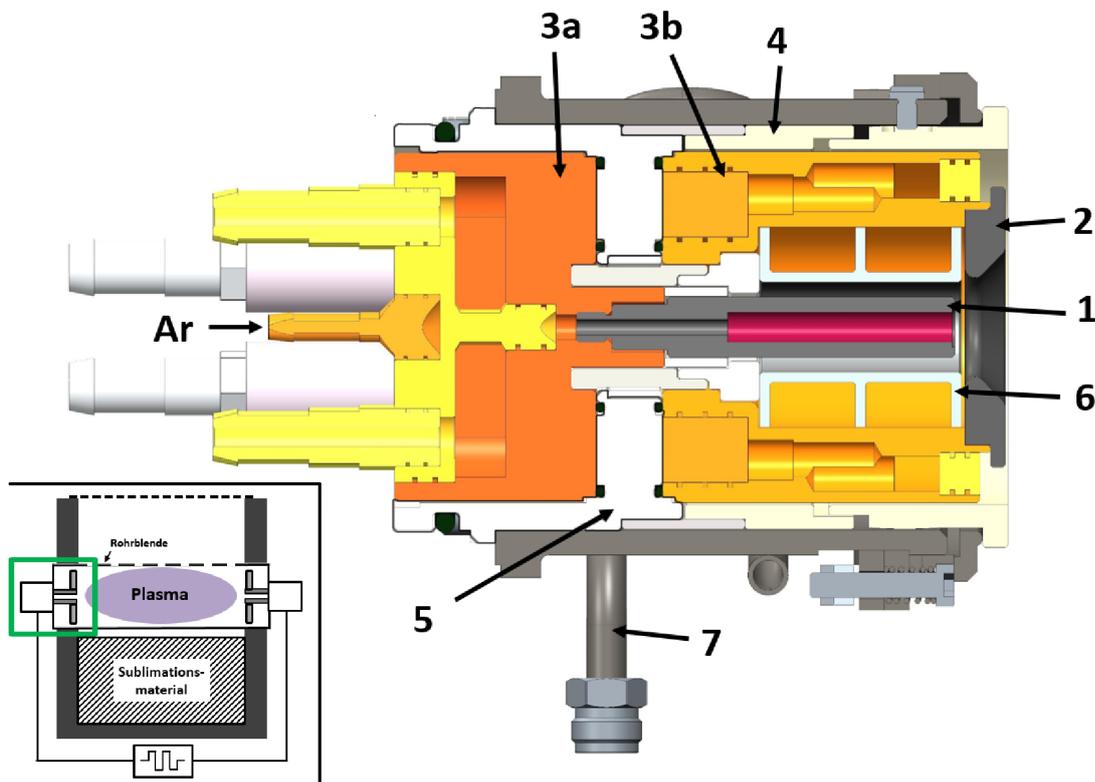


Abbildung 5.1: Längsschnitt der verwendeten Hohlkathodeeinrichtung. Wichtigste Eigenschaften sind die elektrische und bauliche Trennung von Anode und Kathode sowie die Existenz von drei separaten Kühlkreisläufen. (1) Hohlkathode; (2) Anode; (3a) Kathodenkühlkörper; (3b) Anodenkühlkörper; (4) Keramikeinsätze; (5) Kunststoffeinsatz; (6) Graphitzylinder; (7) externer Kühlkreislauf

Beide Kupferkörper sind durch einen Kunststoffeinsatz (5) elektrisch voneinander getrennt. Neben Kunststoff werden für die elektrische Isolierung von Anodenpotential und Potential des Plasmaquellenkörpers bzw. des Tiegels auch Keramikeinsätze (4) verwendet. Keramik (meist Aluminiumoxid) ist sehr hitzebeständig und wird daher in den thermisch beanspruchten Regionen der Plasmaquelle verwendet. Die Vorteile von Kunststoff hingegen sind die einfache Verarbeitbarkeit und die geringen Kosten, sodass Kunststoff in den weniger thermisch und elektrisch beanspruchten Bereichen der Anordnung zum Einsatz kommt.

Der Anodenkupferkörper (3b) muss vor einer Einwirkung des Plasmas geschützt werden. Dafür wird ein Graphitzylinder (6) eingeschoben, welcher die Hohlkathode umschließt. Der Abstand zwischen der Hohlkathode und dem auf Anodenpotential liegenden Graphitzylinder ist geringer als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, sodass keine Stoßionisierung stattfinden kann (Dunkelraumabschirmung). Der zylindrische Graphiteinsatz (6) wird durch die Anode (2) fixiert.

Neben den beiden internen Kühlkreisläufen für Anode und Kathode wird die Plasmaeinrichtung auch von außen gekühlt. Dazu ist ein externer Kühlkreislauf (7) auf dem Gehäuse angebracht. Für jede Hohlka-

thodeneinrichtung existieren drei separate Kühlkreisläufe. Weiterhin sind der Anschluss für das Argongas und die elektrischen Anschlüsse für Anode und Kathode auf der Rückseite installiert. Die elektrischen Anoden- und Kathodenzuführungen werden parallel von der Plasmaeinrichtung durch die evakuierte Kammer geführt. Es ist zu beachten, dass zwischen den elektrischen Leitungen bei zu geringem Abstand im Vakuum ein Lichtbogen entstehen kann. Dadurch kommt es zum Aufschmelzen der Zuführungen und zum Einbruch der Spannung zwischen den Elektroden, sodass kein Plasma an der Hohlkathode gezündet werden kann. Die gängige Methode zur Vermeidung dieses Effektes ist die Einhausung und Belüftung aller Zuführungen. Durch den hohen Druck wird eine Abnahme der mittleren freien Weglänge für Elektronen erreicht, was eine Reduzierung der kinetischen Energie bis unterhalb der Ionisierungsschwelle zur Folge hat (vgl. Paschenkurve).

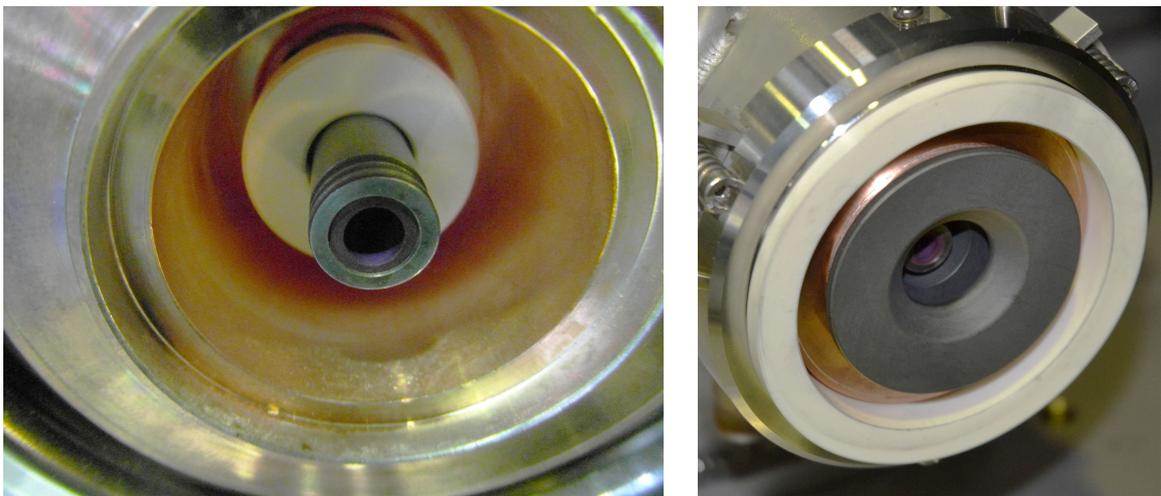


Abbildung 5.2: Der Zusammenbau der Plasmaquelle mit dem Hohlkathodenröhrchen (links) und der Graphitanode (rechts). Links: Es ist der Kupferkörper der Anode sowie die Hohlkathode mit dem Lanthanhexaborideinsatz sichtbar. Rechts: Die Graphitanode wird in den Kupferkörper geklemmt und verdeckt den zylindrischen Graphiteinsatz. Es ist die weiße Isolationskeramik zu sehen.

Für den PECSS-Prozess werden zwei sich gegenüberliegende Hohlkathodeneinrichtungen am CSS-Tiegel (1) angebracht. Dies ist in der Abbildung 5.3 im Längsschnitt dargestellt. Die durch das Plasma erwärmte Rohrblende (2) dient als Wärmequelle. Bei Kontakt zwischen Sublimationsgut und Rohr wird die Sublimationsrate bzw. das gesamte Verhalten des Prozesses beeinflusst. Der maximale CdS-Füllstand im Tiegel ist daher auf die Unterkante der Rohrblende beschränkt.

Die Hohlkathoden werden aus thermischen Gründen mit einigem Abstand zum Tiegel angebracht. In der Abbildung 5.3 ist der Tiegelheizer, der ebenfalls für die räumliche Homogenität der Tiegeltemperatur notwendig ist, aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Die Präsenz der wassergekühlten Hohlkathodeneinrichtung unmittelbar im Tiegelheizerbereich ist unerwünscht, da diese zu einem thermischen Gradienten und zu lokalen Temperaturminima im Tiegel führt und somit energetisch ineffizient ist. Da die Hohlkathodeneinrichtung ebenfalls vor externen Wärmequellen geschützt werden muss, wird ein Graphiteinsatz (3) als Abstandshalter verwendet. Dieser Graphitabstandshalter besteht aus zwei ineinander verschraubten Zylindern. Daher ist es möglich, eine Führung des Reaktivgasgemisches vorzunehmen, welche mit guter räumlicher Gleichmäßigkeit durch spezielle Düsen (5) in das externe Plasma der Rohrblende eingelassen wird. Weiterhin ist im Abstandshalter ein Einschub für ein Glasfaserkabel für emissionsspektroskopische Messungen am Plasma (6) vorgesehen. Sowohl das Glasfaserkabel als auch die Reaktivgaszuführung (4) sind am Tiegel befestigt.

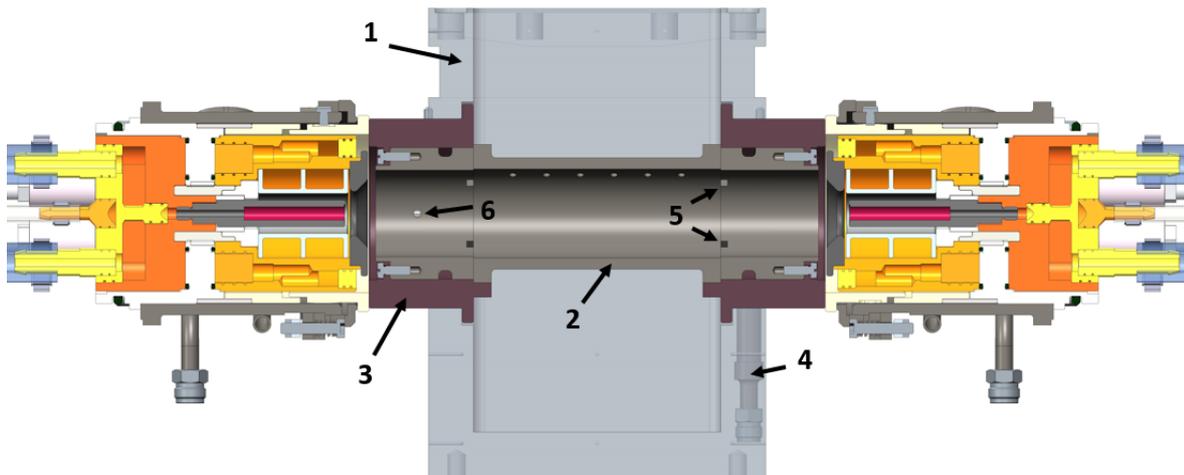


Abbildung 5.3: Die Anordnung des Plasma-Enhanced Close Spaced Sublimation (PECSS)-Prozesses. Zwei Hohlkathoden-Plasmaquellen werden am Tiegel gegenüberliegend angeordnet. Aus thermischen Gründen sind die Hohlkathodeneinrichtungen mit einigem Abstand zum Tiegel aufgestellt. Die Rohrblende (2) fixiert die gesamte Anordnung und ist maßgeblich für die Funktionalität des Gesamtprozesses verantwortlich. (1) Tiegel; (2) Rohrblende; (3) Abstandshalter; (4) Reaktivgaszuführung; (5) Reaktivgasdüsen; (6) Einschub für emissionspektroskopische Messungen.

Zur Fixierung der gesamten Hohlkathodenanordnung wird die Rohrblende (2) im Tiegelraum installiert. Die Blende mit einem Außendurchmesser von 50 mm schränkt den Durchlass von Dampfteilchen ein. Es wird angenommen, dass der Strom an Dampfteilchen unterhalb der Rohrblende lateral konstant verteilt ist. Unter der Berücksichtigung der Verdickung der Blende am Tiegelrand kann bei einer Breite des Tiegelinnenraums von 110 mm von einem nominellen Verlust an Dampfparkeln von etwa 46 % ausgegangen werden. Während des Bedampfungsprozesses scheidet sich erfahrungsgemäß Material an der Tiegelwand ab, sodass die Möglichkeit einer weiteren Verminderung des Durchlasses von Dampfparkeln besteht. Somit entsteht im Bereich der Rohrblende eine räumliche Inhomogenität in der Dampfdichteverteilung.

Die aus der geringen mittleren freien Weglänge resultierende große Anzahl an Stößen zwischen den dissoziierten Partikeln sorgt dafür, dass sich laterale Verteilungsunterschiede im Dampfstrom ausgleichen. Bedingt durch den zusätzlichen Gasstrom wird die mittlere freie Weglänge der Dampfteilchen weiter reduziert. Der laterale Gradient in der Dampfparkeldichte verschwindet demnach im Bereich oberhalb der Rohrblende, sodass von einer homogenen Dampfparkelverteilung ausgegangen wird. Weiterhin wird eine beheizte Lochplatte (vgl. Patent von Gegenwart & Richter aus Kapitel 3.1) verwendet, welche ebenfalls für einen räumlich homogenen Dampfstrom auf das Substrat sorgt. Abschattungseffekte durch die Rohrblende und deren Auswirkung auf die Homogenität der Schichtdicke auf dem Substrat können daher gering gehalten werden.

Die elektrische Ansteuerung der Hohlkathodenanordnung wird durch eine spezielle vom Fraunhofer FEP mitentwickelte Stromversorgung namens „i-Pulse“ realisiert. Dieser stromgesteuerte Energieversorger legt zwischen den beiden Ausgängen eine variable Spannung an, sodass der vorgegebene Entladungsstrom durch das Plasma fließt. Zum Zünden einer Hohlkathodenbogenentladung wird eine höhere Spannung benötigt. Direkt nach dem Zündvorgang sinkt der Spannungswert deutlich ab. Nach einer definierten Plasmapulszeit (t_{on}) wird die Entladungsspannung ausgeschaltet und umgekehrt gepolt wieder angelegt. Die Zeit zwischen den Spannungspulsen wird als Auszeit (t_{off}) bezeichnet. In der Messung des Entladungsstroms und der eingespeisten Leistung besteht ein systematischer Fehler. Für beide Messungen beträgt dieser etwa $\pm 1\%$ des Endwertes, welcher für die Strommessung 200 A (± 2 A) und für die Leistungsmessung 60 kW ($\pm 0,6$ kW) beträgt.

5.2 Definition verschiedener Betriebsmodi

Zum Betrieb der PECSS-Einrichtungen können verschiedene Modi gefahren werden. In diesem Abschnitt wird jeder Modus vorgestellt und charakterisiert. In der Abbildung 5.4 sind drei mögliche Geometrien von Rohrblenden im Tiegel abgebildet. Die PECSS-Anordnung ist links im Querschnitt (schematische Darstellung) und rechts in der Draufsicht (Fotographie) dargestellt. Die Hohlkathodenplasmaquellen befinden sich seitlich des Tiegels. Im Bild a) ist die 'Geschlossene Rohrblende' (GRB) dargestellt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass lediglich thermische Wechselwirkung zwischen dem Plasma im Inneren der Rohrblende und dem Tiegelraum stattfinden kann. Eine plasmaaktivierte Bedampfung ist nicht möglich. Der Plasma- und der Bedampfungsraum sind in dieser Konfiguration als komplett getrennt zu betrachten.

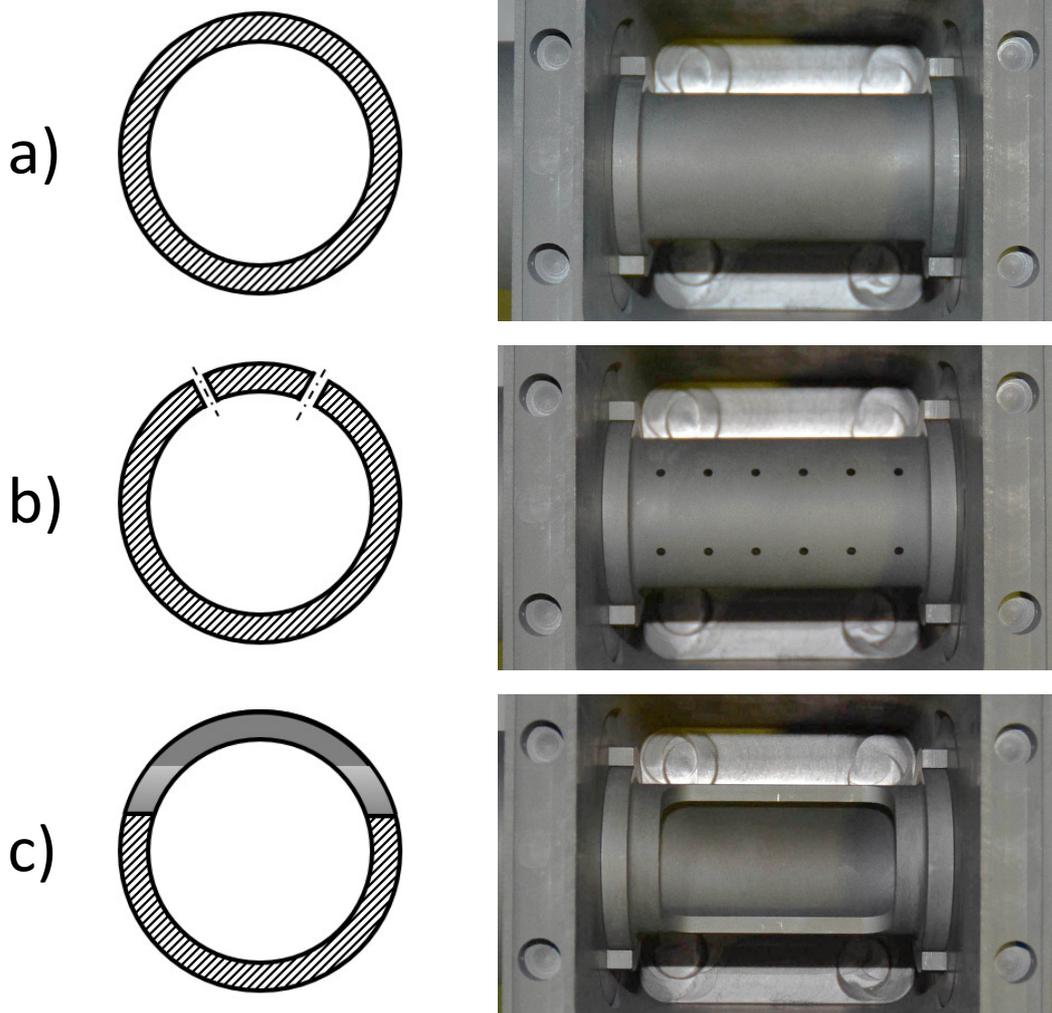


Abbildung 5.4: Verschiedene Rohrblenden-Geometrien für den PECSS-Prozess. Links: Querschnitt mit Blick zur Hohlkathode; Rechts: Draufsicht auf die PECSS-Plasmaeinrichtung mit verschiedenen Rohrblenden. Der Aufbau ist für die Charakterisierung der Einrichtung im „EMO“ installiert. Es sind drei verschiedene Rohrblenden dargestellt: a) 'Geschlossene Rohrblende', b) 'Düsenrohrblende' und c) 'Offene Rohrblende'. Diese Blenden werden zur Realisierung der verschiedenen Betriebsmodi benötigt.

Das Bild b) der Abbildung 5.4 zeigt die 'Düsenrohrblende' (DRB), welche durch insgesamt 12 kleine Öffnungen charakterisiert ist. Diese Rohrblende wird nur zur Charakterisierung der PECSS-Quelle verwendet. Mit Hilfe der Düsen können Argonatome aus der Rohrblende entweichen, um den Überdruck im

Rohr zu mindern. Aufgrund der geringen Fläche der Düsen im Verhältnis zur Mantelfläche der Rohrblende kann keine messbare Anzahl an Ionen aus dem Graphitelement in den Tiegelraum gelangen. Die 'Offene Rohrblende' (ORB) im Bild c) zeichnet sich hingegen durch eine große Öffnung aus. Mit Hilfe der drei verschiedenen Rohrblenden können im PECSS-Betrieb drei verschiedene Modi gefahren werden:

1. „kein Plasma“:

Dieser Modus ist dadurch charakterisiert, dass keine Wechselwirkung zwischen Plasma und Dampfteilchen stattfindet. Somit wird das reine CdS-Ausgangsmaterial analog des CSS-Prozesses auf dem Substrat abgeschieden. Dieser Modus wird verwendet, um CSS-Referenzschichten herzustellen. Eine Variante für die Umsetzung des „kein Plasma“-Modus ist der Ausbau der Rohrblende. Die fehlende Rohrblende führt jedoch zur Bedampfung der Hohlkathodeneinrichtung. Weiterhin ist die Plasmaanordnung ohne Rohrblende nicht fixiert, sodass sich während des Betriebs Teile lösen können. Ein solcher Betrieb ist daher nicht vorgesehen. Eine weitere Methode zur Realisierung des „kein Plasma“-Modus ist der Einsatz der 'Geschlossenen Rohrblende' (s. Abbildung 5.4 a)). Ein Argonplasma wird zur aktiven Heizung der Blende gezündet. Dadurch wird die Rohrblende geheizt, sodass die Menge an abgeschiedenem Sublimationsmaterial gering ist. Der sich aufbauende Druck im Rohr kann z. B. über den Einschub des optischen Kabels im Graphitabstandshalter entweichen.

2. „Plasmaaktivierung“:

In diesem Modus wird das Plasma ohne Zufuhr von Reaktivgas gezündet. Die entstehenden Argonionen stoßen mit Dampfparkeln des Bedampfungsmaterials zusammen und transferieren so ihre kinetische Energie. Dieser Prozess wird als „Aktivierung der Dampfparkel“ bezeichnet. Für den Plasmaaktivierungsmodus ist die 'Offene Rohrblende' geeignet, da aufgrund der Öffnung Argonionen entweichen und Dampfparkel in das Plasma gelangen können.

3. „reaktive Plasmaaktivierung“:

Im reaktiven-Plasma Modus werden dem gezündeten Plasma ein oder mehrere Reaktivgase (z. B. Sauerstoff) zugeführt. Das Reaktivgas wird im Plasma ionisiert. Die entstehenden Radikale reagieren mit den Dampfparkeln und können ggf. neue Materialien bilden. Voraussetzung dafür sind Stöße zwischen Reaktivgasionen, angeregten Reaktivgasteilchen und Dampfteilchen. Da der CSS-Prozess auf dem Prinzip der Diffusionsbewegung basiert (geringe mittlere freie Weglänge der Teilchen im Tiegel als Voraussetzung), wird eine solche Dampfphasenreaktion als wahrscheinlich angenommen. Eine solche Reaktion kann ebenfalls nach der Abscheidung auf dem zu beschichtenden Substrat stattfinden. Durch den Einsatz der 'Offenen Rohrblende' ist es möglich, gleichzeitig Dampfparkel zu aktivieren und diese zu oxidieren.

5.3 Inbetriebnahme der Plasmaeinrichtung

Die PECSS-Einrichtung wird zunächst in der Versuchsanlage EMO eingebaut. Die reine Plasmaquelle wird im Zusammenspiel mit dem Tiegelsystem charakterisiert (siehe Kapitel 6). Dabei wird auf die Sublimation des Halbleitermaterials verzichtet. Damit einhergehend sind keine Heizelemente installiert. Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 5.5 dargestellt. Auf einer Grundplatte ist der Graphittiegel befestigt. An zwei gegenüberliegenden Seiten ist jeweils eine Hohlkathodenplasmaquelle angebracht. Es stehen zwei verschiedene Hohlkathodenröhrchen zur Verfügung. Die LaB₆-Hohlkathode (Abbildung 5.6, rechts) besteht aus einem Molybdänkörper mit einem Außendurchmesser von 12 mm. Ein Keramikeinsatz aus LaB₆ dient als Emissionsmaterial für Elektronen. Dieses Material besitzt eine geringe Austrittsarbeit von

ca. 2,28 eV [90]. Als Alternative kann eine Wolframkathode (Abbildung 5.6, links) verwendet werden. Die Wolframwendel ist in einem Molybdänkörper mit einem Außendurchmesser von 10 mm integriert. Die Austrittsarbeit von Wolfram ist abhängig von der kristallographischen Orientierung. Die vorliegende Hohlkathode verfügt jedoch über ein polykristallines Wolfram-Emissionsmaterial. Es ist davon auszugehen, dass die entsprechende Austrittsarbeit größer als 4,3 eV [65] ist.



Abbildung 5.5: Installierte PECSS-Einrichtung in der Versuchsanlage „EMO“. Mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus kann die Plasmaeinrichtung untersucht und charakterisiert werden.

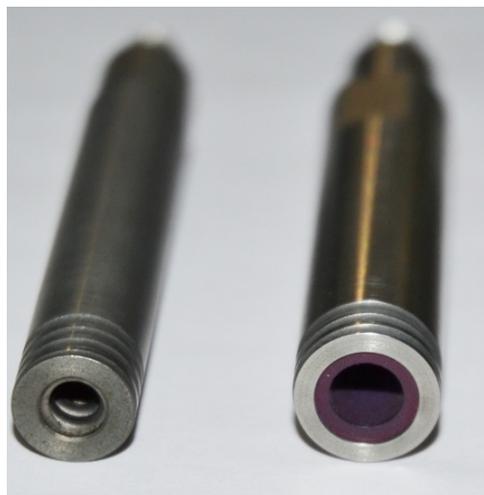


Abbildung 5.6: Verschiedene Hohlkathodenröhrchen für die PECSS-Anordnung. Links: Wolframkathode mit Molybdänkörper; Rechts: Molybdänkathodenkörper mit Lanthanhexaborid-Einsatz.

Im Betrieb der bipolar gepulsten Hohlkathoden wird der Entladungsstrom vorgegeben. Dieser besteht aus dem Strom an Elektronen und dem Strom an Ionen. Am Ausgang der Stromversorgung wird der reale Entladungsstrom gemessen. Der Wert der korrespondierenden Entladungsspannung hingegen wird über die elektrische Leistung ($P = U \cdot I$) berechnet und entspricht somit nicht der realen Entladungsspannung. Durch die Plasmapulszeit (t_{on}) und die Auszeit (t_{off}) kann die Pulsfrequenz variiert werden. Darüber hinaus kann der Argon- und Sauerstofffluss verändert werden, um Einfluss auf die Eigenschaften des Plasmas im Tiegel zu nehmen.

Zum Erzeugen eines Plasmas ist das Emittieren von Elektronen aus dem Hohlkathodenmaterial notwendig. Dazu muss das Kathodenröhrchen thermisch aufgeheizt werden. Es ist zu beobachten, dass sich nach dem Anlegen der Entladungsspannung kleine Kaltbögen („Mikrobögen“) ausbilden. Solche Mikrobögen, welche die Eigenschaft haben, unkontrolliert zu brennen, führen zu starker Erhitzung. Der Nachteil dieses Vorgangs ist der hohe Verschleiß des Kathodenmaterials bedingt durch das lokale Aufschmelzen der Hohlkathodenkörper. Als Folge dieses Effektes gelangen glühende Partikel in den Tiegelraum. Eine Aufnahme dieses Phänomens, welches nur während der Zündphase mit kalten Kathoden auftritt, ist in der Abbildung 5.7 sichtbar.

Der Zündvorgang ist geprägt durch eine Instabilität der Entladungsspannung bedingt durch das spontane Auftreten von Mikrobögen. Nachdem die Hohlkathoden die für die Elektronenemission erforderliche Mindesttemperatur erreicht haben, schlägt das Verhalten des Plasmas in eine stabil brennende Bogenentladung um. Im PECSS-Prozess wird die Probe erst nach dem Zünden des Plasmas über den Tiegel geführt. Dadurch ist eine Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Substrat ausgeschlossen. Die Zündung des Plasmas wird vereinfacht, wenn während dieses Vorgangs der vorgegebene Entladungsstrom niedrig und der Gasfluss hoch gehalten wird. So ist es bei der Verwendung der 'Offenen Rohrblende'

durchaus notwendig, zusätzlich Reaktivgas in den Rezipienten einzulassen. In der Abbildung 5.7 ist der Einlass von Sauerstoff durch die charakteristische weiße Farbe des Plasmas erkennbar.



Abbildung 5.7: Während des Zündvorgangs kann es zur Ablösung von Hohlkathodenmaterial kommen. Die glühenden Partikel werden bei der Verwendung der 'Offenen Rohrblende' im Tiegelraum verteilt.

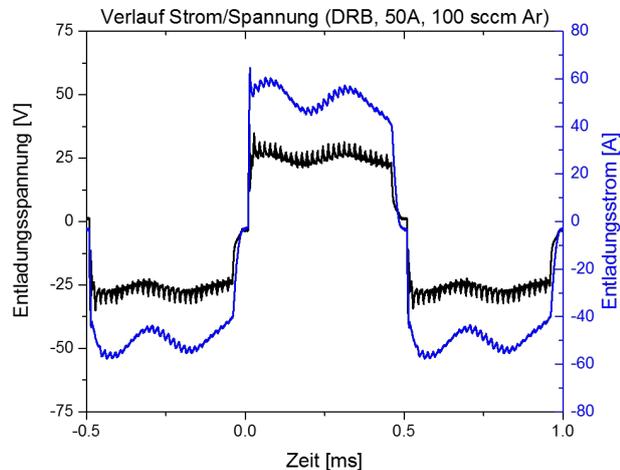


Abbildung 5.8: Oszilloskopmessungen der Entladungsspannung und des Entladungsstroms durch die Hohlkathode. Verwendet wird die 'Düsenrohrblende' bei einem vorgegebenen Entladungsstrom von 50 A und einem Gasfluss durch die Hohlkathodenröhrchen von jeweils 100 sccm Argon.

Der reale Verlauf des Entladungsstroms durch die Hohlkathoden ist in der Abbildung 5.8 dargestellt. Die Messung des Oszilloskops zeigt eine Welligkeit im zeitlichen Verlauf des Entladungsstromsignals (blaue Kurve) um den vorgegebenen Wert von 50 A mit zwei Maxima je Puls. Dieses Verhalten ist im Steuerungsmechanismus des i-Pulses begründet. Da systemintern eine Messung des Entladungsstroms erfolgt, wird die entsprechende Entladungsspannung angepasst. Folglich zeigt sich im Verlauf der Entladungsspannung (schwarze Kurve) ebenfalls eine Welligkeit. Hier zeigt sich, dass geringe Änderungen im Spannungswert große Änderungen im Entladungsstrom hervorrufen. Die Entladungsspannung ist überlagert mit einem höherfrequenten Spannungssignal, welches in der Entladung einer systeminternen Induktionsspule der Stromversorgung begründet ist. Dieser Effekt führt zu sichtbaren Spitzen im Signal, welche sich ebenfalls auf den Entladungsstrom auswirken. Weiterhin ist in der Abbildung 5.8 das Zusammenbrechen der Bogenentladung während der Auszeit erkennbar. Die Plasmazerfallszeit ist kleiner als die Auszeit. Nach dem Polarisationswechsel wird das Plasma erneut gezündet. Eine Abkühlung der Hohlkathoden tritt aufgrund der hohen Pulsfrequenz nicht auf.

Das Kapitel 5 zeigt den Schritt vom Konzept der gepulsten Hohlkathoden bis zum ersten Zünden der Plasmaeinrichtung. Zwei gegenüberliegende Plasmaquellen werden durch eine Rohrblende aus Graphit fixiert. Die verkleinerte Plasmaquelle besteht aus einem Kupferkörper, welcher mit Graphit ausgekleidet ist, um Kontamination zu vermeiden. Der Zündvorgang benötigt temporär eine höhere Spannung („Nadel“). Zwischen den Spannungspulsen kommt es zu einer kurzen Unterbrechung des Plasmas. Unterschiedliche Rohrblendengeometrien ermöglichen den Betrieb in verschiedenen Modi. Die 'Düsenrohrblende', durch welche ein Druckausgleich erzielt wird, wird nur bei der Charakterisierung der PECSS-Einrichtung verwendet. Der Betrieb der Plasmaquelle ist mit zwei verschiedenen Hohlkathoden möglich. So stehen Kathoden Emissionsmaterialien aus Wolfram und Lanthanhexaborid zur Verfügung. Die konstruierte Plasmaquelle zeigt ein zuverlässiges Zündverhalten und erfüllt somit eine der gestellten Ziele der Dissertation (vgl. Kapitel 2).

6 Charakterisierung der Plasmaeinrichtung

Im Kapitel 5 ist die prinzipielle Funktionsfähigkeit der angefertigten Plasmaquelle nachgewiesen. Die in diesem Kapitel folgende Charakterisierung der Plasmaeinrichtung dient zur Beurteilung des Verhaltens des gesamten Systems. Im Mittelpunkt steht dabei die Festlegung der zu verwendenden Plasmaparameter für die PECSS-Abscheidung und deren Variationsbereich. Es soll ein Verständnis für die ablaufenden Prozesse entwickelt werden, welches als Grundlage für die Auswertung der Abscheidungsversuche dient. Weiterhin soll überprüft werden, ob die Plasmaquelle die gestellten Anforderungen hinsichtlich der Langzeitstabilität und der Emission von Kontaminationsatomen erfüllt.

6.1 Elektrische und thermische Charakterisierung

6.1.1 Elektrische Kennlinie

Als elektrische Kennlinie der vorliegenden Anordnung der Plasmaquellen wird die Abhängigkeit der eingespeisten Leistung vom vorgegebenen Entladungsstrom verstanden. Neben dem Einfluss des Entladungsstroms auf die Leistung werden auch die Auswirkungen des Argonflusses, des Hohlkathodenmaterials und der Rohrblendengeometrie untersucht. In der gesamten vorliegenden Dissertation ist der Argonfluss durch beide Hohlkathodenröhrchen immer gleich groß. Daher wird nur der Fluss (in Standardkubikzentimeter pro Minute - sccm) durch eine Hohlkathode angegeben.

In der Abbildung 6.1 ist die elektrische Kennlinie des Systems mit 'Düsenrohrblende' dargestellt. Für die Realisierung eines höheren Entladungsstroms ist eine größere Spannung zwischen den Plasmaquellen notwendig. Dies drückt sich in einem superlinearen Verlauf der eingespeisten Leistung in Abhängigkeit des Entladungsstroms aus.

Es kann ebenfalls ein Einfluss des Argonflusses auf die gemessene elektrische Leistung des Plasmasystems festgestellt werden. Ein reduzierter Argonfluss resultiert in einer geringeren Argonionendichte im internen Plasma. Der Beschuss der Hohlkathode mit Ionen aus dem internen Plasma nimmt ab. Weiterhin verschiebt sich die aktive Zone weiter in das Innere der Hohlkathode. Die geringe Aufheizung der Kathode verursacht einen geringeren Elektronenstrom in das externe Plasma. Darüber hinaus beeinflusst der sinkende Druck im externen Plasma die Ionisationswahrscheinlichkeit der Argonatome. Diese Effekte verursachen eine geringere Ionendichte im externen Plasma. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit den Ergebnissen für eine magnetfeldunterstützte Hohlkathode [24].

Diesem Trend wird mittels einer Erhöhung der Entladungsspannung durch die Regelung der Stromversorgung entgegengewirkt. Das resultierende, verstärkte elektrische Feld im Hohlkathodenröhrchen hat eine Beschleunigung der Ionen und somit ein intensiveres Ionenbombardement zur Folge. Die stärkere Aufheizung des Emissionsmaterials bewirkt außerdem eine höhere Anzahl an emittierten Elektronen. Diese zusätzlichen Elektronen verstärken die Ionisierung im externen Plasma und der Entladungsstrom erhöht sich. Weiterhin beschleunigt das stärkere elektrische Feld um das Hohlkathodenröhrchen die austretenden Elektronen stärker, sodass diese ebenfalls eine größere kinetische Energie besitzen.

6 Charakterisierung der Plasmaeinrichtung

Bei einem Argonfluss unterhalb von 20 sccm zeigt sich ein instabiles Plasma aufgrund des geringen Drucks. Insbesondere in Kombination mit höherem Entladungsstrom führt dies zu einem hohen Verschleiß der Hohlkathodenröhrchen. Diese Instabilität des Plasmas verstärkt sich bei der Verwendung der 'Offenen Rohrblende' bedingt durch das stärkere Entweichen des Trägergases aus der Rohrblende.

Die Variation der Hohlkathodentemperatur aufgrund der Regelung der Entladungsspannung ist die einzige Möglichkeit, Einfluss auf das gesamte Plasmasystem zu nehmen. Somit ist jede Veränderung im Plasma mit Hilfe der elektrisch gemessenen Parameter sichtbar.

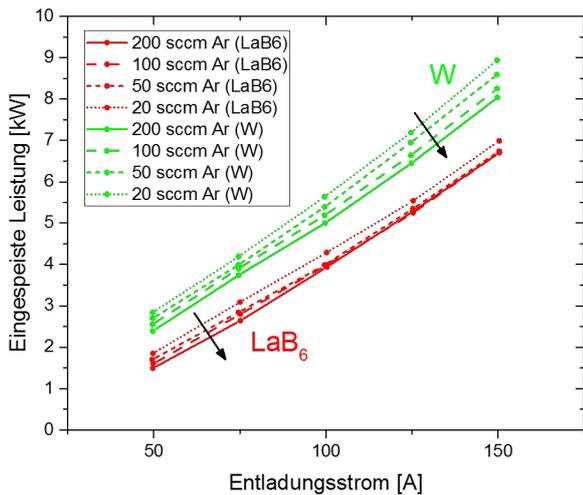


Abbildung 6.1: Elektrische Kennlinie für verschiedene Hohlkathoden bei der Verwendung der 'Düsenrohrblende'. Die schwarzen Pfeile zeigen den Trend bei steigendem Argonfluss.

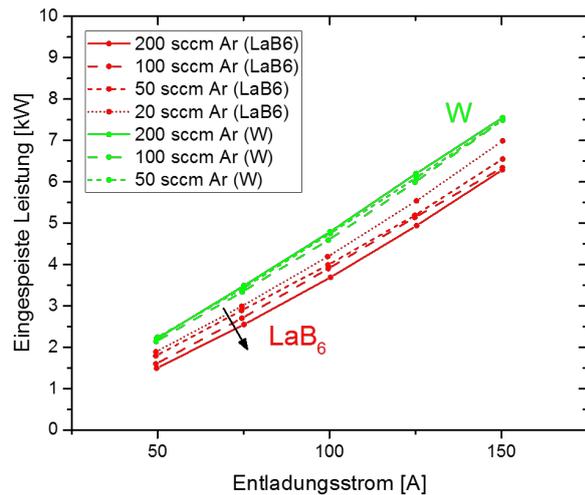


Abbildung 6.2: Elektrische Kennlinie für verschiedene Hohlkathoden bei der Verwendung der 'Offenen Rohrblende'. Bei Wolframkathode ist kein Trend im verwendeten Argonflussbereich erkennbar.

In den Abbildungen 6.1 und 6.2 sind die elektrischen Kennlinien des Hohlkathodenplasmas mit zwei verschiedenen Emissionsmaterialien dargestellt. Die Leistung zum Betreiben der Plasmaeinrichtung wird beeinflusst von den Material- und Geometrieigenschaften. So wird aufgrund der geringeren Austrittsarbeit des LaB_6 -Materials (vgl. Kapitel 5.3) eine geringere Kathodentemperatur zur Elektronenemission benötigt. Die LaB_6 -Hohlkathode wird daher im Vergleich zur Wolframkathode bei geringerer Entladungsspannung betrieben, was eine geringere eingespeiste Leistung zur Folge hat.

Es ist kein signifikanter Einfluss der Lochplatte auf die elektrische Kennlinie messbar. Auch sind die elektrischen Werte des Plasmas für gebrauchte und neue Hohlkathoden nahezu gleich, sodass die Alterung eine untergeordnete Rolle einnimmt. Die Funktionsfähigkeit der Plasmaanordnung kann gewährleistet werden, wenn Emissionsmaterial (LaB_6 Keramik oder Wolframeinsatz) in der aus Molybdän gefertigten Hohlkathode vorhanden ist.

Die elektrische Kennlinie kann ebenso durch die Variation der Pulsparameter verändert werden. Zum verschleißarmen und sicheren Betrieb soll ein symmetrisches (bipolares) Pulsen von Hohlkathoden angewendet werden. Alle Pulsparameter (Plasmapulszeit, Auszeit) sind für beide Plasmaquellen gleich. Aus diesen Parametern kann die Pulsfrequenz und das Tastverhältnis errechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wird der prozentuale Anteil der Pulszeit t_{on} an der Gesamtpulszeit ($t_{on} + t_{off}$) als Tastverhältnis bezeichnet.

In der Abbildung 6.3 sind die elektrischen Kennlinien für zwei verschiedene Tastverhältnisse bei konstanter Pulsfrequenz von 1 kHz aufgezeigt. Die benötigte Leistung zur Realisierung des vorgegebenen Entladungsstroms ist bei einem Tastverhältnis von 90 % ($t_{on} = 450 \mu\text{s}$ bzw. $t_{off} = 50 \mu\text{s}$) geringfügig

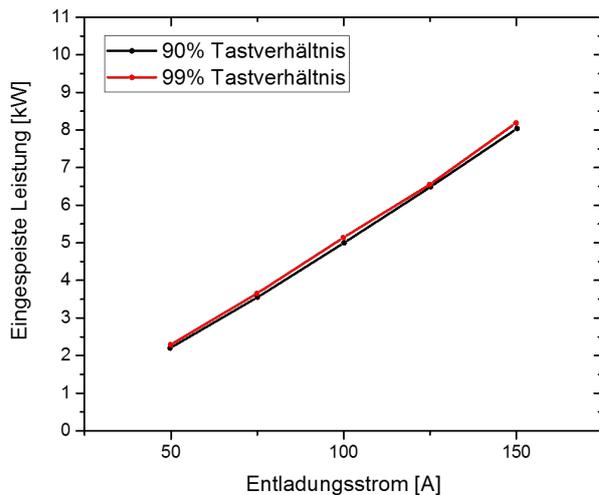


Abbildung 6.3: Auswirkung des Tastverhältnisses auf die elektrische Kennlinie der Plasmaeinrichtung mit 'Düsenrohrblende' bei einer Pulsfrequenz von 1 kHz.

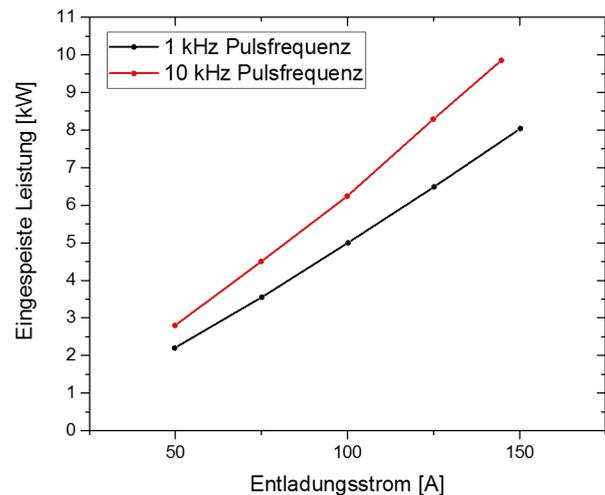


Abbildung 6.4: Einfluss der Pulsfrequenz auf die elektrische Kennlinie der PECSS-Einrichtung mit DRB bei einem Tastverhältnis von 90 %.

kleiner als bei einem Tastverhältnis von 99 % ($t_{on} = 495 \mu s$ bzw. $t_{off} = 5 \mu s$). Aufgrund des Messfehlers kann dieser Unterschied jedoch nicht als signifikant gewertet werden. Eine Abhängigkeit der eingespeisten Leistung von der Tastfrequenz ist für Tastverhältnisse über 90 % nicht nachweisbar.

Die Variation der Pulsfrequenz ruft eine signifikante Änderung der elektrischen Kennlinie hervor. Das Spannungssignal zeigt zu Beginn eines jeden Impulses ein Maximum („Nadel“), welches im jeweils neuen Zünden der Bogenentladung begründet ist. Diese Spannungsspitze erhöht die durchschnittlich benötigte Entladungsspannung. Kürzere Pulszeiten verstärken den Einfluss des Zündvorganges, sodass bei einer höheren Pulsfrequenz eine größere eingespeiste Leistung zum Erhalt des Entladungsstroms notwendig wird. Versuche haben gezeigt, dass durch die Erhöhung der Pulsfrequenz der Verschleiß von Bauteilen der Plasmaeinrichtung ebenfalls stark ansteigt. So können mehrere Nebenentladungen beobachtet werden, welche neben einer erhöhten Emission von Fremdmaterialien auch die Zerstörung dieser Bauteile zur Folge haben. Eine Variation der Pulsparameter wird daher für die Abscheidungsversuche nicht durchgeführt.

Aus diesen Ergebnissen werden für alle im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Beschichtungen folgende Parameter festgelegt:

- Pulsfrequenz von 1 kHz
- Tastverhältnis von 90 %
- Argonfluss von 100 sccm pro Hohlkathodenröhrchen

Die Tabelle 6.1 (s. Kapitel 6.1.3) gibt einen Überblick über alle Standardparameter der Plasmaquelle.

6.1.2 Reaktives Plasma

Für den reaktiven Betrieb der plasmaunterstützten CdS-Abscheidung wird Sauerstoff durch die Düsen des Graphitabstandshalters (vgl. Abbildung 5.3) in das Plasma geleitet. Dies verursacht einen Anstieg der eingespeisten Leistung, welcher in der Abbildung 6.5 gezeigt ist. Grund hierfür ist die Ionisierung des Sauerstoffs. Durch den direkten Einlass des Sauerstoffs über die Rohrblende in das externe Plasma kann die Sauerstoffkonzentration im internen Plasma als gering angesehen werden. Dies erhöht die Lebensdauer des Hohlkathodenröhrchens, da dem Verschleiß des Emissionsmaterials entgegengewirkt werden kann, welcher durch Oxidation des LaB_6 verursacht wird.

Sauerstoff hat mit 13,62 eV eine geringere erste Ionisationsenergie als Argon (15,76 eV). Dies ist im voll besetzten 3p-Orbital des Argons begründet. Jedoch benötigt das Sauerstoffmolekül zusätzlich eine Dissoziationsenergie von 119,11 kcal/mol [70]. Dies entspricht etwa 5,1 eV pro Molekül. Für die Bereitstellung von ionisierten Sauerstoffatomen ist im Vergleich zur Argonionisierung eine höhere Energiezufuhr notwendig. Dieser Effekt verstärkt sich ab der zweiten Ionisierungsenergie (27,63 eV für Argon und 35,12 eV für Sauerstoff) weiter. Dadurch wird eine höhere Energie zur Ionisierung des Sauerstoffs im Vergleich zur Argonionisierung benötigt. Dies weist darauf hin, dass die Ladungsträgerdichte (= Dichte an Elektronen im Plasma) bei Einlass von Sauerstoff abnimmt. Es müssen mehr und energiereichere Elektronen in das externe Plasma für die Ionisierung des Sauerstoffs eingebracht werden. Die Injektion weiterer Elektronen wird durch die Erhöhung der Entladungsspannung und der damit verbundenen Heizung der Hohlkathode erreicht.

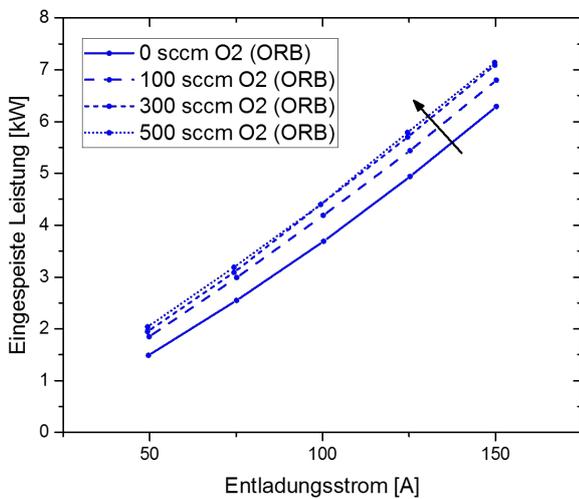


Abbildung 6.5: Elektrische Kennlinie für das reaktive Plasma bei Variation des Sauerstoffflusses mit LaB₆-Kathode. Durch beide Hohlkathoden wird ein Gasfluss von jeweils 200 sccm Argon geleitet.

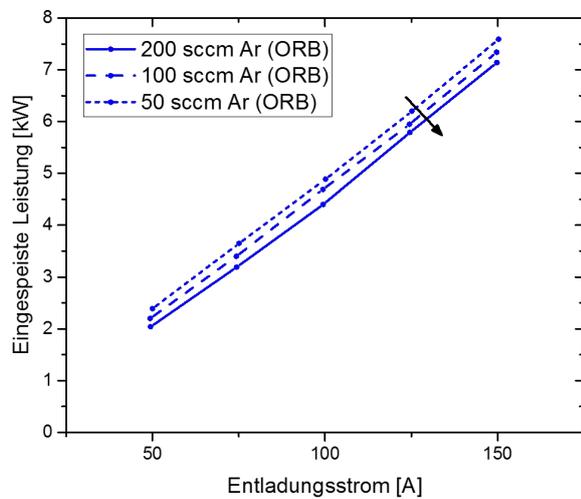


Abbildung 6.6: Veränderung der elektrischen Kennlinie bei variablem Argonfluss und konstantem Sauerstofffluss von 500 sccm. Ein größerer Argonfluss verursacht ein Absinken der eingespeisten Leistung seitens der Stromversorgung. Es ist die LaB₆-Kathode in Verwendung.

Ein zusätzlicher Effekt, der zur Erhöhung der Entladungsspannung führt, ist die Entstehung von negativ geladenem Sauerstoff. Zur Erzeugung von O²⁻-Ionen werden Elektronen in den Atomorbitalen aufgenommen. Elektronen werden im Gegensatz zum Ionisierungsprozess von Argon nicht freigesetzt. Dies führt zu einer Abnahme der Anzahl an Elektronen im Plasma. Die Hohlkathode muss einen größeren Strom an Elektronen in das externe Plasma emittieren, um den Entladungsstrom konstant zu halten. Dies wird durch eine höhere Hohlkathodentemperatur realisiert. Die bessere Ionisierbarkeit des Argons im Vergleich zum Sauerstoff ist ebenfalls das Ergebnis der Arbeiten von Milde [59]. Er bringt dabei auch die „mit der Anregung von Molekülfreiheitsgraden des Sauerstoffs verbundene Energieabsorption“ [59] als Grund für die geringere Elektronendichte ein.

In der Abbildung 6.6 sind Kennlinien dargestellt, welche den Einfluss der Gesamtmenge an Argonatomen im reaktiven Plasmazustand zeigen. Der Sauerstofffluss wird hierbei konstant bei 500 sccm gehalten. Bei sinkender Anzahl an Argonatomen im reaktiven Modus ist ein Anstieg der eingespeisten Leistung zu beobachten. Das Reaktivplasmazustand verhält sich bei Variation des Argonflusses analog dem reinen Argonplasma. Die Gründe für die Veränderung sind im Kapitel 6.1.1 beschrieben.

Ein während des Betriebs mit Sauerstoff auftretender Effekt ist die farbliche Veränderung der Rohrblen-

de. Aufgrund der hohen Temperatur ist ein Leuchten des Graphitbauteils zu beobachten. Bei Einlass von Sauerstoff zeigt sich eine Verschiebung des Emissionsspektrums der Rohrblende zu kürzeren Wellenlängen, was auf eine höhere Temperatur des Graphitbauteils schlussfolgern lässt. Als Grund für den Temperaturanstieg wird die erhöhte eingespeiste Leistung (vgl. Abbildung 6.5) angesehen. Das Kapitel 6.1.3 befasst sich genauer mit dem thermischen Einfluss des Plasmas.

Die Bildung von Kohlenstoffoxiden (CO und CO_2) mit Hilfe der reaktiven Sauerstoffionen begründet einen Verschleiß der Graphitelemente und ist nach längerem Betrieb der PECSS-Einrichtung besonders in den stark beanspruchten Regionen erkennbar. Die Düsen des Reaktivgasgemisches in der Verteilerhülse des Graphitabstandshalters (siehe (5) der Abbildung 5.3) erweitern sich durch den Abtrag und die Wandstärke der Rohrblende nimmt mit steigender Benutzungsdauer ab. Weiterhin ist an den Hohlkathodenröhrchen ein erhöhter Verschleiß nach dem reaktiven Betrieb feststellbar.

In der Abbildung 6.7 sind die Plasmaeinrichtungen mit Wolframkathode (links) und mit LaB_6 -Kathode (rechts) nach längerem reaktivem Betrieb dargestellt. Es ist ein deutlicher Abtrag des Molybdänkörpers der Wolframkathode erkennbar, wohingegen die Wolframwendel nur geringe Abtragserscheinungen zeigt. Die gesamte PECSS-Einrichtung ist nach längerer Betriebszeit mit einer weiß-grünen Schicht bedeckt, welche sich jedoch sehr leicht vom Graphit löst. EDS-Analysen des Materials führen zur Erkenntnis, dass es sich hierbei um eine Mischung aus Molybdänoxid und Wolframoxid handelt. Bei Verwendung der 'Offenen Rohrblende' verteilt sich das Mischoxid im Tiegelraum. Eine Kontamination in diesem Maße ist für halbleitende Schichten nicht geeignet, sodass die Wolframhohlkathode im PECSS-Prozess keine Verwendung findet.

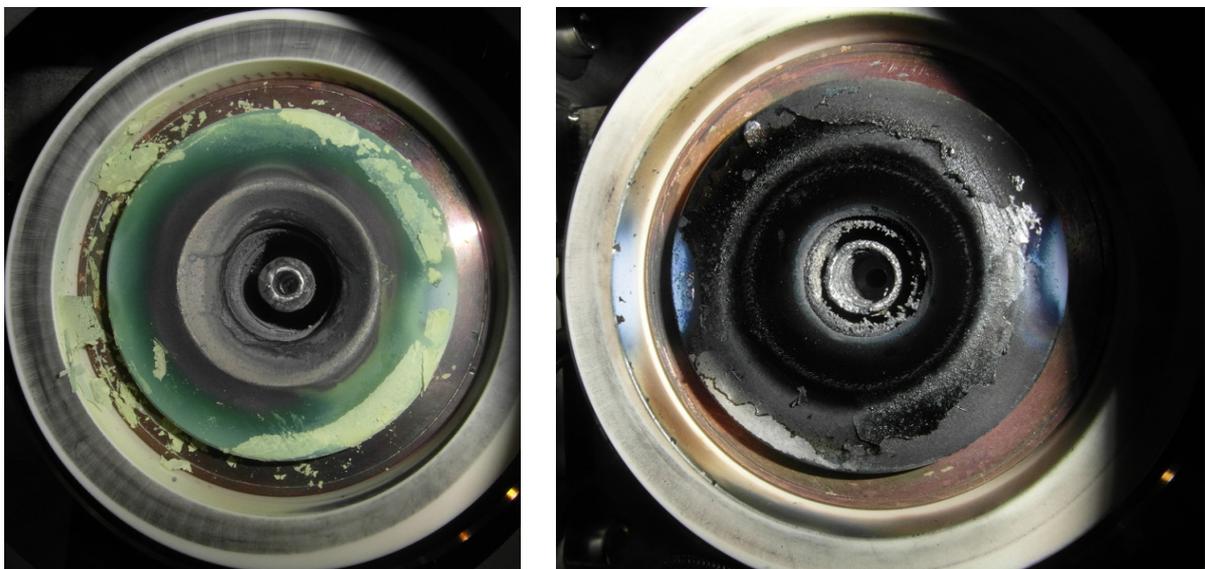


Abbildung 6.7: Plasmaquelleneinrichtung nach dem Betreiben im reaktiven Modus. Links ist die Auswirkung bei Benutzung der Wolframkathode zu erkennen und rechts bei Benutzung der LaB_6 -Kathode. Beide Kathoden zeigen Verschleißerscheinungen durch Abdampfen und Oxidieren der Materialien des Hohlkathodenröhrchens. Die Belegung von Bauteilen mit den Oxiden ist ebenfalls zu erkennen.

Das Hohlkathodenröhrchen mit Lanthanhexaborideinsatz zeigt ebenfalls Verschleißerscheinungen nach längerem Betrieb mit Sauerstoffplasma. Im Gegensatz zur Wolframkathode zeigt die LaB_6 -Kathode kaum Abtragserscheinungen des Molybdänkörpers. Auf der Außenseite des Hohlkathodenkörpers sind jedoch verschiedene Oxidationsstufen von Molybdän optisch sichtbar. Es ist davon auszugehen, dass die farblichen Änderungen auf verschiedene Temperaturbereiche entlang der Hohlkathode hinweisen. Weiterhin

ist eine beanspruchte LaB₆-Kathode durch eine Auflösung des Emissionsmaterials gekennzeichnet. Dieses oxidiert nach längerer Betriebszeit im reaktiven Modus komplett. Im Inneren des Tiegels kann jedoch weder Lanthanoxid noch Boroxid nachgewiesen werden.

Die entsprechenden Oxide scheiden sich bevorzugt an den Anodenflächen ab. Die Abbildung 6.7 (rechts) zeigt eine glänzende, gläserne Schicht, welche schwer zu entfernen ist. Abhängig vom Ort variiert der Anteil an Boroxid von 75 % bis 95 %. Damit stellt Boroxid den größten Anteil des Gemisches dar, gefolgt von Molybdänoxid. EDS-Analysen zeigen nur einen sehr geringen Anteil an Lanthanoxid (<1 %). An den lila-blau verfärbten Bereichen der Anode kann Kupferoxid in sehr kleinen Mengen (ebenfalls <1 %) nachgewiesen werden. Als Grund dafür wird ein unkontrolliert brennender Kaltbogen zwischen Kupferanode und Tiegel angenommen. Nachteilig wirkt sich die schlechte elektrische Leitfähigkeit des Oxidgemisches auf die Funktionalität des Anodenrings aus. Während des Betriebs ist jedoch keine Veränderung der elektrischen Parameter nachweisbar, was darauf hindeutet, dass die Anode kaum oder gar nicht in die Entladung einbezogen ist. Eine separate Anode ist demnach nicht notwendig.

6.1.3 Wärmeeintrag des Plasmas in den Tiegel

Die Wachstumsrate der aufgebracht Schicht im Sublimationsprozess ist von der Sublimationsrate und somit der Temperatur des Sublimationsmaterials abhängig. Primär wird der Wärmeeintrag in das Cadmiumsulfid vom Tiegelheizer über den Graphittiegel realisiert. Durch das Einbringen eines Plasmas in die Nähe des Bedampfungsgutes wird jedoch eine zusätzliche Wärmequelle installiert, welche abhängig von den elektrischen Parametern des Plasmas ist. Ein solcher sekundärer Wärmeeintrag beeinflusst das Beschichtungsverhalten stark. Daher soll in diesem Abschnitt eine Abschätzung des Wärmeeintrags des Plasmas vorgenommen werden. Mehrere Effekte des Plasmas führen zur Aufheizung der Tiegelwand. Dazu zählen das Ionenbombardement und die Plasmastrahlung als direkte Wärmeeinwirkung aber auch die thermische Strahlung der aufgeheizten Rohrblende im Tiegel als indirekte Wärmeeinwirkung des Plasmas.

Zur thermischen Charakterisierung der Sublimationsquelle wird an drei verschiedenen Orten die Maximaltemperatur bestimmt. Diese sind in der Abbildung 6.8 eingezeichnet. Die Thermosensoren sind am oberen Rand des Tiegels („Tiegel“, rot), in der Mitte („Lochplatte Mitte“, hellblau) und am Rand der Lochplatte („Lochplatte Rand“, grün) angebracht. Für diesen Versuch werden LaB₆-Kathodenröhrchen verwendet, durch welche jeweils ein konstanter Argonfluss von 200 sccm geleitet wird. Weiterhin wird der Versuch mit drei verschiedenen Entladungsstromstärken (50 A, 100 A und 150 A) durchgeführt.

Für die Bewertung des Einflusses der Rohrblendengeometrie auf den Wärmeeintrag in den Tiegel werden die 'Offene Rohrblende' und die 'Düsenrohrblende' verwendet. Abbildung 6.9 zeigt zwei Diagramme, in denen die Temperatur an den verschiedenen Messstellen über dem Entladungsstrom aufgetragen ist. Die rote Kurve beschreibt den Temperaturverlauf an der Messstelle am Tiegel. Die hellblaue Kurve repräsentiert die Temperaturmessung in der Mitte der Lochplatte und der Temperaturverlauf am Rand der Lochplatte wird durch die grüne Kurve dargestellt. Zusätzlich ist die entsprechende eingespeiste Leistung (blau) über dem Entladungsstrom dargestellt.

In dem vorliegenden System bestimmen sowohl die Wärmeleitung als auch die Wärmestrahlung als Transportmechanismus von thermischer Energie die Temperaturverteilung. Die Rohrblende als am stärksten geheiztes Bauteil gibt Wärme an den Tiegel ab. Der geheizte Tiegel wiederum erhöht die Temperatur der Lochplatte. So entsteht ein Temperaturgradient im PECSS-Tiegel. Die Temperatur im System ist demnach abhängig vom Abstand der Rohrblende. Die Temperaturmessungen zeigen eine höhere Temperatur

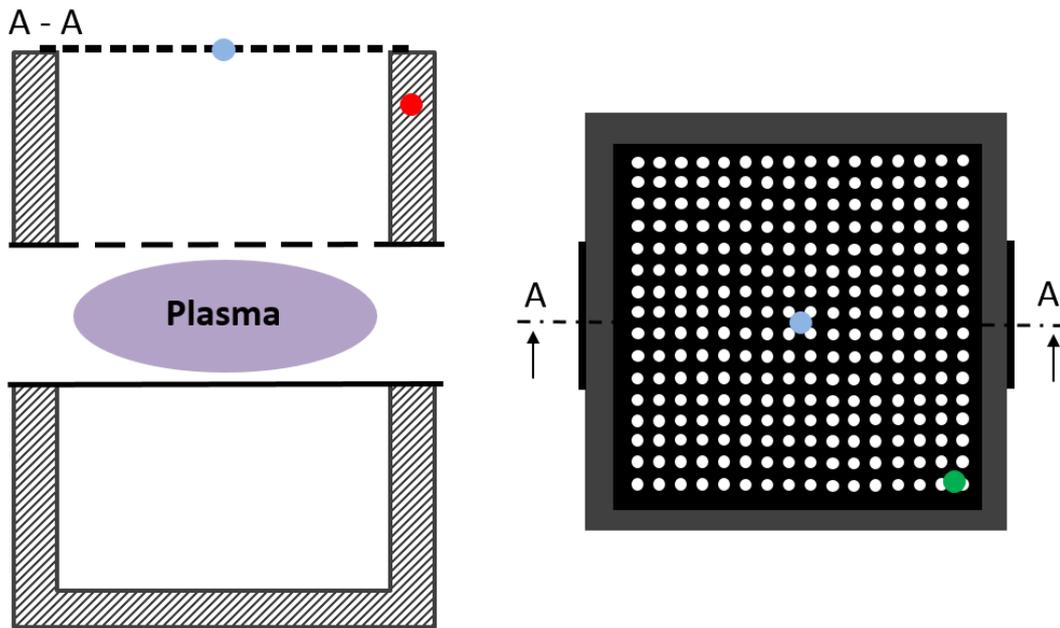


Abbildung 6.8: Vereinfachte, schematische Darstellung der Versuchsanordnung im Querschnitt für die Temperaturmessung. Die Abbildung zeigt die 'Düsenrohrblende' mit brennendem Plasma und die Anordnung der Messstellen als farbige Markierungen. Auf die Plasmaquelle wurde in dieser Darstellung verzichtet. Links: Seitenansicht als Schnitt durch den PECSS-Tiegel; rechts: Draufsicht auf den Tiegel.

des Tiegels im Vergleich zur Lochplatte und bestätigen damit diese Theorie. Große Temperaturunterschiede entlang der Lochplatte sind in dieser Konfiguration jedoch nicht feststellbar.

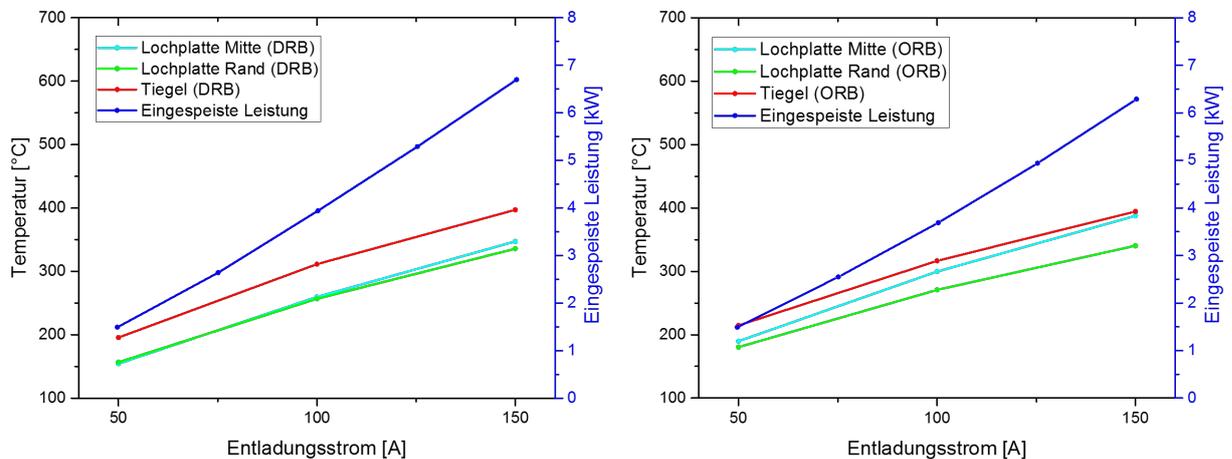


Abbildung 6.9: Temperatursteigerung aufgrund eines Wärmeeintrags des Plasmas an verschiedenen Messstellen. Betrieben wird die PECSS-Einrichtung sowohl mit der 'Düsenrohrblende' (links) als auch mit der 'Offenen Rohrblende' (rechts). Weiterhin ist die eingespeiste Leistung zu den jeweiligen Entladungsstromstärken eingezeichnet. Die Versuche sind mit einer LaB_6 -Kathode und mit einem Argonfluss pro Hohlkathode von 200 sccm durchgeführt worden.

Ein spezielles Phänomen tritt bei der Benutzung der 'Offenen Rohrblende' auf (Abbildung 6.9 (rechts)): Die gemessene Temperatur in der Mitte der Lochplatte (hellblaue Kurve) entspricht bei einem Entladungsstrom von 50 A in etwa der Temperatur am Rand der Lochplatte. Jedoch erhöht sich diese mit steigendem Entladungsstrom und nähert sich bei 150 A der Tiegeltemperatur an. Es wird davon ausgegangen, dass das Plasma bedingt durch die 'Offene Rohrblende' in den Tiegelraum eindringen kann und in

6 Charakterisierung der Plasmaeinrichtung

Kontakt mit der Lochplatte gelangt. Der direkte Beschuss mit Ionen stellt eine zusätzliche physikalische Aufheizkomponente dar, welche sich bei höherem Entladungsstrom verstärkt.

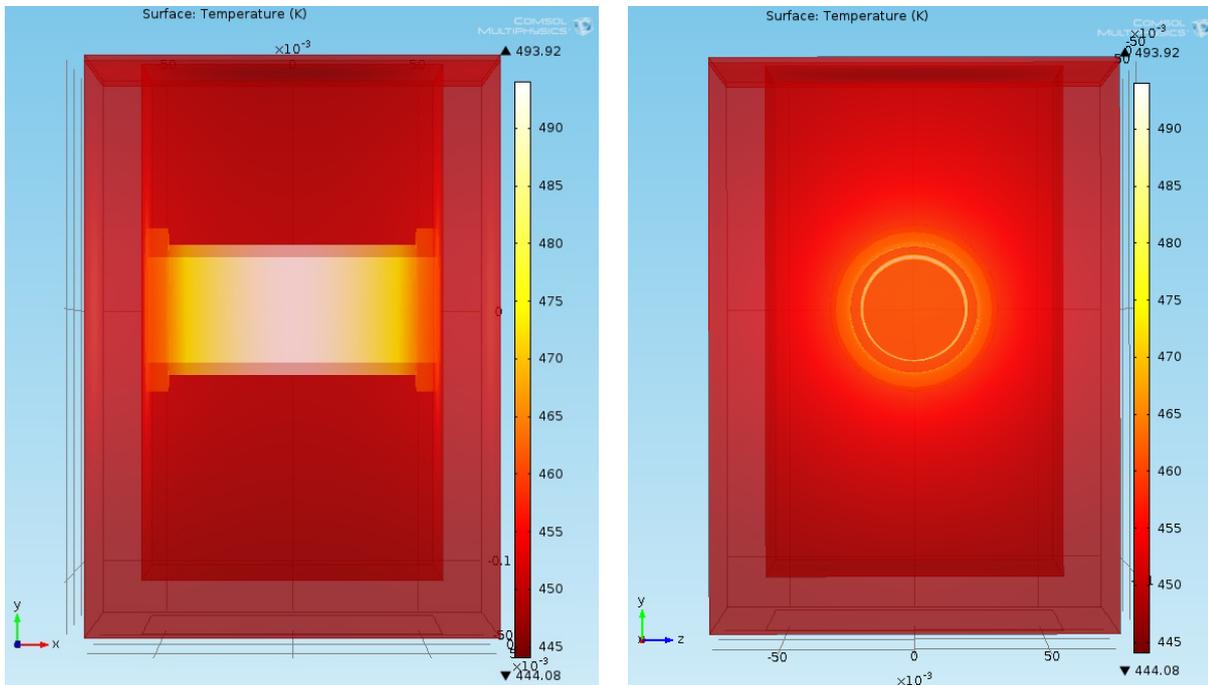


Abbildung 6.10: Thermische Simulation der PECSS-Einheit mit COMSOL Multiphysics. Die berechneten Temperaturen sind in Kelvin angegeben. Das Plasma wird als Wärmestrom in der GRB simuliert. Die Simulation zeigt, dass die Rohrblende am stärksten geheizt wird und sich die Wärme radial durch Wärmeleitung von diesem Bauteil ausbreitet.

Eine 3D-Simulation der PECSS-Einrichtung im Tiegel mit COMSOL Multiphysics soll Aufschluss über die lokale Temperaturverteilung geben. In diesem Modell wird auf die Plasmaquellen als Bauteil und somit auf die Öffnungen im Tiegel an der entsprechenden Stelle verzichtet. Das Modell besteht aus dem Tiegel, der 'Geschlossenen Rohrblende' und der Lochplatte. Zur weiteren Vereinfachung der Simulation wird die Lochplatte ohne Löcher modelliert. Alle Elemente sind in der Simulation aus Graphit modelliert. Es wird eine Dichte von $1880 \frac{kg}{m^3}$ [83], eine thermische Leitfähigkeit von $110 \frac{W}{m \cdot K}$ [19], eine Wärmeleitfähigkeit von $800 \frac{J}{kg \cdot K}$ [83, 93] bei konstantem Druck und eine Emissivität von etwa 0,8 [66] angenommen. Diese Werte werden für die vereinfachte Simulation als konstant angesehen. Weiterhin wird das Graphit als ein Werkstoff mit isotropen Eigenschaften angenommen. Der Wärmeeintrag auf die Rohrblende wird nicht über eine Bogenentladung sondern über einen Wärmestrom von 1,49 kW simuliert. Dies entspricht der eingespeisten Leistung bei 50 A Entladungsstrom im nichtreaktiven Modus. Der Wärmeeintrag in den Tiegel im reaktiven PECSS-Modus wird nicht berechnet, da die chemische Reaktion des Sauerstoffs mit Graphit nicht berücksichtigt wird. Die Berechnung der stationären Wärmeverteilung erfolgt mittels Wärmeleitung und Wärmestrahlung.

Die berechnete Tiegeltemperatur mit COMSOL unter den beschriebenen Bedingungen liegt im Bereich von 460 °C und somit deutlich oberhalb des gemessenen Wertes von etwa 195 °C. Grund dafür ist, dass nur ein kleiner Anteil der eingespeisten Leistung in Wärmeenergie des Tiegels umgesetzt wird. Der Großteil wird dazu verwendet, Komponenten der Plasmaquelle aktiv zu heizen. Diese werden gekühlt, sodass auch ein Teil der eingespeisten Leistung durch das Kühlwasser abgeführt wird. Um diesen Effekt in der Simulation zu berücksichtigen, wird ein zusätzlicher Faktor in die Gleichung für die eingestrahlte Leistung eingeführt. Dieser Faktor beschreibt, welcher Anteil der eingespeisten Leistung zur Aufheizung

des Tiegels eingebracht wird. Dieser ist ebenfalls abhängig von der eingespeisten Leistung. Bei einem Korrekturfaktor von 15 - 20 % stimmen die berechneten Temperaturwerte mit den gemessenen Werten gut überein. Das Ergebnis der Simulation ist in der Abbildung 6.10 dargestellt (Temperaturangaben in Kelvin).

Die Rohrblende weist die höchsten Temperaturen im Tiegel auf, da diese sehr dünn und der Wärmequelle direkt ausgesetzt ist. Aufgrund der aktiven Heizung der Rohrblende können sich weniger Dampfteilchen während des Beschichtungsprozesses anlagern. Von der Rohrblende ausgehend breitet sich die Wärme radial im Tiegel aus. Die Tiegeltemperatur wird jedoch bei den verwendeten Plasmaparametern im Bedampfungsprozess dominiert durch die Tiegelheizung, welche den Tiegel auf etwa 700 °C erhitzt. Die Plasmaquelle erzeugt einen zusätzlichen Wärmeeintrag auf die Oberfläche des CdS-Bedampfungsmaterial.

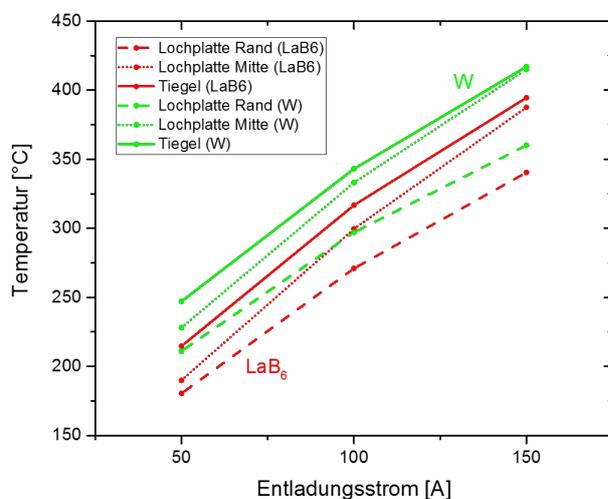


Abbildung 6.11: Versuche mit Wolfram- und LaB₆-Hohlkathoden im nichtreaktivem Modus. Es ist der Wärmeanteil über dem Entladungsstrom bei der Verwendung der 'Offenen Rohrblende' aufgetragen.

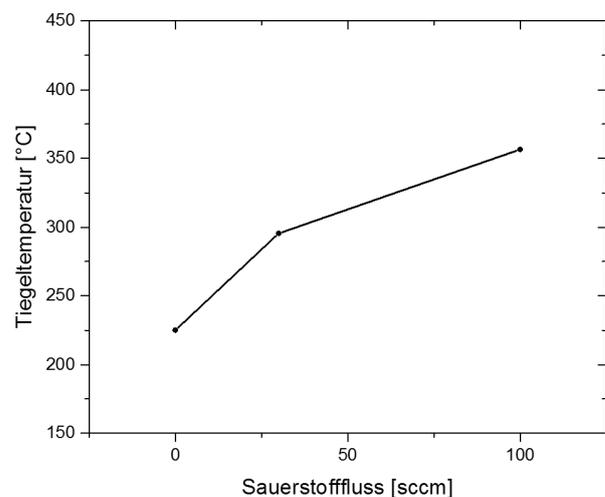


Abbildung 6.12: Die Tiegeltemperatur in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses im Sauerstoffplasma bei konstantem Argonfluss und Entladungsspannung von 50 A. Es wurden LaB₆-Hohlkathoden und die 'Offene Rohrblende' verwendet.

In der Abbildung 6.11 sind die Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Entladungsstroms von Plasmaquellen mit verschiedenen Hohlkathodenmaterialien aufgetragen. Für die Versuche mit LaB₆-Kathoden und Wolframkathoden ist die 'Offene Rohrblende' verwendet worden. Es treten bei der Verwendung der Wolframkathode höhere Temperaturen an allen Messstellen auf, was sehr gut mit den elektrischen Werten (s. Abbildung 6.2 des Kapitels 6.1.1) korreliert. Der Verlauf der gemessenen Temperatur bei allen Messstellen ist unabhängig vom Emissionsmaterial. Somit treten für LaB₆- und Wolfram-Kathoden dieselben physikalischen Effekte hinsichtlich des Wärmeeintrags auf.

Die Abbildung 6.12 zeigt die gemessene Tiegeltemperatur in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss bei Verwendung der 'Offenen Rohrblende'. Der Entladungsstrom beträgt dabei konstant 50 A und der Argonfluss durch beide Hohlkathoden beträgt jeweils 100 sccm. Die Tiegeltemperatur erhöht sich mit steigendem Sauerstofffluss. Aufgrund einer exothermen Reaktion (Verbrennung) von Sauerstoff und Kohlenstoff aus den Graphitbauteilen entstehen Kohlenstoffoxide. Die freiwerdende Energie bei dieser chemischen Reaktion beträgt 94,05 kcal/mol [70], was lediglich etwa 4 eV pro entstehendes CO₂-Molekül entspricht. Dieser chemische Wärmeeintrag nimmt somit neben dem physikalischen Wärmeeintrag (Ionenbeschuss, Strahlung) nur eine untergeordnete Rolle ein. Der Anstieg der Tiegeltemperatur bei Erhöhung des Sauerstoffflusses ist daher begründet in der höheren eingespeisten Leistung im reaktiven Modus (s. Abbildung 6.5).

Es ist somit zu beachten, dass sich bei Einlass von Sauerstoff in das Plasma die thermischen Verhältnisse ändern, was wiederum die Sublimationsrate beeinflusst. Der Wärmeeintrag wird dabei derart stark verändert, dass die Temperatur des Tiegels (ohne Tiegelheizung) bei Verwendung der 'Offenen Rohrblende' von 225 °C auf knapp 360 °C ansteigt (vgl. Abbildung 6.12). Ohne Zufuhr von Sauerstoff kann eine Tiegeltemperatur von bis zu 400 °C erreicht werden, wenn der Entladungsstrom auf 150 A erhöht wird. Die beiden dominierenden Einflussparameter des Plasmas auf die Temperatur im Tiegel und somit auf die Sublimationsrate sind der Sauerstofffluss und der Entladungsstrom. Die Tiegelheizung regelt dem zusätzlichen Wärmeeintrag entgegen, um die Tiegeltemperatur konstant zu halten. Dies bewirkt eine Schwankung der Tiegeltemperatur. Dieser Effekt kann minimiert werden, indem das Plasma nur kurzzeitig (für die Dauer der Beschichtung) gezündet wird.

Tabelle 6.1: Standardparameter für die Plasmaeinrichtung der entwickelten PECSS-Quelle.

Parameter	Standardwert
Emissionsmaterial	LaB ₆
Entladungsstrom	50 A
Argongasfluss pro Hohlkathode	100 sccm
Sauerstofffluss	100 sccm
Pulsfrequenz	1 kHz
Tastverhältnis	90 %

Zum Abschluss dieses Kapitels sollen zusammenfassend die Standardwerte für die Plasmaquelle der PECSS-Einrichtung festgelegt werden. Diese Parameter sind im Hinblick auf die Plasmaeigenschaften optimiert. Sie dienen als Plasmareferenzwerte für spätere Abscheidungsversuche. Alle in diesem Kapitel untersuchten Parameter sind in der Tabelle 6.1 aufgeführt. Ziel der Plasmaeinrichtung ist es, einen geringen Wärmeeintrag in den Tiegel zu erzeugen und den Energieaufwand zu minimieren. Daher wird der Standardwert des Entladungsstroms auf 50 A festgelegt und die LaB₆-Kathode verwendet, welche ebenfalls aufgrund der geringeren Kontamination im reaktiven Modus favorisiert wird. Der Argonfluss pro Hohlkathode soll gering sein, um den Gesamtdruck und die Prozesskosten niedrig zu halten. Gleichzeitig soll die Bogenentladung stabil sein, sodass ein Wert von 100 sccm Argon pro Hohlkathode als Standard festgelegt wird. Der Standardwert für den Sauerstofffluss im reaktiven Modus beträgt 100 sccm. Der Verschleiß der PECSS-Einheit kann somit gering gehalten werden und gleichzeitig steht genug Sauerstoff zur Verfügung, um einen Effekt während der Abscheidung zu erzielen. Die Reduzierung der Pulsfrequenz und des Tastverhältnisses bewirkt ein instabiles Plasma und eine Erhöhung dieser Werte hat einen wesentlich höheren Verschleiß der Bauteile zur Folge, sodass die Standardwerte von 1 kHz bzw. 90 % nicht verändert werden.

Die elektrische Untersuchung der Plasmaanordnung zeigt, dass ein stärkeres elektrisches Feld um die Hohlkathode eine stärkere Aufheizung des Emissionsmaterials und somit eine höhere Anzahl an emittierten Elektronen ins externe Plasma zur Folge hat. Dadurch kann Einfluss auf die Eigenschaften des externen Plasmas genommen werden. Die Veränderung der Pulsparameter (Pulsfrequenz, Tastfrequenz) hat einen erhöhten Verschleiß der Bauteile der Plasmaeinrichtung zur Folge. Thermische Simulationen zeigen, dass nur ein kleiner Teil (< 20 %) der eingespeisten Leistung in Form von Wärme in den Tiegel gelangt. Weiterhin zeigt die Berechnung eine aktive Heizung der Rohrblende, sodass Bedampfungerscheinungen unterdrückt werden können. Der Einlass von Sauerstoff in das Plasma führt zur Erhöhung der Entla-

nungsspannung und zu einem starken Verschleiß der Hohlkathodenröhrchen. Kohlenstoff oxidiert durch Wechselwirkung mit dem Sauerstoffplasma, sodass Kohlenstoffoxide entstehen. Die bei dieser chemischen Reaktion entstehende Wärme beeinflusst die Tiegeltemperatur nicht. Thermische Simulationen der Abscheideeinheit zeigen, dass die Rohrblende aufgrund des direkten Einflusses des Plasmas am stärksten geheizt wird. Neben dem Sauerstofffluss ist der Entladungsstrom ein dominierender Einflussfaktor auf den Wärmeeintrag des Plasmas in den Tiegel. Die Sublimationsrate des CdS ist abhängig von den Eigenschaften des Plasmas. Demnach ist bei der vorliegenden PECSS-Einrichtung der Bedampfungsprozess mit dem Plasma gekoppelt.

6.2 Messung der Ionensättigungsstromdichte

Eine weitere Möglichkeit, das externe Plasma zu charakterisieren, ist die Messung der Ionensättigungsstromdichte (ISSD). Das Messverfahren und der Aufbau der Messeinrichtung sind im Kapitel 4.1 beschrieben. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die verwendete Sonde die Elektronendichte des Plasmas beeinflusst. Es können jedoch prinzipielle Aussagen über die Verteilung der Elektronendichte getroffen werden. Die Messung der Ionensättigungsstromdichte wird in fünf verschiedenen Abständen zur Rohrblende durchgeführt. In der Abbildung 6.13 sind die verschiedenen Messebenen im Tiegel (a-e) eingezeichnet. Der angegebene Ort aller Messstellen ist bezogen auf die Höhe der Lochplatte. So wird von der Lochplatte (d) aus die Messsonde im Tiegel bei einer Tiefe von 1 cm (c), 3 cm (b) bzw. 5 cm (a) positioniert. Zusätzlich ist eine Messstelle in der Höhe des Substrats (etwa 1 cm von der Lochplatte entfernt) vorgesehen.

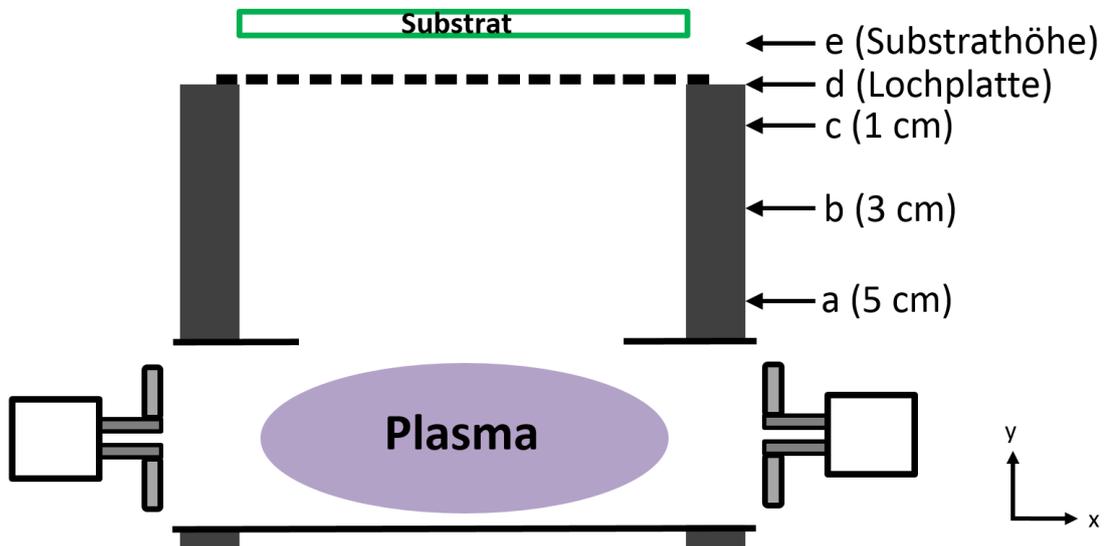


Abbildung 6.13: Die verschiedenen Messebenen zur Bestimmung der Ionensättigungsstromdichte. Schematisch dargestellt ist der PECSS-Tiegelquerschnitt mit der 'Offenen Rohrblende', Lochplatte und einem Substrat. Die Messebenen sind mit kleinen Buchstaben (a-e) bezeichnet.

Bei Verwendung der Düsenrohrblende ist es nicht möglich, in der Messebene „a“ einen Ionenstrom nachzuweisen. Damit ist bewiesen, dass aus den Düsen der Blende keine detektierbare Anzahl an Argonionen in den Tiegelraum gelangt. Das Plasma ist in der Rohrblende eingesperrt. Das Verhalten von negativ geladenen Sauerstoffionen außerhalb der DRB kann an dieser Stelle nicht bewertet werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese ebenfalls an der Innenwand der Rohrblende rekombinieren und nicht

in den Tiegelraum gelangen. Aus der 'Offenen Rohrblende' hingegen können Ionen in den Tiegelraum entweichen.

In der Abbildung 6.14 ist die Ionensättigungsstromdichte in der Messebene „a“ aufgenommen. Das verwendete, sauerstofffreie Plasma wird durch 100 sccm Argon von jeder Hohlkathode gespeist und es fließt ein Entladungsstrom von 50 A (Ion I, siehe Tabelle 6.2). Die ORB ist mittig und horizontal (links-rechts Ausdehnung) orientiert. Es ist eine Inhomogenität der Ionenverteilung im Plasma zu erkennen. Dies wird in der Abbildung 6.15 deutlich, in der die Ionenstromdichte aller 16 Messungen in Abhängigkeit der an den Messsonden angelegte Spannung aufgetragen ist. Die Messwerte für die Ionenstromdichte befinden sich im aufgenommenen Spannungsbereich in der Sättigung. Der geringe Anstieg der gemessenen Kurven ist in der Vergrößerung der Plasmarandschicht durch das Anlegen einer höheren Spannung begründet, wodurch sich die effektive Querschnittsfläche der Sonde minimal erhöht. Die gemessenen Kurven können hinsichtlich ihrer Absolutwerte in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden, welche Bereiche im Tiegel repräsentieren. Die Streuung der Messwerte innerhalb dieser Gruppen ist gering.

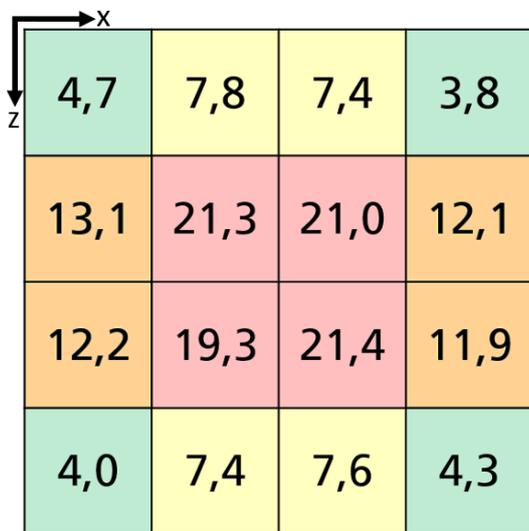


Abbildung 6.14: Die Ionensättigungsstromdichte in mA/cm^2 gemessen in der Draufsicht (x-z-Ebene) an der Messstelle a und bei der Plasmaeinstellung Ion I.

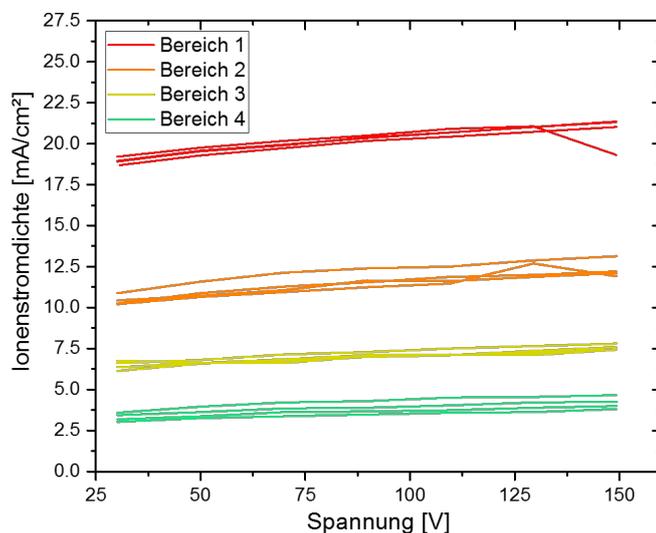


Abbildung 6.15: Die Ionenstromdichte aufgetragen über die angelegte Spannung an den Messflächen. Anhand der Messung können die Werte in vier Gruppen eingeteilt werden.

Im **Bereich 1** (rot) ist der größte Wert der Ionensättigungsstromdichte detektierbar. Dieser Bereich befindet sich oberhalb der Rohrblendenöffnung im Zentrum des Tiegels. Der Einfluss des externen Plasmas, welches sich in der Rohrblende befindet, auf die Ionenstromdichte ist in diesem Bereich sehr ausgeprägt. Rekombinationseffekte hingegen sind gering aufgrund des großen Abstandes zu den Wandungen des Tiegels. Die Ionensättigungsstromdichte befindet sich daher im Bereich von 21 mA/cm^2 . Die Tiegelwand, welche Massepotential aufweist, ermöglicht die Rekombination der Ladungsträger und mindert somit die Dichte des Plasmas. Bedingt durch die Nähe zur Tiegelwand existiert daher ein signifikanter Verluststrom an Ionen im **Bereich 2** (orange). Die Ionensättigungsstromdichte ist somit im Vergleich zum Bereich 1 geringer.

Der Rekombinationseffekt ist im **Bereich 3** (gelb) ebenfalls sehr dominant. In diesem Bereich hat ein weiterer Effekt Auswirkungen auf die Plasmaeigenschaften: Die Dichte eines Plasmas nimmt mit steigendem Abstand zur Plasmaquelle ab. Folglich verringert sich die Ionensättigungsstromdichte in diesem Bereich im Vergleich zum Bereich 2. Der **Bereich 4** (grün), welcher sich in den Ecken der Tiegels befin-

det, ist durch die geringste Plasmadichte charakterisiert. In diesem Bereich ist die Rekombination an der Tiegelwand dominant und stärker ausgeprägt als in anderen Bereichen.

Aus der gemessenen ISSD kann eine Ladungsträgerdichte des externen Plasmas n_L nach der Gleichung 4.1 abgeschätzt werden. dabei wird für $j_I(max)$ der ermittelte Wert für die ISSD verwendet. Die Masse von Argon beträgt etwa 40 u. Der Wert für kT_e wird an dieser Stelle mit 2,5 eV angenommen. Grundlage dieser Annahme sind Langmuir-Messungen von Argonplasmen aus der Literatur, mit denen Werte zwischen 2 und 3 eV [59] bzw. 1 und 4 eV [113] gemessen wurden. Der angenommene Wert von 2,5 eV entspricht somit dem Mittelwert dieser Messungen. Die im Bereich 1 gemessene ISSD von etwa 21 mA/cm² entspricht einer Ladungsträgerdichte von $9,5 \cdot 10^{11}$ cm⁻³. Lidsky *et al.* haben bei einem Abstand von über 4 cm von der Hohlkathode eine Ladungsträgerdichte von weniger als $1,5 \cdot 10^{12}$ cm⁻³ [46] gemessen, was mit dem in dieser Arbeit abgeschätzten Wert sehr gut übereinstimmt. In der Nähe der Tiegelwandungen (Bereich 4) reduziert sich die Ionensättigungsstromdichte aufgrund von Rekombination der Ladungsträger auf etwa 4 mA/cm². Dieser ISSD-Wert entspricht einer Ladungsträgerdichte von ungefähr $1,8 \cdot 10^{11}$ cm⁻³ und ist somit um etwa eine Größenordnung geringer als die Ladungsträgerdichte im Bereich 1.

Weiterhin soll der Einfluss der äußeren Plasmaparameter auf die Ionensättigungsstromdichte untersucht werden. Für diese Untersuchungen werden verschiedene Versuchsgruppen gebildet, welche in der Tabelle 6.2 aufgeführt sind. Die Ergebnisse für die Einstellungen sind in der Abbildung 6.16 in Form von Boxplots dargestellt. Die gemessenen ISSD-Werte sind in der Messebene „a“ (siehe Abbildung 6.13) aufgenommen und gelten somit für die Verteilung in der x-z-Ebene. Die Ausprägung der vier ISSD-Bereiche ist bei allen Parametereinstellungen sehr gut sichtbar.

Tabelle 6.2: Übersicht über die verwendeten Plasmaparameter für die ISSD-Messung.

Gruppe	Argonfluss pro HK [sccm]	Sauerstofffluss [sccm]	Entladungsstrom [A]
Ion I	100	-	50
Ion II	100	100	50
Ion III	200	100	50
Ion IV	100	30	50
Ion V	100	100	100

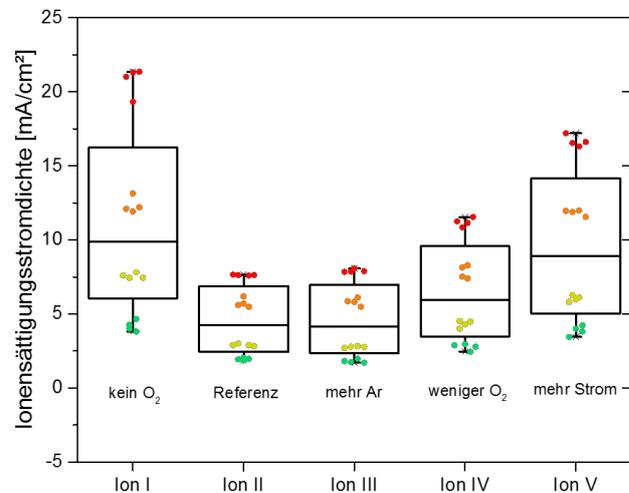


Abbildung 6.16: ISSD-Messung bei verschiedenen Betriebsparametern. Es wurde die Verteilung in x-z-Ebene (in der Messebene „a“) als Boxplot und als Punktdiagramm aufgetragen.

Durch den Einlass von 100 sccm Sauerstoff in das Plasma sinkt die ISSD. Im Bereich 1 ist der Einbruch des ISSD-Wertes von etwa 21 mA/cm² auf etwa 8 mA/cm² sehr deutlich. In den Bereichen, in denen die Rekombination an den Tiegelwänden einen dominierenden Einfluss hat, ist die Differenz der ISSD nach Einlass von Sauerstoff wesentlich schwächer. Eine homogenere Verteilung der Ionendichte in der x-y-Ebene ist die Folge. Diese Messung belegt die in dem Kapitel 6.1.2 aufgestellte These, dass die Anzahl an positiv geladenen Ionen im Plasma bei Einlass von Sauerstoff abnimmt. Begründet ist dieses Phänomen mit der zusätzlich aufzuwendenden Energie für eine große Zahl an möglichen Anregungszuständen und

der Dissoziationsenergie des Sauerstoffmoleküls. Durch Reduzierung des Sauerstoffflusses kann die ISSD wiederum erhöht werden (vgl. Gruppe „Ion IV“ der Abbildung 6.16).

Eine Verdopplung des Argonflusses auf 200 sccm pro Hohlkathode („Ion III“) hat keinen Einfluss auf die Ionensättigungsstromdichte des Sauerstoffplasmas. Eine höhere Anzahl an Argonatomen im reaktiven Prozess führen nicht zu einer höheren Anzahl Argonionen im gemessenen Bereich (100 sccm bis 200 sccm pro Hohlkathode) im externen Plasma. Bei Erhöhung des Entladungsstroms („Ion V“) werden aus der Hohlkathode mehr und energiereichere Elektronen in das externe Plasma eingebracht. Dadurch können mehr Neutralatome ionisiert werden und die Ionensättigungsstromdichte steigt.

Für die weitere Beschreibung der räumlichen Plasmaverteilung im Tiegel ist die Betrachtung in der x-y-Ebene von Bedeutung. Die Abbildung 6.17 zeigt die ISSD-Verteilung im Tiegel (vgl. Messebenen „a“ bis „e“ der Abbildung 6.13) und die Auswirkung des Einlasses von Sauerstoff auf die ISSD. Durch die Farbigkeit der Abbildung sollen Trends optisch dargestellt werden. Oberhalb der Graphit-Lochplatte kann keine signifikant große Menge an Ionen gemessen werden. Ein Teil der positiv geladenen Ionen erfährt in der Öffnung die Wirkung des elektrischen Feldes in der Plasmarandschicht und wird zur Oberfläche hin beschleunigt. Sie gelangen somit nicht durch das Graphitelement hindurch. Elektronen, welche durch die Lochplatte gelangen, besitzen eine zu geringe Energie, um Argonionen zu erzeugen. Somit existiert keine messbare Menge an Argonionen oberhalb der Lochplatte und das Substrat wird während der Beschichtung nicht ionenbehandelt. Die Lochplatte wirkt daher als Ionenfilter. Es kann auf Grundlage der Messung jedoch keine Aussage über das Verhalten von Sauerstoffionen oberhalb der Lochplatte getroffen werden.

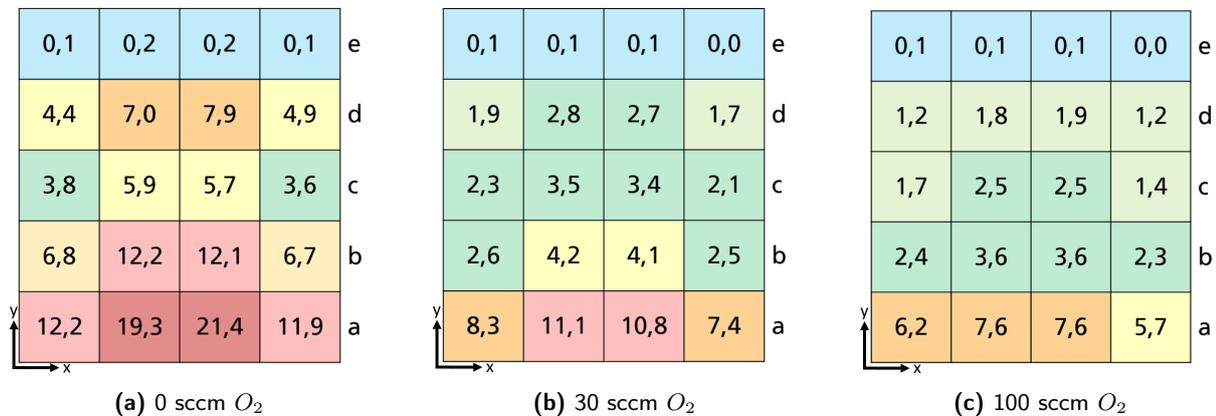


Abbildung 6.17: Verteilung der ISSD im Tiegel bei verschiedenen Sauerstoffflüssen in der x-y-Ebene. Die z-Position entspricht der vorletzten Zeile in der Abbildung 6.14. Mit steigendem Sauerstoff nimmt die ISSD von Argon im gesamten Tiegelraum ab. An der Messstelle „e“ (Substrathöhe) kann nur ein sehr geringes ISSD-Signal gemessen werden.

Vor dem Einlass des Sauerstoffs (Abbildung 6.17a) ist ein Plasma hoher Ionendichte in der Nähe der Rohrblende erkennbar. Es wird gezeigt, dass sich das Plasma im gesamten Tiegelraum oberhalb der Rohrblende ausbreitet. Mit steigendem Abstand zur ORB vermindert sich jedoch die ISSD aufgrund der Expansion der Elektronen und der damit verbundenen Geometrieeffekte. Weiterhin verlieren die Elektronen mit steigendem Abstand zu den Elektroden an Energie, was die Wahrscheinlichkeit der Ionisation mindert. Mit dem Einlass von Sauerstoff (Abbildung 6.17b) reduziert sich die Dichte an Argonionen außerhalb der Rohrblende stark. Dieser Effekt verstärkt sich bei Erhöhung des Sauerstoffflusses. In der Abbildung 6.17c zeigt sich, dass die gemessene ISSD im gesamten Tiegelraum sinkt.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass positiv geladenen Ionen und Elektronen, welche Neutralteilchen ionisieren, aus der 'Offenen Rohrblende' in den Tiegelraum gelangen. Die Verteilung der Ionen

ist jedoch sehr inhomogen, da diese maßgeblich von Rekombinationsprozessen an den Wänden bestimmt wird. Somit befindet sich in der Mitte des Tiegels das dichteste Plasma. Mit steigendem Abstand zur Rohrblende nimmt die ISSD aufgrund der Expansion des Plasmas ab. Oberhalb der Lochplatte ist keine messbare Menge an positiv geladenen Ionen festzustellen. Elektronen sind in diesem Bereich nur in einer geringen Anzahl vorhanden und haben eine zu geringe Energie, um Argonatome ionisieren zu können. Bei Einlass von Sauerstoff in das externe Plasma nimmt die gemessene ISSD ab. Dies ist auch darin begründet, dass sich negativ geladene Sauerstoffionen bilden, welche mit dem verwendeten Messaufbau nicht erfasst werden. Aufgrund der Quasineutralität des Plasmas können Rückschlüsse auf die Elektronendichte gezogen werden. Es wurde somit gezeigt, dass die Elektronendichte im externen Plasma bei Einlass von Sauerstoff sinkt, was die Erhöhung der eingespeisten Leistung (s. Kapitel 6.1.2) erklärt. Die Erhöhung des Argonflusses im reaktiven Modus hat keinen Einfluss auf die ISSD.

6.3 Emissionsspektroskopische Messungen

Die emissionsspektroskopischen Messungen werden verwendet, um die Elemente und Elementverbindungen in der Gasphase zu detektieren, welche vom Plasma angeregt sind. Dadurch können auch Aussagen über gelöste Fremdatome getroffen werden. Ziel ist es, die gemessene Intensität von Fremdatomen in Abhängigkeit der Plasmaparameter zu untersuchen. Mittels dieser Untersuchung kann eingeschätzt werden, welche mögliche Kontamination von der Plasmaquelle ausgeht. Für die emissionsspektroskopische Messung wird ein Glasfaserkabel aus Siliziumdioxid (Quarz) in der seitlichen Öffnung am Graphitabstandshalter (siehe Abbildung 5.3, (6)) angebracht. Die Messsonde wird nicht direkt im Plasma positioniert sondern mit einem Abstand von etwa einem Zentimeter von der Innenseite der Öffnung. Diese Öffnung fungiert dadurch als Kollimator und filtert schräg einfallendes Streulicht aus. Darüber hinaus schützt der Abstand zu den Plasmaelektroden vor einer möglichen Überhitzung des Quarzkabels. Es ist zu beachten, dass die Intensität des Signals mit zunehmender Tiefe abnimmt. Der Ort der Messsonde wird für alle Messungen wegen der besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht verändert.

Tabelle 6.3: Wichtige Spektrallinien für die emissionsspektroskopische Untersuchung des Plasmas. Eine charakteristische Linie für Kohlenstoff kann mit dem verwendeten Spektrometer nicht detektiert werden.

Chemisches Element	NIST-Tabellenwert
Argon	696,5 nm
Bor	249,7 nm
Kohlenstoff	193,1 nm*
Kupfer	220,0 nm; 510,6 nm
Lanthan	408,7 nm
Molybdän	309,5 nm
Sauerstoff	777,2 nm

Jedes chemische Element hat charakteristische Emissionslinien, durch die deren Existenz im Plasma nachgewiesen werden kann. Eine Auswahl an Spektrallinien der Elemente, welche im Plasma vorhanden sein können, ist in der Tabelle 6.3 dargestellt. Da das verwendete Spektrometer keine Emissionslinien unterhalb von 200 nm Wellenlänge detektieren kann, ist es nicht möglich, mittels optischer Messungen Aussagen über den Kohlenstoffabtrag abzuleiten. Untersucht werden soll der Einfluss des Sauerstoffs,

des Argonflusses und des Entladungsstroms auf die Zusammensetzung des Plasmas. Dabei wird für die Messungen die Offene Rohrblende verwendet.

Das gemessene Spektrum für das reine Argonplasma (schwarz) bei einem Entladungsstrom von 50 A ist in der Abbildung 6.18 dargestellt. Besonders charakteristisch für dieses Spektrum ist die Vielzahl an Emissionslinien im Spektralbereich von 700 nm bis 850 nm. Diese Spektrallinien können dem Argon zugeordnet werden, welcher durch die Hohlkathoden mit jeweils 100 sccm in den Tiegel strömt. Es ist ebenfalls ein Signal bei etwa 310 nm detektierbar. Diese Linie wird dem Molybdän zugeordnet, welches aufgrund der Erhitzung des Hohlkathodenröhrchens und möglichen Sputtereffekten in die Gasphase übergeht und im Plasma angeregt wird.

Beim Einlass von 100 sccm Sauerstoff in das Plasma (blaues Spektrum) entsteht eine ausgeprägte zusätzliche Spektrallinie bei 777 nm, welche sehr charakteristisch für Sauerstoff ist. Bedingt durch den Zustrom an Sauerstoffteilchen ist eine Überlagerung der Spektrallinien im sichtbaren Bereich (300 nm bis 700 nm) zu detektieren. Dieses kontinuierliche Spektrum kann dem Kohlenstoffdioxid (CO_2) zugeordnet werden, welches im Plasma zu Kohlenstoffmonoxid (CO) und Sauerstoff (O) zerfällt. Im sichtbaren Bereich gibt es charakteristische Emissionsbänder von Kohlenstoffmonoxid im Spektrum [103]. Dies schließt sowohl die Chemolumineszenz von CO und O als auch die CO -Molekularbänder ein [79]. Demnach verbindet sich der ionisierte Sauerstoff im Plasma mit dem gesputterten Kohlenstoff und bildet Kohlenstoffoxide. Es kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, ob das Sauerstoffplasma eine größere Graphit-Sputterrate im Vergleich zum Argonplasma aufweist, da die optische Emission von Kohlenstoff mit dem vorliegenden Aufbau nicht detektiert werden kann.

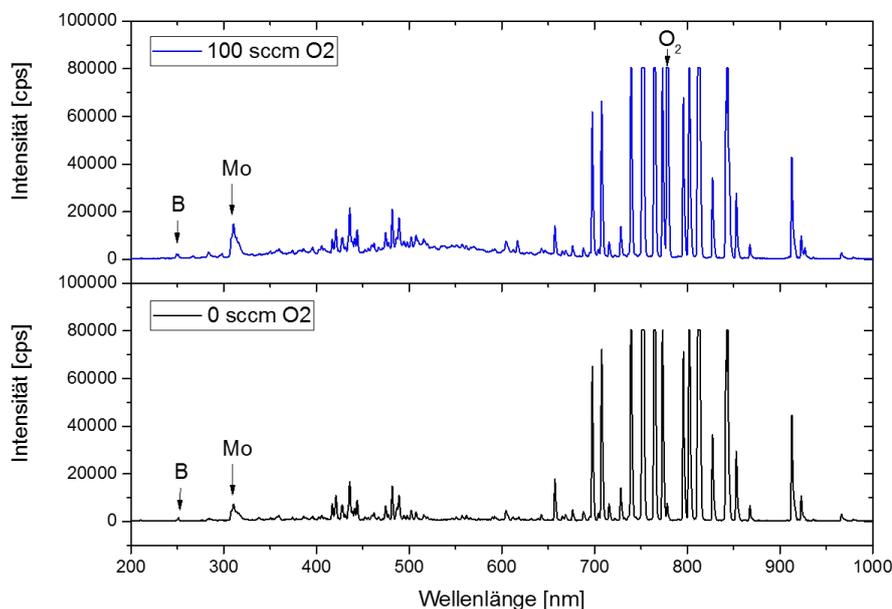


Abbildung 6.18: Der Einfluss des Sauerstoffs auf das optische Spektrum des Plasmas. Es sind 50 A Entladungsstrom vorgegeben und durch die Hohlkathoden wird ein Argonfluss von jeweils 100 sccm geleitet. Die ORB findet bei dieser Messung Verwendung.

Aufgrund der Überlagerung mit dem CO -Signal im reaktiven Betrieb ist es nicht möglich, Elemente, welche im sichtbaren Wellenlängenbereich emittieren, zu detektieren. Die Quantität von Kupferatomen im Plasma muss daher bei einer Emissionswellenlänge von 220 nm bewertet werden. In diesem Bereich tritt jedoch keine Spektrallinie auf, was auf eine nicht nachweisbare Menge an emittiertem Kupfer hinweist. Eine erhöhte Temperatur des Hohlkathodenröhrchens aufgrund des reaktiven Betriebs verursacht

eine erhöhte Molybdänkonzentration im Plasma. Eine Veränderung des Borsignals ist beim Einlass von Sauerstoff nicht festzustellen, was auf eine geringe Zersetzung des LaB_6 -Emissionsmaterials hinweist.

Der Einfluss des Argonflusses auf das optische Spektrum des Plasmas ist in der Abbildung 6.19 gezeigt. Es sind zwei Spektren dargestellt, welche bei einem Sauerstofffluss von 100 sccm und einem Entladungsstrom von 50 A aufgenommen sind. Der Argonfluss wird variiert von 25 sccm pro Hohlkathode bis zu 150 sccm. Die Intensität der Argonlinien nimmt mit steigendem Argonfluss zu, was auf eine höhere Argondichte hinweist. Die Anzahl an ionisiertem Sauerstoff im Plasma sinkt bei steigendem Argonfluss, da Argon bevorzugt ionisiert wird. Eine Konsequenz daraus ist, dass sich weniger CO-Verbindungen bilden. Der steigende Argonfluss pro Hohlkathode hat daher eine Minimierung des CO-Überlagerungssignals zur Folge. Eine zweite Konsequenz aus der höheren Argonionenstromdichte ist eine Temperaturabnahme des Hohlkathodenröhrchens bei konstantem Entladungsstrom. Die Konzentration an Molybdän und Bor im Plasma nimmt daher stark ab. Einem Verschleiß der Hohlkathode kann somit entgegengewirkt werden.

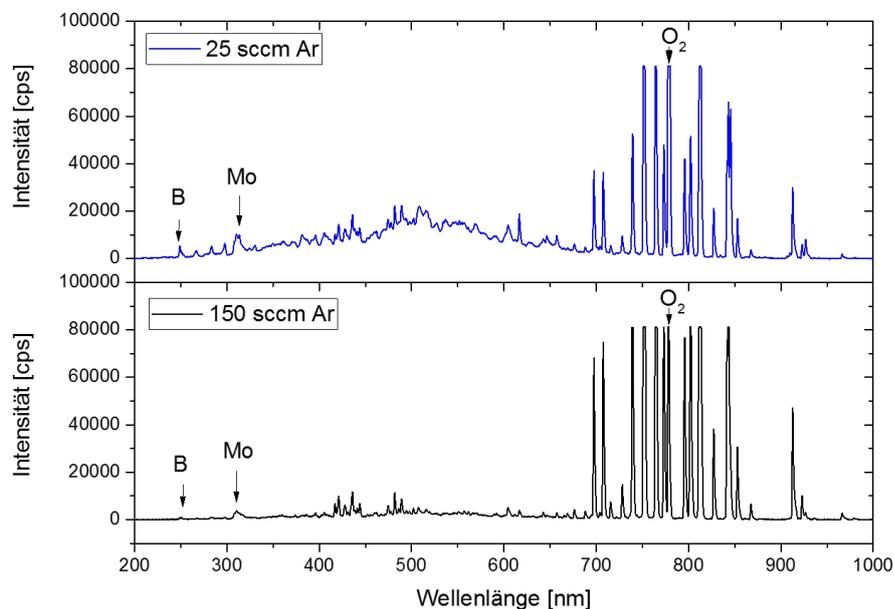


Abbildung 6.19: Der Einfluss des Argonflusses auf das optische Spektrum des Plasmas. Es sind 50 A Entladungsstrom vorgegeben und 100 sccm Sauerstoff werden in die 'Offene Rohrblende' geleitet.

Die Abbildung 6.20 zeigt ein deutlich verändertes Emissionsspektrum bei einer Erhöhung des Entladungsstroms auf 150 A beim nichtreaktiven Betrieb der Plasmaquelle und einem Argonfluss von 300 sccm pro Hohlkathode. Die charakteristische Veränderung im optischen Emissionsspektrum stellen die zusätzlichen Spektrallinien im sichtbaren Bereich dar. Diese Linien können dem „Argon II“ zugeordnet werden (s. Tabelle 6.4). Dies sind ionisierte Argonatome, welche durch Interaktion mit Elektronen wiederum angeregt wurden. Daraus wird geschlussfolgert, dass die Anzahl an ionisiertem Argon bei höherem Entladungsstrom zunimmt. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Ionenstrommessung, wonach die Dichte an gemessenen Ionen bei Erhöhung des Entladungsstroms zunimmt (vgl. Abbildung 6.16).

Bei einem Entladungsstrom von 150 A ist auch ohne Zufuhr von Sauerstoff in das Plasma ein sehr geringes, durch CO-Schwingungen verursachtes Störsignal im sichtbaren Bereich erkennbar. Es wird angenommen, dass geringe Mengen an angelagertem Sauerstoff von den Graphitbauteilen gesputtert werden und aufgrund des hohen Ionisationsgrades des Plasmas als ionisierter Sauerstoff vorliegen. So ist eine geringe Konzentration an Kohlenstoffoxiden im Plasma als Artefakt detektierbar.

6 Charakterisierung der Plasmaeinrichtung

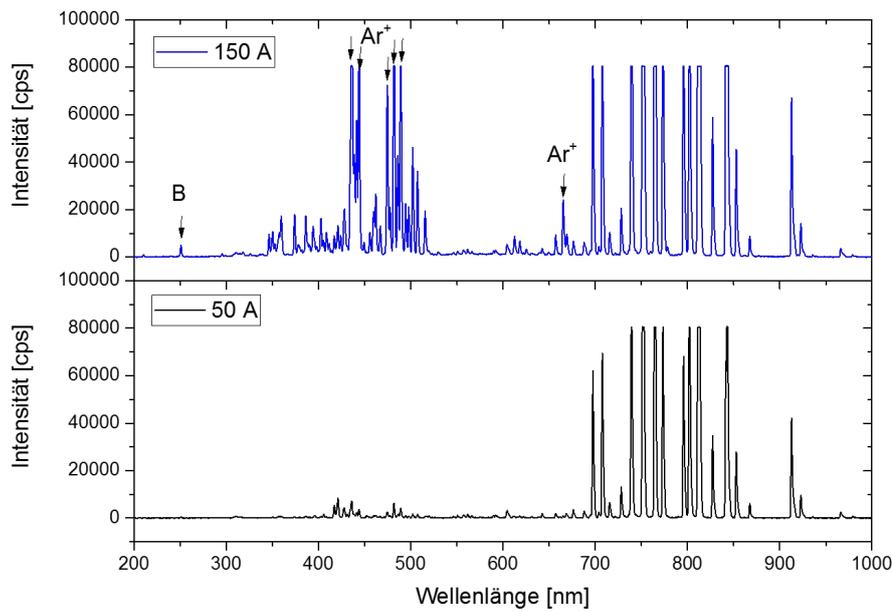


Abbildung 6.20: Der Einfluss des Entladungsstroms auf das optische Spektrum des Plasmas. Es wird kein Zustrom von Sauerstoff realisiert. Es werden durch jede Hohlkathode 300 sccm Argon geleitet. Die ORB wird weiterhin verwendet.

Trotz eines höheren Entladungsstroms existiert keine Kupferlinie im Spektrum des Plasmas. Jedoch ist die Anzahl an Boratomen signifikant gestiegen. Dies deutet auf eine stärkere Auflösung des LaB_6 -Emissionsmaterials hin. Es wird angenommen, dass der stärkere Ionenbeschuss aufgrund der höheren Entladungsspannung bzw. die höhere Ionendichte im internen Plasma diesen Zersetzungsprozess verursacht. Die absolute Änderung des Molybdänsignals hingegen ist gering. Die Emission von Molybdän wird als rein thermisch betrachtet, sodass diese durch ein höheres Ionenbombardement nicht direkt beeinflusst wird. Eine indirekte Abhängigkeit zwischen Molybdänemission und Entladungsstrom ist über die Aufheizung des Hohlkathodenröhrchens gegeben. In der Abbildung 6.20 ist das Molybdänsignal jedoch durch den hohen Argonfluss unterdrückt.

Tabelle 6.4: Beobachtete Spektrallinien bei Erhöhung des Entladungsstroms. Alle Wellenlängen weichen nur innerhalb der Fehlertoleranz von den NIST-Tabellenwerten ab und können gut dem Anregungszustand von einfach ionisiertem Argon zugeordnet werden.

Beobachtete Wellenlänge	Zugeordnetes Element	NIST-Tabellenwert
434 nm	Argon II	434,8 nm
444 nm	Argon II	443,0 nm
474,5 nm	Argon II	473,6 nm
481,8 nm	Argon II	480,6 nm
489 nm	Argon II	488,0 nm
665 nm	Argon II	664,0 nm

Die emissionsspektroskopischen Messungen haben eine wichtige Erkenntnis zum Betrieb der Plasmaeinrichtung gebracht. So wird die Zersetzung des Emissionsmaterials nicht vom Sauerstofffluss bestimmt. Eine signifikante Auflösung des LaB_6 kann durch einen geringen Argonfluss (hohe Hohlkathodentemperatur) und einem hohen Entladungsstrom (großes Ionenbombardement) erzeugt werden. Die Emission von

Molybdän ist hingegen nur durch die Temperatur des Hohlkathodenröhrchens bestimmt. Ein hoher Entladungsstrom verursacht eine größere Anzahl an Argonionen im Plasma. Mittels Zugabe von Sauerstoff können Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen im Plasma nachgewiesen werden. Der emissions-spektroskopische Messaufbau besitzt jedoch einige Schwächen. Die Positionierung der Messsonde im Graphitelement beeinflusst die Messung sehr stark. Weiterhin ist es aus platztechnischen Gründen nicht möglich, die Messsonde in der Abscheideanlage der Plasmaquelle zuzuführen. Daher wird auf den Einsatz der emissions-spektroskopischen Messung während der Aufbringung von Schichten verzichtet.

6.4 Kontaminationsuntersuchungen auf der Substratoberfläche

In diesem Abschnitt wird die Plasmaquelle hinsichtlich des Einbaus von Kontaminationsatomen in die abzuscheidende Schicht während des Betriebs bewertet. Dazu ist ein Siliziumwafer im Abstand von etwa 1 cm von der Lochplatte entfernt platziert, was dem Abstand eines Glassubstrates während der PECSS-Abscheidung entspricht. Die Siliziumscheibe wird dem Plasma der PECSS-Quelle mindestens sechs Stunden ausgesetzt und mit Kontaminationsatomen belegt. Ein Zustrom an Kontaminationsteilchen, welcher sich auf dem Wafer niederschlägt, wird gemindert durch einen Verdampfungsteilchenstrom, welcher von der Wafertemperatur abhängig ist. Daher wird während der Abscheidung mittels eines Thermoelements die Temperatur auf der Waferrückseite bestimmt. Rücksputtereffekte können ausgeschlossen werden, da sich keine positiv geladenen Argonionen zwischen Substrat und Lochplatte befinden (vgl. Kapitel 6.2). Dieser Versuch wird mit sechs verschiedenen Gruppen mit unterschiedlichen Plasmaparametern durchgeführt, welche in der Tabelle 6.5 zusammengefasst sind. Es gibt keine Wafertemperaturmessung für die Einstellungskombination „Konta I“.

Tabelle 6.5: Eine Übersicht über alle Gruppen für die Untersuchung der Kontamination. Zusätzlich ist die Temperatur des Wafers während der Abscheidung (außer für Versuchsgruppe „Konta I“) aufgenommen. Als Referenzgruppe dient „Konta III“.

Parameter	Konta I	Konta II	Konta III	Konta IV	Konta V	Konta VI
Dauer	6 h	6 h	6 h	6 h	6 h	6 h
Entladungsstrom	50 A	50 A	50 A	50 A	50 A	100 A
Argonfluss	200 sccm	100 sccm	100 sccm	100 sccm	100 sccm	100 sccm
Sauerstofffluss	100 sccm	100 sccm	100 sccm	30 sccm	-	100 sccm
Rohrblende	ORB	DRB	ORB	ORB	ORB	ORB
Wafertemperatur	-	376 °C	274 °C	214 °C	165 °C	375 °C

Die Einstellung „Konta III“ bildet die Referenz mit den Standardparametern aus der Tabelle 6.1. Für die Untersuchung werden der Entladungsstrom, der Argonfluss, der Sauerstofffluss und die Geometrie der Rohrblende verändert. Die abgeschiedenen Teilchen auf dem Siliziumwafer werden mittels GD-OES untersucht. Bei allen Versuchen bildet sich keine geschlossene Schicht auf dem Wafer. Dies hat zur Folge, dass auf der Oberfläche (Sputterzeit null Sekunden) ein Siliziumsignal detektierbar ist. Zur Abschätzung der Dicke der Kontaminationspartikel wird die Sputterrate von reinem Silizium angenommen. Diese beträgt etwa 12 nm/s. Als Dickenwert wird der entsprechende x-Wert des Signalmaximums für die verschiedenen

Kontaminationsmaterialien verwendet. Die Intensität des Signals lässt Schlussfolgerungen zur Oberflächenbedeckung zu. Das Integral unter der Signalintensitätskurve korreliert mit der Gesamtkontamination auf dem Wafer. Die ausführlichen GD-OES-Messungen aller Siliziumscheiben sind im Anhang dargestellt. Im vorliegenden Kapitel wird die Veränderung der Signale für Molybdän und Bor in Abhängigkeit der Plasmaparameter gezeigt, durch welche Aussagen über das Verhalten des Hohlkathodenkörpers bzw. des Emissionsmaterials getroffen werden können.

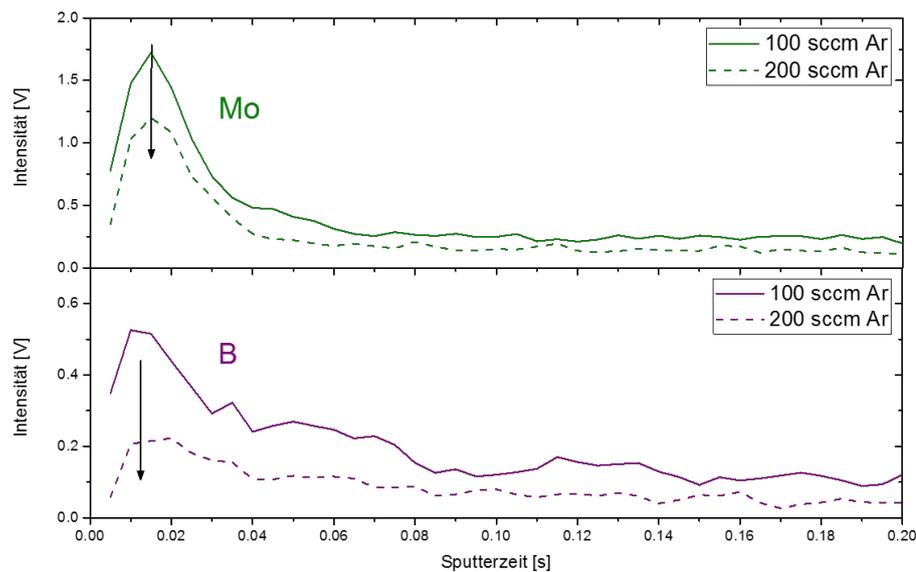


Abbildung 6.21: GD-OES-Messungen zur Bestimmung des Einflusses des Argonflusses auf die Abscheidung von Molybdän und Bor auf ein Siliziumsubstrat. Die Erhöhung des Argonflusses reduziert den Einbau beider Materialien.

Alle vermessenen Wafer sind mit einer Wasserschicht bedeckt (H- bzw. O-Signale), was durch die Lagerung an der Atmosphäre begründet ist. In der Abbildung 6.21 sind die GD-OES Signale für plasmabehandelte Proben mit einem Argonfluss von jeweils 100 sccm und einem Argonfluss von jeweils 200 sccm gegenübergestellt. Das Ionenbombardement auf das Emissionsmaterial nimmt mit sinkendem Argonfluss zu (vgl. Kapitel 6.1.1), sodass es eine stärkere Zersetzung des LaB₆ gibt. Folglich wird das Hohlkathodenröhrchen stärker geheizt und die thermische Auflösung des Molybdän-Kathodenkörpers nimmt zu. In den Diagrammen ist dementsprechend eine Abnahme des Molybdän- (grün) und des Borsignals (lila) bei höherem Argonfluss zu beobachten. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen aus den emissions-spektroskopischen Messungen (s. Kapitel 6.3) überein, wonach die Zersetzung der Hohlkathode und des Emissionsmaterials bei höherem Argonfluss reduziert wird. Die Partikelgröße der Kontaminationspartikel kann bei beiden Proben auf etwa 0,15 bis 0,2 nm abgeschätzt werden. Die Abbildung A.1 im Anhang zeigt außerdem, dass keine Veränderung des detektierten Kohlenstoffsignals bei Erhöhung des Argonflusses erkennbar ist. Eine Erhöhung des Argonflusses im reaktiven Modus vergrößert demnach nicht den Einbau von Kohlenstoff in die abgeschiedene Schicht.

Die Geometrie der Rohrblende hat einen signifikant großen Effekt auf die Größe der Kontaminationspartikel (Signalbreite) und auf die Oberflächenbedeckung (Signalintensität). Das Ergebnis der GD-OES-Messung ist in der Abbildung A.2 im Anhang dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass es durch das in der 'Düsenrohrblende' eingeschlossene Plasma zu einem größeren Ionenstrom zur Graphitoberfläche kommt. Die 'Düsenrohrblende' wird stärker geheizt als die 'Offene Rohrblende'. Die verstärkte thermische Strahlung bedingt sowohl das stärkere Erhitzen des Substrates (376 °C gegenüber 274 °C, vgl. Tabelle 6.5) als auch eine stärkere Desorption von adsorbierten Kontaminationsatomen von der Innenseite der Rohr-

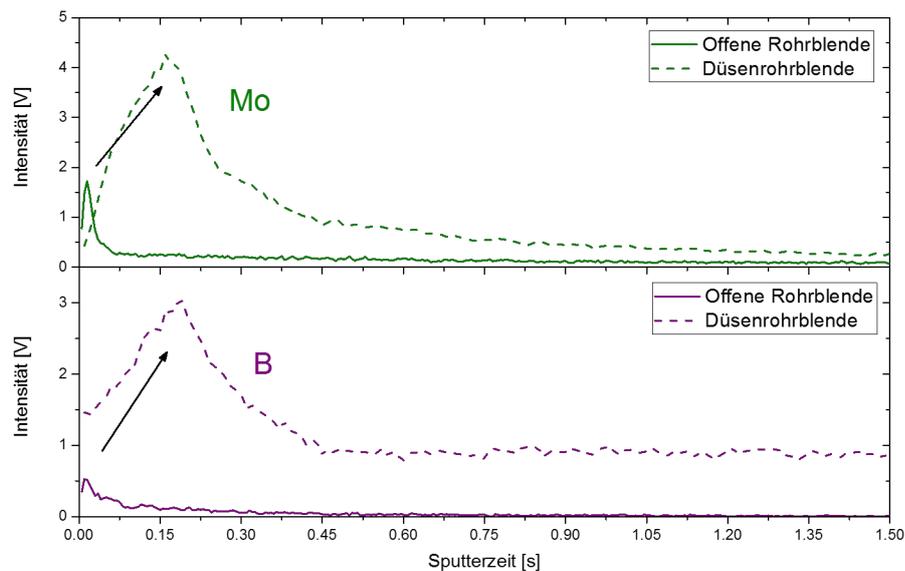


Abbildung 6.22: Einfluss der Rohrblendengeometrie auf die gemessene Molybdän und Borkonzentration auf dem Siliziumsubstrat. Der Einsatz der 'Düsenrohrblende' vergrößert die Abscheidung beider Elemente auf dem Substrat.

blende. Dieser Effekt ist am gemessenen Wolframsignal sichtbar. In der vorliegenden Konfiguration ist kein Wolfram vorhanden. Durch die Verwendung einer Wolframkathode bei vorangegangenen Versuchen haben sich Wolframatome an der Oberfläche der Rohrblende angelagert. Es handelt sich somit bei dem gemessenen Wolframsignal um ein Artefakt, welches bei der Verwendung der DRB stärker ausgeprägt ist. Der erhöhte Einbau von Fremdatomen ist auf die vergrößerte Oberfläche der DRB zurückzuführen. Das Wolframsignal nimmt bei jeder weiteren chronologisch durchgeführten Messung ab. Dies ist in der Reinigung der Rohrblende durch das Plasma begründet.

Eine größere Oberfläche ist in der Lage, mehr Fremdatome aufzunehmen (Speicherfähigkeit). Durch den größeren Wärmeeintrag können diese Atome in die Gasphase und schließlich auf das Substrat gelangen. Es wird auch davon ausgegangen, dass die große Graphitoberfläche einen höheren Rekombinationsstrom an Ladungsträgern im externen Plasma zur Wandung verursacht. Diesem Verlust muss mit einer größeren Elektronenemission aus der Hohlkathode entgegengesteuert werden. Dadurch wird die Entladungsspannung erhöht, was einen stärkeren Ionenbeschuss des Emissionsmaterials zur Folge hat. Folglich steigt die Anzahl an freiem Bor in der PECSS-Quelle. In der Abbildung 6.22 ist der Anstieg des Borsignals auf dem Siliziumwafer bei Verwendung der 'Düsenrohrblende' sichtbar. Weiterhin stellt sich aufgrund des stärkeren Ionenbeschusses eine höhere Hohlkathodentemperatur ein, wodurch die Zersetzung des Molybdänkörpers verstärkt wird. Die größere Molybdänkonzentration in der Gasphase begründet den Anstieg des gemessenen Molybdänsignals, welches ebenfalls in der Abbildung 6.22 abgebildet ist.

In der untersuchten Schicht, welche unter Verwendung der DRB abgeschieden wurde, ist kein Signal für Kohlenstoff detektierbar. Zur Erklärung dieses Phänomens wird angenommen, dass Ionen des Plasmas im Tiegelraum auf die Tiegelwandungen und die Graphitlochplatte auftreffen und Kohlenstoffatome absputtern. Bei Benutzung der DRB treten keine Argonionen aus der Rohrblende aus. Daher existiert kein Sputtereffekt im Tiegelraum und die Kontamination mit Kohlenstoff ist reduziert. Es wird weiterhin angenommen, dass gesputterter Kohlenstoff aus der Plasmaeinrichtung im Sauerstoffplasma zumeist als Oxid vorliegt und somit keine Abscheidung auf dem Substrat erfolgt.

Beim Einlass von Sauerstoff in das externe Plasma zeigt sich bei Verwendung der ORB keine signifikante

Änderung der Dicke der Kontaminationspartikel. Dies ist das Ergebnis der GD-OES-Messung, welche in der Abbildung A.3 (s. Anhang) dargestellt sind. Die Kontaminationspartikel besitzen nach 6 Stunden Betriebszeit zwischen 0,15 und 0,2 nm unabhängig vom Sauerstofffluss. Die Intensität der Signale für die einzelnen Elemente ist jedoch unterschiedlich. Es zeigen sich somit im Verlauf der gemessenen Signale Unterschiede in der Zusammensetzung der Kontaminationsschicht, die insbesondere die Elemente der Hohlkathode (Molybdän und Bor) betreffen. Bei den gemessenen Kohlenstoff- und Kupferintensitäten kann hingegen keine Abhängigkeit vom Sauerstofffluss festgestellt werden.

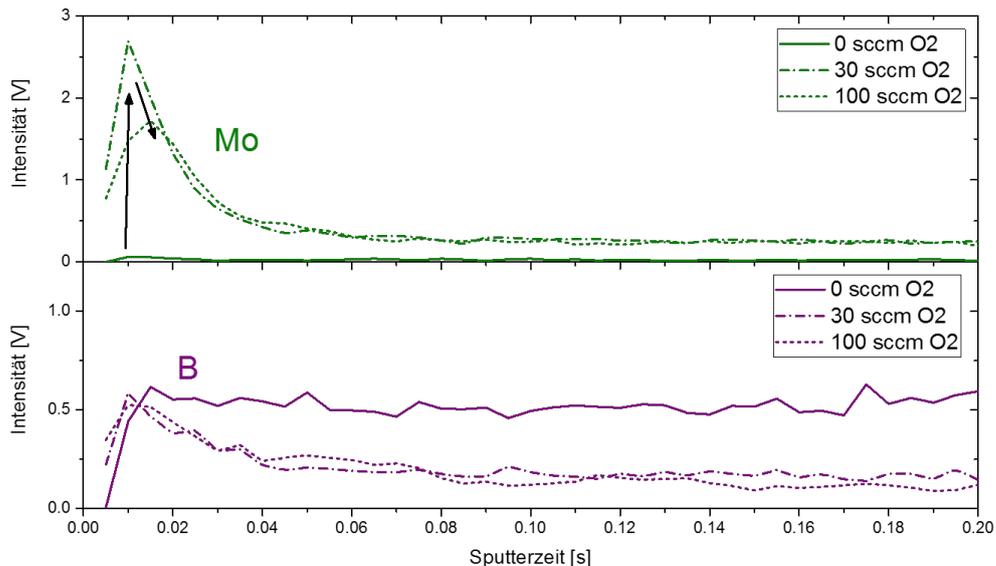


Abbildung 6.23: Einfluss des Sauerstoffflusses auf die Molybdän- und Borkonzentration auf dem Siliziumwafer gemessen mit GD-OES. Der Einlass von Sauerstoff erhöht die Molybdänabscheidung auf dem Substrat stark, während das Borsignal kaum beeinflusst wird.

In der Abbildung 6.23 sind das Molybdän- und das Borsignal in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses dargestellt. Im nichtreaktiven PECSS-Modus ist nur ein sehr geringes Molybdänsignal erkennbar. Beim Einlass von Sauerstoff erhöht sich die Konzentration an abgeschiedenem Molybdän auf dem Substrat. Der Hohlkathodenkörper wird somit nur im reaktiven Modus zersetzt. Im Gegensatz dazu ist im Borsignal keine signifikante Veränderung bei allen drei Messungen erkennbar. Die Erkenntnis aus Kapitel 6.3, dass die Zersetzung des Emissionsmaterials nicht vom Sauerstofffluss abhängt, wird bei diesen Versuchen bestätigt. Es wird daher angenommen, dass das Emissionsmaterial durch Sputtereffekte abgetragen wird. Sie ist somit abhängig von der Ionendichte im internen Plasma. Da sich im internen Plasma wenig Sauerstoff befindet, kann die Ionendichte in der Hohlkathode bei Einlass von Sauerstoff als konstant angesehen werden.

Die Auswirkungen eines erhöhten Entladungsstroms auf die Kontamination sind in der Abbildung 6.24 gezeigt. Zur Realisierung des vorgegebenen Entladungsstroms wird durch größeres Ionenbombardement das Hohlkathodenröhrchen stärker geheizt (vgl. Kapitel 6.1.1). Dies hat eine verstärkte Auflösung des Emissionsmaterials und des Hohlkathodenkörpers zur Folge. Ein solcher Effekt kann im GD-OES Signal bei einem Entladungsstrom von 100 A deutlich beobachtet werden. Die vergrößerte Emission von Molybdän bei höherer Kathodentemperatur ist ebenfalls ein Ergebnis der emissionspektroskopischen Messung. Das vergrößerte Borsignal wird als ein Effekt der stärkeren Zersetzung des Emissionsmaterials durch das vergrößerte Ionenbombardement gedeutet. Mit steigendem Entladungsstrom wird die abgeschiedene Schicht somit stärker verunreinigt.

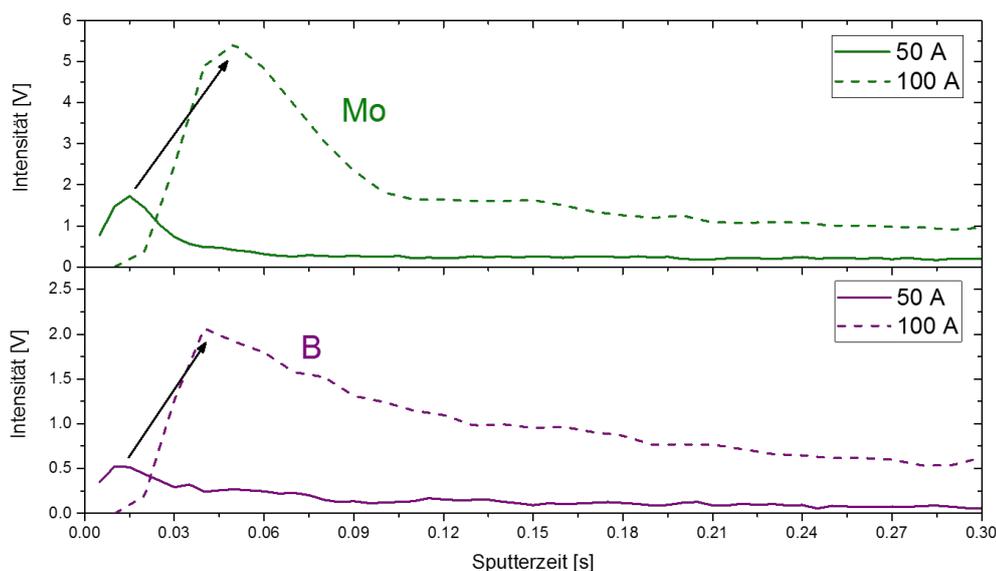


Abbildung 6.24: Einfluss des Entladungsstroms auf die Intensität des gemessenen Molybdän- und Borsignals im reaktiven Modus (100 sccm Sauerstoff). Eine Steigerung des Entladungsstrom bewirkt eine stärkere Abscheidung von Molybdän und Bor auf dem Substrat.

Die Summe an Gesamtkontamination nimmt mit steigendem Entladungsstrom signifikant zu. Die GD-OES Signale sind in der Abbildung A.4 im Anhang dargestellt. So kann bei 100 A eine Größe der Kontaminationspartikel von etwa 0,6 nm festgestellt werden. Demgegenüber steht eine Kontaminationspartikelgröße von 0,2 nm bei 50 A Entladungsstrom. Ebenfalls zeigt sich bedingt durch den veränderten Wärmestrom zum Substrat ein unterschiedliches Diffusionsprofil. Mit steigendem Entladungsstrom tritt eine höhere Intensität an Kontaminationsatomen im Silizium auf.

Aus der Dicke der Kontaminationsschicht nach 6 Stunden Betriebszeit ist eine Abschätzung der maximal möglichen Verunreinigung der CdS-Schicht möglich. Dafür gelten zwei Bedingungen für die Berechnung: (I) Es wird davon ausgegangen, dass eine geschlossene 0,2 nm dicke Kontaminationsschicht entsteht. Dies ist in der Realität nicht gegeben, da sich aufgrund des Inselwachstums der Schicht einzelne Partikel ausbilden. (II) Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich alle Fremdatome in die abgeschiedene Schicht einbauen. Eine Abdampfung aufgrund der Substrattemperatur von etwa 510 °C während des Abscheidungsprozesses wird vernachlässigt. Somit wird eine theoretische Verunreinigung der Fensterschicht durch die Plasmaquelle abgeschätzt, welche wesentlich größer ist als die reale Verunreinigung.

Im CSS-Prozess wird eine etwa 80 nm dicke CdS-Schicht in 20 s abgeschiedenen. Dies entspricht einer Abscheidungsrate von etwa 4 nm/s. Demgegenüber wird eine 0,2 nm dicke Kontaminationsschicht in 6 h abgeschieden, was einer Abscheidungsrate von $9,3 \cdot 10^{-6}$ nm/s entspricht. Aus dem Volumenprozent der beiden gleichzeitig aufgetragenen Schichten ergibt sich ein Volumenmischungsverhältnis von etwa 2 ppmv. Die reale Verunreinigung beträgt somit $\ll 2$ ppmv. Aufgrund dieser Abschätzung wird geschlossen, dass die CdS-Schicht nicht in einem kritischen Maße verunreinigt wird. Die sich auf dem Substrat abscheidenden Fremdelemente sind Molybdän, Bor und Kohlenstoff. Eine Verunreinigung mit Kupfer aufgrund der plasmaunterstützten Abscheidung kann bei einem Entladungsstrom von 50 A ausgeschlossen werden. Eine minimale bauliche Veränderung der Plasmaquelle wird dennoch auf Basis der in diesem Kapitel gesammelten Erkenntnisse vorgenommen. Eine Charakterisierung der veränderten PECSS-Version wird nicht durchgeführt.

Die erste Änderung hat die Reduzierung der Kupferkontamination zum Ziel. Das Diagramm der Abbil-

dung A.4 (rechts) zeigt ein geringes Kupfersignal bei einem Entladungsstrom von 100 A über die gesamte Sputterzeit. In der Abbildung 6.25 (links) ist der Querschnitt der verwendeten Plasmaquelle dargestellt. Ein großer Entladungsstrom wird durch Erhöhen der Entladungsspannung hervorgerufen. Der größere Potentialunterschied zwischen dem Kupferkörper auf Anodenpotential (1) und dem Graphitelement des Tiegels (2), welches sich auf Massenpotential befindet, verursacht einen Kaltbogen. Dieser Kaltbogen erzeugt lokal auf dem Kupferkörper einen sehr hohen Wärmeeintrag, sodass eine Verdampfung des Kupfermaterials auftritt.

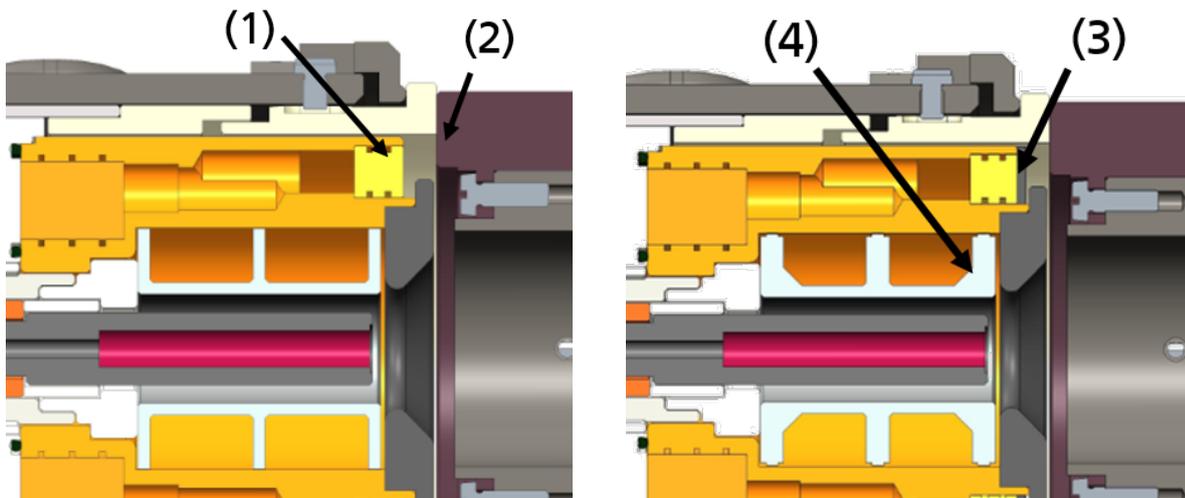


Abbildung 6.25: Konstruktive Überarbeitung der Plasmaquelle zur Vermeidung von Kupferemission. Links ist der Querschnitt der Plasmaquelle zusehen, welche in dieser Form für die Charakterisierungsversuche Verwendung findet. Die verbesserte Version ist in der rechten Abbildung gezeigt.

Zur Vermeidung dieses Effektes wird auf den Anodenkupferkörper eine Graphitscheibe (3) angebracht. Beim Auftreten eines Kaltbogens wird so das Kupfer vor lokaler Verdampfung geschützt. Weiterhin wird der Abstand zwischen Anodenkörper und Tiegel verringert, sodass die Weglänge der Elektronen und somit deren Energie minimiert und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Entladung an dieser Stelle geringer wird (Dunkelraumabschirmung). Der Graphitzylinder um die Hohlkathode (4) zeigte einige Verschleißerscheinungen und die Dicke der Wandungen daher vergrößert. Dadurch ist ebenfalls eine bessere Wärmeleitung zum gekühlten Anodenkörper möglich.

Die Kontaminationsuntersuchungen ergeben, dass eine Zersetzung der Hohlkathode und des Emissionsmaterials während des Betriebes der PECSS-Einrichtung auftritt. Der Einbau von Molybdän in die Schicht ist dabei abhängig von der Temperatur des Hohlkathodenröhrchens und erhöht sich somit bei sinkendem Argonfluss, steigendem Sauerstofffluss und steigendem Entladungsstrom. Darüber hinaus tritt die Molybdänemission primär im reaktiven Modus auf. Die Zersetzung des Emissionsmaterials wird bestimmt vom Ionenbombardement und ist somit abhängig von der Ionendichte im internen Plasma. Ein geringer Argonfluss und ein hoher Entladungsstrom erhöhen daher den Einbau von Bor und Lanthan. Kohlenstoff baut sich ebenfalls in die Schichten ein, da Ionen des Plasmas auf die Graphitoberfläche auftreffen und Kohlenstoffatome absputtern. Die abgeschiedene Schicht wird jedoch nur in einem sehr geringen Maße verunreinigt. Somit kann der Einbau von Fremdatomen bei Betrieb der Plasmaquelle gering gehalten werden. Damit erfüllt die Plasmaeinrichtung die Anforderungen, welche im Kapitel 2 aufgestellt sind.

7 Abscheidung der CdS-Schicht mittels PECSS

7.1 Herstellung der Proben in der Beschichtungsanlage CATE

Die Herstellung der Solarzellen wird in der Inline-Beschichtungsanlage CATE durchgeführt. In der Abbildung 7.1 ist die verwendete Anlage dargestellt. Als Substrat wird das Glas NSG TECTM C15D von Pilkington verwendet. Dieses Glassubstrat besitzt eine fluor-dotierte Zinnoxidschicht (FTO) als TCO-Schicht. Die Gläser werden in Stücke der Größe 10 cm x 10 cm vereinzelt. Nach einer manuellen Reinigungsprozedur mit Wasser und Reinigungsmittel wird das TCO-beschichtete Glas in die Kammer 1 eingeschleust. Nach dem Transport in die Aufheizkammer verweilt das Substrat etwa 30 Minuten in der Kammer 2 und wird dort auf eine Temperatur von etwa 510 °C gebracht. Anschließend wird das Substrat über den CdS-Tiegel in der Kammer 3.1 gefahren und mit Cadmiumsulfid beschichtet. In der Kammer 3.2 wird die Beschichtung mit CdTe durchgeführt. In der Kammer 4 wird das Substrat abgekühlt und in der Kammer 5 entnommen.

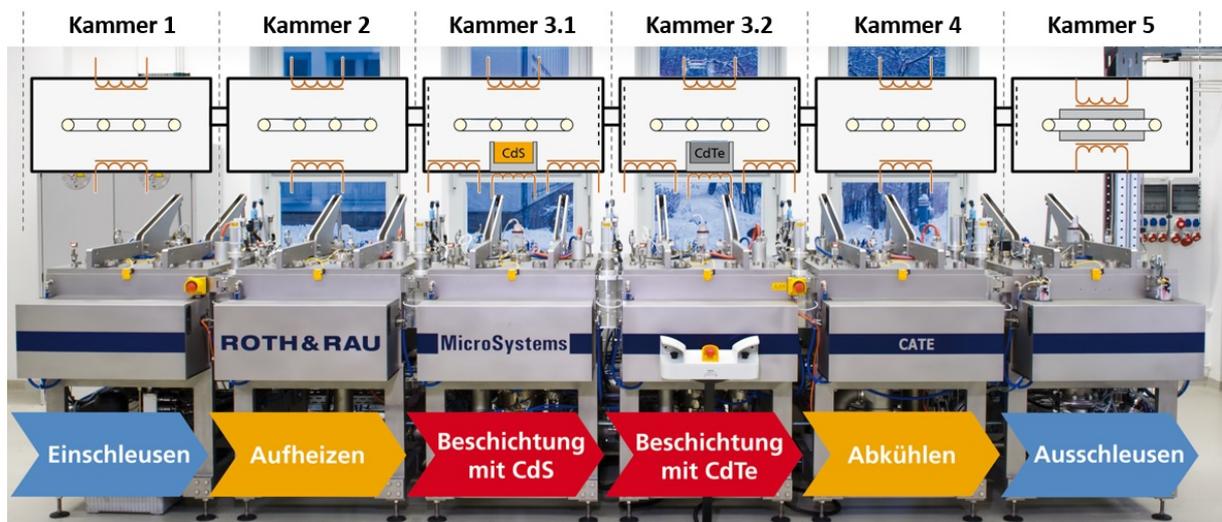


Abbildung 7.1: Die Inline-CSS-Beschichtungsanlage CATE am Fraunhofer FEP. In der Kammer 3.1 wird die PECSS-Einrichtung installiert, um plasmaaktivierte Fensterschichten abzuscheiden.

Nach der Abscheidung der dünnen CdS-Fensterschicht wird eine 4-5 μm dicke CdTe-Schicht mittels CSS-Verfahren in der Kammer 3.2 aufgebracht. Zur Realisierung der Zielschichtdicke wird das Substrat mehrmals über den Tiegel gefahren. Dabei wird die Fahrtrichtung des Substrats nach erfolgter Überfahrt über den Tiegel umgekehrt, sodass eine weitere Beschichtung erfolgen kann. Die Abkühlphasen zwischen den Beschichtungen verringern die Substrattemperatur. Aufgrund des Pendelns (Oszillation) des Substrats sind während der CdTe-Abscheidung die benachbarten Schleusen geöffnet, sodass der Druck in den Kammern 3.1, 3.2 und 4 gleich ist. Nach dem Beschichtungsprozess wird die beschichtete Probe in der Kammer 4 abgekühlt und über die Kammer 5 entnommen.

Beide Beschichtungskammern (Kammer 3.1, Kammer 3.2) sind identisch aufgebaut. Der Tiegel ist von einer Heizeinheit („Tiegelheizer“) umgeben, welche die Aufgabe hat, den Tiegel und das Sublimationsmaterial aufzuheizen. Die Lochplatte des Tiegels wird elektrisch geheizt, um eine Bedampfung des Graphitbauteils zu verhindern. Im Gegensatz zur Steuerung sämtlicher Heizer werden die Lochplatten nicht temperaturgeregelt, sondern mit einem konstanten Anteil der Maximalheizleistung betrieben. Die Temperatur des Substrats muss während des Abscheidungsprozesses auf einem konstanten Niveau gehalten werden. Zur Realisierung dieser Anforderung sind oberhalb des Tiegels ein Heizer („Oberer Heizer“) und um den Tiegelheizer herum zwei L-förmige Heizer angeordnet. Diese L-förmigen Heizer sind links und rechts („L+R“) vom Tiegel angeordnet, sodass sie diesen umschließen. In der Tabelle 7.1 sind die Standardparameter für die Beschichtung der TCO-Glasprobe mit Cadmiumsulfid und Cadmiumtellurid angegeben. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur des Tiegelheizers in der Kammer 3.2 variieren kann, um die Zielschichtdicke von 4-5 μm zu erreichen.

Tabelle 7.1: Standardparameter der Heizer und der Substratgeschwindigkeit für die Abscheidung von CdS- und CdTe-Schichten auf ein TCO-beschichtetes Glas.

Kammer 2	Oberer Heizer 540 °C	Unterer Heizer 550 °C	- -
Kammer 3.1 (CdS)	Oberer Heizer 520 °C	Lochplatte 70 %	Substratgeschwindigkeit 0,3 m/min
	L+R 520 °C	Tiegelheizer 695 °C	- -
Kammer 3.2 (CdTe)	Oberer Heizer 500 °C	Lochplatte 60 %	Substratgeschwindigkeit 1,0 m/min
	L+R 500 °C	Tiegelheizer 658 °C	Anzahl Oszillationen 9

In der CdS-Abscheidekammer wird die Plasmaquelle so eingebaut, dass die Rohrblende in Transportrichtung des Substrats angeordnet ist. Diese Variante wird aufgrund der gegebenen Platzverhältnisse in der Anlage CATE favorisiert. Die Abbildung 7.2 zeigt den befüllten PECSS-Tiegel im benutzten Zustand. Charakteristisch an dem Prozess ist die Abscheidung des gelben Cadmiumsulfids am Tiegelrand, wohingegen die Rohrblende frei von Bedampfung ist. Dies zeugt von einer starken Erhitzung der Blende aufgrund des Plasmaeinflusses, sodass CdS von der Graphitoberfläche abgedampft wird. Der Graphitabstandshalter, welcher die Rohrblende fixiert (vgl. Abbildung 5.3; (3)), zeigt eine stärker ausgeprägte Bedeckung mit CdS als die Rohrblende. Dies weist auf eine geringe Wärmeleitfähigkeit zwischen beiden Bauelementen hin, wodurch ein Temperaturgradient entsteht. Durch den Einsatz der Lochplatte (s. Abbildung 7.3) wird eine homogenere Schichtdickenverteilung über dem Substrat angestrebt.

Das Plasma wird eine Minute vor dem Beginn der Überfahrt des Substrats über den Tiegel gezündet. Begründet wird diese Maßnahme durch den Wärmeeinfluss des Plasmas, welcher nach einer bestimmten Zeit eine Temperaturerhöhung des Tiegels hervorruft (s. Kapitel 6.1.3). Um eine konstante Tiegeltemperatur garantieren zu können, sollte die Zündung kurz vor der Beschichtung erfolgen (Anforderung 1). Weiterhin ist die Zeit zwischen dem Zünden des Plasmas und der Beschichtung des Substrats geprägt durch das Aufheizen der Hohlkathoden. Diese Phase ist charakterisiert durch eine Instabilität der Plasmaparameter und der daraus folgenden größeren Emission an Fremdatomen in den Tiegelraum. Die Zündung des Plasmas sollte daher ausreichend lange vor dem Beschichtungsprozess erfolgen (Anforderung 2). Aus den beiden gegensätzlichen Anforderungen ergibt sich ein optimaler Zeitpunkt für die Zündung des Plasmas

von etwa einer Minute. Nach der CdS-Beschichtung wird die Zufuhr des Reaktivgases Sauerstoff abgestellt, da dies einen Einfluss auf das Wachstum der CdTe-Schicht hat. Es ist bekannt, dass Sauerstoff während der Abscheidung des Absorbermaterials zu einem kollumaren Wachstum führt [43].



Abbildung 7.2: Cadmiumsulfidtiegel mit installierter Plasmaeinrichtung. Die Rohrblende ist parallel zur Fahrtrichtung des Substrats ausgerichtet und zeigt im Gegensatz zur Tiegelwand aufgrund der starken Erhitzung kein abgeschiedenes CdS auf.

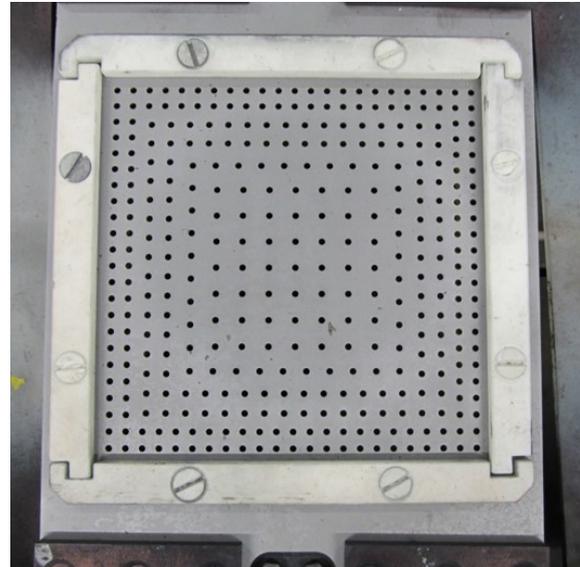


Abbildung 7.3: Die PECSS-Einrichtung bei Verwendung der Lochplatte. Die stromdurchflossene Graphitplatte soll die Schichtdickenhomogenität verbessern.

Die Temperatur des Substrates hat einen wichtigen Einfluss auf die Morphologie und die Mikrostruktur der Fensterschicht und damit auch auf die Eigenschaften der CdTe-Solarzelle. Das Plasma beeinflusst die thermischen Gegebenheiten im Prozess. Daher ist eine Abschätzung zur Veränderung der Substrattemperatur in Abhängigkeit der Prozessparameter notwendig. Dazu wird ein Versuchsplan mit den Faktoren Entladungsstrom und Sauerstofffluss erstellt, welcher in der Tabelle 7.2 dargestellt ist. Als Faktorstufen sind jeweils die Maximalwerte und die Minimalwert der jeweiligen Faktoren gesetzt, welche im Rahmen der Versuche der vorliegenden Dissertation verwendet werden.

Das Substrat bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von 0,3 m/min über den Tiegel. Bei einer Beschichtungsbreite von ca. 10 cm beträgt die Bedampfungszeit eines Substratelements etwa 20 Sekunden. Die Heiztemperaturen entsprechen den Standardwerten der Tabelle 7.1. In der Abbildung 7.4 ist der zeitliche Temperaturverlauf für alle Proben aufgetragen. Auf der Rückseite des Substrats wird ein Thermoelement befestigt. Die Messwerte der Temperaturmessung werden etwa 10 Minuten vor dem Transport des Substrats in die Beschichtungskammer aufgenommen. Alle vier vermessenen Substrate erfahren dabei denselben Wärmeeintrag. Es ist jedoch aus der Abbildung 7.4 ersichtlich, dass die Endtemperaturen ($t = 10$ min) um etwa fünf Kelvin abweichen. Diese Abweichung ist in der Befestigung des Thermosensors begründet. Der verwendete Keramikkleber besitzt einen thermischen Widerstand, welcher zu einem Temperaturgradienten zwischen Substrat und Temperaturmessspitze führt. Die Menge des verwendeten Klebers schwankt und beeinflusst somit das Absolutergebnis der Messung.

Nach der Aufheizung des Substrats in der Kammer 2 wird das Substrat in die Cadmiumsulfid-Aufdampfkammer 3.1 gefahren. Zwischen den Kammern 2 und 3.1 gibt es keine Heizmöglichkeiten. Folglich sinkt die Temperatur des Substrats während des Transports ab (vgl. $t = 10$ min, Abbildung 7.4).

Wenn das Substrat in der Kammer 3.1 den Einflussbereich der Heizer erreicht, erhöht sich die Substrattemperatur.

Tabelle 7.2: Versuchsplan zur Bestimmung der Auswirkung des Entladungsstroms und des Sauerstoffflusses auf die Substrattemperatur während der Beschichtung mit CdS. Die Faktorstufen für den „Entladungsstrom“ sind 50 A und 150 A und für den Faktor „Sauerstofffluss“ 0 sccm und 150 sccm.

Probe	Entladungsstrom	Sauerstofffluss
(1)	50 A	0 sccm
(2)	50 A	150 sccm
(3)	150 A	0 sccm
(4)	150 A	150 sccm

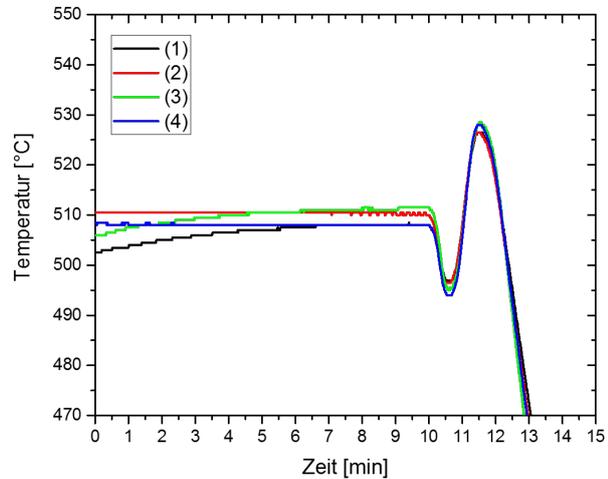


Abbildung 7.4: Substrattemperatur in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Der Anstieg der Temperatur und der maximal detektierte Substrattemperaturwert sind unabhängig von den Plasmaparametern.

Während der Bedampfung mit Cadmiumsulfid erfährt das Substrat einen zusätzlichen Wärmestrom. Die Temperaturanstiege aller Proben zueinander zeigen keinen signifikanten Unterschied, sodass die Schlussfolgerung gezogen werden kann, dass die Substrattemperatur nicht von den Plasmaparametern abhängig ist. Die Variation der maximalen Substrattemperatur befindet sich im Bereich der natürlichen Streuung und ist somit nicht signifikant. Es ist gezeigt, dass die Substrattemperatur der abgeschiedenen Proben nicht von den Parametern des integrierten Plasmas abhängig ist. Diese hat somit keinen Einfluss auf die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schichten.

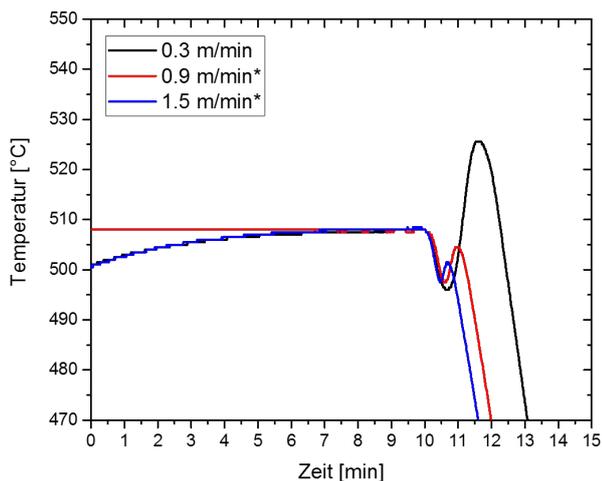


Abbildung 7.5: Zeitlicher Verlauf der Substrattemperatur bei unterschiedlicher Geschwindigkeit während des Beschichtungsprozesses. Es wird die 'Geschlossene Rohrblende' mit einem Argonplasma mit den Standardparametern der Tabelle 6.1 verwendet. Die Maximaltemperatur der Substrate ist stark abhängig von der Substratgeschwindigkeit.

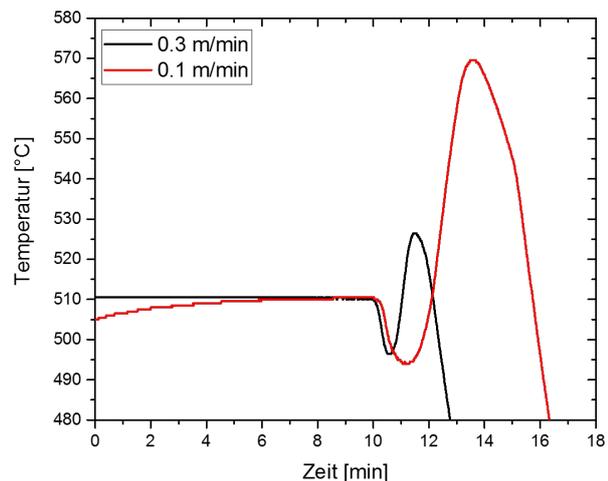


Abbildung 7.6: Verlauf der Substrattemperatur von Proben mit unterschiedlicher Substratgeschwindigkeit. Die Schichten sind im reaktiven PECSS-Betrieb (O_2 -Fluss von 100 sccm), bei dem die 'Offene Rohrblende' verwendet wurde, abgeschieden. Die gemessene Maximaltemperatur steigt bei einer Substratgeschwindigkeit von 0,1 m/min auf 570 °C.

Im Kapitel 7.3 wird die unterschiedliche Fensterschichtdicke durch die Variation der Substratgeschwindigkeit

keit erreicht. Zur Bewertung der morphologischen und mikrostrukturellen Veränderungen der CdS-Schicht soll der Einfluss der Substratgeschwindigkeit auf die gemessene Substrattemperatur untersucht werden. Dazu werden CdS-Einzelschichten ohne Sauerstoffzufuhr mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten über dem Tiegel (0,3; 0,9 und 1,5 m/min) hergestellt. Die Beschichtungsprozesse der Abbildung 7.5 werden mit der 'Geschlossenen Rohrblende' durchgeführt, um CdS-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke ohne Plasmaunterstützung zu realisieren. Die Parameter des in der GRB eingeschlossenen Plasmas entsprechen den Standardwerten (vgl. Tabelle 6.1 des Kapitels 6.1.3). Der Einfluss des keramischen Klebers auf die gemessene Temperatur wird eliminiert, indem die entsprechenden Temperaturverläufe so zueinander verschoben sind, dass die gemessene Temperatur beim Zeitpunkt $t = 10$ min gleich ist. Die betroffenen Temperaturverläufe sind mit einem Stern in der Legende der Abbildung 7.5 versehen. Die Aufheizzeit zwischen den einzelnen Proben variiert, sodass Temperaturdifferenzen im Zeitraum < 10 min auftreten.

Die Erhöhung der Substratgeschwindigkeit reduziert die Bedampfungszeit. Weiterhin verringert sich die Verweilzeit des Substrats im Einflussbereich der Heizer. Beide Effekte führen zu einer Abnahme der Maximaltemperatur des Substrats aufgrund der geringeren Aufheizung. So sinkt die gemessene Maximaltemperatur von ca. 525 °C auf ca. 502 °C bei der Reduzierung der Bedampfungszeit von zwanzig auf vier Sekunden. Eine Erhöhung der Bedampfungszeit verursacht wiederum einen Anstieg der Substrattemperatur. In der Abbildung 7.6 ist der Temperaturverlauf von Substraten während des PECSS-Prozesses im reaktiven Modus dargestellt, wobei die 'Offene Rohrblende' verwendet wird. Proben, welche mit einer Substratgeschwindigkeit von 0,1 m/min über den Tiegel geleitet werden, zeigen eine Maximaltemperatur von ca. 570 °C. Mittels der Substratgeschwindigkeit kann die Substrattemperatur zwischen 502 °C und 570 °C variiert werden.

Das Substrat wird nach dem Beschichtungsprozess in die Kammer 4 gefahren und kühlt ab. In die geschlossene Abkühlkammer wird Stickstoff eingelassen. Dadurch ergeben sich zwei Abkühlprozesse gleichzeitig. Neben der thermischen Strahlung des Substrats wird die Substrattemperatur durch Wechselwirkung mit den Gasteilchen des Stickstoffs zusätzlich gesenkt. Daher weist der entsprechende Temperaturverlauf nach etwa 15 Minuten einen stärkeren Abfall auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Plasmaparameter keinen Einfluss auf die Substrattemperatur haben. Die Variation der Substratgeschwindigkeit zur Realisierung verschiedener Schichtdicken führt zu unterschiedlicher Substrattemperatur. Daher stellt die Substratgeschwindigkeit einen Einflussfaktor auf das Wachstumsverhalten der CdS-Schichten dar.

7.2 Weiterverarbeitung zu CdTe-Solarzellen

Zunächst werden die Proben einer Chlorbehandlung (= Chloraktivierung) mittels CdCl_2 unterzogen. Dieser Prozessschritt ist notwendig, um hocheffiziente CdTe Solarzellen zu erzeugen. Es ist bekannt, dass die Chlorbehandlung ein Kornwachstum des CdTe und des CdS verursacht und die Oberflächen- und Grenzflächenenergie reduziert. Weiterhin fördert der Prozessschritt die Interdiffusion zwischen den Halbleitermaterialien. Ausführlichere Auswirkungen sind in der Literatur [51] beschrieben.

Für die Chlorbehandlung werden 0,75 ml einer Methanollösung mit 1 % gelöstem CdCl_2 über das gesamte Substrat auf der mit CdTe beschichteten Seite verteilt. Anschließend wird das Substrat auf der unbeschichteten Glasseite liegend in einem Muffelofen (Nabertherm LT 3/11/P330) auf etwa 400 °C (Ofentemperatur 420 °C) für 25 Minuten erwärmt. Im abgekühlten Zustand werden die Reste des CdCl_2 -Salzes auf der CdTe-Oberfläche mit deionisiertem Wasser (DI-Wasser) abgespült.

7 Abscheidung der CdS-Schicht mittels PECSS

Ein Tunnelkontakt zum metallischen Rückkontaktmaterial wird mittels Erhöhung der p-Dotierung der CdTe-Oberfläche erzeugt. Die einfachste Variante ist das chemische Behandeln der Oberfläche mit einer Ätzlösung (NP-Ätze, „nitric-phosphoric etch“). Die Ätzlösung besteht aus einer 75 %igen Phosphorsäure (~70,35 vol%), einer 53 %igen Salpetersäure (~1,32 vol%) und deionisiertem Wasser (~28,33 vol%). Die Ätzzeit beträgt 25 Sekunden. Nach erfolgter Ätzung wird die Oberfläche mit DI-Wasser gespült.

Die Strukturierung erfolgt mittels eines Laserstrahls (LPKF SolarQuipment „Presto“). Dabei wird lokal CdTe und CdS abgetragen. Die Einkopplung des ablatierenden Lichtstrahls findet über das Frontglas statt. Anschließend wird der Molybdänrückkontakt abgeschieden. Die Öffnung des Schichtstapels ermöglicht die elektrische Kontaktierung des TCO-Frontkontaktes über die rückseitige Molybdänschicht (vgl. Abbildung 7.7). Das Molybdän wird dynamisch auf das Substrat mit einer Leistung von 2700 Watt (Sputterrate etwa 45 nm·m/min) gesputtert. Auf eine sogenannte „Softlayer“, einer dünnen Schicht, welche mit einer geringen Leistung gesputtert wird, um die CdTe-Oberfläche nicht zu beschädigen, wird verzichtet. Die Molybdänschicht hat etwa eine Dicke von 280 nm. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses von Frontkontakt und Rückkontakt wird mit Hilfe eines weiteren Laserschrittes neben dem ersten Lasergraben ein Weiterer erzeugt, sodass sich eine Verschaltung ergibt, wie sie in der Abbildung 7.7 dargestellt ist.

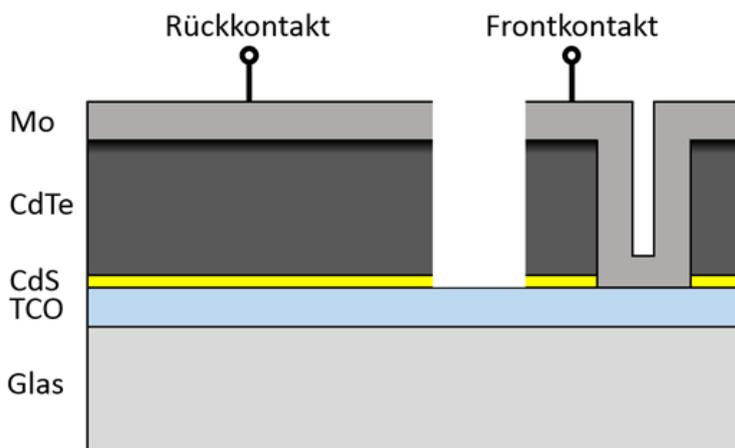


Abbildung 7.7: Schematischer Aufbau und Verschaltung der erzeugten CdTe-Solarzellen. Mittels eines Laserprozesses vor der Molybdänabscheidung kann ein direkter Kontakt zum Frontkontakt erzeugt werden. Ein zweiter Laserschnitt trennt den Rückkontakt vom Frontkontakt.



Abbildung 7.8: Rückseite einer strukturierten CdTe-Probe mit 24 einzelnen Solarzellen. Alle Zellen haben eine Fläche von 1 cm^2 .

Der zweite Laserprozess bestimmt die Größe und die Geometrie der einzelnen Solarzellen auf dem Glassubstrat. Die separierten Solarzellen haben eine Fläche von 1 cm^2 und sind rechteckförmig. Insgesamt werden so 24 Zellen aus einer Probe geschnitten. In der Abbildung 7.8 ist eine erzeugte Solarzelle rückkontaktseitig dargestellt. Die geringe Anzahl an benötigten Prozessschritten zur Herstellung des Rückkontakts bewirkt zudem eine bessere Reproduzierbarkeit der Proben, sodass eine Messwertstreuung aufgrund der Rückkontaktprozessschritte minimiert werden kann.

In der Abbildung 7.9 ist eine REM-Aufnahme abgebildet, die eine CdTe-Solarzelle im Querschnitt zeigt. Das verwendete Floatglas (a) als Substrat besteht zu großen Teilen aus den Elementen Silizium und Sauerstoff, welche über eine geringe Ordnungszahl verfügen. Folglich ist die Anzahl an zurückgestreuten Elektronen gering und das Signal in der verwendeten Kontrasteinstellung nicht sichtbar. Auf dem Glas befinden sich das TCO-Schichtsystem und die CdS-Fensterschicht (b). Die Bewertung der Veränderung der Fensterschicht ist Hauptgegenstand der Versuche der vorliegenden Arbeit.

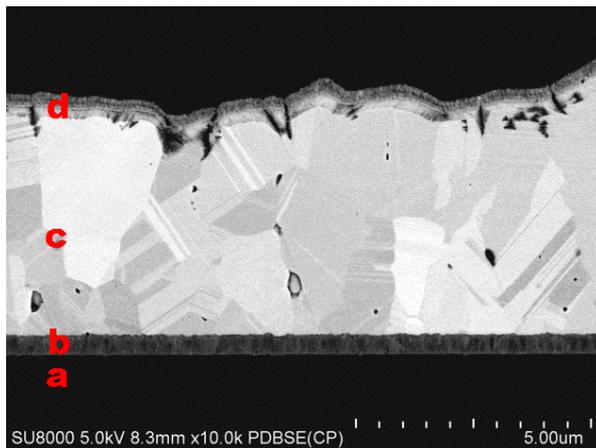


Abbildung 7.9: REM-Querschnitt einer CdTe-Solarzelle mit einem NP-geätzttem Rückkontakt aus Molybdän. a: Glassubstrat; b: Frontkontakt mit TCO- und CdS-Schicht; c: CdTe-Schicht; d: Rückkontakt bestehend aus Primär- und Sekundärkontakt.

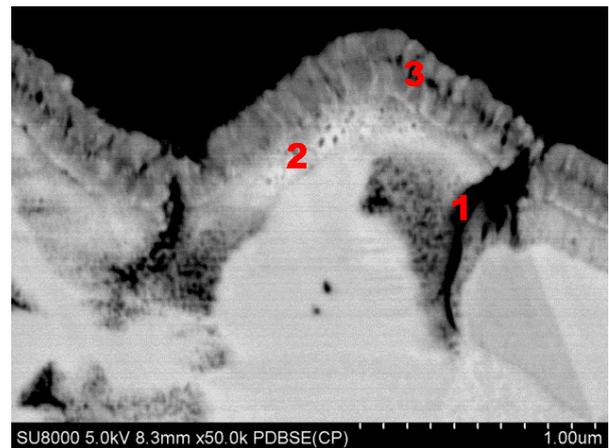


Abbildung 7.10: Vergrößerte REM-Aufnahme des Rückkontaktsystems mit Molybdänrückkontakt (3), welcher sowohl Oxidationsrückstände (1) als auch eine Anreicherung an Tellur (2) aufweist.

Die CdTe-Absorberschicht (c) ist als helle Schicht im REM-Querschnitt erkennbar, da Tellur über die größte Ordnungszahl aller in dem Solarzellensystem verwendeten Materialien verfügt. Die Kristallitgröße des Cadmiumtellurids ist maßgeblich vom Druck, der Substrattemperatur während der Abscheidung und den Parametern der Chlorbehandlung abhängig. Die Helligkeit zwischen den einzelnen CdTe-Körnern ist unterschiedlich ausgeprägt. Dies ist im Kristallorientierungscontrast begründet, welcher den Ordnungszahlcontrast überlagert. Innerhalb der einzelnen Kristalle sind einige „Streifen“ erkennbar. Dieser Kristallorientierungscontrast wird von Zwillingskorngrenzen verursacht. Es kann folglich eine Aussage über die Wachstumsrichtung verschiedener CdTe-Körner und deren Verteilung getroffen werden. In der vorliegenden REM-Aufnahme ist eine zufällige Verteilung der Kristallorientierung zu erkennen. Weiterhin ist die CdTe-Schicht durch Porosität charakterisiert, dessen Entstehung im erhöhten Druck während der Abscheidung der Absorberschicht begründet ist.

Der Rückkontakt (d) ist in der Abbildung 7.10 vergrößert dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Ätzangriff der NP-Ätzlösung bevorzugt an den Korngrenzen des Cadmiumtellurids (1) erfolgt. Es sind Oxidationsrückstände des Ätzprozesses sichtbar, welche aufgrund der geringen Ordnungszahl von Sauerstoff eine Dunkelfärbung des Absorbermaterials in der REM-Abbildung verursachen. Der NP-Ätzprozessschritt verursacht eine tellurreiche CdTe-Oberfläche, welche sich bis hin zu einer porösen Tellurschicht (2) ausprägt. Dies stimmt mit Erkenntnissen aus der Literatur [45] überein. Der Molybdänrückkontakt (3) wird mittels zweier Sputterüberfahrten erzeugt. Die dabei entstehende Doppelschicht ist in der Abbildung 7.10 gut erkennbar.

7.3 CSS-Abscheidung von dünnen CdS-Schichten

Das Ziel des Einsatzes der PECSS-Technologie in der vorliegenden Arbeit ist es, die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle durch Reduzierung der CdS-Schicht zu erhöhen. In diesem Kapitel wird das Verhalten von CdTe-Solarzellen mit Fensterschichten verschiedener Schichtdicke, welche mittels CSS-Verfahren hergestellt wurden, hinsichtlich deren elektrischen Eigenschaften beschrieben. Insbesondere soll hierbei die Notwendigkeit eines Plasmas während der CdS-Abscheidung von dünnen CdS-Schichten zur Steigerung des Wirkungsgrades herausgestellt werden. In den nachfolgenden Kapiteln werden diese Ergebnisse zur

Bewertung des Plasmaeinflusses herangezogen. Weiterhin werden morphologische und mikrostrukturelle Veränderungen der CdS-Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgezeigt. Für die Beschichtung dieser Proben findet die 'Geschlossene Rohrblende' (GRB) Anwendung, in der ein Plasma mit den Standardparametern (vgl. Tabelle 6.1) brennt. Die thermischen Verhältnisse im CSS- und im PECSS-Prozess sind aufgrund des Plasmas identisch. Es ist eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Parametern der dadurch erzeugten Proben gegeben.

Tabelle 7.3: Übersicht über alle Gruppen mit verschiedener Substratgeschwindigkeit.

	Substratgeschwindigkeit	Bedampfungszeit
(a)	0,3 m/min	20 s
(b)	0,9 m/min	7 s
(c)	1,5 m/min	4 s

Die unterschiedliche CdS-Fensterschichtdicke wird durch Variation der Bedampfungszeit erreicht. Da eine dynamische Beschichtung der Proben erfolgt, wird die Beschichtungszeit über die Substratgeschwindigkeit eingestellt. Dazu sind drei Einstellungen (a-c) entsprechend der Tabelle 7.3 festgelegt. Die Schichtdicke und die mittlere laterale Korngröße werden mittels REM-Aufnahmen abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7.4 festgehalten. Die zugehörigen Substrattemperaturkurven der CdS-Einzelschicht sind in der Abbildung 7.5 dargestellt.

Tabelle 7.4: Übersicht über die mittels REM-Aufnahmen bestimmten Schichtdicken und lateralen Korngrößen für verschiedene Substratgeschwindigkeiten.

	Schichtdicke (as-dep.)	laterale Korngröße (as-dep.)	Schichtdicke (aktiviert)
(a)	(88 ± 11) nm	110 nm	(110 ± 20) nm
(b)	(22 ± 6) nm	40 nm	(30 ± 16) nm*
(c)	ca. 15 nm	20 nm	bis zu 50 nm*

*Agglomerationserscheinungen

In den FE-REM-Aufnahmen ist das Glassubstrat (SiO_2) schwarz darstellt. Grund für die geringe Signalintensität ist die niedrige Ordnungszahl bzw. Masse des Materials und das damit einhergehende tiefere Eindringen der auftreffenden Elektronen in das Material. Das Aussenden von Sekundärelektronen ist unterdrückt. Zwischen dem Glas und der sich darauf befindlichen TCO-Schicht aus Zinnoxid (SnO_2) ist ein deutlicher Ordnungszahlkontrast sichtbar. Zusätzlich zeigt sich durch den Kristallorientierungskontrast, dass die TCO-Schicht eine kollumnaire Mikrostruktur aufweist. Cadmiumsulfid besitzt eine ähnliche Masse wie Zinnoxid (80 u zu 76 u), sodass zwischen dem Frontkontakt und der Fensterschicht nur ein geringer Ordnungszahlkontrast besteht. Jedoch weisen die CdS-Kristallite eine eher kompakte, globulitische Mikrostruktur auf. Mittels des Kristallorientierungskontrastes kann somit zwischen den beiden Halbleiterschichten in den REM-Aufnahmen unterschieden werden. Die CdS-Schicht ist in der Abbildung 7.11 durch blaue Pfeile gekennzeichnet. Die Dicke der CdS-Schicht wird elektronisch über ein Messprogramm an mehreren Stellen gemessen und die Standardabweichung berechnet. Dagegen ist der Wert der mittleren lateralen Korngröße über das Linienschnittverfahren an REM-Oberflächen-aufnahmen abgeschätzt. Oberhalb der Fensterschicht ist das Absorbermaterial CdTe sichtbar. CdTe verfügt über die höchste Masse im vorliegenden Schichtsystem. Die geringe Eindringtiefe der Elektronen begründet das intensive REM-Signal.

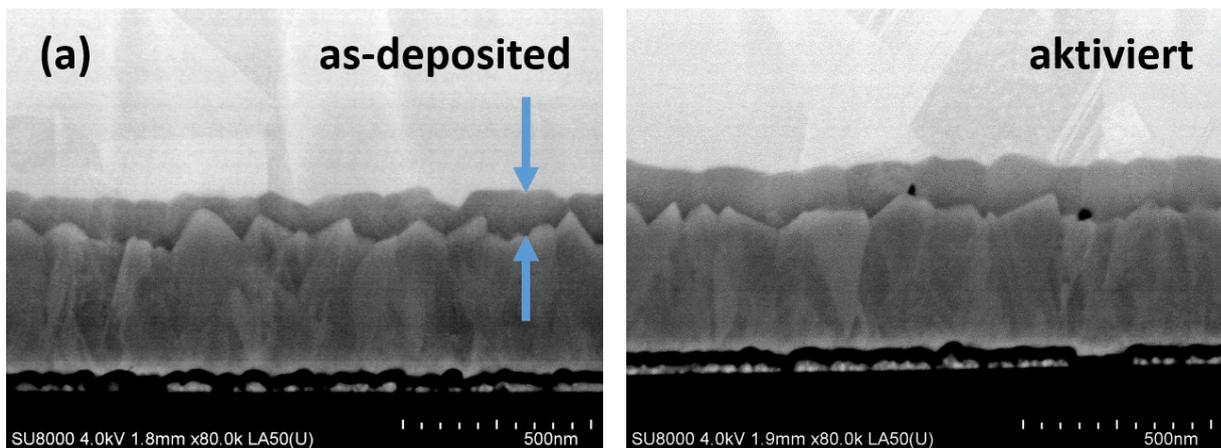


Abbildung 7.11: REM-Querschnitte eines CdTe/CdS-Schichtsystems im as-deposited (links) und aktivierten (rechts) Zustand mit der Einstellung (a). In beiden Aufnahmen ist eine den Frontkontakt bedeckende CdS-Schicht dargestellt.

Nach einer Bedampfungszeit von zwanzig Sekunden entsteht eine kompakte, 88 nm dicke CdS-Schicht mit großen Kristalliten (s. Abbildung 7.11). Die CdS-Schichtdicke variiert sowohl in Abhängigkeit des Ortes auf einem Substrat als auch zwischen verschiedenen Proben. Dies ist der Grund für die leicht gestiegene Fensterschichtdicke im aktivierten Zustand (vgl. Tabelle 7.4). Die aktivierte Fensterschicht bedeckt den gesamten Frontkontakt. Es sind keine Öffnungen in der Fensterschicht („Pinholes“) erkennbar. Aufgrund der Bedeckung des Frontkontaktes mit CdS kann die Rauheit des Substrats verringert werden.

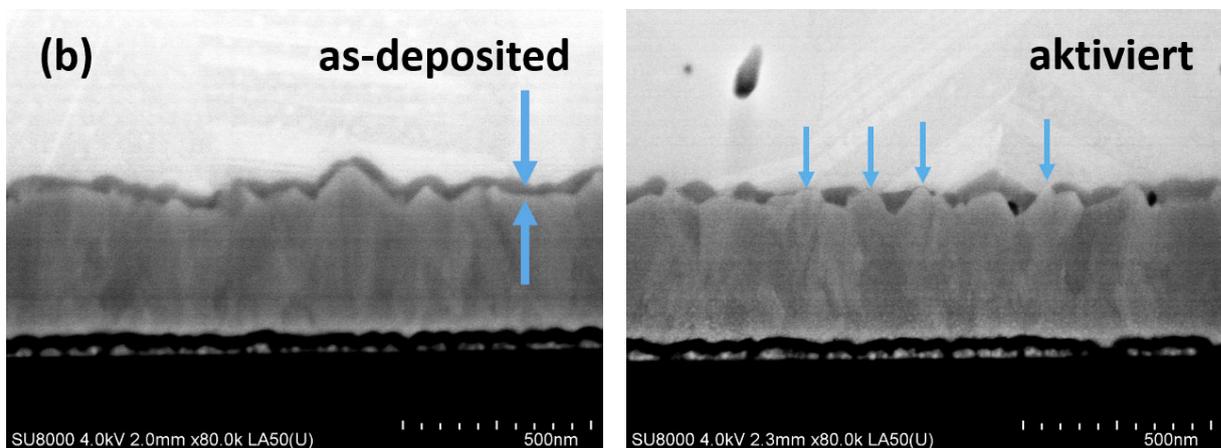


Abbildung 7.12: REM-Querschnitte eines CdTe/CdS-Schichtsystems im as-deposited (links) und aktivierten (rechts) Zustand mit der Einstellung (b). Die geringere Schichtdicke begründet eine beginnende Agglomeration der Fensterschicht nach der Chloraktivierung. Aufgrund der Agglomeration entstehen „Löcher“ in der Fensterschicht. Einige sind mit blauen Pfeilen markiert.

Die Reduzierung der Bedampfungszeit auf sieben Sekunden bewirkt eine Abnahme der Schichtdicke auf etwa 22 nm (vgl. Abbildung 7.12). Im as-deposited Zustand bedeckt die Cadmiumsulfidschicht das Substrat sehr gleichmäßig. Die Schicht passt sich der Oberflächenmorphologie der TCO-Schicht an, sodass die Gesamtrauheit durch die Rauheit des Substrats bestimmt wird. Während der thermischen Behandlung mit CdCl_2 tritt eine schwache Agglomeration der Fensterschicht auf. Agglomeration ist verbunden mit einem Kornwachstum und der gleichzeitigen Abnahme der Anzahl an Kristalliten. Die geschlossene, dünne Schicht vor dem Aktivierungsschritt ist gekennzeichnet durch ein großes Oberfläche/Volumen-Verhältnis. Durch die Agglomeration des Materials wird die freie Oberflächenenergie der CdS-Kristallite gesenkt.

Diese nehmen einen energetisch günstigeren Zustand ein. Aufgrund des Wachstums der CdS-Körner entstehen Bereiche, bei denen der Absorber direkt elektrisch mit dem Frontkontakt kontaktiert ist. Diese Bereiche sind in der Abbildung 7.12 mit kleinen, blauen Pfeilen gekennzeichnet.

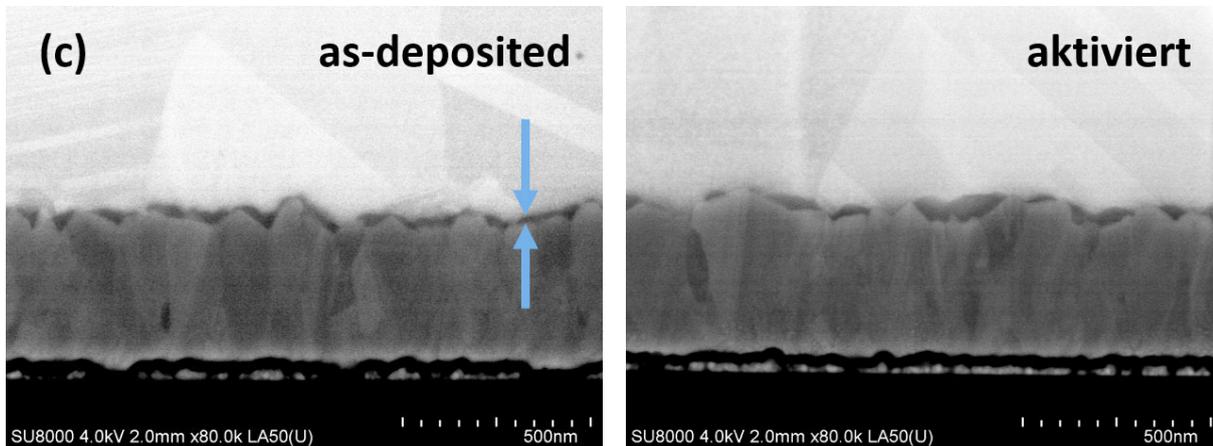


Abbildung 7.13: REM-Querschnitte eines CdTe/CdS-Schichtsystems im as-deposited (links) und aktivierten (rechts) Zustand mit der Einstellung (c). Eine weitere Abnahme der Fensterschichtdicke verursacht eine stärkere Agglomeration während des Aktivierungsprozesses.

In der Abbildung 7.13 ist eine etwa 15 nm dicke CdS-Schicht zwischen dem Absorber und dem Frontkontakt dargestellt. Zur Erzeugung der Fensterschicht ist das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 1,5 m/min (c) über den Tiegel gefahren. Der Frontkontakt ist weiterhin komplett mit Cadmiumsulfid bedeckt. Die aktivierte Fensterschicht zeichnet sich jedoch durch eine stark ausgeprägte Agglomeration der CdS-Körner aus. Die Größe eines Agglomerats kann einen Wert von bis zu 50 nm erreichen. In Folge dieses Aktivierungsschritts wird die Bedeckung des Frontkontaktes mit der Fensterschicht verringert. Die gesamte Grenzfläche von CdTe und SnO₂ nimmt daher zu.

Eine weitere Veränderung der CdS-Schicht ist bei der mittleren lateralen Korngröße zu beobachten. In polykristallinen Schichten ist die Korngröße von der Schichtdicke abhängig. Der Antrieb der Schichtformation ist die Minimierung der freien Oberflächenenergie [30]. Das Ausbilden kompakter „Inseln“ ist bei dünnen, nicht epitaktischen Schichten energetisch günstiger. Insbesondere bei PVD-Verfahren ist die kritische Keimkristallgröße gering und somit die Nukleationsrate hoch, da die Gasphase übersättigt ist [94]. Dies führt zu einer feinen Schicht mit Körnern geringerer Größe. Die Abbildung 7.14 zeigt REM-Oberflächenaufnahmen von nichtaktivierten Fensterschichten. Dazu sind CdS-Einzelschichten auf dem TCO-Substrat abgeschieden. Im Bild (c) ist die Oberfläche einer ca. 15 nm dicken CdS-Schicht auf dem Substrat zu sehen. Die mittlere laterale Korngröße beträgt etwa 20 nm. Das nanokristalline Gefüge ist charakterisiert durch eine Vielzahl an CdS-Nukleationskristallen. Die Morphologie wird dominiert durch den Frontkontakt. Ein Vergleich mit der Oberflächenbeschaffenheit des Substrats (TCO) zeigt, dass die größeren Kristallite, welche in der REM-Aufnahme '(c)' dargestellt sind, dem Zinnoxid zugeordnet werden können. Die Oberfläche des TCO ist bedeckt mit einer Vielzahl von CdS-Kristallkeimen.

Die einzelnen Nukleationszentren wachsen während der Beschichtung zu einer geschlossenen, polykristallinen Schicht zusammen. Korngrenzen besitzen überschüssige, freie Energie. Durch die Verringerung der Dichte an Korngrenzen mittels Kristallwachstum („normal grain growth“) wird diese freie Energie minimiert. Begrenzt ist dieser Mechanismus durch die Zunahme der Dehnungsenergie („stress“) bei steigender Korngröße [12]. Die REM-Aufnahme '(b)' zeigt die Phase des Zusammenwachsens der einzelnen CdS-Kristallkeime zu kompakteren Kristalliten. Bei einer Schichtdicke von 22 nm ist eine mittlere la-

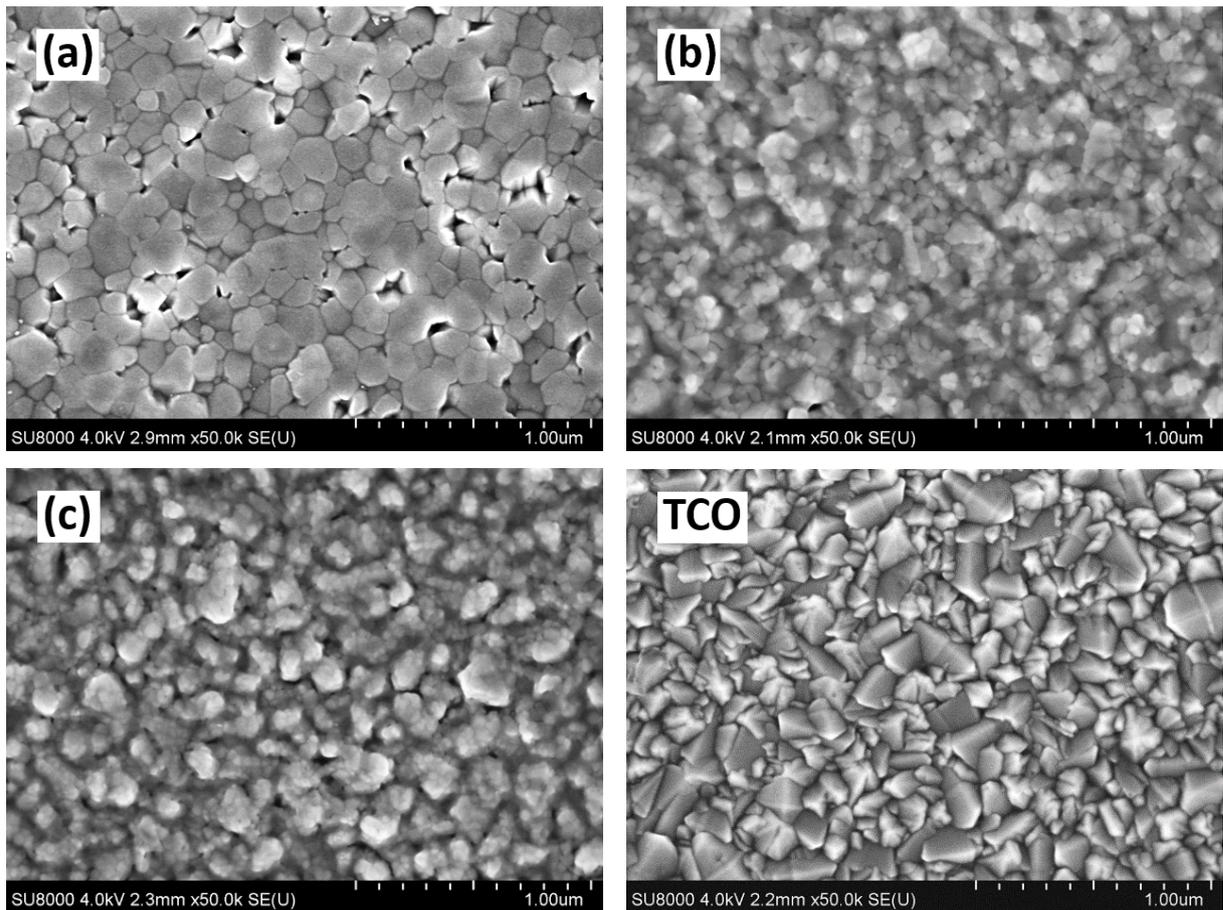


Abbildung 7.14: REM-Oberflächenaufnahme von CdS-Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke und vom Substrat (TCO). Die Bildbezeichnung korrespondiert mit der Bezeichnung der Einstellungsparameter der Tabelle 7.3. Das Bild mit der Parametereinstellung (a) zeigt eine polykristalline Fensterschicht mit einer mittleren lateralen Korngröße von 110 nm. Die Probe mit dem Einstellungsparametersatz (b) ist durch eine signifikant geringere laterale Korngröße von 40 nm charakterisiert. Eine weitere Abnahme der Korngröße auf 20 nm kann bei der Probe mit geringerer Schichtdicke (Parametereinstellung (c)) festgestellt werden.

terale Korngröße von 40 nm festzustellen. Die CdS-Kristalle verfügen weiterhin über eine kompakte, globulitische Form. Die Anzahl an Kristalliten in der Schicht nimmt mit steigender Schichtdicke ab.

Das Wachstum von Kristallen bestimmter Orientierung wird bevorzugt, was zu einem schnelleren Wachstum dieser Körner führt („abnormal grain growth“). Gleichzeitig findet während der Beschichtung bereits eine Rekristallisierung statt. Im Bild '(a)' der Abbildung 7.14 ist eine Oberflächen REM-Aufnahme einer 88 nm dicken CdS-Schicht im as-deposited Zustand abgebildet. Es ist eine zusammenhängende, geschlossene Fensterschicht mit großen Kristalliten und einigen Löchern sichtbar. Die mittlere laterale Korngröße beträgt etwa 110 nm. Die Rauheit wird aufgrund der hohen Schichtdicke nicht vom TCO bestimmt.

Es kann zusammenfassend gesagt werden, dass die mittlere laterale Korngröße der CdS-Kristallite von der Schichtdicke des Cadmiumsulfids abhängt. REM-Aufnahmen der Oberfläche zeigen, dass sehr dünne CdS-Schichten über eine nanokristalline Struktur verfügen. Die laterale Korngröße steigt mit wachsender Schichtdicke. Grund dafür ist die Minimierung der freien Oberflächenenergie. Während der Aktivierung von CdS-Schichten mit CdCl_2 treten unterhalb einer kritischen CdS-Dicke Agglomerationseffekte auf. Diese führen zu einer direkten Kontaktierung des Absorbermaterials CdTe mit dem Frontkontakt.

Metzger *et al.* zeigen, dass die Präsenz von CdS auf einer CdTe-Schicht die effektive Lebensdauer an der

Grenzfläche aufgrund von Passivierung der Oberfläche erhöht [55]. CdTe-Solarzellen mit dünner, agglomerierter CdS-Schicht besitzen jedoch Bereiche, bei denen die CdTe-Schicht nicht durch CdS passiviert wird. Die Auswirkungen fehlender Fensterschicht auf die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im CdTe soll mittels TRPL-Messungen untersucht werden. Dazu ist in der Abbildung 7.15 das zeitaufgelöste Photolumineszenzsignal von CdTe-Solarzellen mit unterschiedlicher Fensterschichtdicke und bei einer in Durchlassrichtung angelegten Spannung von 1000 mV dargestellt. Die Konzentration an Überschussladungsträgern nach der optischen Anregung mittels eines Lichtpulses nimmt bei der roten Kurve (CdS-Schichtdicke 88 nm) langsamer ab. Dies deutet auf eine geringe Defektdichte an der Grenzfläche zwischen dem Absorbermaterial CdTe und der CdS-Fensterschicht hin. Dieses Ergebnis stimmt mit der in der Literatur [55] beschriebenen Passivierung durch die CdS-Schicht überein.

Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger beträgt bei dieser Probe etwa 3 ns. Ein deutlicher Unterschied im Abklingverhalten des Signals ist zwischen der roten Kurve und der grünen bzw. der blauen Kurve sichtbar. Es kann eine Abnahme der effektiven Lebensdauer der Minoritätsladungsträger auf 0,8 ns (grüne Kurve) bzw. 1 ns (blaue Kurve) bei Reduzierung der CdS-Schichtdicke festgestellt werden. Der Unterschied zwischen beiden Kurven ist nicht signifikant. Die Ausprägung der Agglomeration ist daher für die Lebensdauer der Ladungsträger im Absorber nicht entscheidend. Die verminderte effektive Lebensdauer der Minoritäten im Absorbermaterial bei Abnahme der CdS-Schichtdicke lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Rekombination von Ladungsträgern erhöht wird. Bereits bei schwach ausgeprägter Agglomeration der Fensterschicht (Dicke etwa 20 nm) wird die Ladungsträgerlebensdauer durch die erhöhte Ladungsträgerrekombination dominiert.

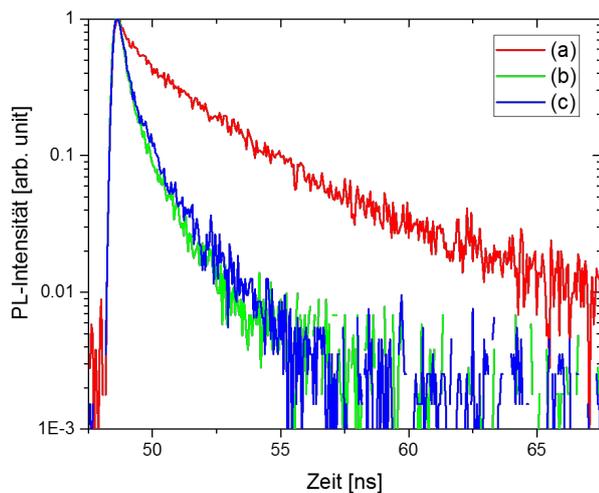


Abbildung 7.15: TRPL-Messung von CdTe-Solarzellen mit unterschiedlicher Substratgeschwindigkeit während der CdS-Beschichtung. Dies geht einher mit einer unterschiedlichen Fensterschichtdicke. Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im CdTe nimmt ab.

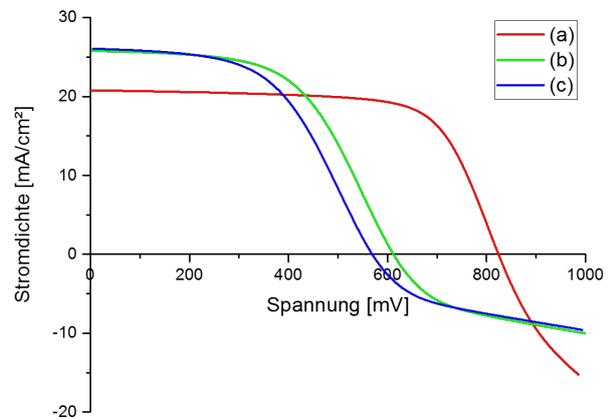


Abbildung 7.16: Stromdichte-Spannungskennlinie der Solarzellen mit unterschiedlichen Einstellungen der Substratgeschwindigkeit während der CdS-Beschichtung. Die Leerlaufspannung sinkt bei höherer Substratgeschwindigkeit aufgrund geringerer Ladungsträgerlebensdauer. Jedoch steigt auch die Transparenz der Fensterschicht bei geringer Dicke, sodass die Kurzschlussstromdichte steigt.

Eine größere Rekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsträger erhöht die Dunkelstromdichte der Solarzelle. Dies bewirkt eine Reduzierung der Leerlaufspannung. Eine Herleitung zur Berechnung der Dunkelstromdichte (oder auch Sättigungsstromdichte) ist in [81] gegeben. In der Abbildung 7.16 sind J-U-Kurven von CdTe-Solarzellen mit unterschiedlicher Fensterschichtdicke aufgetragen. Ausgewählt sind jeweils die Solarzellen mit den besten Wirkungsgraden. Es ist erkennbar, dass die Leerlaufspannung der Solarzellen mit reduzierter Fensterschichtdicke (grüne und blaue Kurve) über 200 mV geringer ist als die Leerlaufspannung der Referenzsolarzelle. Die exponentiellen Verläufe der J-U-Kennlinien zeigen im ersten Quadranten

ein gestauchtes Verhalten im Vergleich zum Verlauf der roten Kurve. Dies ist im größeren Dunkelstrom I_0 (vgl. Gleichung 4.2) bzw. in der Dunkelstromdichte j_0 begründet. Die Werte der gemessenen Leerlaufspannung bei CdTe-Solarzellen mit dünner CdS-Schicht (< 30 nm) stimmen mit den Werten in der Literatur [17, 40, 52, 92] überein.

Eine Reduzierung der Ladungsträgerrekombination ist notwendig, um die Leerlaufspannung der Solarzelle zu erhöhen. Es soll daher untersucht werden, ob die Grenzflächenrekombination oder die Rekombination im quasineutralen Bereich des Absorbers den Dunkelstrom bei geringer CdS-Schichtdicke bestimmt. Daraus lässt sich ableiten, welcher Rekombinationsmechanismus einer Reduzierung bedarf. Dazu werden temperaturabhängige Leerlaufspannungsmessungen an den Solarzellen mit den Parametereinstellungen (a) und (c) vorgenommen. Mit Hilfe dieser Messmethode ist es möglich, sowohl die Bandstruktur des Heteroübergangs zu beurteilen als auch die Rekombination an den Grenzflächen zu bewerten [80]. Die Leerlaufspannung ist linear von der Temperatur T abhängig [105],

$$U_{OC} = \frac{E_a}{e} - \frac{nkT}{e} \cdot \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{SC}}\right) \quad (7.1)$$

wobei E_a die Aktivierungsenergie, n der Idealitätsfaktor der Solarzelle bzw. Diode, e die Elementarladung, J_{00} der temperaturunabhängige Faktor der Dunkelstromdichte und J_{SC} die Kurzschlussstromdichte ist.

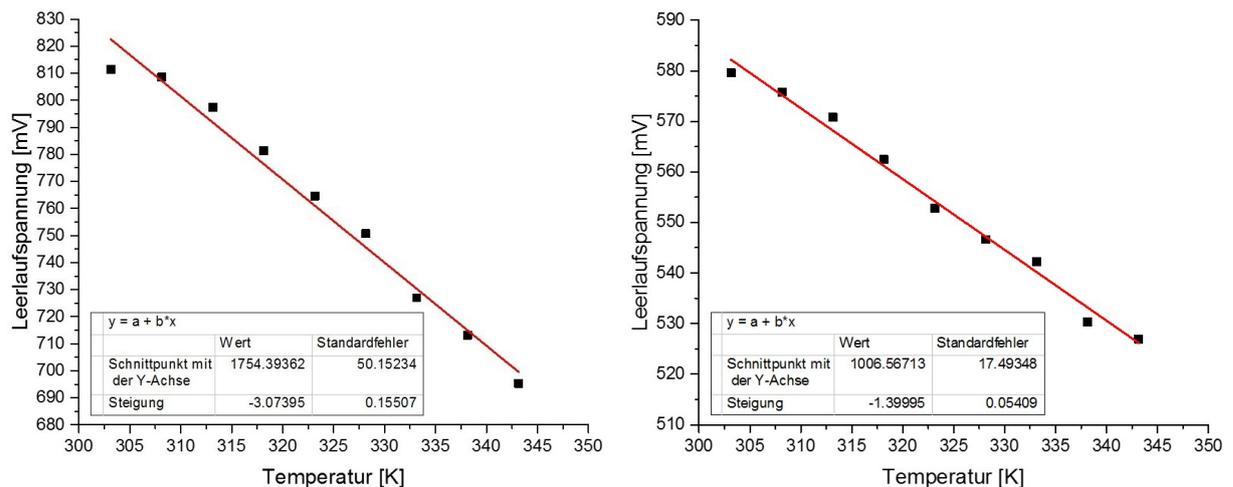


Abbildung 7.17: Temperaturabhängige Leerlaufspannungsmessungen von CdTe-Solarzellen mit unterschiedlicher CdS-Schichtdicke. Links: Standard CdS-Schicht mit Einstellung (a); Rechts: Agglomerierte CdS-Fensterschicht der Einstellung (c).

Bei einer Temperatur von 0 K sind alle Defekte elektrisch inaktiv, sodass der Dunkelstrom gegen den Wert „null“ konvergiert. Je größer die Aktivierungstemperatur ist, desto kleiner ist der thermische Einfluss auf den Dunkelstrom. Dies resultiert in einer größeren Leerlaufspannung. Die Aktivierungsenergie wird durch die Extrapolation der Regressionsgeraden zum absoluten Nullpunkt ermittelt (vgl. Gleichung 7.1). Wenn $E_a < E_g$ des Absorbers ist, dann wird der Dunkelstrom durch die Grenzflächenrekombination begrenzt [80]. Bei Gleichheit von Aktivierungsenergie und Grenzflächenbandlücke dominiert die Rekombination im quasineutralen Bereich des Absorbers [105].

Die Aktivierungsenergie der Solarzelle mit einer CdS-Schicht von etwa 100 nm beträgt circa 1,75 eV. Diese ist damit größer als die Bandlücke von Cadmiumtellurid. An der Grenzfläche zwischen CdTe und CdS entsteht aufgrund der Interdiffusion als Folge der Chlorbehandlung eine $CdTe_{1-x}S_x$ -Schicht. Bei hohem Schwefelanteil ($x > 0,6$) ist die Bandlücke der Mischschicht größer als die Bandlücke der Absorberschicht.

Dadurch entsteht im pn-Bereich eine vergrößerte Grenzflächenbandlücke. Der Dunkelstrom wird dominiert durch Rekombination im quasineutralen Bereich des CdTe-Absorbers.

Die Solarzelle mit agglomerierter CdS-Schicht verfügt über eine Aktivierungsenergie von etwa 1 eV. Dieser Wert ist geringer als die Bandlücke von CdTe. Somit ist der Dunkelstrom der Solarzelle limitiert durch die Grenzflächenrekombination. Die hohe Defektdichte am Übergang von CdTe zu SnO₂ ist mit dieser Messung nachgewiesen. Zusätzlich weist die Messung auf eine Diskontinuität („cliff“) in der Leitungsbandkante am pn-Übergang hin. Durch die Betrachtung der Elektronenaffinitäten von CdTe ($\sim 4,5$ eV [18]) und SnO₂ ($\sim 4,3 - 4,5$ eV, jedoch experimenteller Wert 4,8 eV [35]) ist eine Quantifizierung der Diskontinuität auf etwa 300 meV möglich. Der Sprung in der Leitungsbandkante begründet neben der Grenzflächenrekombination die Reduzierung der Aktivierungsenergie.

Die J-U-Kennlinien der Abbildung 7.16 zeigen weiterhin, dass sich aufgrund der dünnen CdS-Schicht die parasitäre Lichtabsorption der Fensterschicht verringert. Folglich transmittieren mehr Photonen durch die Fensterschicht und erreichen das Absorbermaterial. Die Kurzschlussstromdichte steigt von etwa 21 mA/cm² auf bis zu 26 mA/cm². Da die Verluste im Spannungswert gegenüber den Gewinnen im Stromdichtewert dominant sind, sinkt der maximal erreichte Wirkungsgrad von 12 % auf 9 % (grüne Kurve) bzw. 8 % (blaue Kurve).

Das vorliegende Kapitel beschreibt die Auswirkungen der Reduzierung der CdS-Schichtdicke auf die Eigenschaften der CdTe-Solarzelle. Die Kurzschlussstromdichte steigt bei Verringerung der CdS-Schichtdicke aufgrund geringerer parasitärer Lichtabsorption. Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen zeigen jedoch eine Abhängigkeit der effektiven Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern im CdTe von der Schichtdicke der Fensterschicht. Die Lebensdauer der Ladungsträger im CdTe sinkt bei agglomerierten CdS-Schichten auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Wertes. Temperaturabhängige Spannungsmessungen ergeben, dass die Grenzflächenrekombination der Ladungsträger den Dunkelstrom bestimmt. Der erhöhte Dunkelstrom der Solarzelle hat eine Reduzierung in der Leerlaufspannung zur Folge. Die CSS-Technologie ist somit keine geeignete Technologie, um die Ziele der Dissertation (s. Kapitel 2) zu erreichen.

7.4 Plasmaunterstützte CdS-Abscheidung

7.4.1 Einfluss des Plasmas auf die Schichteigenschaften

Im vorliegenden Kapitel werden CdS-Fensterschichten verglichen, welche mittels CSS und PECSS-Prozess hergestellt wurden. Es soll der Einfluss des Plasmas im Bedampfungsprozess auf die Eigenschaften der CdS-Schicht bewertet werden. Die CSS-Fensterschichten sind im Kapitel 7.3 beschrieben. Der Wechsel von 'Geschlossener Rohrblende' zu 'Offener Rohrblende' beeinflusst die Ausbreitung des Plasmas. Der Druck in der Kammer und die Plasmaparameter (50 A Entladungsstrom, 100 sccm Argon pro Hohlkathode, s. Tabelle 6.1) sind dabei konstant.

Bei der Verwendung der 'Offenen Rohrblende' breitet sich das Plasma in den Tiegelraum aus und die Ionen wechselwirken mit den Bedampfungsteilchen. Dadurch wird der Bedampfungsprozess beeinflusst. Es ist jedoch festzuhalten, dass die Sublimationsrate des Ausgangsmaterials aufgrund des gleichen Drucks und derselben thermischen Verhältnisse im Tiegel durch den Rohrblendenwechsel nicht beeinflusst wird. Weiterhin zeigen die Messungen, dass die Substrattemperatur unabhängig von der Rohrblendengeometrie ist (vgl. Kapitel 7.1). Die Sublimationsrate der abgeschiedenen Schicht ist abhängig von der Substrat-

temperatur und kann daher als konstant angesehen werden. Jegliche Veränderung der Morphologie der CdS-Schicht ist daher in der Wechselwirkung der Bedampfungsteilchen mit dem Plasma begründet.

Die Bewertung der Schichtdickenänderung erfolgt durch den Vergleich von REM-Querschnitten der Proben mit CSS- und mit PECSS-Cadmiumsulfidschichten. Das Argonplasma im Bedampfungsprozess führt zu einer Abnahme der Schichtdicke. Beide Proben sind bei gleichem Prozessdruck hergestellt, sodass eine unterschiedliche Streuung der Partikel als Ursache der Schichtdickenabnahme ausgeschlossen werden kann. Abbildung 7.18 zeigt eine etwa 88 nm dicke Fensterschicht bei Einsatz der GRB. Die Präsenz von Plasma während des Abscheideprozesses reduziert die Schichtdicke auf etwa 54 nm (s. Abbildung 7.19).

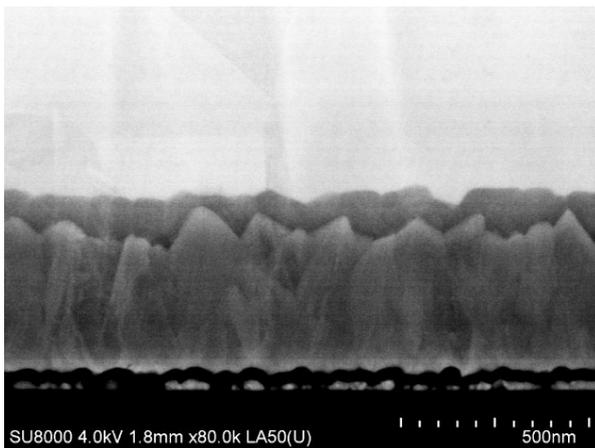


Abbildung 7.18: Eine mit der GRB und bei 50 A Entladungsstrom sowie mit einem Argonfluss von 100 sccm pro Hohlkathode abgeschiedene CdS-Schicht. Die Schichtdicke beträgt (88 ± 11) nm.

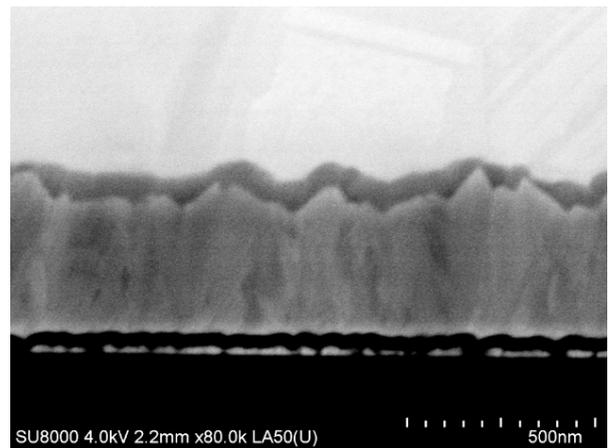


Abbildung 7.19: Bedingt durch den Einfluss des Plasmas bei Verwendung der ORB sinkt bei gleichen Plasmaparametern die Schichtdicke auf (54 ± 11) nm.

Dieses Phänomen wurde bereits von Andersson und Persson [4] beobachtet, als sie eine Kupferoberfläche mit Wasserstoffmolekülen beschossen. Dabei zeigte sich, dass die Wahrscheinlichkeit der Haftung des Wasserstoffs auf dem Substrat mit steigender Energie des Molekülstrahls abnimmt. Die Wahrscheinlichkeit der Reflexion eines Atoms (=sofortige Desorption des Adatoms) wird durch den Haftkoeffizienten beschrieben. Die Bewegung eines Adatoms auf der Oberfläche wird von Beeby und Agrawal [6] theoretisch betrachtet. Diesem Modell nach gelangt ein Atom auf eine Oberfläche und ist aufgrund der Adsorption an diese Oberfläche gebunden („Adatom“). Entlang der Oberfläche diffundiert das Adatom bis es einen Gitterplatz gefunden hat. Bedingt durch Wechselwirkungen mit dem Kristallgitter gibt das Adatom seine Energie ab und ist nicht mehr in der Lage, der Energiesenke zu entkommen. Es ist im Gitterverbund eingebaut. Eine sofortige Desorption kann stattfinden, wenn die Bindung von Adatom und Oberfläche schwach ist [6]. Der Haftkoeffizient sinkt, wenn die thermische Energie des auftreffenden Atoms größer ist als die Energiesenke, in der das Adatom verweilt.

Ein in das Kristallgitter eingebautes Atom kann in die Gasphase übergehen, wenn eine entsprechende Mindestenergie aufgebracht wird. Diese Energie wird sowohl durch die Substrattemperatur bestimmt, welche bei beiden Substraten gleich ist, als auch durch die kinetische Energie des auftreffenden Teilchens. Das im Prozess integrierte Plasma erhöht die mittlere Energie der Bedampfungsteilchen. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit der sofortigen Desorption der Atome nach der Adsorption auf der Oberfläche erhöht. Folglich können sich weniger Atome an das bestehende Gitter der abgeschiedenen Schicht anlagern und die Wachstumsrate sinkt.

Die REM-Aufnahmen der Abbildung 7.20 zeigen eine deutliche Abnahme der lateralen Korngröße einer

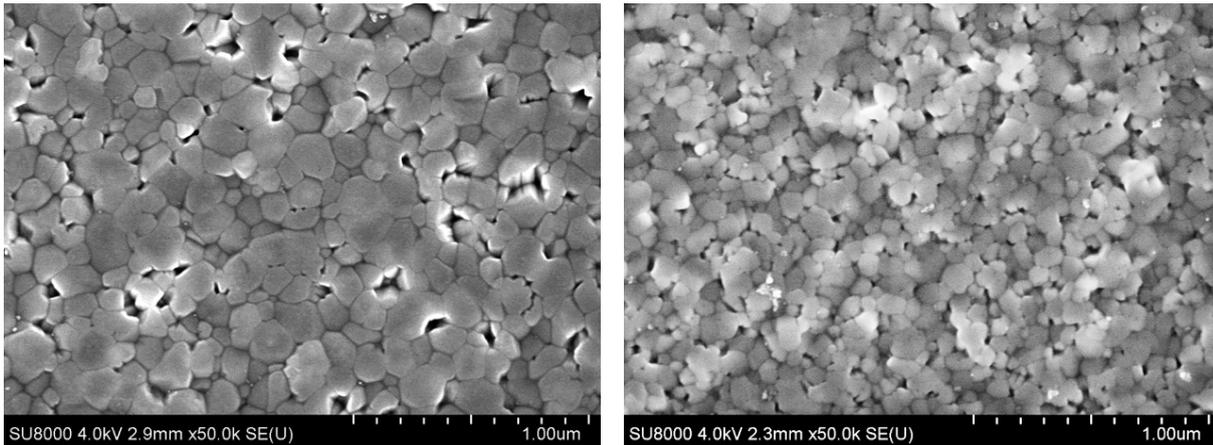


Abbildung 7.20: Veränderung der CdS-Oberfläche bei plasmaunterstützter Abscheidung. Links: REM-Oberflächenaufnahme einer CSS-Cadmiumsulfidschicht; Rechts: REM-Oberflächenaufnahme einer PECSS Cadmiumsulfidschicht ohne Zugabe von Sauerstoff.

PECSS-Cadmiumsulfidschicht (rechts) im Vergleich zur CSS-Schicht (links). Ohne Plasma bilden sich Kristallite mit einer lateralen Korngröße von etwa 110 nm aus. Die Korngröße der mit PECSS abgeschiedenen CdS-Schicht hingegen beträgt etwa 70 nm. Die Präsenz von Plasma im Bedampfungsprozess verringert die laterale Ausdehnung der CdS-Kristallite der abgeschiedenen Schicht. Dieser Effekt wird durch die reduzierte CdS-Schichtdicke hervorgerufen. Der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und lateraler Korngröße ist im Kapitel 7.3 beschrieben.

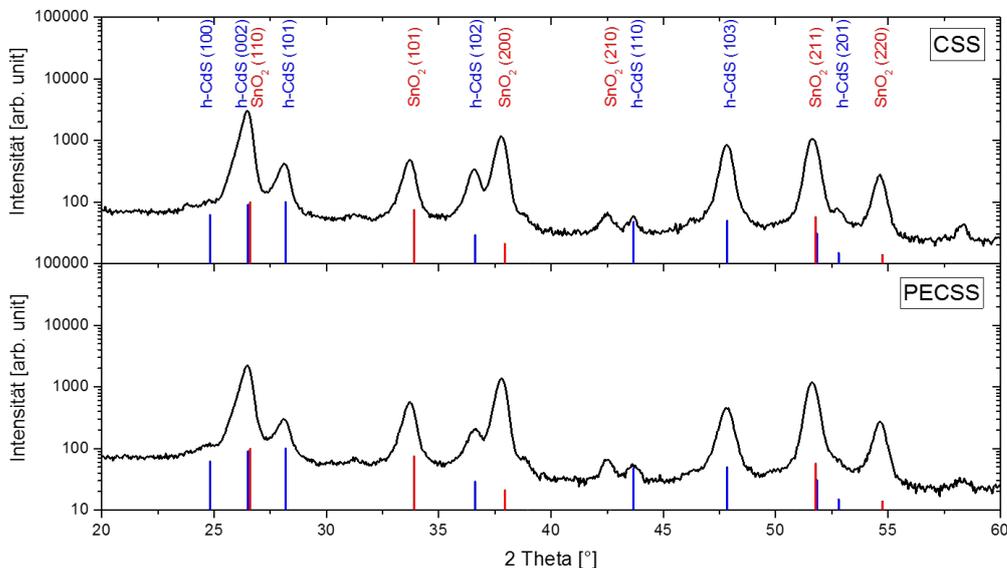


Abbildung 7.21: Vergleich zweier Röntgenstrahlenbeugungsbilder. Oben: XRD-Bild einer CSS-Cadmiumsulfidschicht; Unten: XRD-Bild einer plasmaunterstützt abgeschiedenen CdS-Schicht. Die detektierten Intensitätsmaxima sind den Reflexen von CdS und SnO_2 zugeordnet.

Der Einfluss des Plasmas auf die Kristallstruktur des Cadmiumsulfids wird mittels XRD-Messungen an CdS-Einzelschichten untersucht. Da diese Schichten über eine geringe Dicke verfügen, ist die Messung überlagert mit Signalen, die vom Substrat ausgehen. Um die Intensität des Fremdsignals zu reduzieren, werden die Proben hierfür mit GIXRD vermessen. Informationen über das Zinnoxid sind jedoch weiterhin im gemessenen Signal vorhanden und müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden. In den XRD-

Diagrammen der Abbildung 7.21 sind die Beugungsmaxima über dem jeweiligen Winkel des Detektors aufgetragen. Die Informationen über das Substrat sind rot gekennzeichnet. Einige Intensitätslinien für CdS und SnO₂ überlagern sich. Die leichte Verschiebung zwischen den detektierten Reflexen und den referenzierten Werten [73] ist ein Effekt, welcher durch mechanische Spannungen in dünnen Schichten hervorgerufen werden kann.

Die Abbildung 7.21 zeigt, dass Cadmiumsulfid sowohl ohne als auch mit plasmaunterstützter CSS-Abscheidung in hexagonaler Wurtzit-Struktur vorliegt. Der Einsatz des Plasmas verändert weder die chemische Zusammensetzung noch die Kristallstruktur der Fensterschicht. Die Intensität des „h-CdS(002)“-Peaks verringert sich bei plasmaunterstützt abgeschiedenen Fensterschichten. Bei Erhöhung des Entladungsstroms, welche eine größere Schichtdicke zur Folge hat, kann ein stärker ausgeprägtes Intensitätsmaximum detektiert werden (vgl. Abbildung A.5). Die verwendete Messmethode lässt keine Schlussfolgerungen über die Orientierung der CdS-Kristalle zu (vgl. GIXRD, Kapitel 4.10).

Das integrierte Plasma im CSS-Prozess verursacht eine leichte Abnahme der Fensterschichtdicke. Dadurch sinkt ebenfalls die laterale Korngröße der einzelnen Kristallite. Eine Veränderung der hexagonalen Kristallstruktur kann hingegen durch eine plasmaunterstützte Abscheidung nicht erreicht werden.

7.4.2 Reaktive CdS-Plasmaaktivierung

Die Zugabe von 100 sccm Sauerstoff in das externe Plasma erhöht den Druck im Tiegel. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung der Gasteilchen im Plasma mit den Dampfteilchen, was den Bedampfungsprozess beeinflusst. Weiterhin vergrößert Sauerstoff im Plasma aufgrund reaktiver Prozesse mit Graphit den Wärmeeintrag in den Tiegel (vgl. Kapitel 6.1.3). Dies führt zu einer höheren Sublimationsrate.

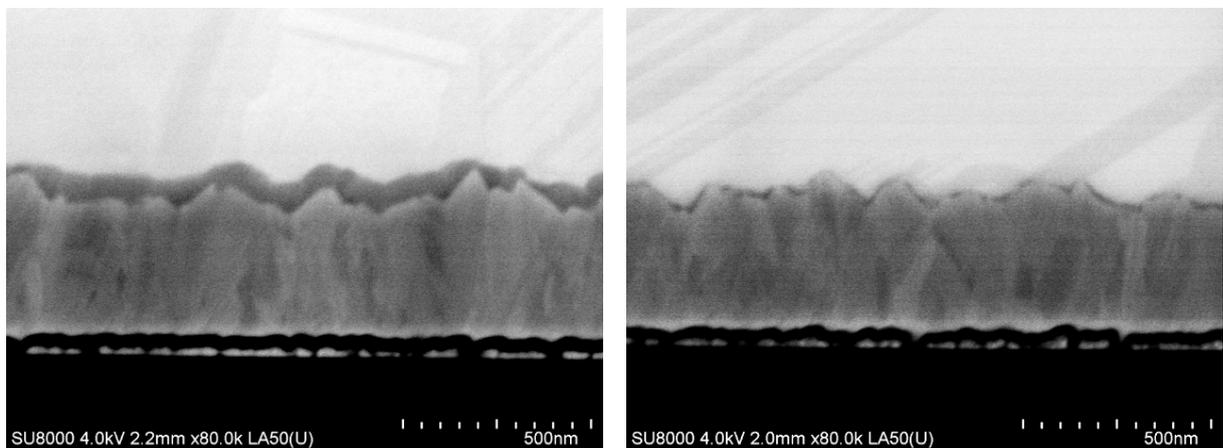


Abbildung 7.22: FE-REM-Querschnitte des CdTe/CdS/TCO-Schichtsystems von nichtaktivierten Solarzellen. Links: CdS-Fensterschicht erzeugt durch PECSS im nichtreaktiven Modus (100 sccm Argonfluss pro Hohlkathode). Die Schichtdicke beträgt (54 ± 11) nm und die laterale Korngröße ca. 80 nm. Rechts: Fensterschicht bei der Zugabe von 100 sccm Sauerstoff. Die Schichtdicke verringert sich auf etwa 10 nm.

Die Abbildung 7.22 zeigt FE-REM-Querschnitte von nichtaktivierten CdTe-Solarzellen. Der Einlass von Sauerstoff in den PECSS-Prozess verursacht eine deutliche Veränderung der Fensterschicht (vgl. Abbildung 7.22). Im nichtreaktiven Modus (links) wird eine CdS-Schicht mit einer Dicke von 54 nm abgeschieden. Die Schichtdicke reduziert sich im reaktiven PECSS-Modus (rechts) auf etwa 10 nm. Die dünne Fensterschicht bedeckt im nichtaktivierten Zustand den TCO-Frontkontakt. In der FE-REM-Aufnahme ist die Fensterschicht oberhalb der kollumnaren SnO₂-Schicht zu erkennen.

Der Ordnungszahlkontrast in der Abbildung 7.22 der aufgedampften Fensterschicht ist ein Kennzeichen dafür, dass im reaktiven Betrieb reines Cadmiumsulfid abgeschieden wird. Zur Bestimmung des Materials der Fensterschicht werden Ellipsometriemessungen an einer reaktiv und einer nichtreaktiv abgeschiedenen CdS-Einzelschicht durchgeführt. Proben, welche im reaktiven PECSS-Modus aufgedampft sind, verfügen über eine sehr geringe Schichtdicke. Diese erschwert die Interpretation der Ellipsometriemessung maßgeblich. Die Vergrößerung der Schichtdicke der zu vermessenden Probe wird dadurch erreicht, dass der Entladungsstrom des Plasmas auf 150 A erhöht wird. Dadurch steigt bedingt durch den höheren Wärmeeintrag in den Tiegel die Sublimationsrate des Cadmiumsulfids.

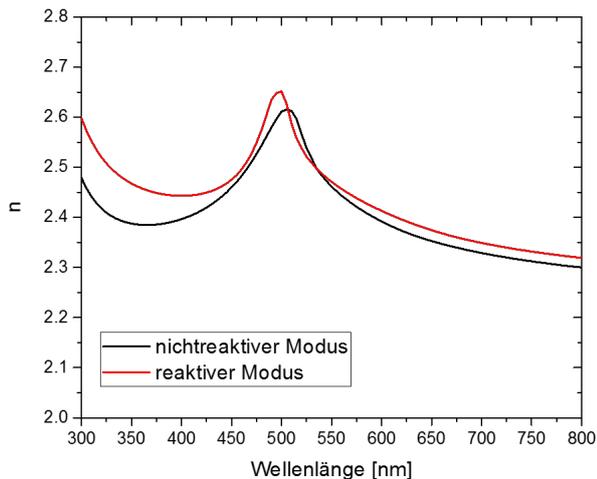


Abbildung 7.23: Der n -Wert des komplexen Brechungsindex für eine Einzelschicht im reaktiven und nichtreaktiven Modus. Ein signifikanter Unterschied im modellierten n -Wert zwischen den Proben ist nicht sichtbar.

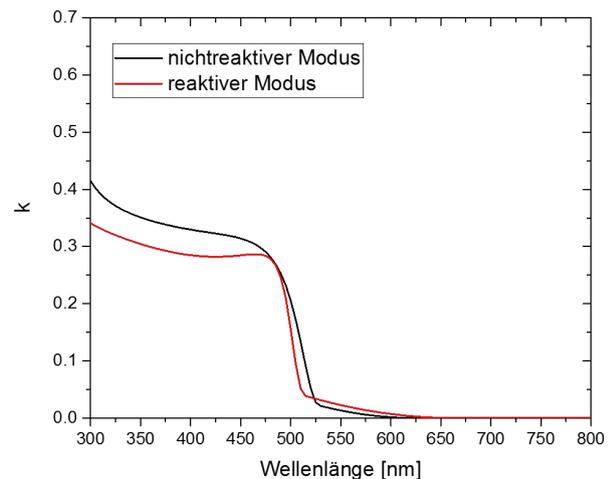


Abbildung 7.24: Der Extinktionskoeffizient des komplexen Brechungsindex (k -Wert) beschreibt das Absorptionsverhalten der Einzelschicht. Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen den vermessenen Proben.

Die Abbildung 7.23 zeigt den Realteil n und die Abbildung 7.24 den Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex für beide Proben. Sowohl der n - als auch der k -Wert des CdS sind modellierte Werte und somit keine Messwerte (vgl. Kapitel 4.9). Es liegt ein komplexes Mehrschichtsystem aus Glas, SiO₂-Diffusionsbarriere, fluor-dotiertem SnO₂, intrinsischen SnO₂ und CdS vor. Die Rauigkeit der einzelnen Schicht wird ebenfalls modelliert. Das komplexe Modell hat aufgrund vieler Variablen eine hohe Streuung der errechneten n - und k -Werte zur Folge. In der Abbildung 7.23 kann kein signifikanter Unterschied im Verlauf des aus dem Modell bestimmten n -Wertes zwischen den Proben festgestellt werden. Die Absorptionsschwelle des Fensterschichtmaterials verändert sich bei Zugabe von Sauerstoff in den Plasmaprozess nicht. Aufgrund der Maxima der n -Werte und der Absorptionsschwelle im Verlauf der Extinktionskoeffizienten k für beide Proben, welche sich nicht signifikant unterscheiden, lassen sich gleiche optische Eigenschaften ableiten. Es handelt sich demnach bei beiden Proben um dasselbe Material (CdS).

In der Abbildung A.11 (siehe Anhang) sind die spektral aufgelösten Absorptionskurven zweier CdS-Schichten auf TCO-Glas dargestellt. Beide Proben zeichnen sich dadurch aus, dass der Gesamtfluss und damit der Prozessdruck identisch sind. Die rote Kurve („reaktiver Modus“) zeigt den Verlauf der Absorption einer CdS-Schicht, welche mit 100 sccm Sauerstoff und insgesamt 200 sccm Argon im Plasma des PECSS-Prozesses hergestellt ist. Zur Erzeugung der Probe im „nichtreaktiven Modus“ (dargestellt durch die schwarze Kurve) werden insgesamt 300 sccm Argon in das Plasma geleitet. Der Absorptionsverlauf des Substrats ist ebenfalls aufgetragen.

Die direkte Messung der Absorption mittels UV/VIS-Spektroskopie zeigt, dass beide Proben über die gleiche Absorptionsschwelle verfügen. Es ist jedoch ein deutlicher Unterschied im Absorptionswert für beide

Einzelschichten im Spektralbereich zwischen 300 und 500 nm festzustellen. Da es sich um dasselbe Material handelt, bestätigt diese Messung die Erkenntnis aus den REM-Aufnahmen, dass die Proben über eine unterschiedliche CdS-Schichtdicke verfügen. Die Abnahme der Fensterschichtdicke ist begründet im Verhalten des Sauerstoffs im Plasma. Es findet eine auf den Sauerstoff zurückzuführende, chemische Reaktion statt, welche die CdS-Schichtdicke bestimmt. Die Reaktionsprodukte scheiden sich nicht auf der Substratoberfläche ab.

Der Einlass von Sauerstoff in das Plasma des PECSS-Prozesses verursacht eine chemische Reaktion mit dem dissoziierten Sublimationsmaterial Cadmiumsulfid und führt zur Bildung von flüchtigen Verbindungen. So reagieren Cadmium und Sauerstoff in der Gasphase auch ohne Einfluss eines Plasmas miteinander und bilden Cadmiumoxid [70]. Auch die Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff ist in der Gasphase möglich [70]. Es wird angenommen, dass das Plasma die Schwefelverbindungen aufbricht und somit eine Reaktion mit Sauerstoff begünstigt. Demnach werden Schwefel-Sauerstoffverbindungen (SO_x) und Cadmiumoxid (CdO) beim Einlass von Sauerstoff in den Sublimationsprozess gebildet, welche sich nicht auf dem Substrat abscheiden. Dies führt zu einer Abnahme der CdS-Schichtdicke. Ein Nachweis der Existenz dieser Verbindungen in der Gasphase ist nicht erbracht.

Die Schichtdickenabnahme führt ebenfalls zur Verkleinerung der lateralen Kristallgröße (vgl. Kapitel 7.3). Dieser Effekt ist in der Abbildung 7.25 erkennbar. Dominiert wird die Gesamtrauheit durch die wesentlich größeren Kristallite der darunterliegenden TCO-Schicht. Eine REM-Aufnahme des reinen Substrats ist in der Abbildung 7.26 dargestellt. Die CdS-Fensterschicht zeigt trotz geringer Schichtdicke eine gute Oberflächenbedeckung. Es ist ein Inselwachstum mit kleinen Kristalliten zu beobachten, welche einen Durchmesser von etwa 20 nm besitzen und zu einer Schicht zusammengewachsen sind.

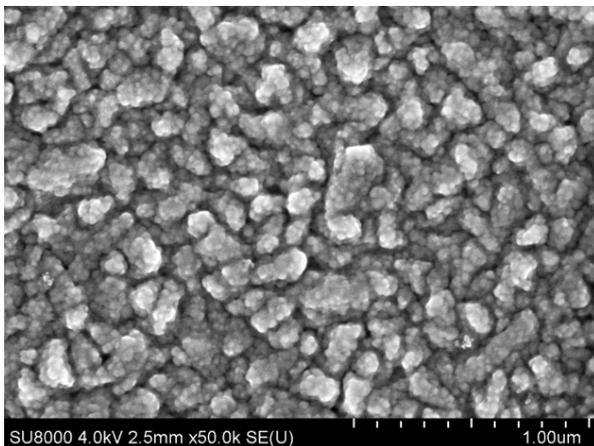


Abbildung 7.25: REM-Oberflächenaufnahme einer reaktiv plasmaaktiviert abgeschiedenen CdS-Schicht. Der Entladungsstrom des Plasmas beträgt 50 A und es wurden 100 sccm Sauerstoff in das Plasma hinzugefügt.

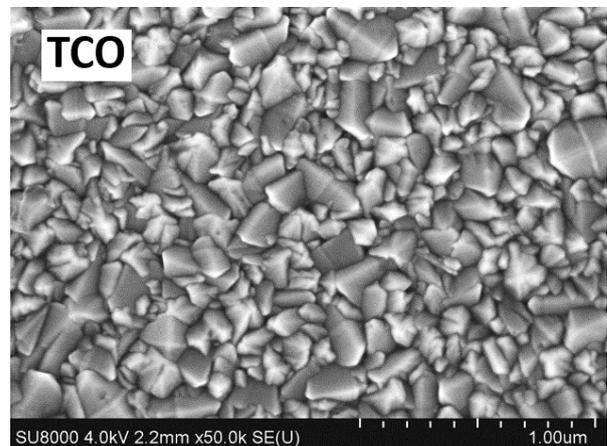


Abbildung 7.26: REM-Oberflächenaufnahme des TCO-beschichteten Substrats. Bei dünnen CdS-Schichten dominiert diese SnO_2 -Schicht die Gesamtrauheit.

Im reaktiven PECSS-Modus wird nanokristallines CdS abgeschieden, welches eine hexagonale Wurtzit-Struktur besitzt. Dies ist das Ergebnis der XRD-Messungen, welche in der Abbildung 7.27 dargestellt sind. Das linke Beugungsbild ist von einer CdS-Schicht aufgenommen, welche im nichtreaktiven PECSS-Modus abgeschieden ist. Bei Einlass von Sauerstoff zeigt die XRD-Messung (rechtes Beugungsbild) keine Verschiebung der Beugungsmaxima. Die Kristallstruktur des Cadmiumsulfids verändert sich im reaktiven Betrieb nicht. Auffällig am XRD-Signal ist das verringerte „h-CdS (002)“-Beugungsmaximum. Dieses Verhalten ist bei allen CdS-Schichten nachweisbar, welche mit reaktiver PECSS-Technologie abgeschieden

sind. Eine Erhöhung des Entladungsstroms des Sauerstoffplasmas erzeugt keine signifikante Veränderung der Signalintensität.

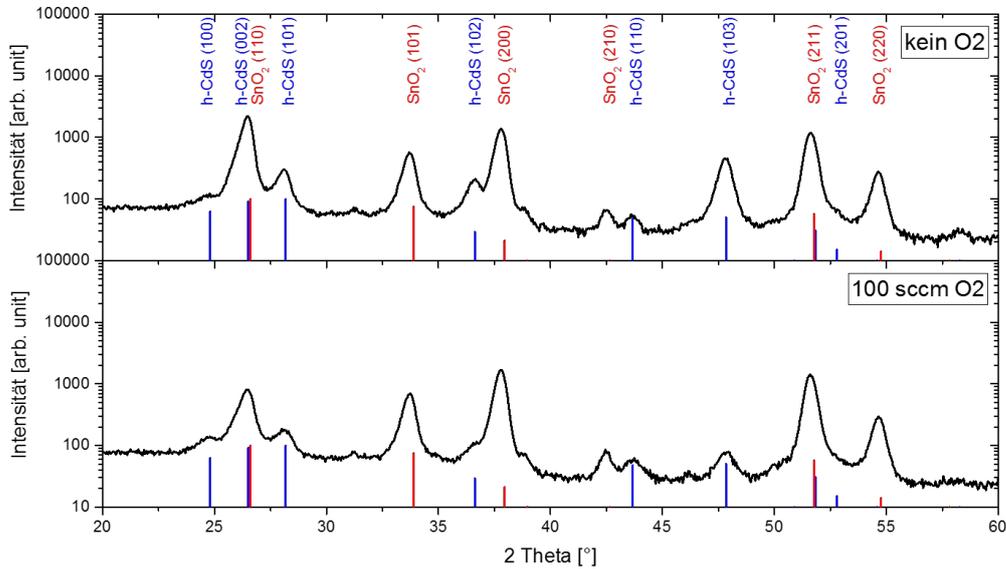


Abbildung 7.27: Veränderung des Röntgenstrahlenbeugungsbild bei Einlass von Sauerstoff in das Plasma. Oben: XRD-Bild einer mit nicht-reaktiver PECSS abgeschiedenen CdS-Schicht; Unten: XRD-Bild einer im reaktiven PECSS-Modus abgeschiedenen CdS-Schicht.

Ein wichtiger Einflussfaktor auf das Wachstumsverhalten von CdTe-Schichten hat die Morphologie des Substrats. XRD-Messungen von as-deposited CdTe-Schichten, welche auf einer mit MOCVD hergestellten CdS-Schicht abgeschieden wurden, zeigen eine starke Abhängigkeit des Texturfaktors des CdTe von der Größe der CdS Kristallite [100]. Auch Romeo *et al.* haben eine Korrelation zwischen der Korngröße des CdS und der Orientierung des CdTe festgestellt [78]. Demnach ist die (111)-Vorzugsorientierung des CdTe bei großen CdS-Kristalliten stärker ausgeprägt. Sowohl im reaktiven als auch im nichtreaktiven PECSS-Betrieb werden CdS-Schichten mit hexagonaler Wurtzit-Struktur erzeugt, welche sich jedoch deutlich in ihrer Kristallitgröße unterscheiden. XRD-Messungen der CdTe-Schicht sollen Aufschluss über das Wachstumsverhalten der CdTe-Schicht geben. Diese Messungen zeigen, dass die Absorberschicht eine kubische Zinkblende-Struktur besitzt (vgl. Abbildung A.6). Die CdTe-Kristallstruktur wird durch den Einsatz der PECSS-Technologie zur Abscheidung der CdS-Fensterschicht nicht verändert.

Tabelle 7.5: Texturkoeffizienten der CdTe-Absorberschicht für sechs Orientierungsrichtungen der Kristalle bei unterschiedlicher Fensterschicht. Es ist keine Veränderung der Orientierungsverteilung festzustellen.

Fensterschicht der Probe	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(442)
CSS-CdS	1,47	0,75	0,92	0,64	0,98	1,25
PECSS-CdS (nichtreaktiv)	1,66	0,53	0,80	0,63	0,99	1,40
PECSS-CdS (reaktiv)	1,52	0,62	0,78	0,83	1,01	1,23

Die Auswertung der XRD-Messungen für CdTe-Schichten soll mit Hilfe von Texturkoeffizienten ausgewählter Beugungsmaxima erfolgen. Als Basis dienen die Intensitäten von zufällig orientiertem CdTe, wie sie in dem entsprechenden „Powder Diffraction File“ (PDF, Nummer 15-770) festgehalten sind. Anhand dieser Daten können die Texturkoeffizienten entsprechend der Gleichung 4.11 (s. Kapitel 4.10)

berechnet werden. In der Tabelle 7.5 sind die berechneten Texturkoeffizienten von CdTe-Schichten für sechs charakteristische Kristallorientierungen bei drei verschiedenen Fensterschichten aufgetragen. Es zeigt sich, dass das aufgebrachte CdTe eine sehr schwach ausgeprägte (111)-Vorzugsorientierung aufweist. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl für Proben mit CSS-CdS Fensterschicht als auch für Proben mit einer PECSS-Cadmiumsulfidschicht. Eine starke Abhängigkeit der (111)-Vorzugsorientierung von der CdS-Korngröße kann somit nicht festgestellt werden, da die Substrattemperatur (etwa 520 °C) sich in einem Bereich befindet, in der das zufällig orientierte Wachstum der CdTe-Kristallite überwiegt [49]. Die (111)-Vorzugsrichtung des CdTe steigt jedoch mit höherer Substrattemperatur an [22]. Dies erklärt die von Toyama *et al.* detektierte starke Abhängigkeit der CdTe-Vorzugsorientierung von der CdS-Kristallitgröße, da diese Absorberschicht bei einer Substrattemperatur von 600 °C abgeschieden wurde.

7.4.3 Veränderung der CdS-Fensterschicht nach der Chlorbehandlung

Die Struktur und die Eigenschaften des abgeschiedenen as-deposited-Schichtsystems werden durch eine Behandlung mit Cadmiumchlorid verändert. So zeigen die CdS-Kristallite nach der Chloraktivierung ein leichtes Wachstum [2] in lateraler und vertikaler Richtung. Dieser Effekt ist ebenfalls bei plasmaunterstützt abgeschiedenen CdS-Schichten zu beobachten. Ein REM-Querschnitt einer nichtaktivierten (links) und einer aktivierten (rechts) Probe, welche mit 100 sccm Argon pro Hohlkathode und im nichtreaktiven PECSS-Betrieb bei 50 A Entladungsstrom hergestellt ist, ist in der Abbildung 7.28 dargestellt. Die REM-Querschnittsaufnahmen zeigen einen leichten Anstieg der lateralen Korngröße der CdS-Kristallite aufgrund der Chloraktivierung von 80 nm auf etwa 90 nm. Die Schichtdicke hingegen zeigt keine signifikante Veränderung. Die Abbildung 7.28 zeigt weiterhin keine Öffnungen der aktivierten CdS-Schicht.

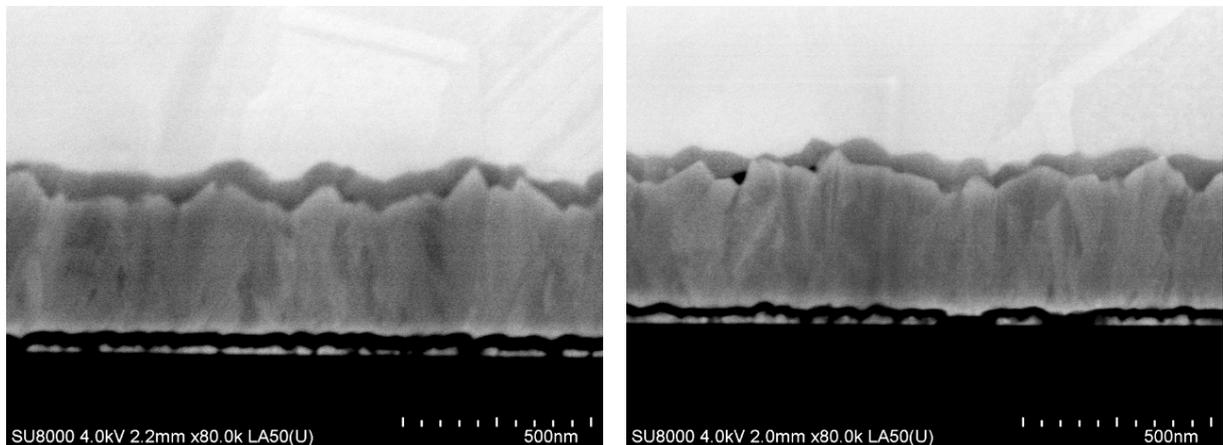


Abbildung 7.28: Einfluss der Chloraktivierung auf die Morphologie einer CdS-Fensterschicht, welche mittels nichtreaktivem PECSS abgeschieden ist. Das verwendete Plasma weist einen Entladungsstrom von 50 A und einen Argonfluss von 100 sccm pro Hohlkathode auf. Links: As-deposited Zustand mit einer Schichtdicke von (54 ± 11) nm und einer mittleren lateralen Korngröße von etwa 80 nm. Rechts: Eine CdS-Fensterschicht nach der Chlorbehandlung mit einer Schichtdicke von (59 ± 10) nm und einer lateralen Korngröße von etwa 90 nm.

Bei dünnen CdS-Schichten zeigt sich eine deutliche Agglomeration der Fensterschicht (vgl. Kapitel 7.3). Dieser Effekt ist ebenfalls in den REM-Aufnahmen der Abbildung 7.29 sichtbar. Diese Abbildung zeigt mittels reaktiver PECSS hergestellte CdS-Schichten im nichtaktivierten (links) und aktivierten Zustand (rechts). Die Schicht weist im nichtaktivierten Zustand eine sehr gute Bedeckung des TCOs auf. Nach der Chloraktivierung entstehen aus der etwa 10 nm dicken CdS-Schicht Agglomerate mit einer Dicke von bis zu 50 nm und einer Breite von bis zu 100 nm. Die Fensterschicht verhält sich ähnlich einer aktivierten, dünnen

7 Abscheidung der CdS-Schicht mittels PECSS

CdS-Schicht, welche mit CSS hergestellt ist. Sauerstoff im Plasmaprozess erzeugt jedoch eine stärkere Agglomeration von dünnen CdS-Schichten während der Chloraktivierung (vgl. Abbildung 7.13, rechts). Eine größere innere Energie stellt eine stärkere Triebkraft zur Agglomeration dar. Dieses Verhalten weist somit auf eine stärkere Störung der Kristallinität der CdS-Schichten bei reaktiver plasmaunterstützter CSS-Abscheidung hin.

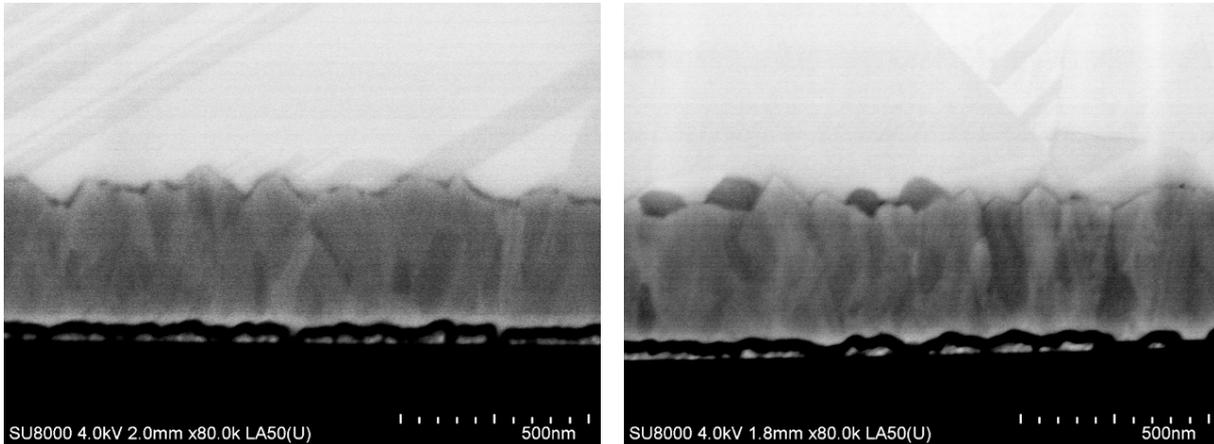


Abbildung 7.29: Chloraktivierung der im reaktiven Plasmamodus abgeschiedenen CdS-Schicht. Dem Plasma mit einem Entladungsstrom von 50 A und 100 sccm Argon pro Hohlkathode werden 100 sccm Sauerstoff zugeführt. Nach der Chlorbehandlung bildet die geschlossene, 10 nm dicke Fensterschicht (links) Agglomerate, welche bis zu 50 nm dick und 100 nm breit sind (rechts).

Die Agglomeration der CdS-Schicht während der Chlorbehandlung tritt nur bei geringen Schichtdicken auf und ist unabhängig vom Beschichtungsverfahren, mit der diese Schicht aufgebracht ist. Die Abbildung 7.30 (links) zeigt eine (40 ± 25) nm dicke aktivierte CdS-Schicht, welche mit reaktivem PECSS (100 sccm Sauerstofffluss) und 75 A Entladungsstrom abgeschieden ist. Aufgrund der größeren Schichtdicke agglomeriert die Fensterschicht während der Chlorbehandlung nicht so stark. Es entstehen nur wenige Bereiche, in denen eine Grenzfläche von CdTe und Frontkontakt existiert.

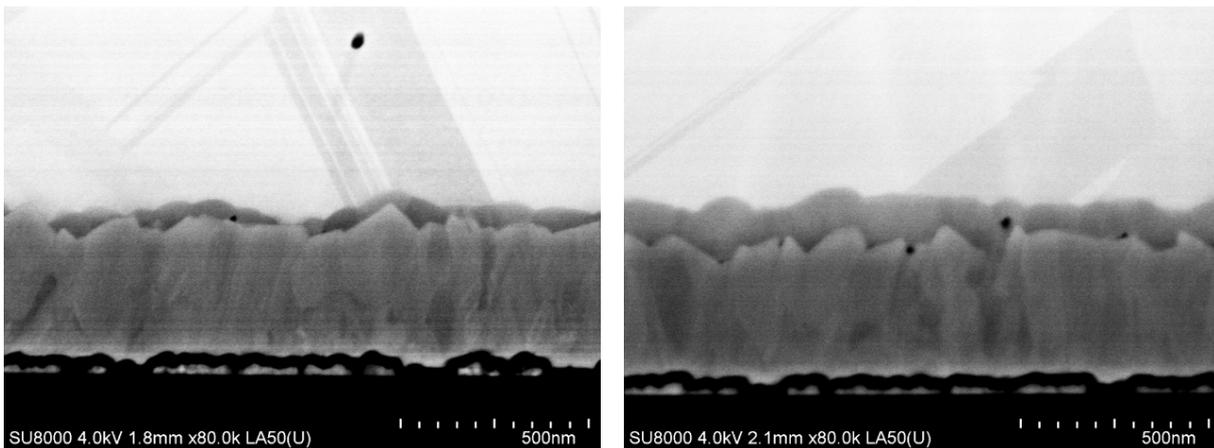


Abbildung 7.30: CdS-Schicht bei unterschiedlichem Entladungsstrom des reaktiven Plasmas im PECSS-Prozess nach der Chloraktivierung. Links: Entladungsstrom von 75 A. Die Schichtdicke übersteigt einen kritischen Wert, sodass keine starke Agglomeration der Schicht auftritt. Rechts: Entladungsstrom von 150 A. Es bildet sich eine geschlossene, 82 nm dicke CdS-Fensterschicht.

In der Abbildung 7.30 (rechts) ist eine etwa 82 nm dicke, aktivierte CdS-Schicht gezeigt, welche mit einem Entladungsstrom von 150 A im reaktiven Modus erzeugt wurde. Aufgrund der hohen Dicke zeigt

die CdS-Schicht keine Agglomerationserscheinungen bei der Behandlung mit Chlor. Die Erhöhung des Entladungsstroms ist eine Möglichkeit, die Agglomeration reaktiv abgeschiedener CdS-Schichten während der Chlorbehandlung zu unterdrücken und somit die Bedeckung des Frontkontaktes mit CdS zu erhöhen.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche zeigen, dass die Zugabe von Sauerstoff in den PECSS-Prozess eine starke Abnahme der CdS-Schichtdicke erzeugt. Es wird angenommen, dass chemische Reaktionen in der Gasphase dieses Verhalten hervorrufen. Ellipsometriemessungen zeigen, dass die optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht den Eigenschaften einer reinen CdS entsprechen. Im reaktiven Modus wird somit Cadmiumsulfid abgeschieden. Die Abnahme der CdS-Schichtdicke verursacht eine Reduzierung der Korngröße, sodass sich eine nanokristalline Schicht auf dem Substrat abscheidet. Die Kristallstruktur der Fensterschicht wird durch den reaktiven PECSS-Prozess nicht verändert. Auch die Absorberschicht verfügt weiterhin über eine Zinkblendestruktur. Die dünne, nanokristalline CdS-Schicht agglomeriert während der Chloraktivierung, um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen. Im Gegensatz dazu zeigen dickere CdS-Schichten nach der Chlorbehandlung keine Agglomerationseffekte.

7.5 CdTe-Solarzellen mit plasmaunterstützt abgeschiedener CdS-Fensterschicht

Tabelle 7.6: Übersicht über die verwendeten Plasmaparameter während der CdS-Abscheidung zur Herstellung der untersuchten Solarzellen. Es ist eine Zuordnung der Probenbezeichnung zu den einzelnen Parametersätzen gegeben. Für die Abscheidung der 'CSS-Referenz'-Probe wurde die GRB verwendet.

Variierender Parameter	Entladungsstrom	Argonfluss pro Hohlkathode	Sauerstofffluss	Probenname
CSS - Referenz				
–	50 A	100 sccm	–	REF
Nichtreaktive PECSS				
Argonfluss	50 A	50 sccm	–	Ar50-NR
	50 A	100 sccm	–	Ar100-NR
	50 A	150 sccm	–	Ar150-NR
Reaktive PECSS				
Sauerstofffluss	50 A	100 sccm	0 sccm	Ox0-R
	50 A	100 sccm	25 sccm	Ox25-R
	50 A	100 sccm	50 sccm	Ox50-R
	50 A	100 sccm	75 sccm	Ox75-R
	50 A	100 sccm	100 sccm	Ox100-R
	50 A	100 sccm	125 sccm	Ox125-R
	50 A	100 sccm	150 sccm	Ox150-R
Argonfluss	50 A	50 sccm	100 sccm	Ar50-R
	50 A	100 sccm	100 sccm	Ar100-R
	50 A	150 sccm	100 sccm	Ar150-R
Entladungsstrom	50 A	100 sccm	100 sccm	Ent50-R
	75 A	100 sccm	100 sccm	Ent75-R

Im vorliegenden Teilkapitel wird die untersuchte Cadmiumsulfidschicht als Teil der Gesamtsolarzelle betrachtet. Die Zellparameter sind entscheidend für die Bewertung der PECSS-Abscheideeinheit. Zunächst wird im Kapitel 7.5.1 der Einfluss des reinen Argonplasmas auf die Eigenschaften der CdTe-Solarzellen betrachtet. In diesem Modus werden Versuche mit variierendem Argonfluss durchgeführt. Der Einfluss des Sauerstoff- sowie des Argonflusses und des Entladungsstroms der reaktiven PECSS-Abscheidung der CdS-Schicht auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle ist Gegenstand der Untersuchungen in den Kapiteln 7.5.2 und 7.5.3. In der Tabelle 7.6 ist eine Übersicht über die verwendeten Plasmaparameter während der CdS-Schichtabscheidung dargestellt. Die Solarzelle mit 'CSS-Referenz' ist im Kapitel 7.3 (Einstellung a) beschrieben. Das Plasma ist dabei in der 'Geschlossenen Rohrblende' eingeschlossen.

7.5.1 Einfluss des Plasmas auf die elektrischen Eigenschaften von CdTe-Solarzellen

In der Abbildung 7.31 ist die J-U-Kennlinie der Solarzelle 'REF' mit CSS-Cadmiumsulfidschicht (rote Kurve) als Referenzsolarzelle dargestellt. Die Integration eines Argonplasmas in den CSS-Prozess bewirkt eine leichte Abnahme der Fensterschichtdicke (vgl. Kapitel 7.4.1). Der FE-REM Querschnitt der Solarzelle 'Ar100-NR' ist in der Abbildung 7.28 (rechts) gezeigt. Die entsprechende Kennlinie der Solarzelle mit PECSS-Fensterschicht ist in der Abbildung 7.31 als grüne Kurve dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Kurzschlussstromdichte aufgrund der reduzierten Fensterschichtdicke im Vergleich zur Referenzsolarzelle auf einen Wert von $24,4 \text{ mA/cm}^2$ steigt. Jedoch tritt eine dominante Verringerung der Leerlaufspannung auf. Ein Kurzschluss der Solarzelle ist nicht zu beobachten. Dieses Verhalten weist daraufhin, dass Defekte an der Grenzfläche CdTe-CdS oder im CdTe existieren, welche als Rekombinationszentren fungieren. Es zeigt sich, dass bei Reduzierung des Argonflusses eine Leerlaufspannung von über 800 mV erreicht wird.

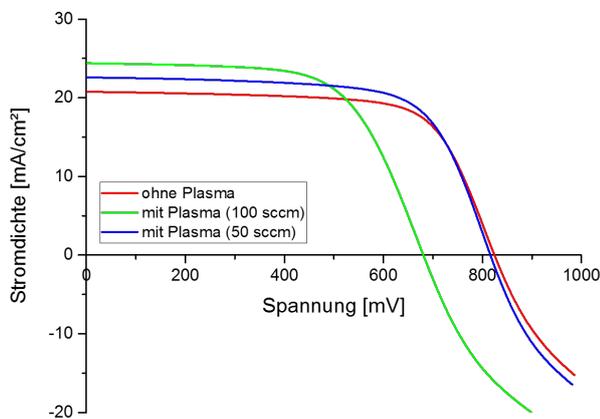


Abbildung 7.31: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie von Solarzellen mit Fensterschichten, welche mit verschiedenen Technologien abgeschieden wurden. Die rote Kurve ist die Kennlinie der Solarzelle 'REF'. Bei Einsatz der PECSS-Technologie (grüne Kurve, 'Ar100-NR') wird eine geringere Leerlaufspannung erreicht, welche durch Reduzierung des Argonflusses (blaue Kurve, 'Ar50-NR') erhöht wird.

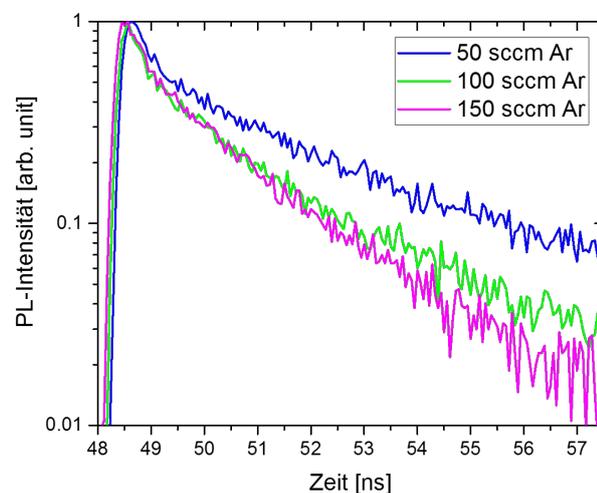


Abbildung 7.32: TRPL-Messungen an Solarzellen mit unterschiedlichem Argonfluss. Die Reduzierung des Argonflusses in den PECSS-Prozess auf 50 sccm pro Hohlkathode erhöht die Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten in der Absorberschicht.

Die Fensterschichten der Proben 'REF' und 'Ar100-NR' (rote und grüne Kurve der Abbildung 7.31) sind bei gleichem Druck abgeschieden. Durch Reduzierung des Argonflusses auf 50 sccm pro Hohlkathode (blaue Kurve) verringert sich der Druck im Beschichtungsprozess. Dadurch erhöht sich die CdS-Beschichtungsrate im Bedampfungsprozess. Dies führt zu einer dickeren CdS-Fensterschicht, welche wie-

derum eine größere Lichtabsorption zur Folge hat. Die Kurve zeigt daher eine geringere Kurzschlussstromdichte der Solarzelle mit optimierten PECSS-Parametern im nichtreaktiven Modus im Vergleich zur schwarzen Kennlinie. Gegenüber der Referenzsolarzelle ist jedoch eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte von 21 mA/cm² um 7,6 % auf 22,6 mA/cm² zu messen. Die Leerlaufspannung steigt bei Reduzierung des Argonflusses auf 50 sccm pro Hohlkathode auf 815,9 mV. Dieser Wert ist nahe dem Leerlaufspannungswert der Referenzsolarzelle von 825,8 mV. Eine geringe Erhöhung des Wirkungsgrades von 12 % (CSS-Technologie) auf 12,7 % ist feststellbar. Die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen sind in der Tabelle 7.7 zusammengestellt.

Tabelle 7.7: Übersicht über die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen mit CdS-Fensterschichten, welche mit unterschiedlicher Technologie aufgedampft sind. Es sind die CSS-Technologie und die nichtreaktive PECSS-Technologie gegenübergestellt.

	CSS	PECSS (100 sccm Ar p. HK)	PECSS (50 sccm Ar p. HK)
Kurzschlussstromdichte	20,8 mA/cm ²	24,4 mA/cm ²	22,6 mA/cm ²
Leerlaufspannung	825,8 mV	680,6 mV	815,9 mV
Füllfaktor	69,6 %	63,6 %	68,6 %
Wirkungsgrad	12,0 %	10,6 %	12,7 %

Ein geringerer Argonfluss im PECSS-Prozess während der CdS-Abscheidung erhöht die Leerlaufspannung der CdTe-Solarzelle. Die Abbildung 7.32 zeigt die TRPL-Messung von Solarzellen mit unterschiedlichem Argonfluss pro Hohlkathode im PECSS-Prozess bei 1000 mV angelegter Spannung. Mit 100 sccm Argon und mit 150 sccm Argon pro Hohlkathode wird eine Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten im CdTe von etwa 2 ns erreicht. Diese Signale unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Die Reduzierung des Argonflusses bewirkt hingegen eine Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer auf etwa 3 ns. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die Defektdichte im CdTe oder der Grenzfläche zur Fensterschicht bei Erhöhung des Argonflusses erhöht wird. Unterstützt wird diese These durch die Arbeiten von Senthil *et al.*, welche Argon mittels Ionenimplantation in die CdS-Schicht eingebracht haben. Dabei zeigte sich, dass sich der Absorptionskoeffizient der Halbleiterschicht ändert. Dies wird als Erzeugung von Defektzuständen in der Bandlücke durch die Argonbehandlung interpretiert [85].

Die Abhängigkeit der Leerlaufspannung vom Argonfluss ist ebenfalls im reaktiven PECSS-Modus zu beobachten. Es wird daher angenommen, dass sich Defekte aufgrund der hohen Konzentration an Argon im Tiegel bilden. Es gibt somit einen Zusammenhang zwischen der Defektdichte in der CdTe-Solarzelle und der Präsenz an Argon im Prozess. Mittels SIMS-Messungen soll untersucht werden, ob es sich bei den Defekten um eingebautes Argon handelt. Es sollen Aussagen über die Verteilung der Argonatome in der Solarzelle getroffen werden. Die Quantifizierung der gemessenen Signale erfolgt mittels EPMA (s. Kapitel 4.8). In der Abbildung 7.33 ist die mit SIMS gemessene Konzentration verschiedener Elemente über die Tiefe bei einem Argonfluss von 50 sccm pro Hohlkathode dargestellt. Es sind keine nachweisbaren Mengen an Kohlenstoff zu finden, was auf eine geringe Kontamination seitens der Plasmaquelle hindeutet. Damit werden die Anforderungen einer kontaminationsarmen Abscheideeinrichtung mit dem vorliegenden Aufbau erfüllt. Anhand der SIMS-Messungen der Abbildung 7.33 ist es weiterhin möglich, eine Abgrenzung der einzelnen Schichten in Abhängigkeit von der Tiefe vorzunehmen. Dies ermöglicht die lokale Zuordnung der gemessenen Argonkonzentration.

7 Abscheidung der CdS-Schicht mittels PECSS

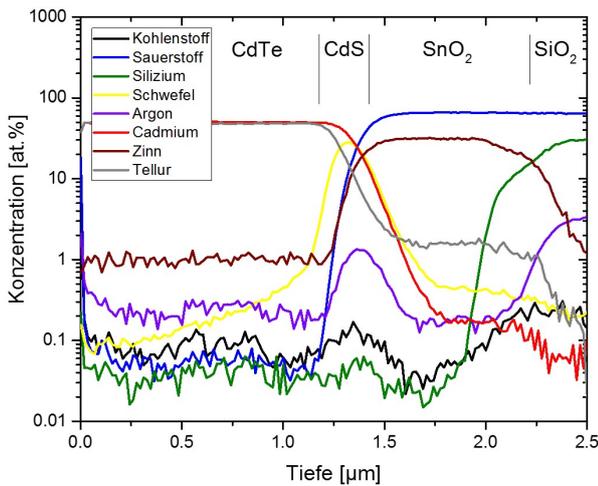


Abbildung 7.33: SIMS-Tiefenprofil der CdTe-Solarzelle 'Ar50-NR'. Es ist eine deutliche Abgrenzung der einzelnen Schicht erkennbar.

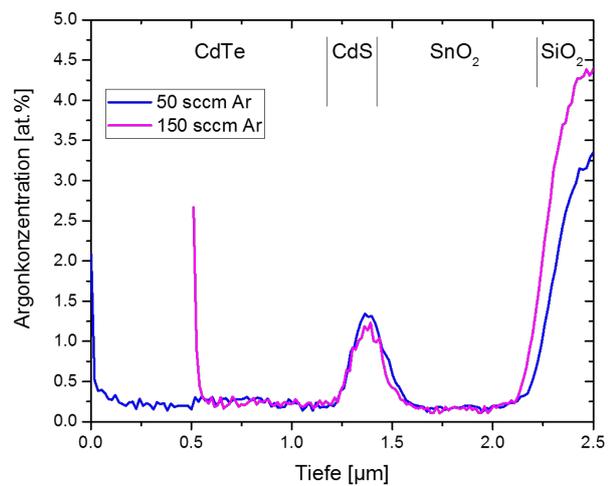


Abbildung 7.34: Mittels SIMS gemessene tiefenaufgelöste Argonkonzentration. Ein Intensitätsmaximum an Argon ist in der CdS-Schicht nachweisbar. Es ist jedoch keine Abhängigkeit zwischen Argonfluss und Argonkonzentration feststellbar.

In der Abbildung 7.34 ist die Argonkonzentration im Tiefenprofil für Proben mit einem Argonfluss von 50 sccm und 150 sccm pro Hohlkathode gezeigt. Das magentafarbene Signal ist verschoben, da die CdTe-Schicht während der Probenpräparation für die SIMS-Messung stärker abgetragen wurde. Ein Intensitätsmaximum ist im Glas detektierbar. Es handelt sich hierbei um ein Artefakt aufgrund von Masseninterferenz. Demnach ist das ^{40}Ca gemessen, dessen Masse nahezu identisch mit der Masse des ^{40}Ar -Isotops ist. Calcium ist Bestandteil von Glas.

Ein weiteres Intensitätsmaximum der Argonkonzentration ist in der CdS-Schicht zu finden. Somit ist gezeigt, dass sich Argon in die mit Unterstützung eines Argonplasmas aufgebrachte CdS-Schicht einbaut. Es existiert jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen den gemessenen Konzentrationen bei verschiedenem Argonfluss. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass eine ähnlich große Menge an Argon unabhängig vom Argonfluss (> 100 sccm) eingebaut wird. Der Argoneinbau ist von der Anzahl an Argonionen im Plasma abhängig. Die gemessene Ionenstromdichte im externen Plasma steigt nicht mit größerem Argonfluss an (vgl. Kapitel 6.2). Die SIMS-Messungen zeigen, dass das Argon selbst nicht die Ursache für die erhöhte Dunkelstromdichte darstellt. Die Detektion und Klassifizierung der Defekte in den Proben 'Ar50-NR' und 'Ar150-NR' mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)-Messungen sind Gegenstand weiterer Forschungen. Diese Messungen sind in der vorliegenden Dissertation nicht vorgesehen.

Das vorliegende Teilkapitel zeigt, dass mittels nichtreaktiver PECSS der Wirkungsgrad der CdTe-Solarzelle auf 12,7 % erhöht werden kann. Grund dafür ist die Abnahme der CdS-Schichtdicke, welche eine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte um 7,6 % zur Folge hat. Die Erhöhung der Kurzschlussstromdichte in dieser Größenordnung kann ebenfalls durch die CSS-Technologie erreicht werden. Der Einsatz der nichtreaktiven PECSS-Technologie hat gegenüber dem CSS-Prozess keinen Vorteil, sodass keine Notwendigkeit zum Einsatz dieser neuen Technologie zur Abscheidung von CdS besteht. Es zeigt sich darüber hinaus, dass die Defektdichte in der CdTe-Solarzelle jedoch bei Erhöhung des Argonflusses steigt. Die Ladungsträgerrekombination an den Defekten begründet einen Anstieg der Dunkelsättigungsstromdichte der Solarzelle. Dies bewirkt eine Abnahme der Leerlaufspannung. Der Grund für den Zusammenhang zwischen Defektdichte und Argonfluss ist nicht bekannt. Es konnte jedoch herausgefunden werden, dass der Argonfluss keinen Einfluss auf den Einbau von Argonatomen in die CdS-Schicht hat. Voraussetzung

für eine Wirkungsgradsteigerung bei Einsatz der nichtreaktiven PECSS-Technologie ist somit ein geringer Argonfluss in das Plasma.

7.5.2 Untersuchung der Kurzschlussstromdichte von Solarzellen mit reaktiv abgeschiedener Fensterschicht

Nachdem die Auswirkungen des Argonplasmas auf die Eigenschaften der Solarzelle bekannt sind, wird in diesem Teilkapitel der Einfluss des Sauerstoffs im Plasma während der CdS-Beschichtung untersucht. Die Abbildung 7.35 zeigt die Veränderung der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss im Plasma. Dabei ist ersichtlich, dass bei einer geringen Menge an Sauerstoff (25 sccm) die gemessene Stromdichte sprunghaft ansteigt. Bei steigendem Sauerstofffluss hingegen ist ein konstantes Niveau der Kurzschlussstromdichte festzustellen. Es besteht somit im reaktiven PECSS-Modus keine Abhängigkeit zwischen dem Sauerstofffluss während der Abscheidung von CdS und der Kurzschlussstromdichte der Solarzelle. Durch den Einlass von Sauerstoff in das Plasma während der Abscheidung der Fensterschicht können Solarzellen hergestellt werden, welche Stromdichten über 27 mA/cm^2 erreichen. Für die Erhöhung der Stromdichte ist ein geringer Sauerstofffluss in den PECSS-Prozess ausreichend.

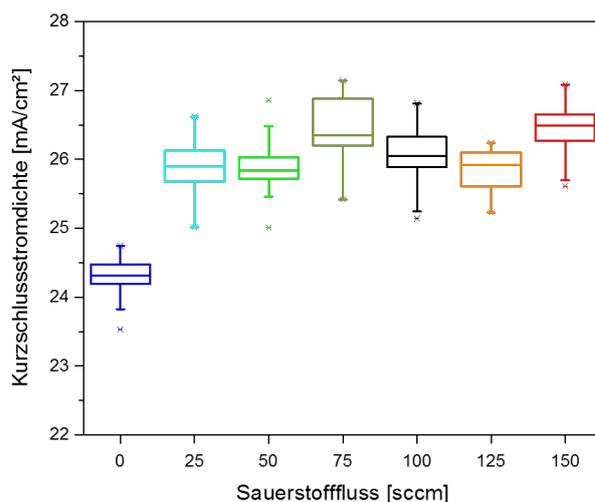


Abbildung 7.35: Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses im PECSS-Prozess während der CdS-Abscheidung. Bereits ein geringer Sauerstofffluss erhöht die Kurzschlussstromdichte. Die weitere Erhöhung des Sauerstoffflusses verändert die Stromdichte nicht signifikant.

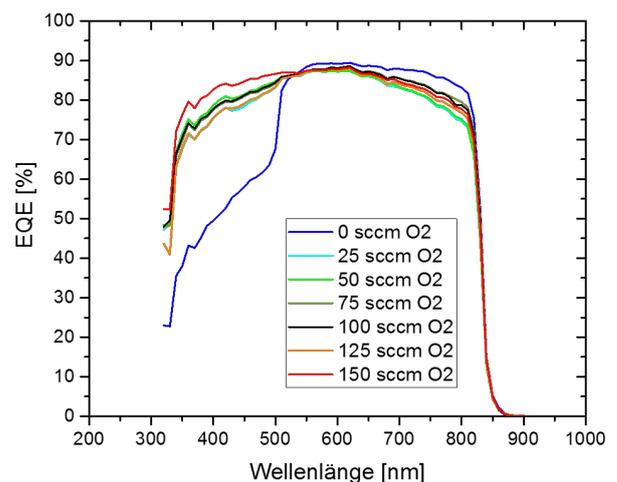


Abbildung 7.36: Externe Quanteneffizienz für Solarzellen mit CdS-Fensterschichten abgeschieden mit PECSS. Im reaktiven PECSS-Modus sind Steigerungen der EQE im höherenergetischen Wellenlängenbereich ($< 500 \text{ nm}$) und Verluste im niederenergetischen Wellenlängenbereich ($> 650 \text{ nm}$) im Vergleich zum nichtreaktiven PECSS-Prozess festzustellen.

Das EQE-Signal gibt an, in welchem spektralen Wellenlängenbereich die Stromsteigerung erzielt wird. In Abbildung 7.36 sind die EQE-Signale der Solarzellen für verschiedene Sauerstoffflüsse dargestellt, welche die höchsten Wirkungsgrade erzielt haben. Die EQE-Werte zwischen den jeweiligen Proben mit Sauerstoffeinlass in den PECSS-Prozess zeigen keine Tendenz in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss. Die gemessenen Signale unterliegen einer zufälligen Streuung, die sowohl in der natürlichen Schwankung der CdS-Schichtdicke als auch in der Ausprägung der Schichtagglomeration begründet ist.

Ein dominanter Unterschied im EQE-Signal besteht zwischen den Proben mit Sauerstoff und der Probe ohne Sauerstoff im Plasma (blaue Kurve). Im höherenergetischen Wellenlängenbereich ($< 500 \text{ nm}$) ist die parasitäre Lichtabsorption der CdS-Fensterschicht bei reaktiver PECSS-Abscheidung geringer ausgeprägt.

Die damit erzielte Transparenzerhöhung entspricht der Zielsetzung der vorliegenden Dissertation. Bei Einlass von Sauerstoff in den PECSS-Prozess verkleinert sich die CdS-Schichtdicke wodurch diese während der Chloraktivierung agglomeriert (vgl. Kapitel 7.4.3) und weniger Licht absorbiert. Dies entspricht dem Effekt, welcher bei dünnen CSS-Schichten (vgl. Kapitel 7.3) auftritt.

Bei Einlass von Sauerstoff ist jedoch gleichzeitig ein geringeres EQE-Signal im niederenergetischen Wellenlängenbereich (650-800 nm) sichtbar. Zur Bestimmung der Ursache für dieses Verhalten werden an einigen Proben CV-Messungen durchgeführt. Die Kennlinien der CV-Messung bei 50 kHz sind in der Abbildung 7.37 zu finden. Der Anstieg der $1/C^2(U)$ -Kennlinie für Solarzellen mit reaktiv abgeschiedenen Fensterschichten sinkt bei steigendem Sauerstofffluss. Dies ist in der unterschiedlichen Nettodotierungskonzentration des Absorbermaterials begründet. Das Dotierungsprofil (ebenfalls in Abbildung 7.37) zeigt die Abhängigkeit der Dotierungskonzentration des Absorbermaterials CdTe vom Sauerstofffluss im PECSS-Prozess während der Abscheidung von CdS.

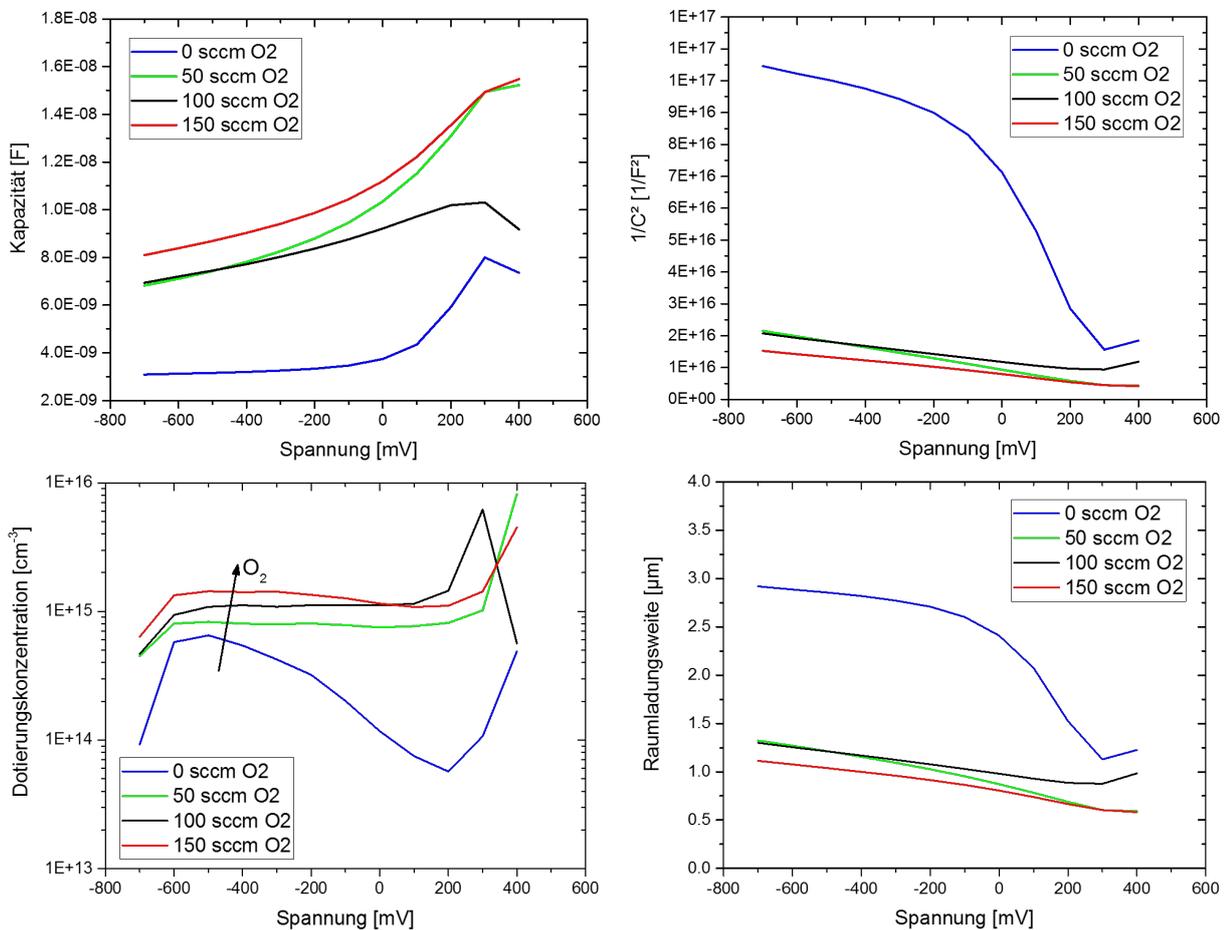


Abbildung 7.37: Kapazitäts-Spannungsmessung von CdTe-Solarzellen mit CdS-Fensterschichten hergestellt mittels PECSS bei 50 kHz. Aus diesen Kennlinien lassen sich Aussagen über die Dotierungskonzentration und die Raumladungszonenweite im Absorbermaterial treffen. Es tritt eine Steigerung der Akzeptorkonzentration bei höherem Sauerstofffluss auf. Die Raumladungsweite wird bei Einlass von Sauerstoff im PECSS-Prozess verringert.

Es ist anzunehmen, dass sich Sauerstoffmoleküle aufgrund des Druckgradienten während der CdS-Beschichtung in der Anlage verteilen. Demnach befindet sich Sauerstoff im CdTe-Abscheidungsprozess und lagert sich im Absorber ein. Zusätzlich kann nach dem Herstellungsprozess Sauerstoff aus der Fensterschicht in den Absorber diffundieren. Sauerstoff erhöht die Akzeptorkonzentration im CdTe [33]. Die

p-Dotierung im CdTe wird meist durch Defekte verursacht, welche aus Cd-Leerstellen (V_{Cd}) und Chlor-Substitutionsatomen (Cl_{Te}) bestehen. Diese bilden zusammen einen sehr effektiven Akzeptorzustand [48]. Eine Erklärung für die Dotierung mit Sauerstoff ist die Bildung eines Komplexes von Sauerstoff-fremdatomen und eines strukturellen Defekts (z. B. Leerstellen) im CdTe [33]. Es wird kein Plasma zur Dotierungserhöhung des CdTe durch Sauerstoff benötigt.

Die Dotierungskonzentration von Solarzellen ohne Sauerstoffeinlass während der Fensterschichtabscheidung mittels PECSS (schwarze Kurve, s. Abbildung 7.37) zeigt einen nicht konstanten Verlauf, dem ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen $1/C^2$ und der angelegten Spannung vorausgeht. Grund für dieses Verhalten sind geladene Grenzflächendefekte (tiefe Störstellen) am Heteroübergang [81] bei Solarzellen mit nichtreaktiv abgeschiedener Fensterschicht. Die Interpretation dieses Ergebnisses ist im Kapitel 7.5.3 zu finden.

Die Veränderung der Akzeptorkonzentration hat ebenfalls Auswirkungen auf die Raumladungsweite im Absorber. Aus der Beziehung zwischen Kapazität und Plattenabstand eines Kondensators kann analog eine spannungsabhängige Raumladungsweite bestimmt werden. In der Abbildung 7.37 sind die errechneten Raumladungsweiten in Abhängigkeit der angelegten Spannung dargestellt. Eine höhere Dotierung verursacht eine geringere Raumladungsweite. CdTe-Solarzellen mit nichtreaktiv abgeschiedener CdS-Schicht besitzen eine Raumladungsweite von etwa $3 \mu\text{m}$. Diese sinkt bei Einlass von Sauerstoff in den PECSS-Prozess auf etwa $1\text{-}1,5 \mu\text{m}$ unabhängig vom Sauerstofffluss. Mittels des reaktiven Prozesses werden Solarzellen mit geringerer Raumladungsweite hergestellt.

Dieses Verhalten begründet das geringere EQE-Signal im niederenergetischen Wellenlängenbereich bei Anwendung des reaktiven PECSS-Prozesses. Photonen mit geringerer Energie haben eine größere Eindringtiefe im Absorber. Dadurch werden Ladungsträger in der Nähe des Rückkontaktes erzeugt. Diese befinden sich aufgrund der geringen Raumladungsweite nicht im Einflussbereich des pn-Übergangs. Folglich werden diese Elektronen-Loch-Paare nicht getrennt und leisten keinen Beitrag zum Kurzschlussstrom. Da sich die Weite der Raumladungszone in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses nicht signifikant ändert, ist im EQE-Signal der Abbildung 7.36 entsprechend kein signifikanter Unterschied im Verlauf zwischen diesen Proben erkennbar. Durch Verbesserung des Rückkontakts (z. B. Kupferbehandlung, Elektronenreflektor) kann dem Verlust im EQE-Signal im niederenergetischen Wellenlängenbereich entgegengewirkt und der Photostrom weiter gesteigert werden.

7.5.3 Untersuchung der Leerlaufspannung von CdTe-Solarzellen im reaktiven PECSS-Modus

Die Leerlaufspannung von CdTe-Solarzellen ist maßgeblich abhängig von der Fensterschichtdicke [52]. Im Kapitel 7.4.2 ist beschrieben, dass der Einlass von Sauerstoff in den PECSS-Prozess eine Abnahme der Fensterschichtdicke bewirkt. Während der Chloraktivierung agglomerieren diese CdS-Schichten. Damit verbunden ist die Entwicklung von defektbehafteten CdTe/ SnO_2 Grenzflächen. Dies erhöht die Rekombinationsgeschwindigkeit von Ladungsträgern an der Grenzfläche und somit steigt die Dunkelstromdichte der Solarzelle.

In der Abbildung 7.38 ist die Leerlaufspannung in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss in das externe Plasma aufgetragen. Es ist erkennbar, dass der Median der Leerlaufspannung bei Einlass von 25 sccm Sauerstoff von 624 mV auf 513 mV sinkt. Alle Proben der Abbildung 7.38 sind bei einem Argonfluss von 100 sccm pro Hohlkathode hergestellt. Der Gesamtdruck im Tiegel steigt nur im geringen Maße an und hat somit keinen starken Einfluss auf die CdS-Schichtdicke. Die Reduzierung der gemessenen Leerlaufspannung ist

nicht allein im Druckanstieg begründet. Der dominante Effekt für die Verringerung der Leerlaufspannung im reaktiven Modus ist die Rekombination der Ladungsträger an der Grenzfläche aufgrund des defektreichen CdTe/SnO₂-Übergangs als Folge der Schichtagglomeration. Aus der Abbildung 7.38 ist weiterhin ersichtlich, dass sich bei erhöhtem Sauerstofffluss trotz höherem Gesamtdruck die Leerlaufspannung tendenziell verbessert. Die Probe, bei der ein Sauerstofffluss von 75 sccm in den PECSS-Prozess geleitet wird, besitzt eine signifikant größere Leerlaufspannung. Der Grund für dieses Phänomen ist jedoch nicht bekannt und stellt ein Gegenstand für weitere Untersuchungen dar. Eine erneute Herstellung der Solarzelle hat ein ähnliches Ergebnis zur Folge.

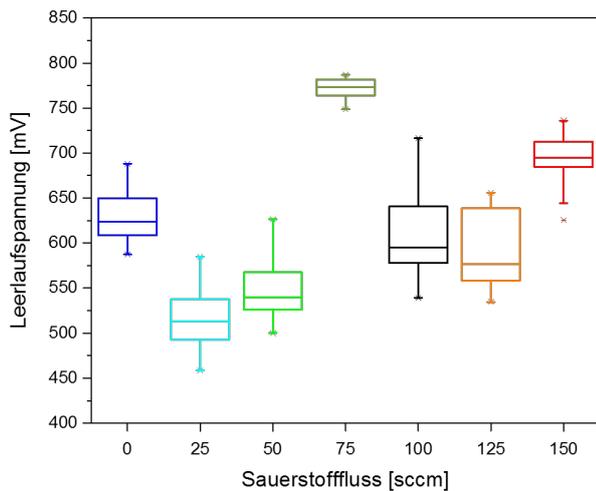


Abbildung 7.38: Leerlaufspannung in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses im Plasma. Bei Einlass von Sauerstoff in den PECSS-Prozess sinkt die Leerlaufspannung der Solarzelle. Bei steigendem Sauerstofffluss steigen die Messwerte für die Leerlaufspannung tendenziell.

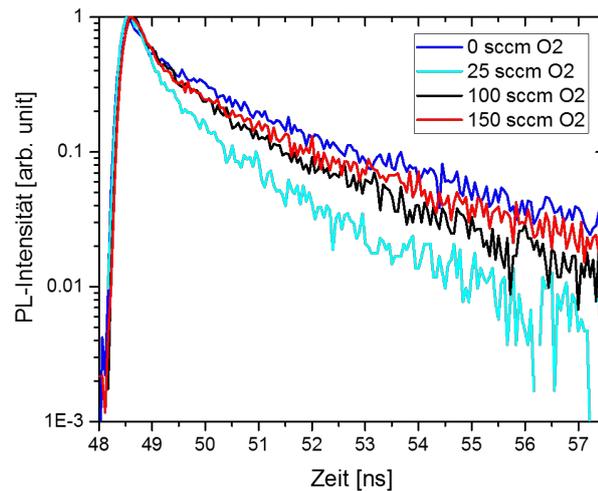


Abbildung 7.39: TRPL-Messung von Solarzellen mit unterschiedlichem Sauerstofffluss in das Plasma des PECSS-Prozesses. Das Abklingverhalten korreliert mit den gemessenen Leerlaufspannungswerten.

Mit steigendem Sauerstofffluss in das Plasma erhöht sich der Wert der Leerlaufspannung trotz agglomerierter Fensterschicht. Dadurch ist eine höhere Leerlaufspannung möglich als bei Solarzellen mit nichtreaktiv hergestellten Fensterschichten. TRPL-Messungen geben Aufschluss über den Grund des Spannungsanstiegs bei steigendem Sauerstofffluss in das Plasma. In der Abbildung 7.39 sind deutliche Unterschiede im Abklingverhalten der gemessenen Transienten bei einer extern angelegten Spannung von 1000 mV während der TRPL-Messung zu erkennen. So ergibt sich aus den Abklingkurven eine effektive Lebensdauer von 2,4 ns im nichtreaktiven Modus (Sauerstofffluss 0 sccm). Bei Einlass von 25 sccm Sauerstoff in den Prozess verringert sich die Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten im CdTe um etwa die Hälfte. Mit steigendem Sauerstofffluss steigt die Lebensdauer tendenziell an und erreicht bei einem Sauerstofffluss von 150 sccm einen Wert von etwa 2,2 ns.

Die TRPL-Messungen der Proben stimmen mit den gemessenen Werten für die Leerlaufspannung sehr gut überein. Es kann eine Korrelation zwischen den abgeschätzten Werten für die effektive Lebensdauer und der gemessenen Leerlaufspannung der Solarzellen festgestellt werden (vgl. Abbildung A.7). Auch die Solarzelle, deren Fensterschicht bei einem Sauerstofffluss von 75 sccm hergestellt wurde, erreicht die höchsten gemessenen Werte. Anhand der TRPL-Messung können vergleichende Aussagen über die Defektdichte in der Solarzelle (z. B. an den Grenzflächen) getroffen werden. Als Grund für die verbesserte Ladungsträgerlebensdauer wird die Passivierung der Grenzflächendefekte durch den Sauerstoff angenommen. Ein Passivierungseffekt von Sauerstoff bei geladenen Grenzflächendefekten ist ebenfalls im Verlauf der aus der CV-Messung errechneten Dotierungskonzentration (vgl. Abbildung 7.37) erkennbar. Ein ho-

her Sauerstofffluss in das externe Plasma ist hinsichtlich der Anforderung einer hohen Leerlaufspannung vorteilhaft.

Eine weitere Erhöhung der Leerlaufspannung von CdTe-Solarzellen mit einer PECSS-Cadmiumsulfidschicht kann durch einen geringeren Argonfluss während der Abscheidung im reaktiven Modus erreicht werden (Erkenntnis der nichtreaktiven PECSS, s. Kapitel 7.5.1). Die Abbildung 7.40 zeigt die Streuung der Werte der Leerlaufspannung von Solarzellen, deren Fensterschicht mit reaktiver PECSS abgeschieden ist. Bei Reduzierung des Argonflusses auf 50 sccm pro Hohlkathode steigt der Median der Leerlaufspannung von 595 mV auf etwa 799 mV. Trotz ausgeprägter Agglomeration der Fensterschicht ist somit bei geringem Argonfluss und hohem Sauerstofffluss im Plasma eine Steigerung der Leerlaufspannung auf über 800 mV möglich. Entsprechend ist auch ein leichter Anstieg der effektiven Lebensdauer mit steigendem Argonfluss (s. Abbildung A.8 des Anhangs) zu erkennen. Eine beliebige Reduzierung des Argonflusses zur weiteren Erhöhung der Leerlaufspannung ist nicht möglich, da Argon das Trägergas des internen Plasmas ist. Der Argonfluss hingegen hat keinen signifikanten Einfluss auf das EQE-Signal im reaktiven PECSS-Modus (vgl. Abbildung A.9).

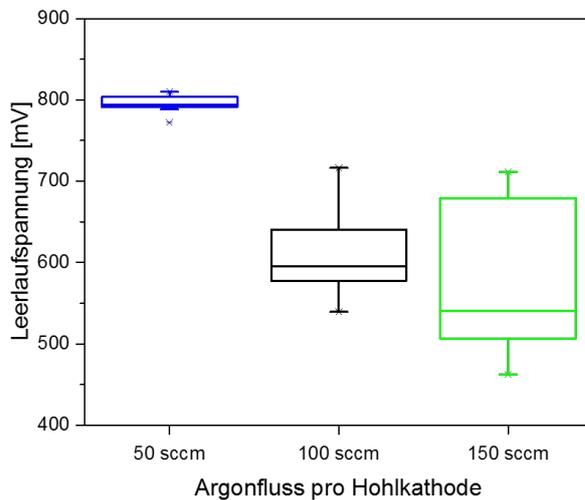


Abbildung 7.40: Leerlaufspannung in Abhängigkeit des Argonflusses im reaktiven PECSS-Prozess (100 sccm Sauerstoff). Mit geringerem Argonfluss steigt die Leerlaufspannung der Solarzellen.

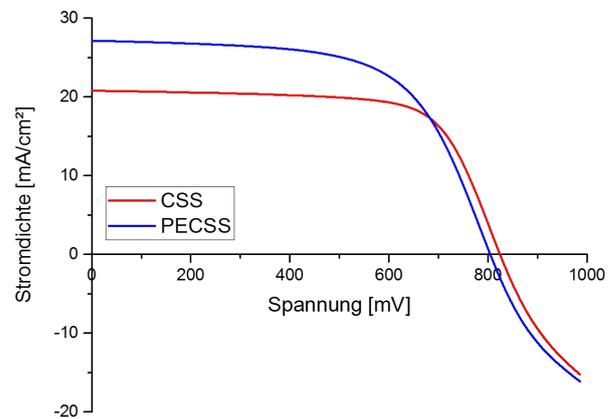


Abbildung 7.41: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie der PECSS-Solarzelle im Vergleich mit CSS-Referenzsolarzelle. Aufgrund der Agglomeration der Fensterschicht steigt die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle. Mittels hohem Sauerstofffluss und geringem Argonfluss kann eine Leerlaufspannung von über 800 mV erreicht werden.

In der Abbildung 7.41 sind die Stromdichte-Spannungskurven der effizienten Solarzellen mit unterschiedlichen Fensterschichten aufgetragen. Die rote Kurve ist die elektrische Kennlinie einer Solarzelle mit CSS-Cadmiumsulfidschicht ('REF'). Die blaue Kurve beschreibt den Verlauf der J-U-Kennlinie der Solarzelle 'Ar50-R'. Eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte wird aufgrund der agglomerierten CdS-Schicht erreicht. So wird der Wert der Kurzschlussstromdichte von fast 21 mA/cm² auf über 27 mA/cm² erhöht. Dies entspricht einer Steigerung um etwa 30 %. Die Leerlaufspannung sinkt hingegen nur leicht von 825 mV um etwa 2,5 % auf 804 mV. Ein größerer Verlust ist im Füllfaktor zu verzeichnen. Dieser kann jedoch durch eine Verbesserung des Rückkontaktes erhöht werden. Mittels der PECSS-Technologie wird eine Wirkungsgradsteigerung von 12 % auf 13,6 % ohne Anpassung des Rückkontaktes erreicht. Damit ist die Zielstellung, eine höhere Kurzschlussstromdichte zu realisieren und die Spannung zu erhalten, erfüllt. Die dafür verwendete Strategie beruht auf der Agglomeration der Fensterschicht und dem Passivieren der entstehenden Defekte durch ein Sauerstoffplasma im Bedampfungsprozess.

Die Mikrostruktur der PECSS-Fensterschicht und der dünnen CSS-Cadmiumsulfidschicht (vgl. Kapi-

tel 7.3) ähneln einander. Hinsichtlich ihrer elektrischen Parameter zeichnen sich jedoch Unterschiede ab. Die Reduzierung der effektiven bzw. elektrisch aktiven Defekte an der Grenzfläche zum Frontkontakt ist durch EBIC-Messungen dokumentiert. EBIC-Messungen zeigen elektrisch aktive Bereiche der Solarzelle. Dadurch bleiben Bereiche mit hoher Rekombinationsrate von Überschussladungsträgern dunkel. Die Abbildung 7.42 zeigt die EBIC-Signale einer CdTe-Solarzelle mit dünner CSS-Cadmiumsulfidschicht (links) im Vergleich zur einer Solarzelle mit optimierter PECSS-CdS Fensterschicht (rechts). Die Querschnitte dieser Zelle wurden vor der Aufnahme ionenpoliert. Der Strahlstrom des Primärelektronenstrahls während der EBIC-Messung beträgt 200 pA. Die Variation des Strahlstroms von 1 auf 200 pA bewirkt keine Veränderung des detektierten Kontrasts. Die Messung wird somit im Niedriginjektionsbereich durchgeführt.

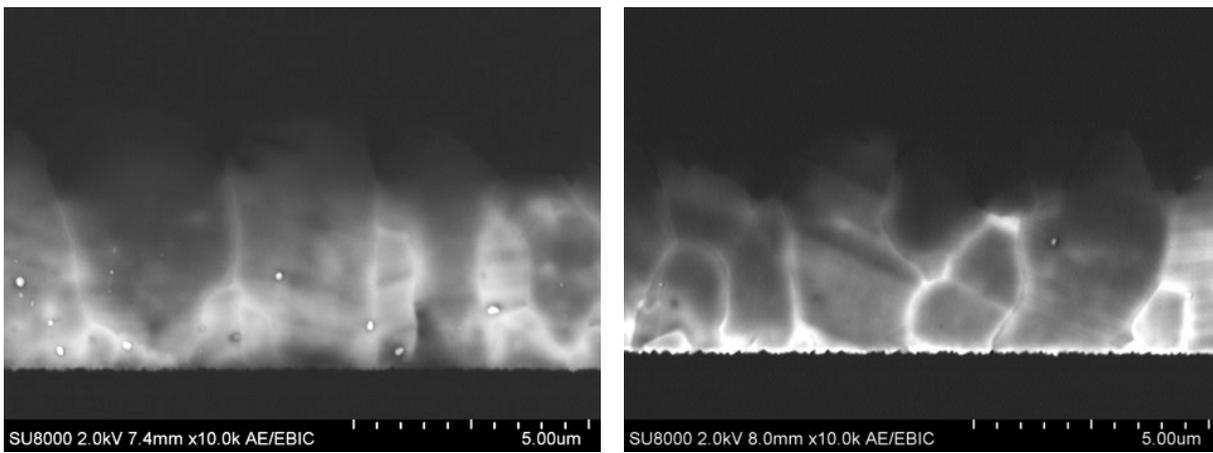


Abbildung 7.42: EBIC-Signale von CdTe-Solarzellen mit unterschiedlichen Fensterschichten. Links: Eine dünne CSS-Cadmiumsulfidschicht abgeschieden mit einer Substratgeschwindigkeit von 1,5 m/min. Rechts: Eine Solarzelle mit PECSS-Cadmiumsulfidschicht mit optimierten Parametern (Argonfluss: 50 sccm pro Hohlkathode, Sauerstofffluss: 100 sccm und Entladungsstrom: 50 A). Die Solarzelle mit PECSS-Fensterschicht zeigt ein deutliches Signal am Frontkontakt, was auf eine Passivierung der Defekte durch Sauerstoff hinweist.

Beide EBIC-Messungen zeigen ein höheres Signal an den korngrenznahen Bereichen im CdTe. Andere Schichten im Solarzellensystem sind nicht elektrisch aktiv. Dieses Verhalten ist charakteristisch für chloraktivierte CdTe-Solarzellen [114]. Die linke Abbildung zeigt vereinzelt lokale Bereiche mit einem kompakten, intensiven Signal. Dies sind Artefakte aufgrund von Poren in der Absorberschicht. Rückstreu-elektronen können aus geometrischen Gründen nicht entkommen und dringen wiederum in die Schicht ein. Dadurch werden diese Bereiche als besonders effiziente Stellen detektiert.

EBIC-Messungen von CdTe-Solarzellen mit Cadmiumsulfid-Fensterschichten, welche mittels reaktiver PECSS abgeschieden sind (Abbildung 7.42, rechts), zeigen ein starkes Signal nahe der Grenzfläche TCO/CdTe. Dies stützt die Annahme, dass Sauerstoff eine Passivierung der Grenzfläche bewirkt, sodass die Defekte nicht mehr elektrisch aktiv sind und die Rekombination verringert wird. Trotz einer dünnen, agglomerierten CdS-Fensterschicht können so hohe Spannungen erreicht werden. Bei Solarzellen mit dünner CSS-Cadmiumsulfidschicht ist die Rekombination am Frontkontakt dominant, sodass die gemessenen EBIC-Signale im CdTe schwächer ausgeprägt sind. Der Einsatz der PECSS-Technologie bei der Abscheidung von CdS-Fensterschichten zeigt sich als eine effektive Möglichkeit, die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle zu erhöhen und gleichzeitig die Leerlaufspannung aufgrund von Sauerstoffpassivierung zu erhalten.

Der Reduzierung der Leerlaufspannung durch den Einsatz der reaktiven PECSS-Technologie kann durch die Vermeidung der Schichtagglomeration entgegengewirkt werden. Dadurch entsteht keine defektbehaftete

tete Grenzfläche zwischen CdTe und dem TCO. Die dafür notwendige, kritische Schichtdicke wird durch die Erhöhung des Entladungsstroms erreicht (s. Abbildung 7.30 des Kapitels 7.4.3). Der erhöhte Entladungsstrom von 75 A verursacht jedoch eine Reduzierung der Kurzschlussstromdichte aufgrund höherer parasitärer Absorption seitens der Fensterschicht. Es existiert somit ein Optimum des Wirkungsgrads hinsichtlich des Entladungsstroms. Diese Optimierungsstrategie soll als 'PECSS (II)' bezeichnet werden.

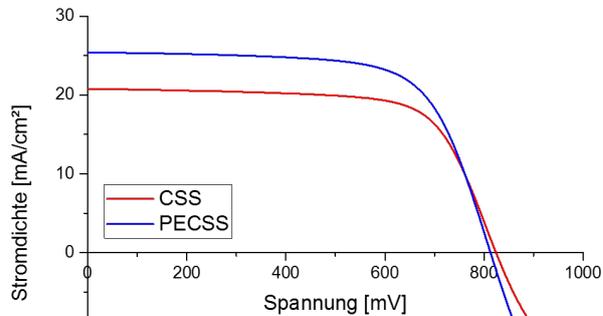


Abbildung 7.43: Stromdichte-Spannungskennlinie der PECSS-Solarzelle im Vergleich mit CSS-Referenzsolarzelle. Aufgrund des erhöhten Entladungsstroms des Plasmas entsteht eine dünne, den Frontkontakt bedeckende Fensterschicht. Diese hat eine höhere Kurzschlussstromdichte und eine Leerlaufspannung von über 800 mV zur Folge.

Tabelle 7.8: Übersicht über Plasma- und Solarzellparameter beider Strategien zur Erhöhung des Wirkungsgrads mittels Einsatz der PECSS-Technologie.

	PECSS (I)	PECSS (II)
Entladungsstrom	50 A	75 A
Argonfluss pro HK	50 sccm	100 sccm
Sauerstofffluss	100 sccm	100 sccm
Füllfaktor	62,2 %	68,5 %
J_{SC}	27,1 mA/cm ²	25,4 mA/cm ²
U_{OC}	804 mV	813 mV
η	13,6 %	14,1 %

In der Abbildung 7.43 ist die Stromdichte-Spannungskennlinie (blaue Kurve) der Solarzelle 'Ent75-R' (s. Tabelle 7.6) aufgetragen. Die entsprechenden Plasma- und Zellparameter sind in der Tabelle 7.8 angegeben. Die Kurzschlussstromdichte wird im Vergleich zur CSS-Technologie lediglich um etwa 22 % auf bis zu 25,4 mA/cm² erhöht. Der Vorteil dieser Solarzellen gegenüber den Solarzellen mit agglomerierter Fensterschicht ist der größere Füllfaktor. Eine weitere Besonderheit der Solarzelle 'Ent75-R' ist die Leerlaufspannung von bis zu 813 mV, welche trotz eines Argonflusses von 100 sccm pro Hohlkathode erreicht wird. Der Argonfluss hat bei den verwendeten Parametern keinen Einfluss auf die Leerlaufspannung mehr. Dies ist ebenfalls im nichtreaktiven PECSS-Modus zu beobachten. Durch die Erhöhung des Entladungsstroms auf 75 A kann bei einem Argonfluss von 100 sccm pro Hohlkathode eine Leerlaufspannung von über 840 mV erreicht werden (vgl. Abbildung A.10).

Mittels der Strategie der geschlossenen Fensterschicht ('PECSS (II)') wird die Zielvorgabe dieser Dissertation erfüllt. Die Solarzellen besitzen jedoch eine geringere Kurzschlussstromdichte als die Solarzellen mit agglomerierter Fensterschicht. Das Potential für Wirkungsgradsteigerungen ist dadurch geringer. In der vorliegenden Konfiguration jedoch wird ein höherer Wirkungsgrad erzielt. Dies ist im höheren Füllfaktor der Solarzelle mit geschlossener Fensterschicht begründet, da Solarzellen mit agglomerierter Fensterschicht einen größeren Serienwiderstand besitzen.

7.6 Diskussion der Ergebnisse

Der Einsatz der reaktiven PECSS-Technologie bei der Abscheidung von CdS-Schichten bildet ein komplexes, neues Forschungsfeld. Die erste praktische Umsetzung einer PECSS-Quelle ist von Swanson *et al.* dokumentiert. Es wurde ein Material mit nanokristallinem Gefüge im as-deposited Zustand abgeschieden,

welches eine höhere Transparenz besitzt als die mit CSS-Verfahren aufgebraute CdS-Schicht [89]. Die Versuche der vorliegenden Arbeit bestätigen dieses Ergebnis. In der Abbildung 7.25 ist eine FE-REM-Aufnahme der Oberfläche einer mittels PECSS abgeschiedenen Schicht dargestellt. Die höhere Transparenz der Fensterschicht kann durch UV-VIS-Spektroskopie (s. Abbildung A.11) und durch das EQE-Signal (s. Abbildung 7.36) belegt werden. Swanson *et al.* geben eine Fensterschichtdicke von 170 nm an, wobei nicht bekannt ist, wie die Schichtdicke gemessen wurde. Die Schicht wird als oxidreiches Cadmiumsulfid (CdS:O) interpretiert [89]. Eine solche nanokristalline Schicht verfügt über eine höhere Bandlücke und damit über eine Transparenz im höherenergetischen Wellenlängenbereich [41, 57, 87, 107]. Im Gegensatz zu diesen Erkenntnissen haben XRD-Messungen (s. Abbildung 7.27) und Ellipsometriemessungen (s. Abbildungen 7.23 und 7.24) gezeigt, dass sich bei Einsatz der in dieser Arbeit beschriebenen PECSS-Einrichtung reines, hexagonales CdS auf dem Substrat abscheidet. Das Verhalten des Sauerstoffs im Prozess ist somit im Vergleich zur Literatur unterschiedlich. Während bei Swanson *et al.* ein neues Material durch die Reaktion mit Sauerstoff entsteht, ist bei Anwendung der in dieser Arbeit vorgestellten Konfiguration kein Abscheiden von Reaktionsprodukten auf dem Substrat festzustellen. Es wird angenommen, dass flüchtige Verbindungen bei der chemischen Reaktion mit Sauerstoff in der Gasphase entstehen und dieser Effekt eine Abnahme der Schichtdicke begründet. Aufgrund der geringen Schichtdicke von etwa 10 nm sinkt die laterale Korngröße der CdS-Kristallite auf etwa 20 nm ab. Die dünne CdS-Schicht ist darüber hinaus die Ursache für die erhöhte Transparenz.

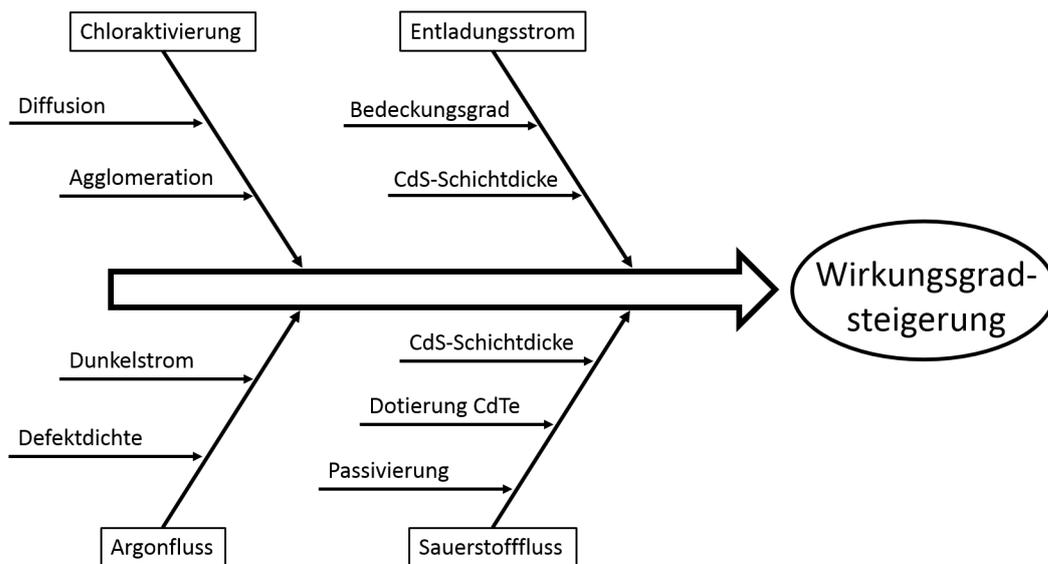


Abbildung 7.44: Ursache-Wirkungsdiagramm zum Erreichen einer Wirkungsgradsteigerung bei CdTe-Solarzellen bei Einsatz der PECSS-Technologie. Es sind die vier Einflussfaktoren Chloraktivierung, Entladungsstrom, Argonfluss und Sauerstofffluss untersucht.

In der vorliegenden Dissertation wird gezeigt, wie mittels Einsatz der PECSS-Technologie der Wirkungsgrad von CdTe-Solarzellen mit CdS-Fensterschicht erhöht werden kann. Dazu werden vier Einflussfaktoren untersucht, welche im Ursache-Wirkungsdiagramm der Abbildung 7.44 dargestellt sind. Eine zentrale Rolle nimmt die Chloraktivierung ein. Dünne Cadmiumsulfidschichten zeigen während der Behandlung mit Chlor ausgeprägte Agglomerationserscheinungen (s. Abbildung 7.29, rechts). Antriebskraft für Schichtagglomeration ist die Minimierung der freien Oberflächenenergie. Ein solches Agglomerationsverhalten tritt ebenfalls bei anderen Materialien auf (z. B. dünne Metallschicht auf SiO₂ [26]) und ist somit ein bekanntes Phänomen. Die Vermeidung der Agglomeration von CdS ist besonders bei CdS-Nanopartikeln

eine große Herausforderung [13, 71], die durch Stabilisierung des Materials erreicht werden soll. Bei CdTe-Solarzellen führt die Agglomeration der dünnen CdS-Schicht zur direkten Kontaktierung von CdTe und SnO₂. Temperaturabhängige Spannungsmessungen (s. Abbildung 7.17, rechts) zeigen, dass der Dunkelstrom dieser Solarzelle durch die Grenzflächenrekombination dominiert wird. Die defektreiche Grenzfläche verursacht ein Absinken der Leerlaufspannung der CdTe-Solarzelle. Im EBIC-Signal einer Solarzelle mit agglomerierter CdS-Schicht (s. Abbildung 7.42, links) ist festzustellen, dass die Bereiche am Frontkontakt elektrisch inaktiv sind.

Die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der CdS-Schichtdicke wurde von mehreren Forschergruppen festgestellt [17, 40, 52, 92]. Die allgemein anerkannte Theorie ist die Bildung von 'Pinholes' im CdS. Als 'Pinhole' wird die Öffnung der CdS-Schicht bezeichnet. Folglich entsteht an diesen Stellen eine Grenzfläche von CdTe und SnO₂. Cadmiumtellurid und das TCO formen eine „schwache Diode“, sodass die Leerlaufspannung der Solarzelle sinkt [92]. Kephart *et al.* jedoch stellen eine weitere Theorie auf. Demnach gibt es eine Bandverbiegung im CdS zum SnO₂, welche bei dünnem CdS stärker ausprägt ist, als Diode wirkt und somit die Spannung reduziert [40]. Da es sich bei dünnen CdS-Schichten im aktivierten Zustand um keine geschlossenen Schichten handelt, findet diese Theorie für die Erklärung der Reduzierung der Leerlaufspannung keine Anwendung. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten dünnen CdS-Schichten unterstützen die 'Pinhole'-Theorie. Es zeigt sich auch, dass diese 'Pinholes' primär durch Agglomeration der dünnen CdS-Schicht entstehen. Dadurch kann ein Zusammenhang zwischen der Agglomeration dünner Schichten und der Bildung von 'Pinholes' hergestellt werden. Eine dicke CdS-Schicht zeigt hingegen ein leichtes Kornwachstum in lateraler Richtung und keine Agglomeration (s. Abbildung 7.11). Es bildet sich eine weitgehend geschlossene Fensterschicht aus.

Während der Probenherstellung ist es möglich, dass sich der in PECSS-Tiegel eingelassene Sauerstoff in den Prozesskammern verteilt und somit in geringen Mengen während der CdTe-Abscheidung präsent ist. Sauerstoff im CSS-Tiegel bewirkt eine Verringerung der CdTe-Korngröße durch kollumnares Wachstum und eine stärkere (111)-Vorzugsorientierung der Kristallite im as-deposited Zustand [43]. Dies ist bei den in dieser Arbeit abgeschiedenen CdTe-Schichten nicht zu beobachten. XRD-Messungen der as-deposited Absorberschicht zeigen keine signifikante (111)-Vorzugsorientierung der CdTe-Kristallite (s. Tabelle 7.5). Dies begründet die Annahme, dass die Menge an Sauerstoff im CdTe-Tiegel während der Abscheidung gering ist. Es zeigen sich jedoch Effekte, welche mittels Sauerstoffeinbau im CdTe erklärt werden können. Diese Sauerstoffatome können aber auch durch Diffusion aus der CdS-Schicht während der Chloraktivierung in die CdTe-Schicht gelangen.

Im CdTe wird bei Einlass von Sauerstoff eine höhere Dotierung beobachtet [3]. CV-Messungen (s. Abbildung 7.37) der Solarzellen zeigen ebenfalls eine höhere Dotierungskonzentration im Absorber bei Einlass von Sauerstoff in den PECSS-Prozess. Dadurch kann die Verringerung des EQE-Signals im niederenergetischen Wellenlängenbereich erklärt werden. Aufgrund der höheren Dotierungskonzentration verringert sich die Weite der Raumladungszone im Absorber. Es können weniger freie Ladungsträger, welche nahe des Rückkontakts erzeugt werden, zum Frontkontakt gelangen. Weiterhin wird eine höhere Lebensdauer der Minoritäten im CdTe bei steigendem Sauerstofffluss gemessen [42, 54]. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus den in dieser Arbeit durchgeführten TRPL-Messungen (s. Abbildung 7.39). Aus der erhöhten Ladungsträgerlebensdauer lässt sich ein möglicher Passivierungseffekt des Sauerstoffs im CdTe schlussfolgern [42]. In der EBIC-Aufnahme einer Solarzelle mit PECSS-Cadmiumsulfid (s. Abbildung 7.42, rechts) zeigt sich ein starkes Signal im grenzflächennahen Bereich. Dies stützt daher die These einer Passivierung des Frontkontakts durch Sauerstoff. Dadurch können Werte für die Leerlaufspannung von über

800 mV trotz agglomerierter Fensterschicht erzielt werden. Mit steigendem Sauerstofffluss erhöht sich die Leerlaufspannung der Solarzelle (vgl. Abbildung 7.38).

Es zeigt sich jedoch, dass ein hoher Argonfluss (100 sccm pro Hohlkathode) sowohl im reaktiven als auch im nichtreaktiven PECSS-Modus die Leerlaufspannung reduziert. Es ist möglich, dass sich die Defektdichte in der CdTe-Solarzelle bei steigendem Argonfluss erhöht und somit die Leerlaufspannung sinkt. Ein verstärkter Einbau von Argon in die CdS-Schicht kann durch SIMS-Messung nicht detektiert werden. Argon als Defekte in der CdS-Schicht [85] kann demnach als Ursache für die erhöhte Dunkelstromdichte ausgeschlossen werden. Im reaktiven Modus zeigen die vermessenen Solarzellen nur einen kleinen Unterschied in der Ladungsträgerlebensdauer von etwa 0,5 ns (s. Abbildung A.8). Jedoch ist eine Differenz über 200 mV in der Leerlaufspannung zu detektieren (vgl. Abbildung 7.40). Der Zusammenhang zwischen Argonfluss bzw. Prozessdruck und Defektdichte in den Schichten der CdTe-Solarzelle ist nicht vollständig geklärt. Der Einfluss des Argonflusses auf die Leerlaufspannung kann durch Erhöhung des Entladungsstroms reduziert werden. Ein höherer Entladungsstrom verursacht einen Anstieg der Sublimationsrate. Die dickere CdS-Schicht zeigt keine Agglomerationseffekte. Es wird angenommen, dass der durch das Plasma eingebrachte Sauerstoff weiterhin die Passivierung des CdTe ermöglicht. Dadurch kann bei einem Argonfluss von 100 sccm pro Hohlkathode eine Leerlaufspannung von über 800 mV erreicht werden (vgl. Tabelle 7.8, Abbildung A.10).

Tashkandi & Sampath [91] beschreiben eine andere Methode zur Steigerung der Leerlaufspannung bei dünnen CdS-Schichten. Als Grund für die Verluste wird die Existenz der 'Pinholes' in der CdS-Schicht angenommen, welche in der Belegung der TCO-Oberfläche mit Partikeln begründet ist [92]. Eine Plasmabehandlung des TCOs zeigt eine Reduzierung der Fläche von 'Pinholes' [91]. Es steht demnach die Reinigung des Substrats mittels eines Plasmas im Mittelpunkt. Dadurch bedeckt die dünne CdS-Schicht den Frontkontakt und der Kontakt von CdTe und SnO₂ wird vermieden. Für diesen Prozess ist kein Sauerstoff notwendig. Im Gegensatz dazu wird in der vorliegenden Dissertation die Strategie umgesetzt, den defektreichen Kontakt CdTe/SnO₂ zu passivieren, sodass die Defekte elektrisch nicht wirksam werden. Der Vorteil einer erfolgreichen Passivierung der Grenzfläche CdTe/SnO₂ ist, dass so auch die Herstellung funktionierender Solarzellen ohne CdS-Schicht möglich ist, wodurch der Photostrom der Solarzelle gesteigert wird. Eine reaktive Plasmabehandlung des Frontkontakts vor der CdTe-Abscheidung hat demnach das Potential, sowohl Partikel auf der TCO-Oberfläche zu entfernen, als auch entstehende Defekte zu passivieren. Dies ist jedoch Bestandteil zukünftiger Untersuchungen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Steigerung des Wirkungsgrads von CdTe-Solarzellen durch die Erhöhung des Photostroms. Dies sollte erreicht werden, indem die Fensterschichtdicke und somit die Lichtabsorption dieser Schicht reduziert wird. Solarzellen mit dünner CdS-Fensterschicht, welche mittels CSS-Technologie abgeschieden wurde, zeigten neben einem größeren Photostrom auch eine deutliche geringere Leerlaufspannung. Der Grund dafür ist die Agglomeration der Fensterschicht nach der Chloraktivierung und die damit verbundene Entstehung einer CdTe/TCO-Grenzfläche. TRPL- und temperaturabhängige Leerlaufspannungsmessungen zeigten, dass die Defektdichte am pn-Übergang bei geringerer CdS-Schichtdicke zunimmt. Die geladenen Defekte am Heteroübergang verursachen Rekombination von Ladungsträgern, sodass sich die Dunkelstromdichte erhöht. Der Effekt der reduzierten Leerlaufspannung bei CdTe-Solarzellen mit dünner CdS-Schicht ist ebenfalls in der Literatur [17, 40, 52, 92] beschrieben und wird mit der Öffnung der Fensterschicht ('Pinholes') erklärt. Diese Arbeit stellt die Agglomeration von dünnen Schichten mit der 'Pinhole'-Theorie in Verbindung, um das Absenken der Leerlaufspannung zu erklären. Der Verlust im Spannungswert der Solarzelle dominiert den Gewinn an Photostrom, sodass der Wirkungsgrad der CdTe-Solarzelle bei Reduzierung der CdS-Schicht stark absinkt. Es konnte somit gezeigt werden, dass die CSS-Technologie nicht geeignet ist, um Effizienzsteigerung von Solarzellen durch Reduzierung der Fensterschichtdicke zu erreichen. Als Lösung für dieses Problem wurde die PECSS-Technologie entwickelt, um ein plasmaaktiviertes Aufdampfen der CdS-Schicht zu erreichen.

Dieses Ziel sollte durch die Integration einer Hohlkathoden-Bogenentladung in den CSS-Prozess erfolgen. Dafür musste eine neue Plasmaquelle konzipiert und gebaut werden. Diese Plasmaquelle basiert auf dem Konzept gepulster Hohlkathoden [62, 63]. Dabei werden zwei gegenüberliegende Plasmaquellen durch eine Rohrblende aus Graphit fixiert. Die Plasmaquelle besteht aus einem Kupferkörper, welcher mit Graphit ausgekleidet ist, um Kontamination zu vermeiden. Es wurde gezeigt, dass unterschiedliche Rohrblenden-geometrien den Betrieb in verschiedenen Modi ermöglichen. Der Betrieb der Plasmaquelle ist mit zwei verschiedenen Hohlkathoden möglich, wobei sich die Verwendung von Lanthanhexaborid als Emissionsmaterial als vorteilhaft erwies. Die konstruierte Plasmaquelle zeigt ein zuverlässiges Zündverhalten und stabile elektrische Kennwerte des Plasmas bei einem Dauerbetrieb von über sechs Stunden. Es konnte somit gezeigt werden, dass es möglich ist, **eine leistungsfähige und zuverlässige Plasmaquelle zu bauen, welche in den CSS-Prozess integriert werden kann**. Das Grundprinzip der Plasmaquelle basiert auf thermionischen Feldemission von Elektronen in das Plasma. Dadurch kann die Eigenschaft des externen Plasmas, welches mit den Dampfpartikeln interagiert, beeinflusst werden. So hat ein stärkeres elektrisches Feld um die Hohlkathode eine stärkere Aufheizung und somit eine höhere Anzahl an emittierten Elektronen ins externe Plasma zur Folge.

Nach dem Bau der Plasmaquelle erfolgte die elektrische Untersuchung der Plasmaanordnung in der Versuchsanlage EMO. Diese zeigte, dass die Veränderung der Pulsparameter (Pulsfrequenz, Tastfrequenz) zu einem erhöhten Verschleiß der Bauteile der Plasmaeinrichtung führt. Der Einlass von Sauerstoff in das Plasma erhöht die Entladungsspannung und verursacht einen starken Verschleiß der Hohlkathodenröh-

chen. Zur Reduzierung des Verschleißes wurden Standardwerte für die Plasmaparameter definiert und die Hohlkathode mit LaB₆-Emissionsmaterial favorisiert.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass Graphit durch Wechselwirkung mit dem Sauerstoffplasma oxidiert, sodass Kohlenstoffoxide entstehen, welche in die Gasphase übergehen. Während dieser chemischen Reaktion werden Graphitelemente zusätzlich erwärmt. Die Versuche zeigten weiterhin, dass der Entladungsstrom neben dem Sauerstofffluss einen dominierenden Einflussfaktor auf den Wärmeeintrag des Plasmas in den Tiegel darstellt. Aufgrund der Erwärmung tritt eine Zersetzung der Hohlkathode und des Emissionsmaterials während des Betriebes der PECSS-Einrichtung auf. Die Emission von Molybdän ist dabei abhängig von der Temperatur des Hohlkathodenröhrchens und erhöht sich somit bei sinkendem Argonfluss, steigendem Sauerstofffluss und steigendem Entladungsstrom. Die Molybdänemission tritt darüber hinaus nur im reaktiven Modus auf. Die Zersetzung des Emissionsmaterials wird bestimmt vom Ionenbombardement und ist somit abhängig von der Ionendichte im internen Plasma. Ein geringer Argonfluss und ein hoher Entladungsstrom erhöhen daher die Emission von Bor und Lanthan. Kohlenstoff baut sich in die Schichten ein, da Ionen des Plasmas auf die Graphitoberfläche auftreffen und Kohlenstoffatome abspalten. Die abgeschiedene Schicht wird jedoch nur in einem geringen Maße (< 2 ppmv) verunreinigt. Somit wurde gezeigt, dass die **Emission von Fremdatomen bei Betrieb der Plasmaquelle gering gehalten wird.**

Nach der Charakterisierung der Plasmaanordnung wurde die PECSS in der Inline-Beschichtungsanlage CATE installiert und Solarzellen hergestellt. Im nichtreaktiven Modus ist eine leichte Abnahme der Fensterschichtdicke bei Wechselwirkung der Dampfteilchen mit dem integrierten Plasma im Abscheidungsprozess festzustellen. Die laterale Korngröße der einzelnen Kristallite sinkt ebenfalls. Eine Veränderung der Wurtzit-Kristallstruktur konnte durch eine plasmaunterstützte Abscheidung nicht erreicht werden. Die geringe Abnahme der CdS-Schichtdicke durch die Präsenz von reinem Argonplasma während der Abscheidung hatte eine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte zur Folge. Durch die Reduzierung des Argonflusses von 100 sccm auf 50 sccm pro Hohlkathode in den PECSS-Prozess konnte eine Leerlaufspannung von über 800 mV erreicht werden. Der Wirkungsgrad der Solarzelle steigt bei Einsatz der nichtreaktiven PECSS-Technologie nur leicht an und stellt somit keinen Fortschritt gegenüber der CSS-Technologie dar.

Die Zugabe von Sauerstoff in den PECSS-Prozess erzeugte eine starke Abnahme der CdS-Schichtdicke. Es wird von einer chemischen Reaktion in der Gasphase als Grund für die Schichtdickenabnahme ausgegangen, welche flüchtige Verbindungen erzeugt. Folglich scheidet sich eine nanokristalline Schicht ab. Die Kristallstruktur der Fensterschicht wird durch den reaktiven PECSS-Prozess ebenso nicht verändert. Auch die Absorberschicht verfügt weiterhin über eine Zinkblendestruktur. Die dünne, nanokristalline CdS-Schicht agglomeriert während der Chloraktivierung. Aufgrund der Agglomeration entstehen defektbehaftete Bereiche, bei denen CdTe direkt mit dem Frontkontakt kontaktiert ist. Die Agglomeration der plasmaunterstützt aufgedampften CdS-Schicht ist stärker ausgeprägt im Vergleich zu dünnen CSS-Cadmiumsulfidschichten. Es zeigte sich lediglich **eine geringe Änderung der morphologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Cadmiumsulfidschicht im aktivierten Zustand bei Wechselwirkung mit Sauerstoffplasma.**

Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einlass von Sauerstoff eine Wirkungsgradsteigerung der Solarzelle bewirkt werden kann. So reduziert sich die parasitäre Absorption in der CdS-Fensterschicht aufgrund der niedrigen Schichtdicke. Weiterhin wurde gezeigt, dass mit steigendem Sauerstofffluss in das Plasma die Leerlaufspannung der Solarzelle steigt. Als Grund dafür wird eine Passivierung der Grenzfläche durch den Sauerstoff angenommen, was durch TRPL-Messungen und EBIC-Aufnahmen bestätigt wurde. Ein

hoher Sauerstofffluss in den PECSS-Prozess während der Fensterschichtabscheidung ist somit notwendig, um die Leerlaufspannung der Solarzelle mit dünner (agglomerierter) Fensterschicht zu erhöhen. **Sauerstoff als Reaktivgas ist somit eine Möglichkeit, um die Leerlaufspannung der Solarzelle mit dünner Fensterschicht zu erhalten.** Für die Erhaltung der Leerlaufspannung von über 800 mV wurde zusätzlich ein geringer Argonfluss von 50 sccm pro Hohlkathode oder die Erhöhung des Entladungsstroms auf 75 A benötigt. Es konnte eine absolute Erhöhung des Wirkungsgrads von über 2 % durch Einsatz der PECSS-Technologie erreicht werden.

Das Ziel einer Solarzelle mit gesteigertem Wirkungsgrad aufgrund höheren Photostroms konnte erreicht werden. Eine PECSS-Bedampfeinheit wurde gebaut und erfolgreich zur Anwendung gebracht. Aufgrund des hohen Photostroms von über 27 mA/cm² verfügt diese neue Technologie über ein hohes Potential zur weiteren Wirkungsgradsteigerung. Diese kann durch eine Verbesserung des Rückkontakts erreicht werden, welche primär den Füllfaktor und die Leerlaufspannung der Solarzelle aber auch den Photostrom im geringen Maße erhöht. Eine Erprobung der PECSS-Technologie im großindustriellen Maßstab ist für die weitere Bewertung hinsichtlich der industriellen Umsetzung notwendig.

Auf dem Gebiet der plasmaunterstützten Abscheidung von Halbleitermaterialien für die CdTe-Solarzellentechnologie gibt es weiteren Forschungsbedarf. Basierend auf den Erkenntnissen und Ergebnissen der Versuche, welche in dieser Arbeit beschrieben wurden, werden folgende Fragestellungen zur Bearbeitung vorgeschlagen:

- Es ist unklar, warum der Fluss an Argonatomen in das Plasma die Leerlaufspannung beeinflusst. Sowohl im nichtreaktiven als auch im reaktiven PECSS-Betrieb wird bei geringem Argonfluss während der Fensterschichtabscheidung eine höhere Leerlaufspannung erzielt. Es konnte kein stärkerer Einbau von Argon in der Schicht nachgewiesen werden, sodass der Einbau von Argondefekten auszuschließen ist. Es sind weitere Untersuchungen zum Verständnis des Argoneinflusses notwendig.
- Die elektrische Charakterisierung der Solarzellen erfolgte im Anschluss an die Herstellung. Es wurden keine Langzeit- und Stresstests an den Solarzellen vorgenommen. Dies ist notwendig, um die Diffusion von Sauerstoff innerhalb der Solarzelle bewerten zu können. Es stellt sich die Frage, ob die Passivierung von Grenzflächendefekten bei längerem Betrieb erhalten bleibt. Eine mögliche Degradation betrifft speziell die Leerlaufspannung der Solarzelle.
- Aufgrund der agglomerierten Fensterschicht entstehen große Bereiche, bei denen das Absorbermaterial und der Frontkontakt direkt miteinander verbunden sind. Da die Sauerstoffpassivierung der Grenzfläche die Leerlaufspannung stabilisiert, ist es denkbar, perspektivisch auf die CdS-Fensterschicht zu verzichten. Dazu werden Untersuchungen vorgeschlagen, bei dem die TCO-Frontkontaktschicht vor dem Bedampfen mit CdTe einer reaktiven Plasmabehandlung unterzogen wird.
- Die entwickelte PECSS-Technologie ist ebenfalls für die Abscheidung von CdTe geeignet. Dabei soll die Frage geklärt werden, ob der Einbau von Sauerstoff eine bessere Korngrenzpassivierung erreichen kann. Die Passivierung von CdTe ist ein Schlüssel zu einer höheren Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im Absorbermaterial. Die reaktive plasmaunterstützte Abscheidung von CdTe hat somit das Potential, die Qualität des Absorbermaterials und der Grenzflächen zu verbessern.

Zusätzliche Abbildungen

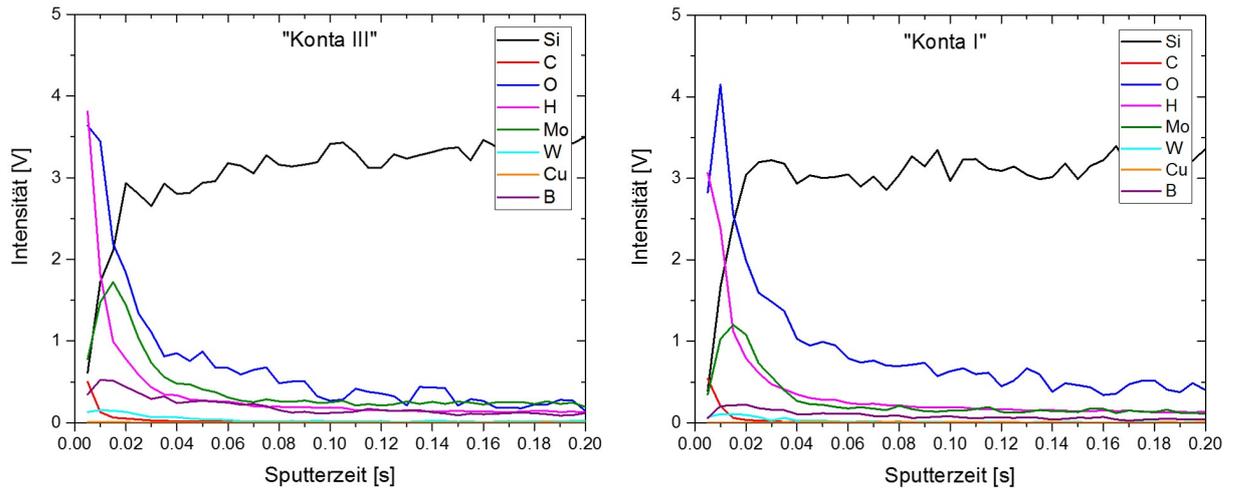


Abbildung A.1: Einfluss des Argonflusses auf die gemessene Kontamination. Links: 100 sccm Argon pro Hohlkathode; Rechts: 200 sccm Argon pro Hohlkathode.

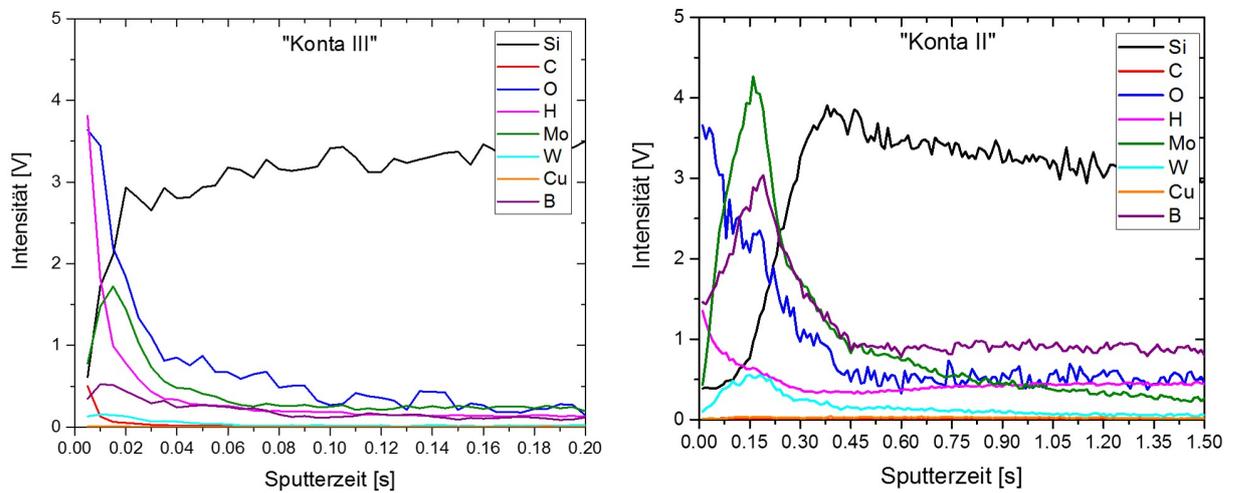


Abbildung A.2: Einfluss der Rohrblende auf die gemessene Kontamination. Links: 'Offene Rohrblende'; Rechts: 'Düsenrohrblende'.

Zusätzliche Abbildungen

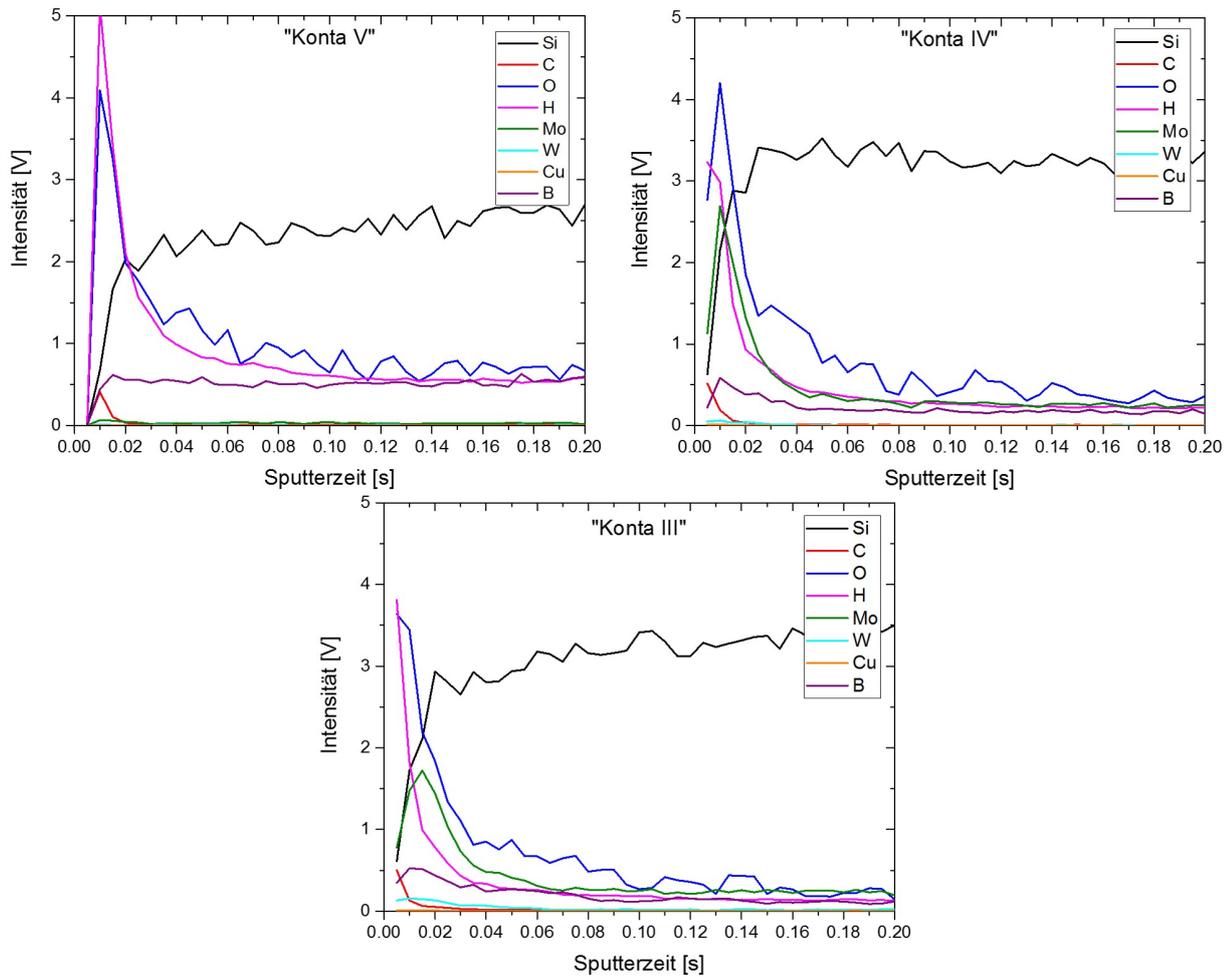


Abbildung A.3: Einfluss des Sauerstoffflusses auf die gemessene Kontamination. Oben links: 0 sccm Sauerstoff; Oben rechts: 30 sccm Sauerstoff; Unten: 100 sccm Sauerstoff.

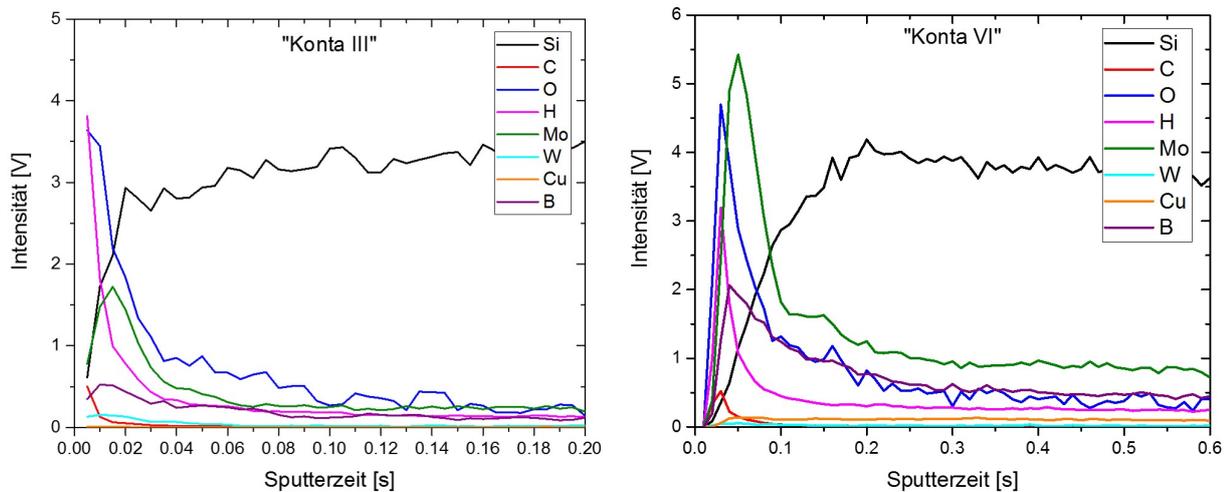


Abbildung A.4: Einfluss des Entladungsstroms auf die gemessene Kontamination. Links: Wird ein Entladungsstrom von 50 A verwendet; Rechts: Ist das GD-OES Signal bei der Erhöhung auf 100 A Entladungsstrom dargestellt.

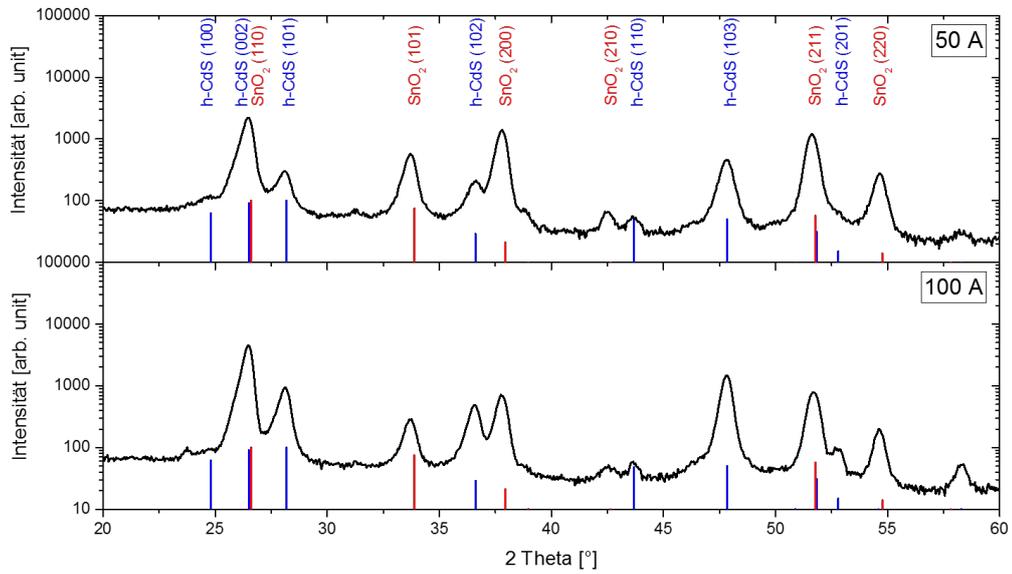


Abbildung A.5: Vergleich zweier Röntgenstrahlenbeugungsbilder. Oben: XRD-Bild einer PECSS-Cadmiumsulfidschicht mit 50 A Entladungsstrom; Unten: XRD-Bild einer PECSS-CdS-Schicht mit 100 A Entladungsstrom. Die gemessenen Intensitäten der Reflexe für die CdS-Schicht steigen bei Erhöhung des Entladungsstroms.

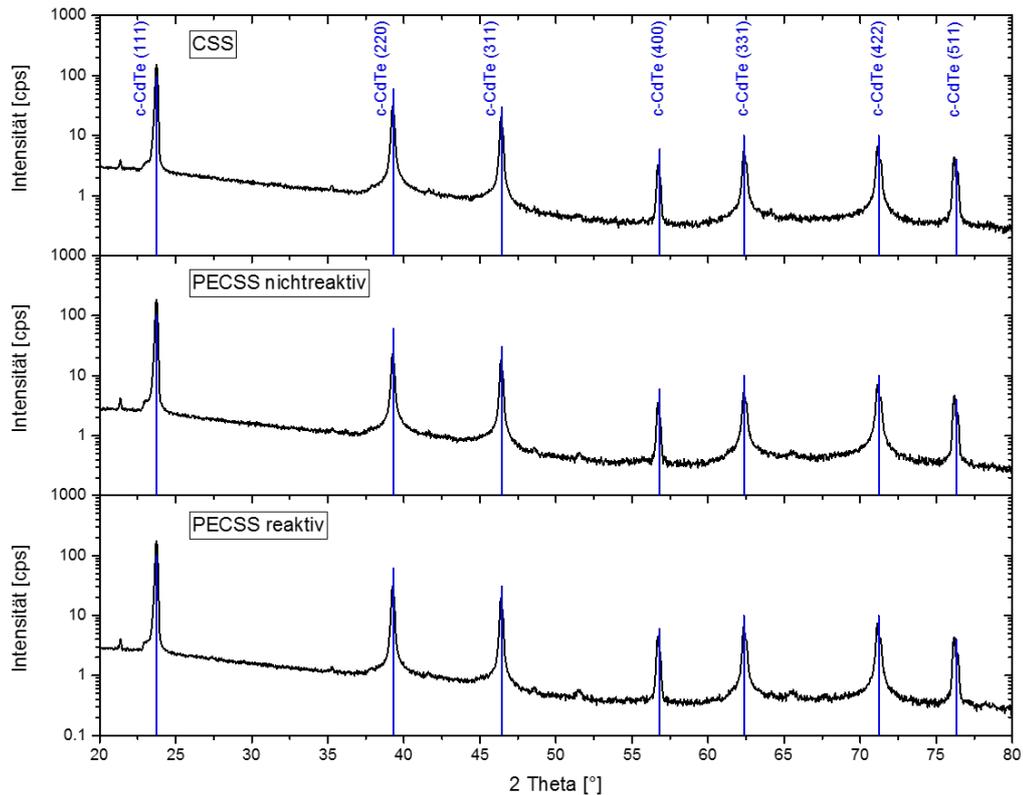
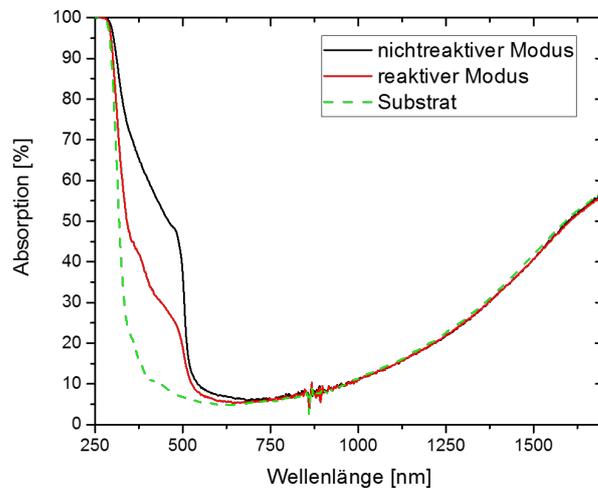
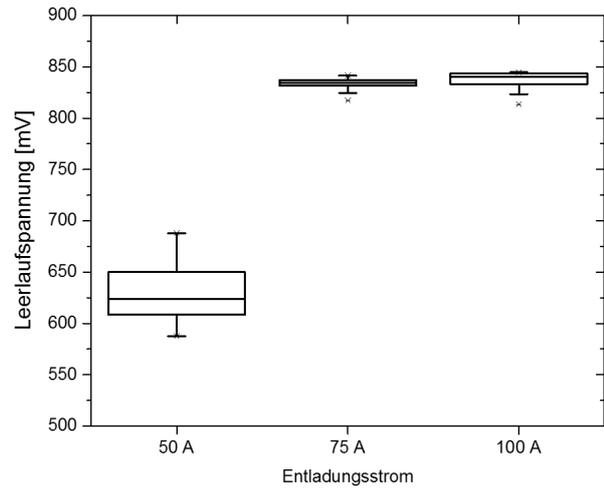
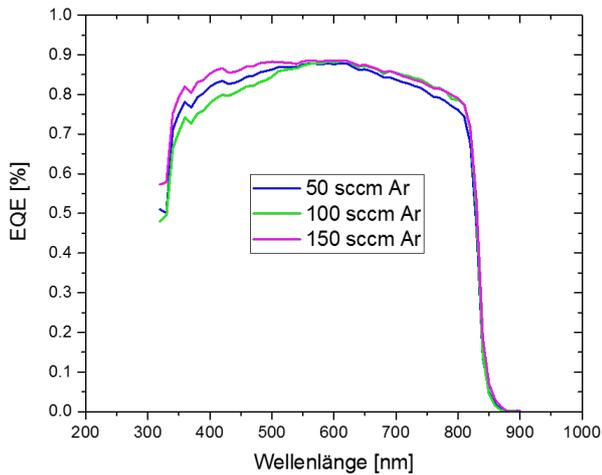
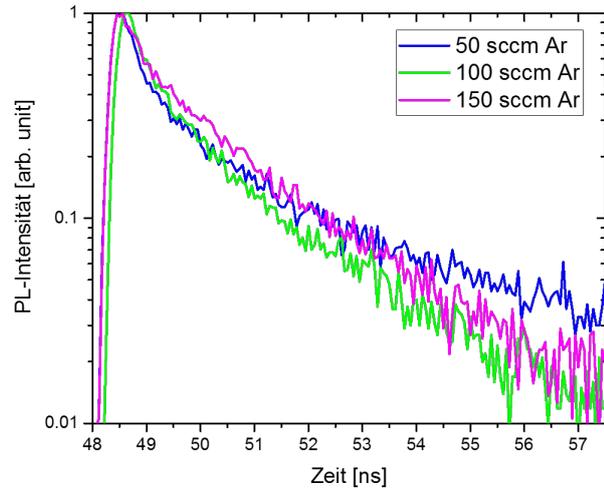
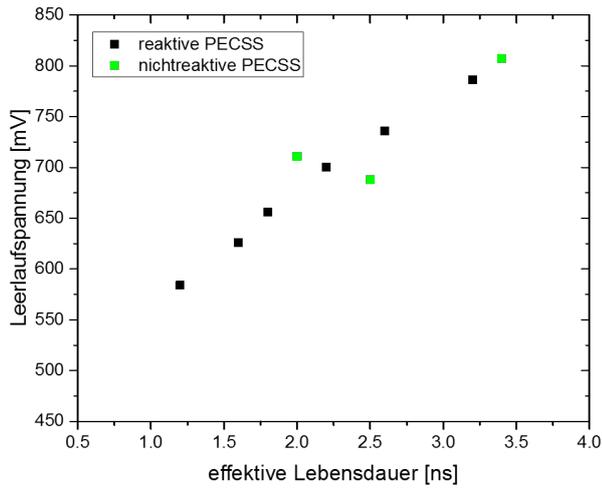


Abbildung A.6: XRD-Messungen von CdTe-Schichten in Abhängigkeit der CdS-Schicht. Es sind die Beugungsbilder einer CdTe-Schicht auf einer mit CSS (oben), einer mit nichtreaktiver PECSS (mitte) und einer mit reaktiver PECSS (unten) abgeschiedenen CdS-Schicht dargestellt. Aus den gemessenen Intensitäten und dem „Powder Diffraction File“ können Texturkoeffizienten bestimmt werden, durch welche Aussagen über die Vorzugsorientierung der CdTe Kristalliten getroffen werden können.

Zusätzliche Abbildungen



Abkürzungsverzeichnis

AC Alternating Current (Wechselstrom)

AZ Aktive Zone

CSS Close Spaced Sublimation

CSV Close Spaced Vapor Transport

DC Direct Current (Gleichstrom)

DRB Düsenrohrblende

EBIC Electron Beam Induced Current

EDS Energiedispersive Röntgenspektroskopie

EPMA Electron Probe Microanalysis

EQE Externe Quanteneffizienz

FEP Fraunhofer Institut für organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik

FE-REM Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie

FTO Fluorine doped tin oxide (fluoridiertes Zinnoxid)

GD-OES Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

GIXRD Grazing Incidence X-ray Diffraction

GRB Geschlossene Rohrblende

HAD Hollow Cathode-Activated Deposition

HRT High-Resistance Transparent

IPC Internal Plasma Column (Internes Plasma)

ISSD Ionensättigungsstromdichte

NIST National Institute of Standards and Technology

NP Nitric-Phosphoric

ORB Offene Rohrblende

PE Primärelektronen

PECSS Plasma Enhanced Close Spaced Sublimation

Abkürzungsverzeichnis

- PD-BSE** Penta Device-Back Scattered Electron
- PDF** Power Diffraction File
- PVD** Physical Vapor Deposition (Physikalische Dampfphasenabscheidung)
- REM** Rasterelektronenmikroskopie
- RLZ** Raumladungszone
- SE** Sekundärelektronen
- SIMS** Secondary Ion Mass Spectrometry
- SMU** Source Measurement Unit
- TCO** Transparent Conductive Oxide (transparentes leitfähiges Oxid)
- TEM** Transmissionselektronenmikroskopie
- TRPL** Time-Resolved Photoluminescence (zeitaufgelöste Photolumineszenz)
- XRD** X-ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)

Literatur

- [1] D. Abou-Ras, T. Kirchartz und U. Rau, Hrsg. *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl, 2011.
- [2] H. H. Abu-Safe, M. Hossain, H. Naseem, W. Brown und A. Al-Dhafiri. „Chlorine-doped CdS thin films from CdCl₂-mixed CdS powder“. In: *Journal of Electronic Materials* 33.2 (2004), S. 128–134.
- [3] K. Akimoto, H. Okuyama, M. Ikeda und Y. Mori. „Isoelectronic oxygen in II–VI semiconductors“. In: *Applied Physics Letters* 60.1 (1992), S. 91–93.
- [4] Andersson und Persson. „Sticking in the physisorption well: Influence of surface structure“. In: *Physical review letters* 70.2 (1993), S. 202–205.
- [5] T. C. Anthony. „Growth of CdTe films by close-spaced vapor transport“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2.3 (1984), S. 1296.
- [6] J. L. Beeby und B. K. Agrawal. „Theory of the sticking coefficient for atom-surface scattering“. In: *Surface Science* 122.3 (1982), S. 447–458.
- [7] A. Bengtson. „Quantitative depth profile analysis by glow discharge“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 49.4 (1994), S. 411–429.
- [8] J. Berkowitz und J. R. Marquart. „Equilibrium Composition of Sulfur Vapor“. In: *The Journal of Chemical Physics* 39.2 (1963), S. 275.
- [9] H. Bethge und J. Heydenreich. *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1982.
- [10] D. Bonnet und P. Meyers. „Cadmium-telluride—Material for thin film solar cells“. In: *Journal of Materials Research* 13.10 (1998), S. 2740–2753.
- [11] R. F. Brebrick und A. J. Strauss. „Partial pressures and Gibbs free energy of formation for congruently subliming CdTe(c)“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 25.12 (1964), S. 1441–1445.
- [12] P. Chaudhari. „Grain Growth and Stress Relief in Thin Films“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 9.1 (1972), S. 520–522.
- [13] Y. Chen, L. Wang, G. Lu, X. Yao und L. Guo. „Nanoparticles enwrapped with nanotubes: A unique architecture of CdS/titanate nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production from water“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21.13 (2011), S. 5134.
- [14] K. K. Chin, Z. Cheng und A. E. Delahoy. „Nonstoichiometric composition shift in physical vapor deposition of CdTe thin films“. In: *Journal of Crystal Growth* 418 (2015), S. 32–37.
- [15] T. L. Chu, S. S. Chu, S. T. Ang und M. K. Mantravadi. „Thin films cadmium telluride solar cells“. In: *Solar Cells* 21.1-4 (1987), S. 73–80.
- [16] J. L. Cruz-Campa und D. Zubia. „CdTe thin film growth model under CSS conditions“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.1 (2009), S. 15–18.

- [17] A. Davies, J. R. Sites, R. A. Enzenroth, W. S. Sampath und K. L. Barth. „All-CSS processing of CdS/CdTe thin-film solar cells with thin CdS layers“. In: *MRS Proceedings* 1012 (2007), S. 853.
- [18] S. H. Demtsu und J. R. Sites. „Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells“. In: *Thin Solid Films* 510.1-2 (2006), S. 320–324.
- [19] A. K. Dutta. „Electrical Conductivity of Single Crystals of Graphite“. In: *Physical Review* 90.2 (1953), S. 187–192.
- [20] S. Erra, C. Shivakumar, H. Zhao, K. Barri, D. L. Morel u. a. „An effective method of Cu incorporation in CdTe solar cells for improved stability“. In: *Thin Solid Films* 515.15 (2007), S. 5833–5836.
- [21] T. E. Everhart und Thornley, R F M. „Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents“. In: *Journal of Scientific Instruments* 37.7 (1960), S. 246–248.
- [22] C. Ferekides, D. Marinsky, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis u. a. „High efficiency CSS CdTe solar cells“. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 520–526.
- [23] C. M. Ferreira und J. L. Delcroix. „Theory of the hollow cathode arc“. In: *Journal of Applied Physics* 49.4 (1978), S. 2380.
- [24] F. Fietzke und B. Zimmermann. „Plasma characterization and technological application of a hollow cathode plasma source with an axial magnetic field“. In: *Surface and Coatings Technology* 205.5 (2010), S. 1491–1496.
- [25] G. Franz. *Kalte Plasmen: Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen*. Berlin [u.a.]: Springer, 1990.
- [26] P. R. Gadkari, A. P. Warren, R. M. Todi, R. V. Petrova und K. R. Coffey. „Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on SiO₂“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 23.4 (2005), S. 1152–1161.
- [27] R. Gegenwart und H. Richter. „Apparatus for depositing CdS and CdTe layers on substrates by means of a CSS process“. Patent US 6444043 B1. 2002.
- [28] M. A. Green. *Third generation photovoltaics: Advanced solar energy conversion*. Bd. 12. Springer series in photonics. Berlin und New York: Springer, 2006.
- [29] W. Grimm. „Eine neue glimmentladungslampe für die optische emissionspektralanalyse“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 23.7 (1968), S. 443–454.
- [30] C. Herring. „Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces“. In: *Physical Review* 82.1 (1951), S. 87–93.
- [31] J. Hilibrand und R. D. Gold. „Determination of the impurity distribution in junction diodes from capacitance-voltage measurements“. In: *RCA review* 21.2 (1960), S. 245–252.
- [32] H. J. Hovel, R. T. Hodgson und J. M. Woodall. „The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response“. In: *Solar Energy Materials* 2.1 (1979), S. 19–29.
- [33] T. M. Hsu, R. J. Jih, P. C. Lin, H. Y. Ueng, Y. J. Hsu u. a. „Oxygen doping in close-spaced-sublimed CdTe thin films for photovoltaic cells“. In: *Journal of Applied Physics* 59.10 (1986), S. 3607–3609.
- [34] O. M. Hussain, P. S. Reddy, B. S. Naidu, S. Uthanna und P. J. Reddy. „Characterization of thin film ZnCdS/CdTe solar cells“. In: *Semiconductor Science and Technology* 6.7 (1991), S. 690–694.

- [35] M. N. Islam und M. O. Hakim. „Electron affinity and work function of polycrystalline SnO₂ thin film“. In: *Journal of Materials Science Letters* 5.1 (1986), S. 63–65.
- [36] G. Janzen. *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*. Heidelberg: Hüthig Buch Verlag, 1992.
- [37] A. Kanevce, D. H. Levi und D. Kuciauskas. „The role of drift, diffusion, and recombination in time-resolved photoluminescence of CdTe solar cells determined through numerical simulation“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22.11 (2014), S. 1138–1146.
- [38] A. Kanevce, D. Kuciauskas, T. A. Gessert, D. H. Levi und D. S. Albin. „Impact of interface recombination on time resolved photoluminescence (TRPL) decays in CdTe solar cells (numerical simulation analysis)“. In: *2012 IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 000848–000853.
- [39] G. Kartopu, A. J. Clayton, W. S. Brooks, S. D. Hodgson, V. Barrioz u. a. „Effect of window layer composition in Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe solar cells“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22.1 (2014), S. 18–23.
- [40] J. M. Kephart, R. M. Geisthardt, Z. Ma, J. McCamy und W. S. Sampath. „Reduction of window layer optical losses in CdS/CdTe solar cells using a float-line manufacturable HRT layer“. In: *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 1653–1657.
- [41] J. M. Kephart, R. M. Geisthardt und W. S. Sampath. „Optimization of CdTe thin-film solar cell efficiency using a sputtered, oxygenated CdS window layer“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2015), n/a.
- [42] B. A. Korevaar, J. R. Cournoyer, O. Sulima, A. Yakimov und J. N. Johnson. „Role of oxygen during CdTe growth for CdTe photovoltaic devices“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22.10 (2014), S. 1040–1049.
- [43] V. Krishnakumar, B. Späth, C. Drost, C. Kraft, B. Siepchen u. a. „Close spaced sublimation deposition of CdTe layers with process gas oxygen for thin film solar cells“. In: *Thin Solid Films* 633 (2017), S. 112–117.
- [44] D. Kuciauskas, A. Kanevce, J. N. Duenow, P. Dipppo, M. Young u. a. „Spectrally and time resolved photoluminescence analysis of the CdS/CdTe interface in thin-film photovoltaic solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 102.17 (2013), S. 173902.
- [45] X. Li, D. W. Niles, F. S. Hasoon, R. J. Matson und P. Sheldon. „Effect of nitric-phosphoric acid etches on material properties and back-contact formation of CdTe-based solar cells“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 17.3 (1999), S. 805–809.
- [46] L. M. Lidsky, S. D. Rothleder, D. J. Rose, S. Yoshikawa, C. Michelson u. a. „Highly Ionized Hollow Cathode Discharge“. In: *Journal of Applied Physics* 33.8 (1962), S. 2490.
- [47] S. Loos, F. Steudel, B. Ahrens und S. Schweizer. „Optical properties of down-shifting barium borate glass for CdTe solar cells“. In: *Optical Materials* 41 (2015), S. 143–145.
- [48] A. Luque und S. Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Hoboken, NJ: Wiley, 2003.
- [49] J. Luschnitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein und W. Jaegermann. „Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells“. In: *Thin Solid Films* 515.15 (2007), S. 5814–5818.

- [50] G. Mandel. „Vapor transport of solids by vapor phase reactions“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23.6 (1962), S. 587–598.
- [51] B. E. McCandless, L. V. Moulton und R. W. Birkmire. „Recrystallization and sulfur diffusion in CdCl₂-treated CdTe/CdS thin films“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 5.4 (1997), S. 249–260.
- [52] B. E. McCandless und K. D. Dobson. „Processing options for CdTe thin film solar cells“. In: *Solar Energy* 77.6 (2004), S. 839–856.
- [53] G. E. Metz, L. Mahoney, N. A. Riedel und J. D. Williams. „Characterization of a hollow cathode styled plasma reactor for photovoltaic applications“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 24.1 (2015), S. 015008.
- [54] W. K. Metzger, D. Albin, D. Levi, P. Sheldon, X. Li u. a. „Time-resolved photoluminescence studies of CdTe solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 94.5 (2003), S. 3549–3555.
- [55] W. K. Metzger, D. Albin, M. J. Romero, P. Dippo und M. Young. „CdCl₂ treatment, S diffusion, and recombination in polycrystalline CdTe“. In: *Journal of Applied Physics* 99.10 (2006), S. 103703.
- [56] C. Metzner, B. Scheffel und K. Goedicke. „Plasma-activated electron beam deposition with diffuse cathodic vacuum arc discharge (SAD): a technique for coating strip steel“. In: *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996), S. 769–775.
- [57] D. M. Meysing, M. M. Griffith, W. L. Rance, M. O. Reese, J. M. Burst u. a. „Properties of oxygenated cadmium sulfide (CdS:O) and their impact on CdTe device performance“. In: *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 0964–0967.
- [58] D. M. Meysing, C. A. Wolden, M. M. Griffith, H. Mahabaduge, J. Pankow u. a. „Properties of reactively sputtered oxygenated cadmium sulfide (CdS:O) and their impact on CdTe solar cell performance“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 33.2 (2015), S. 021203.
- [59] F. Milde. „Untersuchungen zur Plasma- und Ionenstrahlbehandlung von Polymersubstraten“. Diss. Magdeburg: Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1996.
- [60] T. Modes, B. Scheffel, C. Metzner, O. Zywitzki und E. Reinhold. „Structure and properties of titanium oxide layers deposited by reactive plasma activated electron beam evaporation“. In: *Surface and Coatings Technology* 200.1-4 (2005), S. 306–309.
- [61] H. Morgner, M. Neumann, S. Straach und M. Krug. „The hollow cathode: a high-performance tool for plasma-activated deposition“. In: *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), S. 513–519.
- [62] H. Morgner, M. Neumann, S. Straach, N. Schiller und M. Krug. „Verfahren und Einrichtung zur gepulsten Plasmaaktivierung“. Patent DE 19902146 C2. 2000.
- [63] H. Morgner, G. Mattausch, C. Metzner, M. Junghähnel, R. Labitzke u. a. „Apparatus for generating a hollow cathode arc discharge plasma“. Patent US 2014/0354149 A1. 2014.
- [64] H. M. Mott-Smith und I. Langmuir. „The Theory of Collectors in Gaseous Discharges“. In: *Physical Review* 28.4 (1926), S. 727–763.
- [65] E. W. Müller. „Work Function of Tungsten Single Crystal Planes Measured by the Field Emission Microscope“. In: *Journal of Applied Physics* 26.6 (1955), S. 732.
- [66] G. Neuer. „Spectral and total emissivity measurements of highly emitting materials“. In: *International Journal of Thermophysics* 16-16.1 (1995), S. 257–265.

- [67] F. H. Nicoll. „The Use of Close Spacing in Chemical-Transport Systems for Growing Epitaxial Layers of Semiconductors“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 110.11 (1963), S. 1165.
- [68] A. Niemegeers und M. Burgelman. „Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 81.6 (1997), S. 2881–2886.
- [69] K. Ohata, J. Saraie und T. Tanaka. „Optical Energy Gap of the Mixed Crystal CdS_xTe_{1-x} “. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 12.10 (1973), S. 1641–1642.
- [70] P. Patnaik. *Handbook of inorganic chemical compounds*. London: McGraw-Hill, 2001.
- [71] M. J. Pawar und S. S. Chaure. „Synthesis of CdS nanoparticles using glucose as a capping agent“. In: *Chalcogenide Lett* 6 (2009), S. 689–693.
- [72] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi und H. A. Ramazaniyan. „Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films“. In: *Journal of Applied Physics* 83.2 (1998), S. 1049.
- [73] N. A. Razik. „Use of a standard reference material for precise lattice parameter determination of materials of hexagonal crystal structure“. In: *Journal of Materials Science Letters* 6.12 (1987), S. 1443–1444.
- [74] L. Reimer. *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*. Bd. v. 45. Springer series in optical sciences. Berlin und New York: Springer-Verlag, 1985.
- [75] S. P. Rešenov und A. Lunk. „Untersuchung der Prozesse in der aktiven Zone der Hohlkatodenbogenentladung I. Die Energieverteilungsfunktion der Elektronen, die Anregungs- und Ionisationsgeschwindigkeit“. In: *Beiträge aus der Plasmaphysik* 18.2 (1978), S. 101–111.
- [76] S. P. Rešenov und A. Lunk. „Untersuchung der Prozesse in der aktiven Zone der Hohlkatodenbogenentladung. II. Die Bilanzgleichungen, Ergebnisse“. In: *Beiträge aus der Plasmaphysik* 18.6 (1978), S. 381–392.
- [77] W. Reuter. „Electron probe microanalysis“. In: *Surface Science* 25.1 (1971), S. 80–119.
- [78] A. Romeo, D. Bätzner, H. Zogg, C. Vignali und A. Tiwari. „Influence of CdS growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67.1-4 (2001), S. 311–321.
- [79] C. Rond, A. Bultel, P. Boubert und B. G. Chéron. „Spectroscopic measurements of nonequilibrium CO_2 plasma in RF torch“. In: *Chemical Physics* 354.1-3 (2008), S. 16–26.
- [80] R. Scheer. „Activation energy of heterojunction diode currents in the limit of interface recombination“. In: *Journal of Applied Physics* 105.10 (2009), S. 104505.
- [81] R. Scheer und H. W. Schock. *Chalcogenide photovoltaics: Physics, technologies, and thin film devices*. Weinheim und Chichester: Wiley-VCH und John Wiley [distributor], 2011.
- [82] W. Schottky. „Diffusionsvorgänge in der positiven Säule“. In: *Die Naturwissenschaften* 12.29 (1924), S. 599–600.
- [83] Schunk Kohlenstofftechnik GmbH. *Schunk: Die Zukunft schon heute durch Solarenergie sichern*. Heuchelheim, 21.02.2009.
- [84] S. A. Self. „Static Theory of a Discharge Column at Intermediate Pressures“. In: *Physics of Fluids* 9.12 (1966), S. 2486.

- [85] K. Senthil, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, B. Hong, Y. Roh u. a. „Argon and nitrogen implantation effects on the structural and optical properties of vacuum evaporated cadmium sulphide thin films“. In: *Semiconductor Science and Technology* 17.2 (2002), S. 97–103.
- [86] D. A. Skoog und J. J. Leary. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen ; mit 86 Tabellen*. Springer-Lehrbuch. Berlin [u.a.]: Springer, 1996.
- [87] Y. L. Soo, W. H. Sun, S. C. Weng, Y. S. Lin, S. L. Chang u. a. „Local environment surrounding S and Cd in CdS:O thin film photovoltaic materials probed by x-ray absorption fine structures“. In: *Applied Physics Letters* 89.13 (2006), S. 131908.
- [88] *Springer handbook of materials measurement methods*. New York: Springer, op. 2006.
- [89] D. E. Swanson, S. R. Hafner, W. S. Sampath und J. D. Williams. „Development of plasma enhanced closed space sublimation for the deposition of CdS:O in CdTe solar cells“. In: *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 0434–0437.
- [90] L. W. Swanson und T. Dickinson. „Single-crystal work-function and evaporation measurements of LaB₆“. In: *Applied Physics Letters* 28.10 (1976), S. 578.
- [91] M. A. Tashkandi und W. S. Sampath. „Eliminating pinholes in CSS deposited CdS films“. In: *2012 IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 000143–000146.
- [92] M. A. Tashkandi und W. S. Sampath. „Morphology of CdS thin films: Pinholes and their effect on open circuit voltage in CdS/CdTe solar cells“. In: *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 001700–001704.
- [93] R. E. Taylor und H. Groot. *Thermophysical Properties of POCO Graphite*. 1978.
- [94] C. V. Thompson und R. Carel. „Stress and grain growth in thin films“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 44.5 (1996), S. 657–673.
- [95] J. A. Thornton. „High Rate Thick Film Growth“. In: *Annual Review of Materials Science* 7.1 (1977), S. 239–260.
- [96] J. A. Thornton. „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 11.4 (1974), S. 666–670.
- [97] J. A. Thornton. „Plasma-assisted deposition processes: Theory, mechanisms and applications“. In: *Thin Solid Films* 107.1 (1983), S. 3–19.
- [98] H. G. Tompkins. *A user's guide to ellipsometry*. Boston: Academic Press, op. 1993.
- [99] L. Tonks. „A General Theory of the Plasma of an Arc“. In: *Physical Review* 34.6 (1929), S. 876–922.
- [100] T. Toyama, K. Matsune, H. Oda, M. Ohta und H. Okamoto. „X-ray diffraction study of CdS/CdTe heterostructure for thin-film solar cell: influence of CdS grain size on subsequent growth of (111)-oriented CdTe film“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.8 (2006), S. 1537–1542.
- [101] Y. S. Tyan und E. A. Perez-Albuern. „Rec. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf“. In: *IEEE, New York* (1982), S. 801–804.
- [102] Van der Drift, A. „Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers“. In: *Philips Res. Rep* 22.3 (1967), S. 267–288.

- [103] A. Vesel, M. Mozetic, A. Drenik und M. Balat-Pichelin. „Dissociation of CO₂ molecules in microwave plasma“. In: *Chemical Physics* 382.1-3 (2011), S. 127–131.
- [104] Vogels, J. M. M. J., Konings, L. U. E. und D. C. Schram. „Source Properties of a Hollow Cathode Arc Plasma“. In: *Z. Naturforsch.* 41a (1986), S. 585–600.
- [105] H. Wilhelm, H.-W. Schock und R. Scheer. „Interface recombination in heterojunction solar cells: Influence of buffer layer thickness“. In: *Journal of Applied Physics* 109.8 (2011), S. 084514.
- [106] P. Williams. „Secondary ion mass spectrometry“. In: *Annual Review of Materials Science* 15.1 (1985), S. 517–548.
- [107] X. Wu, R. G. Dhere, Y. Yan, I. J. Romero, Y. Zhang u. a. „High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells with an oxygenated amorphous cds (a-CdS:O) window layer“. In: *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2002*. 19-24 May 2002, S. 531–534.
- [108] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. 2. Aufl. Spektrum-Hochschultaschenbuch. Heidelberg und Berlin: Spektrum, Akad. Verl., 2000.
- [109] A. Yoshikawa. „Growth and properties of CdS epitaxial layers by the close-spaced technique“. In: *Journal of Applied Physics* 45.8 (1974), S. 3521.
- [110] O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas und Ferreira da Silva, A. „Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition“. In: *Applied Physics Letters* 64.3 (1994), S. 291.
- [111] J. Zhou, X. Wu, G. Teeter, B. To, Y. Yan u. a. „CBD-Cd_{1-x}Zn_xS thin films and their application in CdTe solar cells“. In: *physica status solidi (b)* 241.3 (2004), S. 775–778.
- [112] B. Zimmermann. „Plasmaphysikalische Charakterisierung einer magnetfeldgestützten Hohlkathoden-Bogenentladung und ihre Anwendung in der Vakuumbeschichtung“. Diss. Dresden: Technische Universität Dresden, 2012.
- [113] B. Zimmermann, F. Fietzke und W. Möller. „Spatially resolved Langmuir probe measurements of a magnetically enhanced hollow cathode arc plasma“. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2011), S393–S396.
- [114] O. Zywitzki, T. Modes, H. Morgner, C. Metzner, B. Siepchen u. a. „Effect of chlorine activation treatment on electron beam induced current signal distribution of cadmium telluride thin film solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 114.16 (2013), S. 163518.

Danksagung

Die Ergebnisse und Erkenntnisse der vorliegende Arbeit wurden über einen Zeitraum von drei Jahren zusammengetragen. Während dieser Zeit habe ich einen großen Zuspruch aus meinem Umfeld erfahren für den ich sehr dankbar bin. Ich möchte mich daher bei allen Menschen bedanken, die mich bei der Erarbeitung der Dissertation unterstützt haben. Folgenden Personen möchte ich jedoch hervorheben:

- Zunächst möchte ich Herrn Prof. Roland Scheer für die Betreuung der Dissertation, den unkomplizierten Umgang und für die offenen und ehrlichen Gespräche, die für den Fortschritt der Arbeit entscheidend waren, bedanken. Weiterhin möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Messungen durchzuführen. In diesem Zusammenhang danke ich auch Torsten Hölscher und Dr. Matthias Maiberg für die Unterstützung vor Ort bei den Messungen.
- Die Möglichkeit, am Fraunhofer FEP zu forschen, haben mir Prof. Christoph Metzner und Dr. Henry Morgner eröffnet, welche die Arbeitsgruppe aufgebaut und somit die Voraussetzung für eine erfolgreiche Forschung auf dem Gebiet der CdTe-Photovoltaik am FEP gelegt haben. Dafür und für die Betreuung meiner Dissertation möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Die Erfahrungen insbesondere auf dem Gebiet der plasmaunterstützten Bedampfung haben mir den Einstieg in die Thematik erleichtert. Besonders möchte ich mich auch bei Dr. Torsten Kopte bedanken, der die Betreuung der Dissertation übernommen und mich auch bei Rückschlägen begleitet und motiviert hat.
- Natürlich möchte ich mich auch bei dem Forschungs- und Entwicklungsteam der CTF Solar, namentlich bei Dr. Bastian Siepchen, Dr. Bettina Späth, Dr. Christian Drost, Dr. Christian Kraft und Dr. Krishnakumar Velappan, für die gute und intensive Zusammenarbeit bedanken. Die regelmäßigen Diskussionen sowie die Möglichkeit der Probenpräparation und der elektrischen Messungen waren eine wichtige Voraussetzung für die Erstellung der Dissertation.
- Weiterhin möchte ich mich bei allen Kollegen der Analytikabteilung des FEPs um Dr. Olaf Zywitzki und Dr. Thomas Modes bedanken für die verlässliche und produktive Zusammenarbeit sowie die fachlichen Diskussionen.
- Ein weiterer großer Dank geht an Torsten Werner und Bernd Finkenwirth für die Unterstützung bei den Versuchen an den Anlagen CATE und EMO. Ich konnte mich immer auf die korrekte Durchführung der Versuche auch bei eigener Abwesenheit verlassen. Dafür bin ich sehr dankbar.
- Eine große Unterstützung bei der Konstruktion der PECSS-Quelle habe ich von Thomas Schumpa und Henrik Flaske erhalten, bei denen ich mich dafür bedanken möchte. Diese Zusammenarbeit ermöglichte die erfolgreiche Inbetriebnahme der gepulsten Plasmaquellen.

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des Projektes „Carleen“ entstanden, welches durch den „Europäischen Fonds für regionale Entwicklung“ und den Freistaat Sachsen gefördert wurde (Projektnummer: 100206775/3005).



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: **Daniel Hirsch**
Geburtstag: **01. August 1990**
Geburtsort: **Jena**

Wissenschaftlicher Werdegang

2009 - 2012 **Ernst-Abbe Fachhochschule Jena**
Bachelorstudium „Photovoltaik und Halbleitertechnologie“ (B.Eng.)
2012 - 2014 **Technische Universität Bergakademie Freiberg**
Masterstudium „Photovoltaik und Halbleitertechnik“ (M.Sc.)
seit 02/2015 **Fraunhofer FEP, Dresden**
Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Publikationsliste

- [1] D. Hirsch, O. Zywitzki, T. Modes, H. Morgner, B. Späth, B. Siepchen, C. Drost, C. Kraft, V. Krishnakumar, C. Metzner, „The Impact of Oxygen Inlet during Close-Spaced Sublimation Process on the as-Deposited and Chlorine Treated Microstructure of CdTe Layers“, In: *32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2016), S. 1072-1075.
- [2] V. Krishnakumar, B. Späth, C. Drost, C. Kraft, B. Siepchen, A. Delahoy, X. Tan, K. Chin, S. Peng, D. Hirsch, O. Zywitzki, T. Modes, H. Morgner, „Close spaced sublimation deposition of CdTe layers with process gas oxygen for thin film solar cells“, In: *Thin Solid Films 633* (2017), S. 112-117.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation zum Thema

„Plasmaunterstützte CSS-Abscheidung von CdS-Fensterschichten für CdTe Solarzellen“

selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Andere Promotionsversuche habe ich nicht unternommen.

Daniel Hirsch

Dresden, den 12. Februar 2018