

Parasitäre Oxide an vergrabenen Grenzflächen in modernen Silizium-Solarzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Stefan Lange
geb. am 12.05.1990 in Merseburg

Gutachter:

Herr Prof. Dr. Roland Scheer

Herr Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn

Herr Prof. Dr. Jan Schmidt

Datum der mündlichen Verteidigung: 5.7.2023

„One shouldn't work on semiconductors, that is a filthy mess; who knows if they really exist!“

Wolfgang Pauli

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vi
Chemische Verbindungen	ix
Physikalische Konstanten	xi
Symbole	xii
1 Einleitung und Motivation	1
I Grundlagen und Experimentelles	5
2 Grenzflächen in modernen Si-Solarzellen mit passivierten selektiven Kontakten	6
2.1 Die SHJ-Solarzelle	6
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise	6
2.1.2 Verlustmechanismen	7
2.1.3 Übergangsmetalloxide als alternative ladungsträgerselektive Schichten	9
2.2 Die TOPCon-Solarzelle	9
2.2.1 Aufbau und Funktionsweise	9
2.2.2 Serienwiderstandsverluste	10
2.3 Perowskit/Si-Tandem-Solarzellen	10
2.3.1 NiO _x als LTM in der Perowskit-Subzelle	11
2.3.2 Verschaltung der Subzellen	11
3 Elektronische Struktur und Transporteigenschaften von Halbleiter-Grenzflächen	13
3.1 Die Halbleiter/Vakuum-Grenzfläche	13
3.1.1 Allgemeine Betrachtungen	13
3.1.2 Schottky-Modell, starke Verarmung	15
3.2 Metall/Halbleiter-Kontakte	16
3.2.1 Bandstruktur ohne Grenzflächenzustände	17
3.2.2 Metallinduzierte Grenzflächenzustände (MIGS)	18
3.2.3 Ladungstransport über die Grenzfläche und Kontaktwiderstand	18
3.3 Metall/Isolator/Halbleiter-Kontakte	21
3.3.1 Bandstruktur	21
3.3.2 Tunneltransport durch die Barrierschicht	22
4 Synthese, Materialien und Festkörperreaktionen	24
4.1 Magnetron-Kathodenzerstäubung	24
4.2 Materialien	25
4.2.1 Zinkoxid	25

4.2.2	Nickeloxid	27
4.3	Bedingungen zur Bildung von parasitären Grenzflächenoxiden	27
4.3.1	Chemische Interaktionen an Festkörpergrenzflächen	27
4.3.2	Thermodynamische Betrachtung	28
4.3.3	Reaktionskinetik	29
4.3.4	Wechselwirkung von elektronischen und chemischen Interaktionen an Festkörpergrenzflächen	30
5	Methoden zur Charakterisierung von parasitären Grenzflächenoxiden	32
5.1	Photoelektronenspektroskopie (PES, XPS, UPS)	32
5.1.1	Rumpfelektronen-Übergänge und Spin-Bahn-Aufspaltung	32
5.1.2	Chemische Verschiebung	33
5.1.3	Röntgeninduzierte Auger-Übergänge	34
5.1.4	Satellitenpeaks	34
5.1.5	Spektraler Hintergrund	35
5.1.6	Mittlere freie Weglänge und Informationstiefe	35
5.1.7	Quantifizierung von XPS-Spektren	36
5.1.8	Valenzbandspektroskopie mit UPS	37
5.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	37
5.2.1	Abbildungsmodi im TEM-Betrieb	37
5.2.2	Abbildungsmodi im STEM-Betrieb	38
5.2.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)	38
5.2.4	Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	39
5.3	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)	39
5.4	Kontaktwiderstände und die Transferlängenmessung (TLM)	40
6	Experimentelle Durchführung	44
6.1	Probenherstellung	44
6.1.1	Herstellung der Al/ZnO:Al/c-Si-Proben	44
6.1.2	Herstellung von SHJ-basierten Proben mit ITO/a-Si-Kontakt	46
6.1.3	Herstellung von NiO _x /Si-Proben	46
6.2	Weitere Prozessierung der Proben	47
6.2.1	Laserbearbeitung	47
6.2.2	FIB-Lamellenpräparation	48
6.2.3	Plasma-FIB-Nachbearbeitung	48
6.3	Charakterisierung der Proben	48
6.3.1	XPS/UPS	48
6.3.2	(S)TEM(-EDXS/-EELS)	49
6.3.3	REM(-EDX)	49
6.3.4	ToF-SIMS	50
6.3.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	50
6.3.6	Optische Messungen	50
6.3.7	Profilometrische Schichtdickenmessungen	50
6.3.8	Mikroelektrische Messungen	50
II	Parasitäre Oxide im Al/ZnO:Al/c-Si-Modellsystem	52
7	Parasitäre Oxide an der Al/ZnO:Al-Grenzfläche	53
7.1	Stand des Wissens und Motivation	53
7.2	ZnO:Al-Einzelschichteigenschaften	55

7.3	Parasitäres Oxid an der Al/ZnO:Al-Grenzfläche	56
7.3.1	XPS-Charakterisierung der Grenzfläche	56
7.3.2	TEM/STEM-EDXS-Charakterisierung der Grenzfläche	59
7.4	Bestimmung extrem kleiner Kontaktwiderstände mittels μ -TLM	61
7.4.1	ps-Laser-Präparation	61
7.4.2	Abhängigkeit der Auflösungsgrenze von der Kontaktgeometrie	64
7.4.3	Mikroelektrische Messungen	65
7.4.4	Spezifischer Kontaktwiderstand des Al/ZnO:Al-Übergangs	69
7.5	Fazit und Neuheitswert	70
7.6	Diskussion	70
7.6.1	Entstehung der parasitären Grenzflächenschicht	70
7.6.2	Stromtransport über die Al/ AlO_x /ZnO:Al-Grenzfläche	73
7.6.3	Vergleich von μ -TLM mit anderen Methoden zur Kontaktwiderstandsmessung	75
8	Parasitäre Oxide an der ZnO:Al/c-Si-Grenzfläche	78
8.1	Stand des Wissens und Motivation	78
8.2	Parasitäres Oxid an der ZnO:Al/c-Si-Grenzfläche	80
8.2.1	Charakterisierung des nativen Oxids der c-Si-Wafer	80
8.2.2	TEM/STEM-Charakterisierung der Grenzfläche	81
8.2.3	ToF-SIMS-Charakterisierung der Grenzfläche	85
8.2.4	XPS-Charakterisierung der Grenzfläche	88
8.3	Übergangswiderstände des AZO/c-Si-Kontakts	88
8.3.1	Adaptierter μ -TLM-Prozess	88
8.3.2	Modellierung nichtlinearer I - U -Kennlinien in μ -TLM-Messungen	90
8.3.3	Diodenkennwerte und Kontaktwiderstand des AZO/c-Si-Übergangs	92
8.4	Temperaturabhängigkeit des AZO/c-Si-Kontaktwiderstands	94
8.5	Fazit und Neuheitswert	96
8.6	Diskussion	97
8.6.1	Entstehung der parasitären SiO_2 -Schicht	97
8.6.2	Ursprung des Parallelwiderstands	102
8.6.3	Stromtransport über die AZO/c-Si-Grenzfläche	102
 III Parasitäre Oxide in anwendungsnahen Heteroübergangs-Systemen 106		
9	Der ITO/a-Si-Kontakt in SHJ-Solarzellen	107
9.1	Stand des Wissens und Motivation	107
9.2	Parasitäre Oxide an den ITO-Grenzflächen	109
9.2.1	TEM- und STEM-EDXS-Charakterisierung der Grenzflächen	109
9.2.2	STEM-EELS-Charakterisierung der Grenzflächen	112
9.2.3	ToF-SIMS-Charakterisierung der Grenzflächen	113
9.3	Übergangswiderstände des SHJ-Kontaktstapels	115
9.3.1	Kontaktwiderstandsmessungen	115
9.4	Fazit und Neuheitswert	117
9.5	Diskussion	118
9.5.1	Bildung der parasitären Oxide an den ITO-Grenzflächen und ihr Effekt auf den Kontaktwiderstand	118
9.5.2	Weitere Effekte, die Einfluss auf den Kontaktwiderstand haben können	121

10 Parasitäre Oxide an der NiO_x/c-Si- und NiO_x/poly-Si-Grenzfläche	122
10.1 Stand des Wissens und Motivation	122
10.2 Temperaturinduzierte chemische Umwandlung im Schichtvolumen . . .	124
10.2.1 Nasschemisch abgeschiedenes NiO _x	124
10.2.2 Gesputtertes NiO _x	130
10.2.3 Fazit, Neuheitswert und Implikationen	131
10.3 Parasitäres Oxid an der NiO _x /c-Si-Grenzfläche	132
10.3.1 XPS-Charakterisierung der Grenzfläche	132
10.3.2 TEM/STEM-EELS-Charakterisierung der Grenzfläche	135
10.3.3 Fazit und Neuheitswert	137
10.4 Einbau von Ni an der NiO _x /c-Si-Grenzfläche	137
10.4.1 XPS-Charakterisierung der Grenzfläche	137
10.4.2 TEM/STEM-EDX-Charakterisierung der Grenzfläche	139
10.5 Einbau von Ni an der NiO _x /poly-Si-Grenzfläche	141
10.5.1 XPS-Charakterisierung der Grenzfläche	141
10.5.2 TEM/STEM-EDX-Charakterisierung der Grenzfläche	143
10.6 Übergangswiderstände des NiO _x /(Ni)/poly-Si-Kontakts	146
10.7 Fazit und Neuheitswert	148
10.8 Diskussion	148
10.8.1 Chemische Umwandlung des nc-NiO _x	148
10.8.2 Bildung von parasitärem SiO ₂ an der NiO _x /c-Si-Grenzfläche . .	149
10.8.3 Bildung und Oxidation des NiSi ₂	150
10.8.4 Wie korreliert die Mikrostruktur und die Grenzflächenzusam-	
mensetzung mit dem Kontaktwiderstand?	152
11 Zusammenfassung	153
A Eigenschaften von gesputterten ZnO:Al-Schichten	158
A.1 Strukturelle und morphologische Eigenschaften	158
A.2 Zusammensetzung und Oberflächenchemie	159
A.3 Elektronische Eigenschaften	163
A.4 Elektrischer Widerstand und optische Eigenschaften	164
A.5 Berechnung der Lage des Fermi-Levels aus optischen Daten	166
A.6 Fazit	170
B Details zu den Kontaktwiderstands-Messmethoden μ-TLM und CS	172
B.1 Systematische und zufällige Fehler bei μ -TLM-Messungen	172
B.1.1 Grenzfall $L \leq 0,5L_T$, zufälliger Fehler	172
B.1.2 Grenzfall $L \leq 0,5L_T$, systematischer Fehler	173
B.2 Fehler bei μ -TLM-Messungen am Beispiel der SHJ-Proben aus Kapitel 9	173
B.3 Die Kontaktwiderstands-Messmethoden im Vergleich	174
C Weiterführende Ergebnisse zum NiO_x/Si-Kontakt	177
C.1 Weitere XPS-Daten für das nc-NiO _x	177
C.2 Kurzschlusspfad an der Ag/NiO _x /poly-Si/c-Si-Kontaktflanke	177
Abbildungsverzeichnis	181
Tabellenverzeichnis	186
Literatur	187

Eidesstattliche Erklärung	216
Eigene Publikationen	217
Lebenslauf	219
Danksagung	220

Abkürzungsverzeichnis

μ -TLM	Mikrotransferlängenmessung
a-Al ₂ O ₃	amorphes Aluminiumoxid
a-Si	amorphes Silizium
a-SiO ₂	amorphes Siliziumdioxid
ADF	ringförmiges Dunkelfeld (engl. <i>annular dark-field</i>)
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
ALD	Atomlagen-Abscheidung (engl. <i>atomic layer deposition</i>)
ARXPS	winkelaufgelöstes XPS (engl. <i>angle-resolved XPS</i>)
AZO	Aluminium-dotiertes ZnO
BE	Bindungsenergie
BF	Hellfeld (engl. <i>bright-field</i>)
BGN	Bandlückenverengung (engl. <i>band gap narrowing</i>)
BM	Burstein-Moss
c-Si	kristallines Silizium
c-TLM	zirkulare Transferlängenmessung (engl. <i>circular transfer length measurement</i>)
CCD	kurz für CCD-Sensor (engl. <i>charge-coupled device</i>)
CS	Cox & Strack
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapor deposition</i>)
DC	Gleichstrom (engl. <i>direct current</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DUT	defektunterstütztes Tunneln
EDXS	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. <i>electron energy loss spectroscopy</i>)
ELNES	Struktur nahe der Energieverlustkante (engl. <i>energy-loss near-edge structure</i>)
ESCA	Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (engl. <i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>)

ETM	Elektronentransportmaterial
F-N	Fowler-Nordheim
FE	Feldemission
FEM	Finite-Elemente-Modell
FFT	schnelle Fourier-Transformation (engl. <i>fast Fourier transform</i>)
FIB	fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>focussed ion beam</i>)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i>)
FZ	Float-Zone
GL	Gauß/Lorentz
HAADF	ringförmiges Dunkelfeld unter hohem Winkel (engl. <i>high-angle annular dark-field</i>)
IFIGS	grenzflächeninduzierte Zustände (engl. <i>interface-induced gap states</i>)
IL	Zwischenschicht (engl. <i>interlayer</i>)
IMFP	inelastische mittlere freie Weglänge (engl. <i>inelastic mean free path</i>)
ITO	Indiumzinnoxid
LB	Leitungsband
LBM	Leitungsbandminimum
LMIG	Flüssigmetallionenkanone (engl. <i>liquid metal ion gun</i>)
LTM	Lochtransportmaterial
MBE	Molekularstrahlepitaxie (engl. <i>molecular beam epitaxy</i>)
MEA	Monoethanolamin
MIGS	metallinduzierte Grenzflächenzustände (engl. <i>metal-induced gap states</i>)
MOS	Metall/Oxid/Halbleiter (engl. <i>metal oxide semiconductor</i>)
nc-NiO _x	nasschemisch abgeschiedenes NiO _x
PE	Durchlassenergie (engl. <i>pass energy</i>)
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>)
PERC	Zelle mit passivierter Emissionselektrode und Rückseite (engl. <i>passivated emitter and rear cell</i>)
PES	Photoelektronenspektroskopie

PLD	gepulste Laserabscheidung (engl. <i>pulsed laser deposition</i>)
POLO	polykristallines Si auf Oxid (engl. <i>polycrystalline silicon on oxide</i>)
poly-Si	polykristallines Silizium
PV	Photovoltaik
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Hochfrequenz (engl. <i>radio-frequency</i>)
RLZ	Raumladungszone
RSF	relative Sensitivitätsfaktoren
s-NiO _x	gesputtertes NiO _x
SAED	Elektronenbeugung ausgewählter Bereiche (engl. <i>selected area electron diffraction</i>)
SEC	Sekundärelektronen-Höchstgrenze (engl. <i>secondary electron cutoff</i>)
SHJ	Silizium-Heteroübergang (engl. <i>silicon heterojunction</i>)
SMU	Source Measure Unit
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>)
TCO	transparentes leitfähiges Oxid
TE	thermionische Emission
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>transmission electron microscopy</i>)
TFE	thermionische Feldemission
TLM	Transferlängenmessung (engl. <i>transfer length measurement</i>)
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. <i>time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i>)
TOPCon	Tunneloxid-passivierte Kontakte (engl. <i>tunnel-oxide passivated contact</i>)
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolettstrahlung
VB	Valenzband
VB-XPS	Valenzband-XPS
VBM	Valenzbandmaximum
VIGS	virtuelle Grenzflächenzustände (engl. <i>virtual gap states</i>)
VLM	Vierleitermessung
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgenbeugung (engl. <i>X-ray diffraction</i>)

Chemische Verbindungen

AgO	Silberoxid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Al(OH) ₃	Aluminiumhydroxid
AlO _x	nichtstöchiometrisches Aluminiumoxid
AlOOH	Aluminiumoxyhydroxid
Cd _x Zn _{1-x} O	Cadmium-Zinkoxid mit variabler Stöchiometrie
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO _x	Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid
H ₂	molekularer Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HF	Fluorwasserstoff(säure)
In ₂ O ₃	Indiumoxid
InO _x	nichtstöchiometrisches Indiumoxid
Mg _x Zn _{1-x} O	Magnesium-Zinkoxid mit variabler Stöchiometrie
MoO _x	unterstöchiometrisches Molybden(VI)-oxid
N ₂	molekularer Stickstoff
Ni ₂ Si	Dinickelsilizid
Ni(OH) ₂	Nickelhydroxid
NiO	Nickeloxid
NiO _x	nichtstöchiometrisches Nickeloxid
NiOOH	Nickeloxhydroxid
NiSi	Nickelsilizid
NiSi ₂	Nickeldisilizid
NiSi _y	Nickelsilizid mit unbekannter Zusammensetzung
O ₂	molekularer Sauerstoff
SiO ₂	Siliziumdioxid
SiO _z	unterstöchiometrisches Siliziumdioxid
SnO ₂	Zinn(IV)-oxid
TiO	Titan(II)-oxid
TiO ₂	Titan(IV)-oxid
TiO _x	Titanoxid mit unbekannter Stöchiometrie

WO_x	unterstöchiometrisches Wolfram(VI)-oxid
Zn_2SiO_4	Willemite
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	Zinkhydroxid
ZnO	Zinkoxid
$\text{ZnO}:\text{Al}$	Al-dotiertes Zinkoxid

Physikalische Konstanten

c_0	Lichtgeschwindigkeit
e	Elementarladung
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	relative Permittivität
ϵ_s	statische Dielektrizitätskonstante
h	Planck-Konstante
\hbar	reduzierte Planck-Konstante $h/2\pi$
k_B	Boltzmann-Konstante
m_0	Elektronenmasse
π	Kreiszahl
R_0	universelle Gaskonstante

Symbole

A	Anstieg des TLM-Graphen
A_c	elektrische Kontaktfläche
A_{eff}	effektive elektrische Kontaktfläche
A^*	Richardson-Konstante
A^{**}	effektive Richardson-Konstante
\tilde{A}	Absorptionsgrad
B	Achsenabschnitt des TLM-Graphen
D	Diffusionskonstante
E	Energie
E_0	charakteristischer Energieparameter für TFE
E_{00}	charakteristischer Energieparameter für FE
E_B	Bindungsenergie
E_F	Fermi-Energie, Fermi-Niveau oder auch Fermi-Level
$E_{F,HL}$	Fermi-Energie des Halbleiters
$E_{F,M}$	Fermi-Energie des Metalls
$E_{F,i}$	intrinsisches Fermi-Level
$E_{LB}(k)$	Dispersionsrelation des Leitungsbands
E_{LBM}	energetische Lage des Leitungsbandminimums
E_{CNL}	Ladungs-Neutralitätslevel
E_{SEC}	energetische Lage der Sekundärelektronen-Höchstgrenze
E_{VBM}	energetische Lage des Valenzbandmaximums
E_a	Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion
E_g	Energie der Bandlücke
E_{g0}	intrinsische Bandlücke
E_{g1}	optische Bandlücke inkl. Burstein-Moss-Verschiebung
E_{g2}	optische Bandlücke inkl. Burstein-Moss-Verschiebung und Bandlückenverengung
E_{kin}	kinetische Energie
E_{vac}	Vakuum-Niveau
F	relativer Sensitivitätsfaktor
G	Freie Enthalpie bzw. Gibbs'sche freie Energie
G_{TLM}	TLM-Korrekturfaktor
H	Enthalpie
I	elektrischer Strom
I_0	gesamter, injizierter elektrischer Strom
I_{D1}	Strom durch Diode D1
I_{D2}	Strom durch Diode D2

I_P	Ionisierungspotential
I_s	Sättigungssperrstrom
\tilde{I}	Intensität
\tilde{I}_1	Signalintensität der Deckschicht
\tilde{I}_1^∞	Signalintensität der unendlich dicken Deckschicht
\tilde{I}_s	Signalintensität des Substrats
\tilde{I}_s^0	Signalintensität des unbedeckten Substrats
J	Photonenfluss
K	Geschwindigkeitskonstante für eine chemische Reaktion
\tilde{K}	Spektrometer-spezifischer Faktor
L	elektrische Kontaktlänge
L_T	Transferlänge
M	molare Masse
N	Anzahl an Messpunkten
N_1	Anzahl diffundierender Spezies, die pro Einheitsvolumen innerhalb der parasitären Oxidschicht gebunden werden
N_A	Akzeptordichte
N_A^-	Dichte ionisierter Akzeptoren
N_A^0	Dichte neutraler Akzeptoren
N_D	Donatordichte
N_D^+	Dichte ionisierter Donatoren
N_D^0	Dichte neutraler Donatoren
N_{LB}	Leitungsbandkanten-Zustandsdichte
N_{VB}	Valenzbandkanten-Zustandsdichte
P	Leistung
P_T	Tunnelwahrscheinlichkeit
Q_{OF}	Oberflächenladung
Q_{RL}	Raumladung
R	elektrischer Widerstand
R_{HL}	Halbleiter-Widerstand
R_M	Metall-Widerstand
R_T	Gesamtwiderstand
R_c	Kontaktwiderstand
R_l	Linienwiderstand
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
R_{sh}	Schichtwiderstand
\tilde{R}	Reflexionsgrad
S	Entropie
S^0	Standard-Entropie
\hat{S}	Slope-Parameter
T	Temperatur
\tilde{T}	Transmissionsgrad
U	elektrische Spannung
U_0	Quellenspannung
W	Austrittsarbeit
W_{HL}	Austrittsarbeit des Halbleiters
W_M	Austrittsarbeit des Metalls

Z	Kernladungszahl, Ordnungszahl
a	temperaturunabhängige Tunnelkonstante
\hat{a}	Maximalintensität des modellierten SiO^- -Signals
\hat{b}	Offset des modellierten SiO^- -Signals
c	Konzentration
c_1	Koeffizient der Taylor-Entwicklung der Barrieretransparenz für Feldemission
d	Schichtdicke
d_{RLZ}	Dicke der Raumladungszone
d_{ox}	Dicke der Oxidschicht in MOS-Kontakten
g	TLM-Auflösungsvermögen
j	Stromdichte
j_{DT}	Stromdichte für direktes Tunneln
j_{DUT}	Stromdichte für defektunterstütztes Tunneln
j_{FE}	Stromdichte für Feldemission
j_{FN}	Stromdichte für Fowler-Nordheim-Tunneln
j_{TE}	Stromdichte für thermionische Emission
j_{TFE}	Stromdichte für thermionische Feldemission
j_s	Sättigungsstromdichte
j_t	Konstante proportional zur Defektdichte
\vec{k}	Wellenvektor
k_{F}	Fermi-Wellenvektor
l	Kontaktabstand
l_{min}	minimaler Kontaktpaarabstand
m_{T}	effektive Tunnelmasse
m_e	effektive Elektronenmasse
m_{e0}	effektive Elektronenmasse am LBM
m_h	effektive Lochmasse
m^*	reduzierte effektive Masse
n	Elektronendichte
n_{M}	kritische Ladungsträgerkonzentration des Mott-Übergangs
n_i	intrinsische Elektronendichte
\tilde{n}	Idealitätsfaktor
p	Lochdichte
p_{Ar}	Argonpartialdruck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
p_i	intrinsische Lochdichte
r_{O_2}	Sauerstoffanteil am Gesamtprozessdruck
t	Zeit
u	Fehler/Unsicherheit
w	elektrische Kontaktbreite
x	erste Ortskoordinate des kartesischen Koordinatensystems
y	zweite Ortskoordinate des kartesischen Koordinatensystems
z	dritte Ortskoordinate des kartesischen Koordinatensystems
α	Absorptionskoeffizient

α_{FL}	Koeffizient der freien Ladungsträgerabsorption
α'	Auger-Parameter
α_{NP}	Nicht-Parabolizitätsparameter
δ	Oxidwachstumsparameter
ΔE_{BGN}	Bandlückenverkleinerung durch Bandlücken-Renormierung
ΔE_{BM}	Bandlückenvergrößerung durch Burstein-Moss-Effekt
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
ΔG^0	Freie Standard-Reaktionsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔH^0	Standard-Reaktionsenthalpie
ΔH_{f}	Bildungsenthalpie
ΔH_{f}^0	Standard-Bildungsenthalpie
ΔS	Reaktionsentropie
ΔS^0	Standard-Reaktionsentropie
ε	elektrisches Feld
Θ	Bragg-Winkel
θ	Winkel zwischen Analysatorachse und Probennormale bei XPS-Messungen
Λ	inelastische mittlere freie Weglänge
λ	Wellenlänge
Λ_1	inelastische mittlere freie Weglänge in der Deckschicht
Λ_{s}	inelastische mittlere freie Weglänge im Substrat
$\tilde{\Lambda}$	effektive Dämpfungslänge
ν	Photonenfrequenz
ρ	spezifischer Widerstand
ϱ	Raumladungsdichte
ρ_{c}	spezifischer Kontaktwiderstand
ρ_{HL}	spezifischer Widerstand des Halbleiters
ρ_{M}	spezifischer Widerstand des Metalls
$\tilde{\rho}$	Dichte
σ	Standardabweichung
$\hat{\sigma}$	Varianz der Gauß-Verteilung
$\tilde{\sigma}$	Photoionisations-Wirkungsquerschnitt
ϕ	elektrisches Potential
ϕ_{bi}	Potentialdifferenz zwischen Metalloberfläche und Halbleiter-Volumen, „eingebautes“ Potential
Φ_{n}	Schottky-Barrierehöhe für den Kontakt zu einem n-Halbleiter
ϕ_{n}	Abstand zwischen Leitungsbandminimum und Fermi-Energie
ϕ_{OF}	elektrisches Potential an der Oberfläche
ϕ_{T}	Potentialunterschied beim Tunneltransport
X	Stoffmengenanteil
χ	Elektronenaffinität
$\hat{\chi}$	Elektronegativität

ω_p Plasmafrequenz

Für meine Eltern
Veronika und Reinhard Lange

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Im Jahr 2021 wurde im Deutschen Bundestag das neue Klimaschutzgesetz verabschiedet. Dessen übergeordnetes Ziel ist es, bis 2045 Treibhausgasneutralität zu erreichen [1]. Auf dem Weg dorthin müssen die CO₂-Emissionen durch fossile Energieträger stark reduziert werden. Außerdem muss der derzeitige und zukünftige Strombedarf durch regenerative Energiequellen abgedeckt werden können. Die Photovoltaik (PV) ist in der Lage, einen bedeutenden Beitrag zur Erreichung dieser Ziele zu leisten. Verschiedene Studien zeigten, dass dazu ein Ausbau der installierten PV-Leistung in Deutschland im Bereich von 200 GW bis 550 GW bis zum Jahr 2045 notwendig ist [2]. Um dieses enorme Wachstum finanziell zu bewältigen, müssen die Stromgestehungskosten sukzessive verringert werden. In der Solarzelltechnologie ist dies über eine Steigerung der Effizienz (bei gleichbleibenden oder ähnlichen Kosten), günstigere Produktion durch preiswertere Materialien und Prozesse (bei gleicher Effizienz) oder eine Verlängerung der Lebensdauer (robustere Technologien mit minimaler Degradation) möglich.

Derzeit beträgt der globale Anteil von PV-Modulen auf Basis von kristallinem Silizium (c-Si) etwa 90 % der gesamten industriellen Produktion [3, 4]. Die theoretisch maximal erreichbare Effizienz von c-Si-Einzel-Solarzellen aus hochqualitativem Wafermaterial von etwa 30 % [5, 6] ist jedoch fast erreicht. Eine weitere Steigerung des Wirkungsgrads durch verbesserte Volumeneigenschaften ist praktisch unmöglich. Die letzten Limitationen liegen in defektunabhängiger Auger-Rekombination begründet und sind somit intrinsischer Natur [7]. Großes Potential bietet aber die Modifizierung und Anpassung der Kontaktschichten [8].

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit zur Effizienzsteigerung – über das fundamentale Limit von Einzelabsorber-Solarzellen hinaus – ist die fortschreitende Entwicklung von Perowskit/c-Si-Tandem-Solarzellen, bei denen eine Perowskit-Topzelle mit einer hocheffizienten c-Si-Bottomzelle optoelektronisch gekoppelt wird. Durch die zwei Absorber mit unterschiedlichen Bandlücken kann ein größerer Teil des solaren Spektrums genutzt und dadurch Thermalisierungsverluste sowie parasitäre Absorption reduziert werden [9]. Das Aufrüsten von bestehenden c-Si-Zellprozessen mit zusätzlichen, relativ preiswerten Prozessschritten der Perowskit-Technologie kann eine schnelle industrielle Umsetzung und Markteinführung beschleunigen [10]. Durch die hohe Anzahl der beteiligten inneren Grenzflächen wird die physikalische und chemische Funktionsweise jedoch zunehmend komplexer [11].

In modernen Hocheffizienz-Solarzelltechnologien wie Silizium-Heteroübergang (engl. *silicon heterojunction*) (SHJ) und Tunneloxid-passivierte Kontakte (engl. *tunnel-oxide passivated contact*) (TOPCon) oder entsprechenden Tandem-Solarzellen werden transparente leitfähige Oxide (TCO) als Frontkontaktschichten eingesetzt. Kontaktwiderstände an Metall/Halbleiter- und Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen sind zentrale Effizienz-Verlustmechanismen solcher Bauteile. Ein großer Hebel in der Minimierung von Serienwiderstandsverlusten ist die Grenzfläche zwischen Indiumzinnoxid (ITO) und dem

dotierten Si (amorphes Silizium (a-Si) bei SHJ bzw. polykristallines Silizium (poly-Si) bei TOPCon) [7]. Geringe Kontaktwiderstände an dieser Grenzfläche sind durch eine niedrige Barrierehöhe oder effizienten Tunneltransport möglich [12].

Der Kontaktwiderstand des industrierelevanten ITO/a-Si-Stapels erreicht typischerweise ein Minimum durch Wärmebehandlungen bei 150 bis 180 °C, darüber hinaus steigt er annähernd exponentiell an [13]. Mehrere Autoren äußerten die Vermutung, dass unbeabsichtigt gebildete, parasitäre Si-Oxide an der ITO/Si-Grenzfläche mit der Verschlechterung der Kontaktqualität in Verbindung stehen [14, 15]. Simulationsstudien mit ultradünem SiO₂ (unterstöchiometrisches Siliziumdioxid) von bis zu 2 nm Dicke an der ITO/a-Si-Grenzfläche unterstützen diese Hypothese [12]. Über solche parasitären Oxide ist bisher nur wenig bekannt und ein experimenteller Nachweis steht aus. Eine äquivalente Beobachtung wurde für den ITO/poly-Si-Übergang in TOPCon-Solarzellen bei Ausheilvorgängen mit Temperaturen jenseits von 350 °C berichtet [16]. Das Phänomen ist nicht nur auf ITO-Kontakte beschränkt, sondern betrifft gleichermaßen auch andere technologisch relevante TCO/Si-Grenzflächen wie bspw. ZnO:Al/a-Si und ZnO:Al/poly-Si [15, 17, 18] oder ganz allgemein Metall/Oxid/Si-Übergänge [19–21]. Weiterhin kann die Problematik auch auf sauerstoffhaltige Schichten in oder zwischen Subzellen in Tandemanwendungen ausgeweitet werden [22]. Die vorliegende Forschungsarbeit macht es sich zur Aufgabe, korrelative Aussagen zu Mikrostruktur und elektrischem Kontaktwiderstand von parasitären Oxiden an ausgewählten, anwendungsorientierten Grenzflächen der Si-PV zu treffen und somit Wissenslücken zu schließen.

Die spezifischen Prozesseigenschaften wie der Sauerstoffpartialdruck bei der TCO-Abscheidung oder die Prozesstemperatur bzw. das nachfolgende Tempern scheinen die parasitäre Oxidbildung zu begünstigen [12, 15, 23]. Nanoskopische Informationen zu parasitären Schichten an diesen Grenzflächen sind nur spärlich vorhanden. Sie konzentrieren sich meist auf einen einzelnen Probenzustand [18] oder sind an Modellproben entstanden, bei denen z. B. die Depositionen ultradünner TCO-Schichten auf c-Si (oder Si auf TCO/Glas-Substraten) untersucht wurden [24–28]. Bei diesen Studien stellte sich heraus, dass parasitäre Oxide in analogen Materialsystemen in der Regel extrem dünn sind (wenige nm) und eine amorphe Struktur besitzen sowie nichtstöchiometrische Zusammensetzungen und unbekannte elektronische Zustände aufweisen [18, 27, 29]. Sie zeigen deshalb unerwartete elektrische Transporteigenschaften, über die *ab initio* keine Aussagen möglich sind [30, 31]. Teilweise bilden sie sich erst unter bestimmten Prozessbedingungen oder Nachbehandlungen, sodass repräsentative Grenzflächen nur in fertig prozessierten Proben enthalten sind.

Spezifische Serien- bzw. Übergangswiderstände von Kontakten mit parasitären Oxiden können sich über einen weiten Bereich von 10^{-2} mΩ cm² bis über 10^4 mΩ cm² erstrecken [15, 32]. Ein aktueller Standard bei der Bestimmung von spezifischen Kontaktwiderständen in SHJ- und TOPCon-Materialsystemen ist eine vertikale Kontaktgeometrie ähnlich der Methode nach Cox & Strack (CS), mit der Werte im einstelligen mΩ cm²-Bereich jedoch nur begrenzt erfasst werden können [13, 33]. Für die elektrische Charakterisierung von Kontakten mit parasitären Oxiden wird eine neue Methodik benötigt, die die Messung von spezifischen Kontaktwiderständen über einen größeren Wertebereich ermöglicht.

Der erhöhte Kontaktwiderstand, der von SiO₂ an der vergrabenen TCO/Si-Grenzfläche ausgeht, korreliert mit der Mikrostruktur der parasitären Oxide unter anderem über deren Dicke [12], Bedeckungsgrad [34] sowie mutmaßlich chemischer Zusammensetzung und elektronischer Defektzustände [30, 35–37] aufgrund veränderlicher

Potentialbarrieren und Transportprozesse für die elektrischen Ladungsträger. Deswegen wird in dieser Forschungsarbeit ein neuer korrelativer Ansatz zur Untersuchung von parasitären Oxiden an den industrierelevanten ITO/a-Si- und NiO_x/poly-Si-Grenzflächen verfolgt, der aus folgenden Elementen besteht:

1. Die ersten Herausforderungen liegen darin, die nm-dicken Oxidschichten an den vergrabenen Grenzflächen präparativ für die nachfolgende Analytik zugänglich zu machen und sie nachzuweisen.
2. Mit hochauflösenden Methoden wie (Raster-)Transmissionselektronenmikroskopie ((S)TEM) sollen Informationen über die Schichtdicke und den Bedeckungsgrad der parasitären Oxide gewonnen werden. Desweiteren soll erforscht werden, ob sie amorph, teilkristallin oder kristallin vorliegen.
3. Mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) bzw. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) im STEM sollen die elementare Zusammensetzung und der chemische Zustand der parasitären Oxide analysiert werden. Desweiteren sollen mit diesen Informationen qualitative Aussagen zu deren elektronischer Struktur, speziell der Bandlücke, getroffen werden.
4. Im finalen Schritt soll untersucht werden, wie der spezifische Übergangswiderstand des Kontakts mit den erwähnten Eigenschaften des parasitären Oxids korreliert und von begünstigenden Prozessfaktoren (Ausheiltemperatur T und Sauerstoffanteil des Prozessgases r_{O_2}) abhängt. Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, dass auch Kontaktwiderstände im $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ -Bereich gemessen werden müssen. Die dazu notwendige Methodenentwicklung soll folgendermaßen stattfinden:
 - (a) In Vorarbeiten wurde am Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP die sogenannte μ -TLM-Methode (Mikrotransferlängenmessung) patentiert [38], die die Ultrakurzpulslaser-basierte Herstellung und mikroelektrische Vermessung spezieller mikroskopischer Teststrukturen zur Bestimmung von spezifischen Kontaktwiderständen umfasst. Die Methode war bisher nicht ausreichend empfindlich und quantifizierbar. Sie soll über geeignete Modellproben, deren Widerstandswerte sich vom niederohmigen $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ -bis in den hochohmigen $\Omega \text{ cm}^2$ -Bereich erstrecken, verbessert und validiert werden.
 - (b) Als geeignetes Modellsystem wird Al/ZnO:Al/c-Si gewählt, weil die Al/ZnO:Al- und ZnO:Al/c-Si-Übergänge für niedrige bzw. hohe Kontaktwiderstände bekannt sind [15, 32, 39, 40]. Außerdem ist die parasitäre Oxidbildung für beide Grenzflächen in begrenztem Ausmaß bereits erforscht. Aluminium-dotiertes ZnO (AZO) wird aufgrund seiner industriellen Bedeutung als preiswerte Alternative zu ITO [15, 41–43] oder als elektronenselektiver Kontakt [44, 45] gewählt. Al könnte sich dabei als performante und günstige Metallisierung für die großflächige Anwendung von AZO in der Si-PV eignen [44].

Bisherige Studien beschränkten sich im Wesentlichen auf einen dieser Teilaspekte. Insofern stellt der korrelative Ansatz im Zuge dieser Dissertation eine neue Herangehensweise an das Verstehen der Kontaktbildung von reaktiven Metall/Oxid/Si-Übergängen dar. Für ein reales System wie SHJ- oder TOPCon-Multischichten sind die

obigen Punkte sehr komplex (ultradünne, amorphe Schichten an vergrabenen Grenzflächen mit ebenfalls amorphen benachbarten Schichten). Deswegen soll im ersten Schritt der korrelative Ansatz am vereinfachten und teilweise bekannten Probensystem Al/AZO/c-Si mit planaren, (poly-)kristallinen, wohldefinierten Grenzflächen unter kontrollierten Prozessbedingungen entwickelt werden. Neben dem Kennenlernen des methodischen Workflows können damit auch die Auflösungsgrenzen der Methoden eruiert werden.

Deswegen gliedert sich die Arbeit folgendermaßen: In Kapitel 2 werden Grundlagen zum Aufbau und zur Funktionsweise von SHJ- sowie TOPCon-Solarzellen mit kurzer Exkursion in das Gebiet entsprechender Perowskit/Si-Tandem-Architekturen vorgestellt. Das Fundament zum theoretischen Verständnis der elektronischen Struktur und der Transporteigenschaften von Halbleiter-Grenzflächen wird in Kapitel 3 gelegt. In Kapitel 4 schließen sich Grundlagen zur Magnetron-Kathodenzerstäubung und den in dieser Arbeit wichtigen Materialien ZnO/AZO und NiO an. Das Kapitel endet mit einer kurzen Einführung in thermodynamische und kinetische Bedingungen zur Bildung von parasitären Grenzflächenoxiden. In Kapitel 5 werden methodische Grundlagen zur Detektion von parasitären Oxiden und Untersuchung ihrer Eigenschaften vorgestellt. Die experimentelle Durchführung – von der Substratpräparation, über die Schichtabscheidung und weitere Prozessierung bis hin zur Charakterisierung – wird in Kapitel 6 erläutert. In Kapitel 7 wird gezeigt, wie durch den kombinierten Einsatz von μ -TLM und Mikrostrukturanalytik die Al/AZO-Kontaktbildung verstanden und erklärt werden kann. Kapitel 8 widmet sich der Adaption des μ -TLM-Prozesses auf waferbasierte Proben und der Anwendung des korrelativen Ansatzes auf die AZO/c-Si-Grenzfläche. Auf der Basis dieser Erkenntnisse wird in Kapitel 9 auf SHJ-Kontakte und die ITO/a-Si-Grenzfläche eingegangen, wie sie seit Kurzem in der neuen deutschen Fabrikationsstätte der Meyer Burger Technology AG gefertigt werden. Schließlich findet die korrelative Messtechnik in Kapitel 10 Anwendung auf den NiO_x/poly-Si-Übergang als potentiellen Kontakt- und Verbindungsstapel zur Verwendung in Perowskit/TOPCon-Tandem-Solarzellen. In Kapitel 11 werden alle Ergebnisse zusammengefasst und noch einmal übergeordnet diskutiert.

Teil I

Grundlagen und Experimentelles

Kapitel 2

Grenzflächen in modernen Si-Solarzellen mit passivierten selektiven Kontakten

2.1 Die SHJ-Solarzelle

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Der grundlegende Aufbau einer monofazialen SHJ-Solarzelle mit dem zugehörigen Banddiagramm ist in Abb. 2.1 dargestellt. Das Herzstück der Solarzelle ist der c-Si-Absorber mit der Bandlücke $E_g(\text{c-Si})$. Ankommende Photonen mit einer Energie $E = h\nu > E_g(\text{c-Si})$ werden in ihm absorbiert und erzeugen dabei freie Elektronen und Löcher. Diese bewegen sich durch das Si-Volumen, bis sie auf die Grenzflächen zu den benachbarten Schichten treffen. Dort sorgen Passivierungen aus intrinsischem, hydrogeniertem a-Si (a-Si:H(i)) für eine geringe Dichte von Defektzuständen und verhindern so ungewollte Ladungsträgerrekombinationen. Die selektiven Kontaktschichten aus dotiertem a-Si:H(n/p)¹, die auch als Elektronentransportmaterial (ETM) und Lochtransportmaterial (LTM) bezeichnet werden, erfüllen mehrere Aufgaben. Sie stellen asymmetrische Bandversätze an beiden Grenzflächen des Absorbers her, induzieren Bandverbiegungen im c-Si und sorgen für unterschiedliche Leitfähigkeiten von Elektronen und Löchern [46]. Generierte Elektronen (Löcher) im c-Si treffen an der Grenzfläche zum LTM (ETM) auf eine Potentialbarriere und werden reflektiert (rote Pfeile in Abb. 2.1). Andererseits gibt es keine solche Hürde an der Grenzfläche zum ETM (LTM), sodass die Elektronen (Löcher) diese Grenzfläche überwinden können. LTM und ETM fungieren in gewisser Weise als semipermeable Membranen [47] und führen zur Trennung der Ladungsträgertypen. Die Ladungsträger bewegen sich entlang der Potentialgradienten in entgegengesetzte Richtungen. Löcher können an der Rückseite über die vollflächige Metallisierung einfach extrahiert und abgeführt werden. Auf der Vorderseite befindet sich aber nur ein schmales Metallgitter als Elektrode (meist aus Ag), um möglichst viel Licht Richtung Absorber passieren zu lassen. Deswegen wird zwischen Frontkontakt und ETM zusätzlich eine TCO-Schicht (in kommerziellen Zellen meist ITO) eingefügt. Es hat einen hohen Transmissionsgrad im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich und sorgt für die notwendige laterale Leitfähigkeit, um Elektronen aus dem c-Si effizient zur Frontelektrode zu transportieren.

In kristallinen Festkörpern können Elektronen durch die Fernordnung und perfekte Translationssymmetrie als Bloch-Wellen beschrieben werden. Die Elektronen sind delokalisiert und dehnen sich über den gesamten Festkörper aus. Dies führt zur Entstehung der bekannten Bandstruktur und der Bandlücke bei Halbleitern. A-Si in SHJ-Solarzellen

¹In der Notation dieser Arbeit wird das H meist nicht explizit angegeben.

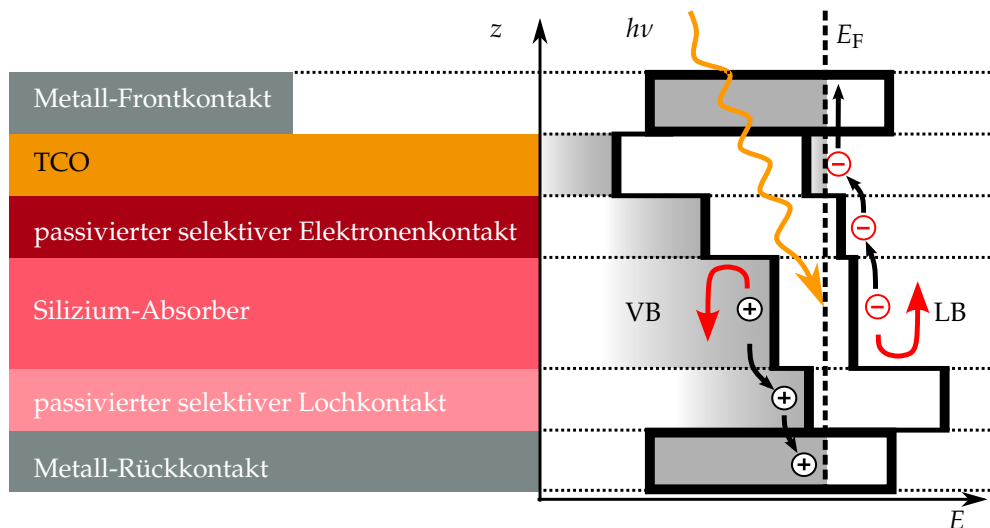


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer idealen SHJ-Solarzelle (links) und zugehöriges elektronisches Banddiagramm (rechts). Besetzte Zustände sind grau dargestellt. Bandverbiegungen durch Raumladungseffekte wurden vernachlässigt. Elektronen sind als „-“ und Löcher als „+“ eingezeichnet.

(wie auch alle parasitären Oxidschichten an vergrabenen Grenzflächen in dieser Arbeit) kommt aber in amorpher Struktur vor. In amorphen Festkörpern fehlt die Fernordnung und es gibt nur eine Nahordnung, die sich auf einen Bereich von wenigen nm beschränkt. Insofern kann der Wellenvektor \vec{k} nicht definiert werden und damit entfällt auch das Konzept der Bandstruktur $E(\vec{k})$. Stattdessen wird mit der Zustandsdichte als charakteristische Größe gearbeitet. Je größer die Unordnung im Festkörper, desto mehr sind die elektronischen Wellenfunktionen auf kleine Volumina beschränkt und desto stärker sind die Elektronen lokalisiert [48]. Nichtsdestotrotz sagen theoretische Arbeiten und Computersimulationen voraus, dass die Zustandsdichte für amorphe Materialien derer von kristallinen Materialien sehr ähnelt [48]. Insbesondere gibt es auch eine Art „Pseudo“-Bandlücke (die sogenannte *mobility gap*) in der Zustandsdichte mit entsprechenden Kanten (*mobility edges*), die delokalisierte elektronische Zustände von den lokalisierten Bandausläufer-Zuständen (*tail states*) trennen [49]. Dem Autor sind diese Unterschiede bewusst, zur Vereinfachung wird in der gesamten Arbeit trotzdem schlicht von Bandlücken in Verbindung mit amorphen Halbleitern gesprochen. Ähnlich zu kristallinen Festkörpern hängen die Ladungstransporteigenschaften von amorphen Materialien maßgeblich von den energetischen Zuständen nahe den Kanten und Bandausläufer-Zuständen ab. Diese sind – besonders für parasitär entstandene Schichten infolge von Grenzflächenreaktionen – meist unbekannt, weshalb *ab initio* oft keine Aussagen über die Leitfähigkeit getroffen werden können.

2.1.2 Verlustmechanismen

Die Performance der SHJ-Technologie ist durch Verlustmechanismen begrenzt. Es wird zwischen optischen Verlusten sowie Rekombinations- und Serienwiderstandsverlusten unterschieden. Optische Verluste treten während der Lichteinkopplung und der Transmission durch die Zelle bis zur Absorption im c-Si-Volumen auf. Es kann sich dabei um Abschattung durch die Frontmetallisierung, ungewollte Reflexion an der

Oberfläche und an internen Grenzflächen sowie um parasitäre Absorption im TCO oder den passivierten, selektiven Schichten handeln [50].

Rekombinationsverluste

Verluste durch Rekombination photogenerierter Elektronen und Löcher treten im c-Si-Volumen, in den a-Si-Schichten, im TCO sowie an allen Grenzflächen auf. Die Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination im c-Si ist aufgrund der indirekten Bandlücke vernachlässigbar. Die nichtstrahlende Rekombination über Defektzustände überwiegt in diesen Fällen (Shockley-Read-Hall-Rekombination) und limitiert die Leistungsfähigkeit der Solarzelle. Die hohe Dichte von Defektzuständen an den Grenzflächen zu den metallischen Elektroden macht es notwendig, den Minoritätsträgertransport durch die Kontaktmaterialien zu unterdrücken [50]. Dies wird durch unterschiedliche Leitfähigkeiten für Elektronen und Löcher im a-Si(p/n) gewährleistet [7]. Geringe Defektzustandsdichten auf der Waferoberfläche werden durch die a-Si:H(i)-Passivierschichten erreicht [51]. Optische und Rekombinationsverluste werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt, der Fokus liegt auf den Serienwiderstandsverlusten.

Serienwiderstandsverluste

Jede Schicht und jede Grenzfläche im SHJ-Schichtstapel bewirkt einen Widerstand für den Ladungsträgertransfer zu den Metallkontakten. Dadurch erhöht sich der Serienwiderstand der Solarzelle und der Kurzschlussstrom nimmt ab, was schließlich die Effizienz der Solarzelle verringert. Beiträge zum Serienwiderstand leisten:

- der spezifische Widerstand des Si-Wafers $\rho(\text{c-Si})$;
- der Kontaktwiderstand zwischen a-Si(i) und c-Si sowie der Volumenwiderstand² der a-Si(i)-Schicht;
- der Kontaktwiderstand zwischen TCO/a-Si(n/p) auf der Vorderseite bzw. Metall/a-Si(p/n) auf der Rückseite;
- der laterale Stromtransport durch das TCO aufgrund des endlichen Schichtwiderstands $R_{\text{sh}}(\text{TCO})$;
- der Kontaktwiderstand zwischen Metallisierung und TCO, sowie
- der Linienwiderstand des Metallgitters.

Verlustanalysen zu verschiedenen SHJ-Solarzelltypen sind exemplarisch in [52, 53] zu finden. Ein beträchtlicher Teil des Serienwiderstands in SHJ-Solarzellen entfällt auf den TCO/a-Si(n/p)-Kontakt. Ab etwa $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ beginnt der Kontaktwiderstand signifikanten Einfluss auf die Zelleffizienz zu nehmen, weil der Spannungsabfall an den Kontakten bei Stromdichten von mehreren 10 mA/cm^2 bei der Maximalleistung nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der offenen Klemmenspannung ist [46]. Niedrige Kontaktwiderstände sind aber nicht nur für effizienten vertikalen Ladungstransfer erforderlich, sondern auch für den lateralen Transport vorteilhaft. Ein geringerer Kontaktwiderstand begünstigt die elektrische Kopplung zwischen c-Si-Wafer und TCO, sodass ein erhöhter Anteil des lateralen Stromtransports zu den Kontaktfingern auch im Si-Volumen stattfindet [52]. Das senkt die Anforderungen an die Leitfähigkeit des TCO

²In dieser Arbeit wird immer wieder vom „Volumen“ einer Schicht gesprochen, auch wenn es sich dabei um Dünnschichten handelt. Dies dient zur besseren Abgrenzung von den entsprechenden Grenzflächeneigenschaften.

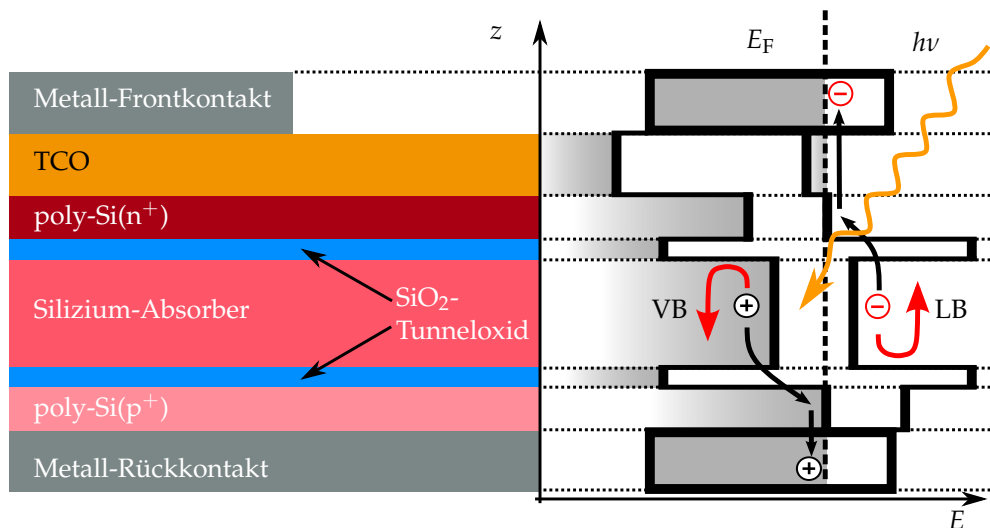


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer idealen TOPCon-Solarzelle (links) und zugehöriges elektronisches Banddiagramm (rechts). Besetzte Zustände sind grau dargestellt. Bandverbiegungen durch Raumladungseffekte und interne elektrische Felder im Tunneloxid wurden vernachlässigt. Elektronen sind als „-“ und Löcher als „+“ eingezeichnet.

und ermöglicht damit auch den Einsatz alternativer und preiswerterer Materialien, bspw. AZO anstatt ITO [41].

2.1.3 Übergangsmetalloxide als alternative ladungsträgerselektive Schichten

Übergangsmetalloxide sind vielversprechende alternative Materialien zum dotierten a-Si für die Verwendung als ladungsträgerselektive Schichten, weil sie aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Bandlücken geringere parasitäre Absorptionsverluste ermöglichen [54]. Abhängig von ihrer Valenzband- bzw. Leitungsband-Diskontinuität (VB/LB) mit Si und ihrer Austrittsarbeit können sie als ETM oder LTM Anwendung finden [21, 55]. So wurde bspw. NiO_x bereits erfolgreich als LTM [56, 57] bzw. TiO_x als ETM [58] in SHJ-Solarzellen eingesetzt. Andere Autoren berichteten von aufgedampftem MoO_x ($x < 3$) als lochselektive Kontaktschicht mit Kontaktwiderständen von $< 30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ [19]. Allerdings waren die Kontakte nicht temperaturstabil und die Kontaktwiderstände divergierten für Ausheiltemperaturen $> 227 \text{ }^\circ\text{C}$, unter anderem durch Verdickung einer SiO₂-Schicht an der MoO_x/Si-Grenzfläche [20]. Nichtlineare I - U -Kennlinien wurden auch für Al/WO_x/c-Si-Kontakte ($x < 3$) beim Tempern unterhalb von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ gefunden, wobei 2 bis 3 nm AlO_x und 2 nm SiO₂ im Stapel nachgewiesen wurden [21]. Offensichtlich wird in vielen Fällen der vorteilhafte Einfluss der Volumeneigenschaften der Übergangsmetalloxide von übermäßigen Grenzflächenreaktionen in Verbindung mit Si durch die Bildung von oxidischen Transportbarrieren überschattet.

2.2 Die TOPCon-Solarzelle

2.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Die grundlegende Struktur einer monofazialen TOPCon-Solarzelle mit dem zugehörigen Banddiagramm ist schematisch in Abb. 2.2 dargestellt. Der Aufbau und die

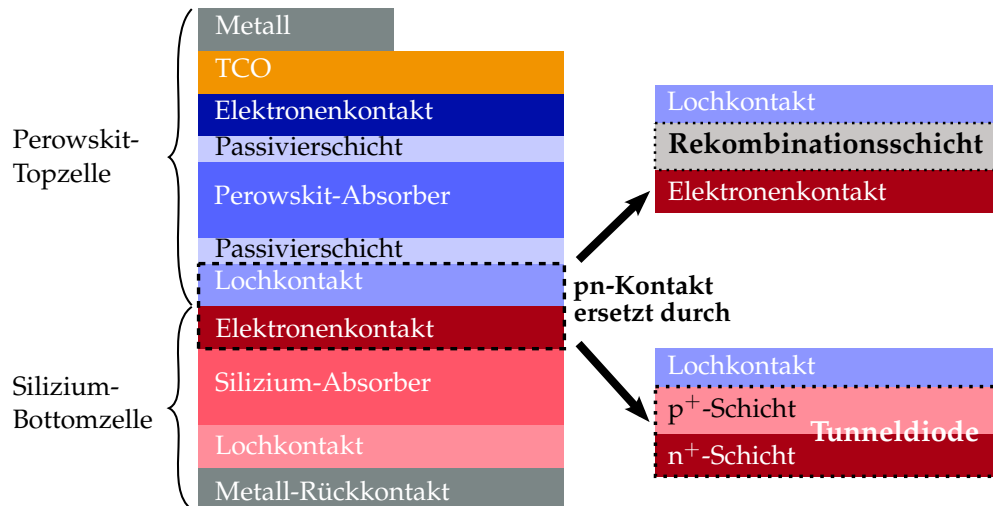


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau einer monolithischen Perowskit/Si-Tandem-Solarzelle in pin-Konfiguration. Elektronen- und Lochkontakt der Si-Subzelle sind hier passiviert und ladungsträgerselektiv.

Funktionsweise sind ähnlich zu SHJ-Solarzellen, wobei sich die Technologien hauptsächlich durch die passivierten, selektiven Kontaktschichten zu beiden Seiten des c-Si-Absorbers unterscheiden. In TOPCon-Solarzellen wird die Passivierung durch ein SiO_2 -Tunneloxid von etwa 1 bis 2 nm Dicke auf dem c-Si-Absorber erreicht. Darauf wird dotiertes poly-Si (n^+ / p^+) als selektive Kontaktschichten abgeschieden. Ein TCO auf der Frontseite in Kombination mit einem metallischen Gitter ermöglicht auch hier effizienten lateralen Ladungsträgertransport zu den Elektroden. Die höhere Temperaturtoleranz des poly-Si im Gegensatz zum a-Si:H bei SHJ lässt die Verwendung alternativer Materialien oder Temperprozesse zu [23].

2.2.2 Serienwiderstandsverluste

Der poly-Si/ SiO_2 /c-Si-Kontaktwiderstand ist typischerweise sehr gering, $\sim 4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei hoher bzw. $\sim 0,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei niedriger Oxidintegrität [59]. Durch die gute Kopplung zwischen c-Si und poly-Si unterstützt der Wafer den lateralen Transport photogenerierter Ladungsträger. Ein signifikanter Anteil des Serienwiderstands ist dem poly-Si/TCO-Übergang zuzurechnen. Der Sputterprozess bei der TCO-Deposition ist bekannt dafür, die Passivierqualität der poly-Si/c-Si-Grenzfläche zu degradieren [16]. Die ursprüngliche Passivierung kann bei Ausheilprozessen bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ wiederhergestellt werden, wobei aber der Kontaktwiderstand der poly-Si/TCO-Grenzfläche überaus stark ansteigt [16]. Numerische Simulationen lassen das Wachstum eines parasitären Oxids an der poly-Si/TCO-Grenzfläche als eine mögliche Erklärung des Anstiegs des Kontaktwiderstands zu [12].

2.3 Perowskit/Si-Tandem-Solarzellen

Der Wirkungsgrad konventioneller Si-Solarzellen kann über das Shockley-Queisser-Limit hinaus gesteigert werden, indem hocheffiziente Topzellen aus Absorbermaterialien mit größeren Bandlücken mit regulären Si-Bottomzellen in Form von Tandem-Bauelementen kombiniert werden. Perowskit-Solarzellen aus organisch/anorganischen Halogenid-Perowskiten sind aufgrund ihres hohen optischen Absorptionskoeffizienten

und regelbarer Bandlücke [60], hoher Defekttoleranz [61] und kostengünstiger sowie simpler Prozessierbarkeit [4] besonders für die Tandemintegration mit Si-Solarzellen geeignet.

Ihr Aufbau ist ähnlich zu Abb. 2.1, bestehend aus dem intrinsischen Perowskitabsorber, der beidseitig passiviert und von LTM und ETM eingeschlossen ist. Bei der Architektur der Perowskit-Topzelle wird zwischen nip- („regulär“) und pin-Konfiguration („invertiert“) unterschieden, je nachdem, ob zuerst ETM (bei nip) oder LTM (bei pin) auf die Bottomzelle abgeschieden wird. Die Verschaltung der Subzellen kann monolithisch (zweipolig), dreipolig oder vierpolig erfolgen [4], wobei der Fokus hier auf monolithischen Tandem-Solarzellen liegt. Der schematische Aufbau solch eines Bauelements in pin-Konfiguration ist in Abb. 2.3 zu sehen. Die Stromgestehungskosten für eine monolithische Perowskit/Si-Tandem-Solarzelle sind für alle aktuellen und kommerziell erhältlichen Si-Bottomzell-Technologien, d. h. PERC (Zellen mit passivierter Emissionselektrode und Rückseite (engl. *passivated emitter and rear cell*)), TOPCon und SHJ, nahezu gleich [62]. Ein wichtiger Aspekt, der für die Integrierbarkeit der Tandem-Solarzelle zu berücksichtigen ist, ergibt sich aus der Abscheidungs- und Verarbeitungsreihenfolge. Die Perowskit-Teilzelle wird immer nach der Si-Zelle hergestellt, unabhängig von der genauen Technologie der Bottomzelle. Deswegen muss jede weitere Schichtabscheidung auf die Bottomzelle oder entsprechende Prozessierung innerhalb des Temperaturbudgets der Bottomzelle liegen. Für SHJ-Zellen liegt die Grenze bei etwa 200 °C [63].

2.3.1 NiO_x als LTM in der Perowskit-Subzelle

Erhebliche Effizienzsteigerungen [64–66] und erhöhte Degradationsresistenzen [11, 67] der Perowskit-Teilzelle können durch Optimierung der Grenzflächeneigenschaften [68] und eine geeignete Materialauswahl erreicht werden. Ungeachtet dessen läuft die industrielle Produktion von Perowskit/Si-Tandems erst (stockend) an. Eine der größten Herausforderungen, die die Kommerzialisierung dieser Technologie behindern, sind deren Langzeit-Stabilitätsprobleme, die zum Teil durch die organischen Transportschichten verursacht werden. Insbesondere die bekanntesten und performantesten p-Typ-Materialien wie PEDOT:PSS [69], Spiro-OMeTAD oder PTAA [70] zeigen gravierende Defizite. Diese Probleme können gelöst werden, indem die flüchtigen organischen Verbindungen durch anorganische Schichten ersetzt werden, die temperatur- und feuchtigkeitsstabiler sind. Daher wird in der Perowskit-Solarzellenforschung nach anorganischen p-Typ-Materialien gesucht. Ein vielversprechendes LTM ist NiO_x [70–72]. Invertierte Perowskit-Solarzellen mit NiO_x als LTM haben mitunter die höchsten dokumentierten Stabilitäten bei erhöhten Temperaturen und unter Feuchtigkeit und Beleuchtung erreicht, während sie einen vergleichbaren Wirkungsgrad zu ihren organischen Gegenstücken beibehalten haben [71]. Allerdings kann an der NiO_x/Perowskit-Grenzfläche eine schädigende Elektron/Proton-Transfer-Redoxreaktion stattfinden, wenn ein Überschuss an Ni-Atomen in einer Oxidationsstufe ≥ 3 vorliegt [73]. Insofern sind das Verständnis und die Kontrolle der NiO_x-Oberflächen- und Grenzflächenchemie von größter Bedeutung für die Material- und Prozessintegration innerhalb des Tandem-Herstellungsprozesses.

2.3.2 Verschaltung der Subzellen

Neben der Effizienzmaximierung jeder Subzellentechnologie steht vor allem auch die elektro-optische Verbindung zwischen den Teilzellen im Fokus. Unabhängig davon, welche Bottomzelle auch verwendet wird: In jedem Fall müssen beide Teilzellen elektronisch

gekoppelt werden und die Grenzflächenstruktur muss einen effizienten Ladungsträgertransport gewährleisten. Ohne weitere Vorkehrungen treffen an der Verbindungsstelle das LTM der Perowskit-Zelle und das ETM der Si-Zelle aufeinander und bilden einen pn-Übergang, der den Stromfluss zwischen den Teilzellen blockiert (Abb. 2.3 rechts) [9]. Das Problem kann gelöst werden, indem eine der folgenden Kontaktstrukturen implementiert wird:

- eine Rekombinationsschicht (meist auf der Basis eines TCO), die das Perowskit-LTM mit dem Si-ETM verbindet [22]. In der Mehrheit aktueller Perowskit/Si-Tandem-Solarzellen kommen SHJ-Bottomzellen zum Einsatz [9, 60, 63, 74, 75]. Das TCO der SHJ-Subzelle kann dann direkt als Rekombinationsschicht adaptiert werden [10].
- ein Si-basierter n^+/p^+ -Tunnelkontakt zwischen dem Perowskit-LTM und dem Si-ETM. Der poly-Si(n^+)/poly-Si(p^+)-Tunnelkontakt bietet eine naheliegende und hocheffiziente Zusammenschaltung der Perowskit-Zelle mit einer TOPCon-Bottomzelle, mit einem hohen Wärmebudget und geringem Kontaktwiderstand von $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ [76, 77], bei der das ETM der Bottomzelle direkt zum Verbindungsaufbau genutzt werden kann. Sahli u. a. [75] nutzten bspw. eine Tunneldiode aus p^+ - und n^+ -dotiertem, nanokristallinen Si, die direkt auf das a-Si(n) der texturierten SHJ-Bottomzelle abgeschieden wurde.

Simulationen haben ergeben, dass beide Kontaktschemata auf texturierten Oberflächen ähnliche Leistungen erbringen sollten, während der Si-Tunnelübergang bei planaren Oberflächen Vorteile gegenüber dem Rekombinationsübergang haben dürfte [62].

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, unter welchen Prozessbedingungen gesputtertes NiO_x (s- NiO_x) und nasschemisch abgeschiedenes NiO_x (nc- NiO_x) als LTM der Perowskit-Zelle in Verbindung mit einer hocheffizienten TOPCon-Bottomzelle mit poly-Si-Tunnelkontakt genutzt werden könnten. Dabei bildet sich ein NiO_x /poly-Si-Übergang und die chemische Aktivität dieser Verbindung soll erforscht werden. Es ist vorstellbar, dass dabei SiO_2 entsteht, welches die Kontakteigenschaften stark beeinträchtigen könnte [57].

Kapitel 3

Elektronische Struktur und Transporteigenschaften von Halbleiter-Grenzflächen

Die Halbleiter/Vakuum-Grenzfläche (Halbleiter-Oberfläche) als idealisiertes Modellsystem ist die einfachste Halbleiter-Grenzfläche, die betrachtet werden kann. Der folgende Abschnitt dient der Einführung von allgemeinen Konzepten wie Raumladungsdichte und Bandverbiegung, welche auf die komplexeren Metall/Halbleiter- oder Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen übertragbar sind. In vielen Fällen – z. B. bei unipolaren Kontakten unter geringer Injektion, bei der nur der Majoritätsträgertransport relevant ist – kann das elektronische Verhalten an der Grenzfläche von einem entartet dotierten zu einem nicht entartet dotierten Halbleiter als Metall/Halbleiter-Übergang approximiert werden. Deswegen werden in den folgenden Ausführungen speziell die elektronischen Theorien des Metall/Halbleiter- und Metall/Isolator/Halbleiter-Kontakts behandelt. Sie dienen als idealisierte Modellvorstellungen bei (Nicht-)Existenz von parasitären, isolierenden Oxiden an diesen Grenzflächen. Die Modelle werden genutzt, um Formeln herzuleiten, die den Serienwiderstand dieser Kontakte (Kontaktwiderstand) mit der Oxiddicke sowie der chemischen Zusammensetzung und Struktur der Grenzfläche in Verbindung bringen. Letzteres wird durch die Bandstruktur an der Grenzfläche berücksichtigt.

3.1 Die Halbleiter/Vakuum-Grenzfläche

3.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Die periodische Anordnung der Atome im idealen Kristallgitter von Festkörpern führt zur Ausbildung der bekannten elektronischen Bandstruktur. An Oberflächen und Grenzflächen ist diese Periodizität gebrochen und es existieren andere Bindungszustände oder nicht abgesättigte Bindungen (sogenannte *dangling bonds*). Dadurch entstehen u. a. neue elektronische Zustände innerhalb der Bandlücke, welche als Donatoren oder Akzeptoren relativ einfach freie Elektronen oder Löcher abgeben können. Nach außen hin muss der Halbleiter aber weiterhin elektrisch neutral sein. Die Forderung nach Ladungsneutralität ergibt, dass die Oberflächenladung Q_{OF} durch eine betragsmäßig gleich große, aber entgegengesetzte Raumladung Q_{RL} unterhalb der Halbleiter-Oberfläche kompensiert wird: $Q_{\text{OF}} = -Q_{\text{RL}}$. Die lokale Änderung der Ladungsträgerdichte an der Halbleiter-Oberfläche führt zur Ausbildung einer Raumladungszone (RLZ). Das resultierende elektrische Feld bewirkt eine Verbiegung der elektronischen Energiebänder. Diese Bandverbiegung (engl. *band bending*) entsteht durch die unzureichende Abschirmung der Oberflächenladung aufgrund der relativ geringen Konzentration freier Ladungsträger in intrinsischen oder niedrig dotierten Halbleitern. In Metallen mit

ihrer Elektronendichte von $n \approx 10^{23}/\text{cm}^3$ liegt die Abschirmlänge in der Größenordnung von einzelnen Atomlagen, während sie bei Halbleitern mit Ladungsträgerdichten von $n \approx 10^{17}/\text{cm}^3$ bei mehreren 1 bis 10 nm liegt [78].

Im Folgenden wird der eindimensionale Fall einer Halbleiter/Vakuum-Grenzfläche (kurz Halbleiter-Oberfläche) betrachtet, welche sich bei $z = 0$ befindet. Der Halbleiter erstreckt sich über den positiven Halbraum $z \geq 0$. Die Bandverbiegung nahe der Oberfläche kann durch ein elektrostatisches Potential

$$\phi(z) = \frac{1}{e} [E_{\text{VBM}}(z \rightarrow \infty) - E_{\text{VBM}}(z)] = \frac{1}{e} [E_{\text{LBM}}(z \rightarrow \infty) - E_{\text{LBM}}(z)] \quad (3.1)$$

beschrieben werden, wobei $E_{\text{VBM}}(z \rightarrow \infty)$ bzw. $E_{\text{LBM}}(z \rightarrow \infty)$ die konstanten Volumenwerte für das VB bzw. LB (genauer: Valenzbandmaximum (VBM) bzw. Leitungsbandminimum (LBM)) weit entfernt von der Oberfläche sind [79]. Die maximale Bandverbiegung tritt genau an der Oberfläche auf und soll als $e\phi(z=0) = e\phi_{\text{OF}}$ bezeichnet werden. Das Potential ϕ und die Raumladungsdichte q sind durch die Poisson-Gleichung

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = -\frac{q(z)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3.2)$$

verknüpft. Die Raumladungsdichte setzt sich aus Beiträgen von ionisierten Donatoren N_{D}^+ und Akzeptoren N_{A}^- sowie räumlich-abhängigen Elektronen im LB und Löchern im VB zusammen,

$$q(z) = e \cdot [N_{\text{D}}^+ - N_{\text{A}}^- - n(z) + p(z)] . \quad (3.3)$$

Die freien Ladungsträgerdichten in den Bändern berechnen sich allgemeingültig zu

$$n = N_{\text{LB}} F_{1/2} \left(\frac{E_{\text{F}} - E_{\text{LBM}}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad (3.4)$$

$$p = N_{\text{VB}} F_{1/2} \left(-\frac{E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}}{k_{\text{B}}T} \right) , \quad (3.5)$$

wobei $F_{1/2}$ das Fermi-Dirac-Integral ist. E_{F} gibt die Lage des Fermi-Niveaus an und N_{LB} (N_{VB}) ist die Zustandsdichte der Leitungsbandkante (Valenzbandkante),

$$N_{\text{LB}} = 2 \left(\frac{m_{\text{e}}k_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3.6)$$

$$N_{\text{VB}} = 2 \left(\frac{m_{\text{h}}k_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} . \quad (3.7)$$

Für nicht entartete Halbleiter (E_{F} liegt innerhalb der Bandlücke E_{g}) und nicht zu hohe Temperaturen T , sodass $|E_{\text{LBM}} - E_{\text{F}}|, |E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}| > 3k_{\text{B}}T$, ist die Wahrscheinlichkeit für einen besetzten Bandzustand (Elektronen im LB oder Löcher im VB) $\ll 1$ und Fermi-Dirac-Verteilungen können durch Boltzmann-Verteilungen approximiert werden. Das Fermi-Dirac-Integral hat dann eine analytische Lösung und die Konzentration von Elektronen im LB ergibt sich zu

$$n = N_{\text{LB}} \exp \left(\frac{E_{\text{F}} - E_{\text{LBM}}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad (3.8)$$

bzw. von Löchern im VB zu

$$p = N_{\text{VB}} \exp \left(-\frac{E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}}{k_{\text{B}}T} \right) . \quad (3.9)$$

Für intrinsische und extrinsische Halbleiter ist das Produkt aus n und p bei konstanter Temperatur T konstant und nur noch abhängig vom Absolutwert der Bandlücke. Dieser Fakt ist als das Massenwirkungsgesetz bekannt. Es lautet

$$np = n_i p_i = n_i^2 = p_i^2 = \text{const}, \quad (3.10)$$

wobei n_i und p_i die intrinsischen Elektronen- und Lochkonzentrationen sind. Aus der Forderung nach Ladungsneutralität $-n + p = 0$ folgt die Lage des intrinsischen Fermi-Niveaus zu

$$E_{F,i} = \frac{E_{\text{VBM}} + E_{\text{LBM}}}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right). \quad (3.11)$$

Für intrinsische Halbleiter liegt die Fermi-Energie bei $T = 0$ K genau in der Mitte der Bandlücke E_g und verschiebt sich nur langsam mit der Temperatur Richtung LB oder VB.

Im Halbleiter liegen Donatoren neutral (d. h. mit einem Elektron besetzt) mit der Dichte N_D^0 oder ionisiert (unbesetzt von einem Elektron bzw. besetzt von einem Loch und positiv geladen) mit der Dichte N_D^+ vor. Für die Gesamtkonzentration N_D gilt deshalb:

$$N_D = N_D^0 + N_D^+. \quad (3.12)$$

Analog setzt sich die Gesamtakzeptorkonzentration N_A aus den Einzelkonzentrationen neutraler (von einem Loch besetzter) Akzeptoren N_A^0 sowie ionisierter Akzeptoren N_A^- zusammen und es gilt wiederum

$$N_A = N_A^0 + N_A^-. \quad (3.13)$$

Durch die Dotierung wird die Fermi-Energie E_F für n-Halbleiter mehr Richtung LB verschoben, sodass $E_F > E_{F,i}$ gilt. Bei p-Halbleitern wiederum verschiebt sich E_F stärker in Richtung VB, sodass $E_F < E_{F,i}$ gilt. Im Folgenden soll ein Spezialfall zur Lösung der Poisson-Gleichung 3.2 an Halbleiter-Oberflächen berechnet werden.

3.1.2 Schottky-Modell, starke Verarmung

Eine starke Verarmung tritt auf, falls die Bandverbiegung viel größer als die thermische Energie $k_B T$ ist, $|e\phi_{\text{OF}}| \gg k_B T$. In einem n-Halbleiter mit akzeptorartigen (negativ geladenen) Oberflächenzuständen wird die positive, kompensatorische Raumladung durch ionisierte Donatoren vermittelt. Freie Elektronen im LB können aufgrund der starken Bandverbiegung vernachlässigt werden. Die Besetzung der Donatoren fällt innerhalb eines Energiebereichs von $4k_B T$ von etwa 1 auf 0 [80], d. h., bei genügend starker Bandverbiegung geschieht der Wechsel von besetzten zu unbesetzten Donatorzuständen auf einer Längenskala, welche sehr klein gegenüber der Dicke der Raumladungszone d_{RLZ} ist. Die Raumladungsdichte kann in diesem Fall als Treppenfunktion

$$\rho(z) = \begin{cases} eN_D & \text{für } 0 \leq z \leq d_{\text{RLZ}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.14)$$

approximiert werden, wobei hier angenommen wurde, dass alle Donatoren innerhalb der RLZ ionisiert sind und außerhalb Ladungsneutralität gilt. Einsetzen in Gl. 3.2 und zweimalige Integration liefert mit den Randbedingungen $\phi(z=0) = \phi_{\text{OF}}$ und $\phi(z=d_{\text{RLZ}}) = 0$

$$\phi(z) = -\frac{eN_D}{2\epsilon_0\epsilon_r} (z - d_{\text{RLZ}})^2, \quad 0 \leq z \leq d_{\text{RLZ}}. \quad (3.15)$$

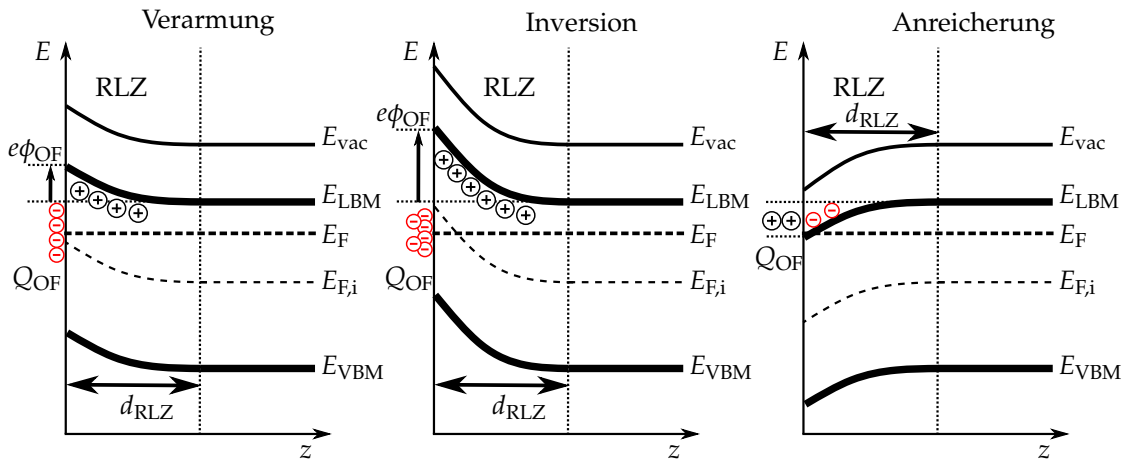


Abbildung 3.1: Typen der Bandverbiegung an der Oberfläche eines n-Halbleiters. Oberflächen- und Raumladungen sind je nach Ladungszustand als „-“ (negativ) bzw. umkreistes „+“ (positiv) angedeutet.

Die maximale Bandverbiegung an der Oberfläche ist $e\phi_{\text{OF}} = -\frac{e^2 N_D}{2\epsilon_0 \epsilon_r} d_{\text{RLZ}}^2 < 0$, d. h., die Bänder sind nach oben – vom konstanten Fermi-Level weg – verbogen.

Allgemein können je nach Typ (akzeptor- oder donatorartig) und Dichte der Oberflächenzustände sowie freier Ladungsträgerdichte mehrere Fälle unterschieden werden. Diese sind in Abb. 3.1 für einen n-Halbleiter veranschaulicht. Akzeptorartige Oberflächenzustände führen zu einer Bandverbiegung nach „oben“ und einer lokalen Verringerung der freien Elektronendichte und damit der Leitfähigkeit nahe der Oberfläche. Dieses Gebiet wird Verarmungszone genannt. Analog dazu führen donatorartige Oberflächenzustände zu einer Bandverbiegung nach „unten“ und zu einer lokalen Erhöhung der Elektronendichte. Durch diese Anreicherungsschicht wird die Leitfähigkeit an der Oberfläche gesteigert. Für sehr hohe Oberflächenzustandsdichten ist die Verbiegung der Energiebänder so stark, dass das intrinsische Fermi-Level $E_{F,i}$ das (konstante) Fermi-Level E_F kreuzt. In diesem Bereich ist die Konzentration von Löchern größer als die Elektronenkonzentration. Dieser Fall wird deshalb auch Inversion genannt.

3.2 Metall/Halbleiter-Kontakte

Metall/Halbleiter-Kontakte bilden die Grundlage für eine Vielzahl von elektro-optischen Bauteilen, braucht doch jedes Gerät auf Halbleiterbasis, wie komplex es auch aufgebaut sein mag, elektrische Anschlüsse zur Injektion oder Extraktion von Ladungsträgern. Dieser Kontakt sollte in den meisten Fällen ohmsches Verhalten, d. h. bidirektionalen Ladungstransport, mit vernachlässigbarem Spannungsabfall ermöglichen. Nur dann ist gewährleistet, dass der Kontakt nicht die gesamte Strom-Spannungs-Charakteristik des Bauteils bestimmt. In diesem Abschnitt wird erst die Bandstruktur der Metall/Halbleiter-Grenzfläche erklärt und anschließend werden Mechanismen des Stromtransports über diesen Kontakt vorgestellt. Daraus werden Formeln zur Vorhersage des Kontaktwiderstands abgeleitet.

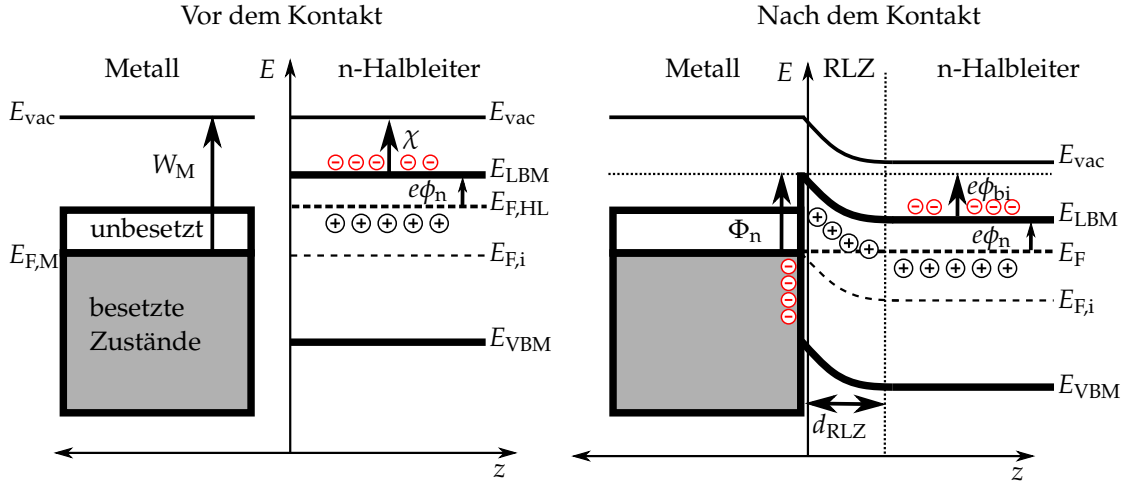


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines Metall/Halbleiter-Kontakts ohne Grenzflächenzustände. Links sind die beiden Materialien noch durch Vakuum voneinander getrennt, rechts wurde der elektrische Kontakt hergestellt und das thermodynamische Gleichgewicht hat sich eingestellt. Frei bewegliche Elektronen im Leitungsband sind als rotes „-“ und unbewegliche ionisierte Donatoren mit einem umkreisten „+“ angedeutet.

3.2.1 Bandstruktur ohne Grenzflächenzustände

Der Halbleiter erstreckt sich über den positiven Halbraum $z \geq 0$, im negativen Halbraum $z < 0$ befindet sich ein unendlich ausgedehntes Metall. Beide Materialien sind vorerst durch Vakuum voneinander getrennt. Im weiteren Verlauf wird nur der Fall eines n-Halbleiters betrachtet. Er ist durch seine Elektronenaffinität χ charakterisiert, welche die energetische Lage des LBM relativ zum Vakuum-Level E_{vac} angibt, $\chi = E_{vac} - E_{LBM}$. Das Metall ist durch seine Austrittsarbeit W_M gekennzeichnet, welche als Lage der metallischen Fermi-Energie relativ zum Vakuum-Level $W_M = E_{vac} - E_{F,M}$ definiert ist. Der Abstand zwischen LBM und Fermi-Level des Halbleiters soll als $e\phi_n = (E_{LBM} - E_{F,HL})$ bezeichnet werden. Für nicht entartete Halbleiter ist $\phi_n > 0$. Wenn Metall und Halbleiter nun bei $z = 0$ in Kontakt gebracht werden, wird es so lange zu einem Austausch beweglicher Ladungsträger kommen, bis sich im thermodynamischen Gleichgewicht ein gemeinsames Fermi-Level in Metall und Halbleiter etabliert hat. Für $E_{F,HL} > E_{F,M}$ fließen Elektronen vom Halbleiter zum Metall. Die negative Überschussladung im Metall wird durch eine positive Raumladung im Halbleiter aufgrund der zurückgelassenen ionisierten Donatoren kompensiert. Es entsteht die sogenannte Schottky-Barriere der Größe

$$\Phi_n = W_M - \chi. \quad (3.16)$$

Wie schon in Abschnitt 3.1 erläutert, kommt es zur Entstehung einer RLZ mit assoziierter Bandverbiegung. Im Metall ist diese aufgrund der geringen Abschirmlänge nur wenige 0,1 nm dünn und kann damit vernachlässigt werden. Elektronen im Halbleiter bewegen sich in einem Potential $\phi(z)$ analog zur Definition gegeben in Gl. 3.1 mit der maximalen Potentialbarriere am Metall/Halbleiter-Interface $\phi_{bi} = \phi(z = 0) = \Phi_n/e - \phi_n$. ϕ_{bi} wird in der Fachliteratur auch oft als eingebaute Spannung oder engl. *built-in potential* bezeichnet. Die exakte Form der Bandverbiegung ergibt sich durch die Lösung der Poisson-Gl. 3.2 und ist im Rahmen der abrupten Näherung (Schottky-Modell) ebenfalls durch Gl. 3.15 mit $\phi_{OF} = \phi_{bi}$ gegeben.

3.2.2 Metallinduzierte Grenzflächenzustände (MIGS)

Laut Gl. 3.16 müsste es eine lineare Abhängigkeit der Schottky-Barriere von der metallischen Austrittsarbeit geben, $\partial\Phi_n/\partial W_M = 1$. Dies ist in der Realität nur bedingt der Fall. Vor allem für kovalent gebundene Halbleiter findet man $0 \leq \Phi_n/\partial W_M < 1$ [79, 81]. Bardeen unternahm einen ersten Versuch der Erklärung [82]. Er nahm an, dass die Oberflächenzustände der reinen Halbleiter-Oberfläche nach der Metallabscheidung weiterbestehen und die Fermi-Energie pinnen. Die Schottky-Barriere wäre dann unabhängig von der metallischen Austrittsarbeit und $\partial\Phi_n/\partial W_M = 0$. Das Bardeen-Modell versagt ebenfalls bei der Erklärung realer Metall/Halbleiter-Kontakte, da die Grenzflächenzustände stark durch die Metallabscheidung beeinflusst werden.

Eine aktuelle Theorie basiert auf sogenannten metallinduzierten Grenzflächenzuständen (MIGS). Diese entstehen aufgrund des Bruchs der Kristallperiodizität an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche, falls das LB des Metalls auf die Bandlücke des Halbleiters trifft. Dabei werden – selbst im Falle idealer, abrupter Grenzflächen ohne jegliche Defekte – Grenzflächenzustände induziert, deren Wellenfunktionen sich exponentiell gedämpft im Halbleiter ausbreiten. Das Kontinuum der Metallzustände „entweicht“ in die virtuellen Grenzflächenzustände (VIGS) des Halbleiters, welche wiederum von der Volumen-Bandstruktur des Halbleiters abgeleitet sind [80]. Die MIGS mit einer Flächendichte von $\gtrsim 10^{12}/\text{cm}^2$ liegen innerhalb der Bandlücke und sind wie freie Oberflächenzustände eher donator- oder akzeptorartig einzuordnen. Es existiert ein Ladungs-Neutralitätslevel E_{CNL} (auch *branching point* genannt), das beide Typen voneinander trennt. Liegt E_F unterhalb (oberhalb) von E_{CNL} , so sind donatorartige (akzeptorartige) Grenzflächenzustände unbesetzt (besetzt) und bewirken eine große positive (negative) Ladung. Das ist energetisch ungünstig und E_F wird nahe E_{CNL} lokalisiert sein. Die Schottky-Barriere für einen n-Halbleiter im Rahmen des MIGS-Modells berechnet sich zu [80]

$$\Phi_n = E_{\text{LBM}} - E_{\text{CNL}} + \hat{S} (\hat{\chi}_M - \hat{\chi}_{\text{HL}}) . \quad (3.17)$$

$\hat{\chi}_M$ und $\hat{\chi}_{\text{HL}}$ sind die Elektronegativitäten für Metall und Halbleiter. Die Größe \hat{S} wird Slope-Parameter genannt. Das Konzept kann durch das IFIGS-Modell (grenzflächeninduzierte Zustände, engl. *interface-induced gap states*) auch auf Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen erweitert und verallgemeinert werden.

Es soll betont werden, dass das MIGS/IFIGS-Modell ideale Grenzflächen beschreibt und als solches chemische oder mikrostrukturelle Veränderungen an den Grenzflächen vernachlässigt. Für ein vollständiges Verständnis der Schottky-Barrierebildung einer konkreten Grenzfläche müssen solche Sachverhalte berücksichtigt werden. Insbesondere die Bildung parasitärer Oxidschichten sowie Interdiffusionen werden erwartungsgemäß zu beträchtlichen Modifikationen führen.

3.2.3 Ladungstransport über die Grenzfläche und Kontaktwiderstand

Die Anisotropie des Stromtransports durch den Schottky-Kontakt kann folgendermaßen verstanden werden: Ein Elektron im Metall muss klassisch betrachtet stets die Schottky-Barriere Φ_n überwinden, wenn es die Grenzfläche zum Halbleiter traversieren möchte. Beim Anlegen einer positiven Spannung $U > 0$ an das Metall (bzw. einer negativen Spannung an den n-Halbleiter) werden Elektronen in die RLZ gedrängt und die Potentialbarriere wird gemäß $\Phi_n - U$ kleiner. Elektronen können dann leichter vom Halbleiter in das Metall fließen. Diese Polarität wird Vorwärtsrichtung genannt. Andererseits führt eine negative Spannung am Metall zu einer Vergrößerung der RLZ und nur einem geringen Strom (weil nur wenige Elektronen durch thermische Anregung

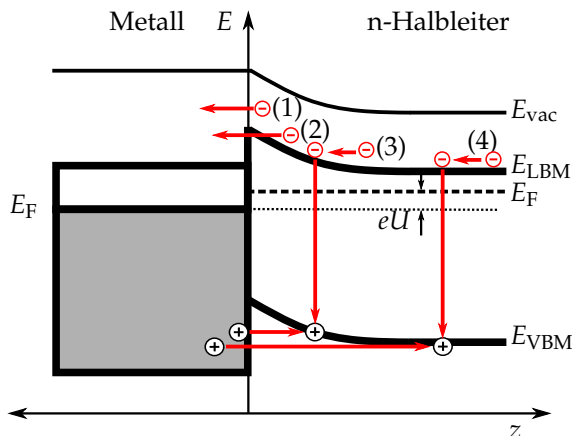


Abbildung 3.3: Ladungsträger-Transportprozesse über den Metall/Halbleiter-Kontakt [83]: (1) thermionische Emission über die Barriere, (2) Tunneln durch die Barriere, (3) Rekombination innerhalb der Raumladungszone und (4) Minoritätsladungsträgerinjektion vom Metall. Elektronen sind als rotes „-“ und Löcher mit einem umkreisten „+“ angedeutet.

oder Tunnelprozesse die Barriere überwinden bzw. passieren können, siehe unten). Dies ist die Grundlage für die gleichrichtende Eigenschaft von Schottky-Kontakten mit verarmter RLZ.

Der Stromtransport durch die Metall/Halbleiter-Grenzfläche kann über verschiedene Mechanismen geschehen. Diese sind in Abb. 3.3 für einen n-Halbleiter veranschaulicht. Je nach Materialkombination können Metall/Halbleiter-Kontakte ohmsch oder gleichrichtend sein. Ein ohmscher Kontakt, welcher den Strom in beide Richtungen gut leitet und eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie aufweist, kann allgemein durch eine Anreicherungsschicht erreicht werden. Die Schottky-Barriere ist dann negativ bzw. nicht existent und der Elektronentransfer erfolgt ungehindert in beide Richtungen. Aber auch ein Metall/Halbleiter-Kontakt kann streng genommen als ohmscher Kontakt interpretiert werden, falls der Spannungsabfall über die RLZ klein gegenüber dem Serienwiderstand des Halbleiter ist. Dies ist gegeben, falls der spezifische Kontaktwiderstand [84]

$$\rho_c = \left(\frac{\partial j}{\partial U} \right)^{-1} \Big|_{U=0} \quad (3.18)$$

ausreichend gering ist. U ist die am Kontakt angelegte Spannung und j die resultierende Stromdichte durch die Grenzfläche hindurch. ρ_c ist nicht von der Kontaktgeometrie abhängig und kann damit leicht zwischen verschiedenen Materialkombinationen verglichen werden. Im Weiteren werden die theoretischen j - U -Kennlinien für die unterschiedlichen Transportvorgänge über die Metall/Halbleiter-Grenzfläche vorgestellt und daraus die spezifischen Kontaktwiderstände abgeleitet.

Thermionische Emission

Thermionische Emission (TE) über die Barriere ((1) in Abb. 3.3) involviert die hochenergetischen Elektronen der Fermi-Dirac-Verteilung, welche annähernd durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden können. Die Stromdichte vom Halbleiter durch die Grenzfläche in das Metall ist in dem Fall exponentiell von der angelegten Spannung U abhängig. Nach Berücksichtigung von Ladungstransport in beide Richtungen gilt [83]

$$j_{TE} = j_s \left[\exp \left(\frac{eU}{\tilde{n}k_B T} \right) - 1 \right] \quad (3.19)$$

mit der Sättigungsstromdichte j_s

$$j_s = A^* T^2 \exp \left(-\frac{\Phi_n}{k_B T} \right). \quad (3.20)$$

$A^* = 4\pi m_e k_B^2 / h^3 = 1,2 \cdot 10^6 (m_e / m_0) [A / (m^2 K^2)]$ ist die Richardson-Konstante. \tilde{n} wird Idealitätsfaktor genannt, er trägt dem Bildladungseffekt (oft auch Schottky-Effekt genannt) Rechnung [83]. In Vorwärtsrichtung wird der Abstand zwischen Fermi-Level und Barriere-Maximum verringert, sodass die Stromstärke ansteigt. In Rückwärtsrichtung verringert sich der Strom. Der Kontaktwiderstand nach Gl. 3.18 ist

$$\rho_c = \left(\frac{\partial j_{TE}}{\partial U} \right)^{-1} \Big|_{U=0} = \frac{\tilde{n} k_B}{e A^* T} \exp \left(\frac{\Phi_n}{k_B T} \right) \propto \frac{1}{T} \exp \left(\frac{1}{T} \right). \quad (3.21)$$

Eine kleine Schottky-Barriere wird also nur einen geringen Kontaktwiderstand verursachen. Bei einer Anreicherungsschicht fehlt jegliche Barriere und der bidirektionale Ladungstransport kann ungehindert erfolgen. Thermionische Emission dominiert den Ladungstransport bei niedrig dotierten Halbleitern und hohen Temperaturen.

Tunneltransport

Klassisch betrachtet können Elektronen auf einer Seite der RLZ die Potentialbarriere zur jeweils anderen Seite nicht durchdringen. Im quantenmechanischen Bild fällt die elektronische Wellenfunktion aber von ihrem Anfangswert exponentiell innerhalb der Barriere ab. Für ausreichend dünne RLZ ist damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der anderen Seite der Barriere nicht mehr vernachlässigbar klein. Nach dem Schottky-Modell für starke Verarmung ist $d_{RLZ} \propto N_D^{-\frac{1}{2}}$, d. h., die Dicke der RLZ und damit die Barriere ist dann besonders dünn. Der Tunnel-Transport durch die Barriere ((2) in Abb. 3.3) ist also vor allem für sehr hoch oder entartet dotierte Halbleiter relevant.

Es kann zwischen zwei Prozessen unterschieden werden. Dies ist einerseits das Tunneln von Elektronen nahe der Fermi-Energie durch die Barriere. Dieser Effekt wird Feldemission (FE) oder F-N-Tunneln (Fowler-Nordheim-Tunneln) genannt [85, 86]. Er ist für niedrige Temperaturen der dominante Mechanismus. Für höhere Temperaturen erlangt der hochenergetische Anteil der Fermi-Dirac-Verteilung Relevanz. Die entsprechenden Elektronen besetzen Zustände mit höherer potentieller Energie, wo sie eine dünnere Barriere vorfinden [87, 88]. Diesen Vorgang nennt man thermionische Feldemission (TFE).

Unter FE ist die Stromdichte in Vorwärtsrichtung [88, 89]

$$j_{FE} = \underbrace{\frac{A^{**} T \pi}{c_1 k_B \sin(\pi c_1 k_B T)}}_{j_s} \exp(-\Phi_n / E_{00}) \exp(eU / E_{00}), \quad (3.22)$$

wobei $c_1 = \frac{1}{2E_{00}} \log \left(\frac{4(\Phi_n / e - U)}{-\phi_n} \right)$. Für entartete Halbleiter liegt das Fermi-Level im LB und $\phi_n < 0$. A^{**} ist die effektive Richardson-Konstante und $E_{00} = e\hbar/2 \cdot \sqrt{N_D / (m_e \epsilon_s)}$ ist ein für diesen Prozess charakteristischer Energieparameter. Die Sättigungsstromdichte ist nicht mehr durch 3.20 gegeben, sondern es gilt

$$j_s \propto \exp \left(-\frac{\Phi_n}{E_{00}} \right), \quad (3.23)$$

d. h., die Stromdichte ist nur noch sehr schwach von der Temperatur abhängig. Der spezifische Kontaktwiderstand ist

$$\rho_c \propto \frac{1}{T} \exp(\Phi_n / E_{00}). \quad (3.24)$$

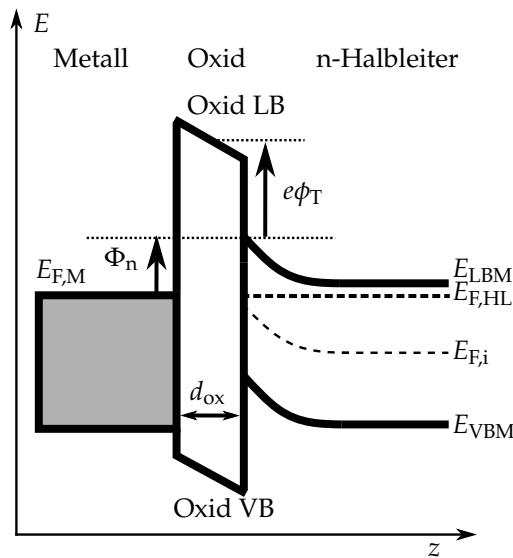


Abbildung 3.4: Banddiagramm eines Metall/Oxid/Halbleiter-Kontakts im thermodynamischen Gleichgewicht.

Man beachte hier die weitaus geringere Temperaturabhängigkeit gegenüber TE, weil T nicht mehr in der Exponentialfunktion vorkommt. Wegen $E_{00} \propto \sqrt{N_D}$ hat die Dotierung einen starken Einfluss auf den spezifischen Kontaktwiderstand. Das kann ausgenutzt werden, um gute ohmsche Kontakte zu realisieren, falls die Schottky-Barriere Φ_n nicht verringert werden kann.

Für den TFE-Bereich ergibt sich [89]:

$$j_{\text{TFE}} = \frac{A^{**} T \sqrt{\pi E_{00}} e^{(\Phi_n/e - \phi_n - U)} \exp\left[-\frac{e\phi_n}{k_B T} - \frac{\Phi_n - e\phi_n}{E_0}\right] \exp\left(\frac{eU}{E_0}\right)}{k_B \cosh(E_{00}/k_B T)} \quad (3.25)$$

Der charakteristische Energieparameter ist nun aber gegeben als $E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right)$. Der Kontaktwiderstand folgt als [89]

$$\rho_c \propto \exp\left[\frac{\Phi_n}{E_{00} \coth(E_{00}/k_B T)}\right] \quad (3.26)$$

FE dominiert, falls $T \ll E_{00}/k_B$. Für sehr hohe Temperaturen $T \gg E_{00}/k_B$ spielt Tunneln keine Rolle mehr und der Strom wird durch TE über die Barriere vermittelt. Im Zwischenbereich $T \approx E_{00}/k_B$ findet TFE statt.

3.3 Metall/Isolator/Halbleiter-Kontakte

3.3.1 Bandstruktur

In Metall/Isolator/Halbleiter-Übergängen befindet sich zwischen Metall und Halbleiter eine dünne isolierende Schicht, welche oft als Oxid mit der Dicke d_{ox} ausgeführt ist. Die resultierende Struktur wird dann als MOS-Kontakt (Metall/Oxid/Halbleiter, engl. *metal oxide semiconductor*) bezeichnet. Im Allgemeinen kann der Isolator als Halbleiter mit großer Bandlücke behandelt werden. Ein idealer MOS-Kontakt zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus [83]:

1. Ohne angelegte Spannung ist die Differenz der Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter 0, d. h. $W_M = W_{\text{HL}}$.

2. Die einzigen stationären Ladungen befinden sich im Halbleiter und auf der Metalloberfläche.
3. Das Oxid ist ein „perfekter“ elektrischer Isolator. Es hat einen unendlichen Widerstand und es gibt keinen klassischen Ladungstransport unter DC-Vorspannung (Gleichstrom, engl. *direct current*).

Für einen realen MOS-Übergang ist Punkt (1) meist nicht erfüllt. Der Unterschied im Kontaktpotential $W_{\text{HL}} - W_{\text{M}}$ wird teilweise durch die Bandverbiegung im Halbleiter und teilweise durch einen Spannungsabfall über den Isolator aufgrund eines internen Felds getragen [90, 91]. Das Banddiagramm solch eines MOS-Kontakts ist in Abb. 3.4 zu sehen. Im Gegensatz zu Metall/Halbleiter-Kontakten wird TE von Ladungsträgern aufgrund der großen Energiebarrieren $e\phi_{\text{T}}$ von typischerweise einigen eV keine Rolle spielen. Quantenmechanischer Tunneltransport durch die Barriere ist der vorherrschende Transportprozess in diesen Kontaktstrukturen, welcher maßgeblich von der Oxiddicke d_{ox} geprägt wird.

3.3.2 Tunneltransport durch die Barrierschicht

Der Tunnelprozess kann auf verschiedene Arten stattfinden, wobei hier der Schwerpunkt auf direktes Tunneln sowie F-N-Tunneln gelegt und nur Majoritätsladungsträgertransport durch Elektronen betrachtet wird. Weiterhin wird angenommen, dass keine Grenzflächenzustände an den Übergängen zwischen Metall/Oxid und Oxid/Halbleiter existieren.

Direktes Tunneln

Die Tunnelwahrscheinlichkeit für eine rechteckige Barriere mit effektiver Höhe $e\phi_{\text{T}}$ und Dicke d_{ox} ist [92]

$$P_{\text{T}} \approx \exp \left[-\frac{2d_{\text{ox}}\sqrt{2m_{\text{T}}e\phi_{\text{T}}}}{\hbar} \right]. \quad (3.27)$$

Dabei ist m_{T} die effektive Elektronen-Tunnelmasse. Der Tunnelstrom folgt im Wesentlichen der Abhängigkeit in Gl. 3.19 für TE, welche mit der Tunnelwahrscheinlichkeit P_{T} modifiziert ist [92]:

$$j_{\text{DT}} = A^* T^2 P_{\text{T}} \exp \left(-\frac{\Phi_{\text{n}}}{k_{\text{B}} T} \right) \left[\exp \left(\frac{eU}{\tilde{n}k_{\text{B}} T} \right) - 1 \right]. \quad (3.28)$$

Der Kontaktwiderstand nach Gl. 3.18 ist

$$\rho_{\text{c}} = \left(\frac{\partial j_{\text{DT}}}{\partial U} \right)^{-1} \Big|_{U=0} = P_{\text{T}}^{-1} \cdot \frac{\tilde{n}k_{\text{B}}}{eA^* T} \exp \left(\frac{\Phi_{\text{n}}}{k_{\text{B}} T} \right) \quad (3.29)$$

und damit indirekt proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit. Dicke isolierende Oxidschichten und hohe Barrieren durch große LB-Diskontinuitäten werden den Kontaktwiderstand exponentiell erhöhen.

Fowler-Nordheim-Tunneln

In dickeren Oxiden dominiert F-N-Tunneln den Stromtransport. Eine hohe Feldstärke ϵ durch eine ausreichend große Spannung verformt die Potentialbarriere des Oxids derart, dass die Ladungsträger effektiv eine dreieckige Potentialbarriere spüren und in das LB des Oxids tunneln können. Je höher die Feldstärke, desto schmaler erscheint

die Barriere. Die Ladungsträger müssen demnach gar nicht die gesamte Oxiddicke durchdringen. Die Stromdichte aufgrund von F-N-Tunneln ist [89]

$$j_{\text{FN}} = \frac{e^2 \varepsilon^2}{16\pi^2 \hbar \phi_{\text{T}}} \exp \left[\frac{-4\sqrt{2m_{\text{T}}}(e\phi_{\text{T}})^{3/2}}{3\hbar e \varepsilon} \right]. \quad (3.30)$$

Hierbei ist $e\phi_{\text{T}}$ die maximale Höhe der Tunnelbarriere. $j_{\text{FN}} \propto \varepsilon^2 \exp(1/\varepsilon)$ ist besonders hervorzuheben. Der Strom ist nur indirekt über die Feldstärke von der Oxiddicke abhängig und es besteht keine Temperaturabhängigkeit.

Kapitel 4

Synthese, Materialien und Festkörperreaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden NiO- und AZO-Dünnschichten abgeschieden. Der Großteil der Proben wurde mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt. In diesem Kapitel wird die genannte Synthesemethode näher erläutert. Im Anschluss werden grundlegende Eigenschaften der beiden Materialien erörtert. Abschließend werden Bedingungen dargelegt, die zur Bildung von parasitären Oxiden bei Festkörperreaktionen führen können.

4.1 Magnetron-Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung (auch Sputterabscheidung genannt) ist ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung. Der schematische Aufbau eines entsprechenden Beschichtungsapparats ist in Abb. 4.1 dargestellt. Über einen Gaseinlass wird das Prozessgas (im vorliegenden Fall Ar, auch gemischt mit anderen reaktiven Gasen wie bspw. O₂) in einen evakuierten Rezipienten eingelassen. Der Prozessdruck wird über Massendurchflussregler und/oder ein Drosselventil vor der Vakuumpumpe eingestellt. In der Vakuumkammer befinden sich zwei planare Elektroden, zwischen denen eine Hochspannung angelegt wird. Das Target mit dem Zielmaterialsystem zur Abscheidung bildet die Kathode. Das Substrat, auf dem die Dünnschicht abgeschieden werden soll, wird auf der Anode platziert. Durch Stoßionisation der Gasatome bildet sich im Rezipienten ein Plasma, welches aus positiv geladenen Ar⁺-Ionen und negativ geladenen Elektronen besteht. Die Ar⁺-Ionen werden durch die angelegte Spannung Richtung Target beschleunigt und lösen durch Impulsübertrag Atome des Targets heraus [93]. Diese bewegen sich Richtung Substrat und kondensieren dort als dünne Schicht.

Beim Magnetron-Sputtern befinden sich Permanentmagnete auf der Rückseite des Targets. Elektronen aus dem Plasma werden durch das Magnetfeld auf schraubenförmige Bahnen abgelenkt, was ihren Weg verlängert und die durchschnittliche Zahl an Stößen pro Elektron erhöht. Die Elektronendichte und damit die Ionisationswahrscheinlichkeit ist dort am größten, wo die Magnetfeldlinien parallel zur Targetoberfläche verlaufen [94]. In diesem Bereich ist der Abtrag auf der Targetoberfläche besonders hoch, was zum Entstehen der für das Magnetron-Sputtern typischen Erosionsgräben (*race tracks*) führt [95]. Gegenüber konventionellem Sputtern zeichnet sich die Magnetron-Kathodenzerstäubung durch einen höheren Ionisationsgrad des Plasmas und höhere Abscheideraten bei gleichem Prozessdruck aus .

Bei DC-Anregung können nur elektrisch leitfähige Targetmaterialien abgeschieden werden, weil es sonst durch den andauernden Ionenstrom zum Target bzw. Elektronenstrom zum Substrat zur Aufladung von beiden Elektroden käme, was die angelegte

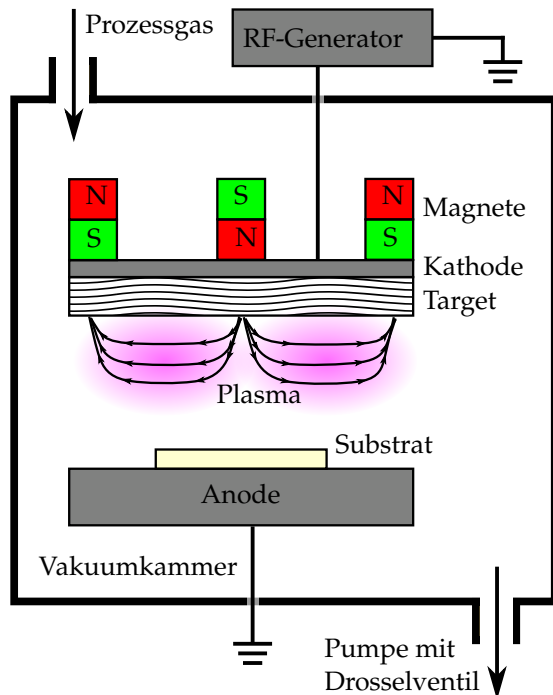


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau einer Magnetron-Sputteranlage. Magnetischer Nord- bzw. Südpol sind in Rot bzw. Grün gekennzeichnet. Das Plasma der Gasentladung ist als violette, diffuse Wolke angedeutet. Im Bereich paralleler Magnetfeldlinien über der Targetoberfläche ist die Elektronendichte und damit auch die Ionendichte im Plasma am höchsten.

Spannung kompensieren und den Sputterprozess zum Erliegen bringen würde. Gepulste DC-Anregung mit kurzen Gegenspannungen kann genutzt werden, um die Targetoberfläche während der „Aus“-Phasen zu entladen. Das Problem kann weiter verhindert werden, indem RF-Anregung (Hochfrequenz (engl. *radio-frequency*)) mit einem hochfrequenten Wechselfeld bei typischerweise 13,56 MHz angewendet wird. Bei solch hohen Frequenzen können die vergleichsweise schweren Ionen dem schnellen Potentialwechsel nicht folgen, während die Elektronen im Plasma oszillieren [95]. Die Aufladung der Targetoberfläche wird dadurch begrenzt und auch halbleitende oder isolierende Materialien können abgeschieden werden.

4.2 Materialien

4.2.1 Zinkoxid

ZnO ist ein II-VI-Verbindungshalbleiter mit einer direkten Bandlücke am Γ -Punkt von etwa 3,3 eV und einer hohen Exzitonenbindungsenergie von etwa 60 meV bei Raumtemperatur [96]. Es kann entweder in der hexagonalen Wurzitstruktur oder in der kubischen Zinkblendestruktur kristallisieren [97], wobei die Wurzitstruktur bei Standardbedingungen am stabilsten ist [98]. Nachfolgend wird ausschließlich die Wurzitstruktur behandelt, weil diese Kristallstruktur für alle AZO-Schichten der vorliegenden Forschungsarbeit vorgefunden wurde. Aufgrund der geringen Symmetrie dieser Struktur in [001]-Richtung ist diese Achse polar [97], sodass ZnO starke piezoelektrische Effekte bei Deformation in dieser Richtung zeigt. Es findet dadurch Anwendung als elektromechanischer Sensor, Aktor oder Wandler [99].

Das LB ist aus s-Orbitalen und das VB aus p-Orbitalen aufgebaut. Die Spin-Bahn-Kopplung führt zur Aufspaltung der 6-fachen Entartung des VB in ein 4-fach und ein 2-fach entartetes VB. Durch Kristallfeld-Aufspaltung wird die Entartung weiter aufgehoben, sodass drei 2-fach entartete Valenzbänder mit leicht unterschiedlichen Energien existieren [100]. Diese werden als A-, B- und C-Valenzband bezeichnet. Insofern existieren genau betrachtet drei Bandlücken, entsprechend den Übergängen von

VB A, B oder C zum LB. Es gilt $E_g(A) < E_g(B) < E_g(C)$, A liegt im Banddiagramm also am höchsten. Die Unterschiede sind jedoch marginal und liegen im Bereich von einigen 10 meV [101]. Die Bandlücke kann durch das Herstellen einer Legierung mit Mg zu $Mg_xZn_{1-x}O$ bis etwa 4,0 eV für $x = 0,33$ [40, 102] angehoben werden. Konträr dazu bewirkt der Einbau von Cd zu $Cd_xZn_{1-x}O$ das Herabsenken der Bandlücke auf bis zu 3,0 eV [103].

ZnO kann in Form von Einkristallen sowohl als Volumen-Material [104] als auch epitaktisch als Dünnschicht [105] synthetisiert werden. In großflächigen Anwendungen kommen ZnO-Dünnschichten jedoch meist polykristallin vor. Diese können mit einer Vielzahl von Methoden abgeschieden werden, darunter Sprühpyrolyse [106–109], Rotationsbeschichtung [110], Atomlagen-Abscheidung (engl. *atomic layer deposition*) (ALD) [111], Molekularstrahlepitaxie (engl. *molecular beam epitaxy*) (MBE) [112], gepulste Laserabscheidung (engl. *pulsed laser deposition*) (PLD) [102, 103], chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*) (CVD) [105, 113] und Kathodenzerstäubung [98, 114–133]. Die in dieser Abhandlung verwendete Methode zur ZnO-Schichtabscheidung ist die Magnetron-Kathodenzerstäubung.

Intrinsische ZnO-Schichten sind meist ungewollt n-dotiert und p-leitendes ZnO herzustellen, hat sich als äußerst schwierig erwiesen. Die Gründe für diese Neigung zur natürlichen n-Leitung sind auch nach vielen Jahren Forschung nicht ausreichend geklärt [99]. O-Vakanzen oder interstitielles Zn wurden oft als mögliche Ursachen diskutiert [134–136]. Dieser Behauptung widersprechen aber computergestützte Berechnungen und Elektronenspinresonanz-Ergebnisse, denen zufolge native Punktdefekte als Quelle der n-Leitung auszuschließen sind [137–139]. Neben intrinsischen Defekten kann die Leitfähigkeit von ZnO durch das Einbringen von Fremdatomen in gewissem Rahmen gesteuert werden. Die Elemente B, Al, Ga oder In der III-Hauptgruppe haben auf Zn-Plätzen innerhalb der ZnO-Matrix ein zusätzliches Valenzelektron, welches nicht zur Elektronenpaarbindung gebraucht wird und durch wenige 10 meV aus dem Störstellenatom gelöst werden kann. Diese Elemente wirken als Donatoren und werden zur n-Dotierung von ZnO genutzt [113, 140].

Wichtige Materialparameter von ZnO sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die effektive Elektronenmasse senkrecht zur [001]-Achse ist als inverse Ableitung zweiter Ordnung der elektronischen Dispersionsrelation, also der Leitungsbandstruktur im \vec{k} -Raum, definiert: $m_e^{-1} = 1/\hbar^2 \frac{d^2 E_{LB}(k)}{dk^2}$ (im eindimensionalen Fall). Für kleine \vec{k} in der Nähe des LBM ist die Dispersionsrelation parabolisch und die effektive Masse damit konstant. Für signifikant höhere Energien als E_{LBM} trifft das allerdings nicht mehr zu und die effektive Masse wird energieabhängig. Dieser Effekt heißt Nicht-Parabolizität des Leitungsbands und der Nicht-Parabolizitätsparameter α_{NP} wird zur Beschreibung dieser Veränderung genutzt. Im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit werden hoch entartete AZO-Schichten untersucht, deren Fermi-Niveau tief innerhalb des Leitungsbands liegt. Elektronen an der entsprechenden Fermi-Kante mit dem Fermi-Wellenvektor $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ haben eine effektive Masse [141]

$$m_e = m_{e0} \left(1 + 2\alpha_{NP} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m_{e0}} \right)^{1/2}, \quad (4.1)$$

wobei m_{e0} die effektive Masse am LBM ist. Gl. 4.1 sagt aus, dass die effektive Elektronenmasse von der Ladungsträgerkonzentration abhängt.

Eigenschaft	Wert	Quelle
Bandlücke E_g	3,441 eV (bei 6 K)	[101]
	(3,276 ± 0,033) eV (bei 298 K)	[142]
statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s	7,46 ϵ_0 ($\epsilon \perp$ [001])	[143]
	8,59 ϵ_0 ($\epsilon \parallel$ [001])	[143]
effektive Elektronenmasse m_e	0,247 m_0	[141]
effektive Lochmasse m_h	0,59 m_0	[144]
Nicht-Parabolizitätsparameter α_{NP}	0,33/eV	[141]
kritische Mott-Dichte n_M	$5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	[145]
Elektronenaffinität χ	4,5 eV (00 $\bar{1}$) O-terminiert	[146]
	3,7 eV (000) Zn-terminiert	[146]

Tabelle 4.1: Materialparameter von ZnO.

4.2.2 Nickeloxid

NiO kristallisiert in der Kochsalz-Struktur. Jedes Ni-Ion ist oktaedrisch von sechs O-Ionen umgeben. Die starke Korrelation der d-Elektronen des Ni und die Hybridisierung von Ni 3d- und O 2p-Zuständen [147, 148] führen zur Entstehung einer weiten Bandlücke von 3,6 bis 4,3 eV [149–151]. Unterhalb der Néel-Temperatur von 250 °C ist NiO antiferromagnetisch [152]. Stöchiometrisches NiO ist ein Isolator mit spezifischem Widerstand $\rho > 10^{10} \Omega \text{ cm}$ [152, 153]. Dagegen ist NiO_x mit $x > 1$ ein Halbleiter, wobei x für die inhärente Nichtstöchiometrie des Materials steht, die durch Ni-Vakanzen verursacht wird [154]. Diese intrinsischen Defekte sind für die p-Leitfähigkeit von NiO_x verantwortlich. Der Einbau von Li [155], Cu [156] oder N [157] bewirkt eine Erhöhung der Akzeptorkonzentration. Zn, Sn und Fe sind Elektronendonatoren im NiO_x [158, 159]. NiO_x findet Verwendung als Gassensor [157], als Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Batterien [160–163], als transparente Elektrode für Dünnschicht-Transistoren [156], in der photoelektrochemischen Wasserspaltung [164, 165] und als selektives LTM in organischer PV sowie SHJ- oder Perowskit-Solarzellen [57, 69, 166–168].

NiO_x-Dünnschichten können durch eine Vielzahl von Abscheidungsmethoden hergestellt werden, darunter ALD [164], Sputtern [169–171], PLD [149, 155, 172], thermisches Verdampfen [167] und nasschemische Verfahren [156, 166, 173–175]. Obwohl verschiedene Abscheidetechniken die Herstellung hochwertiger NiO_x-Schichten mit hoher Kontrollierbarkeit ermöglichen, sind Beschichtungsmethoden wie die Rotations- oder Tauchbeschichtung aufgrund ihrer Simplizität, geringen Kosten und einfachen Skalierbarkeit ebenfalls weit verbreitet [167]. In vielen Fällen wurde berichtet, dass die abgeschiedenen Schichten aus Mischungen der Ni-Oxidationsstufen +2 und +3 in Form verschiedener NiO_xH_y-Verbindungen bestanden und eine Hochtemperaturbehandlung für die ordnungsgemäße Kristallisation der amorphen Schichten erforderlich war, bei der sich phasenreines NiO_x mit vorherrschender Ni-Oxidationsstufe +2 erst nach dem Tempern bei 400 °C oder darüber entwickelte [161, 173, 176–178].

4.3 Bedingungen zur Bildung von parasitären Grenzflächenoxiden

4.3.1 Chemische Interaktionen an Festkörpergrenzflächen

Die chemische Interaktion an Festkörpergrenzflächen kann entsprechend der Reaktionsprodukte in vier Gruppen eingeteilt werden [179]:

1. Die Redoxreaktion ist eine chemische Umwandlung am Kontakt von zwei Festkörpern, die zur Entstehung einer neuen chemischen Verbindung direkt an der Grenzfläche führt. Im Ausgangszustand (1) liege eine ideale Grenzfläche $M^I O_x / M^{II}$ zwischen dem Oxid $M^I O_x$ des Materials M^I und einem anderen Material M^{II} vor. Unter bestimmten thermodynamischen und kinetischen Bedingungen kommt es zu einer Redoxreaktion und damit einhergehend der Umordnung der atomaren Struktur an der Grenzfläche, sodass sich $M^I - O$ -Bindungen zugunsten von $M^{II} - O$ -Bindungen lösen. Im Endzustand (2) hat sich die neue Grenzflächenstruktur $M^I O_{x-y} / M^{II} O_y / M^{II}$ eingestellt. Die Verbindung $M^{II} O_y$ wird hier stets als parasitäres Oxid bezeichnet.
2. Eine weitere Möglichkeit ist die Legierungsbildung. Dabei bildet sich an der $M^I O_x / M^{II}$ -Grenzfläche die intermetallische Verbindung $M^I M^{II}$ und die neue Grenzfläche hat die chemische Struktur $M_{1-y}^I O_x / M_y^I M^{II} / M^{II}$.
3. Bei der Verkapselung wird Material M^{II} an der $M^I O_x / M^{II}$ -Grenzfläche durch Migration des reduzierten Oxids $M^I O_{x-\delta}$ eingeschlossen, $M^I O_x / M^{II} / M^I O_{x-\delta}$. Die Verkapselung kann bei metallischen Partikeln auf oxidischen Substraten auftreten [179].
4. Bei der Interdiffusion kommt es zu einem Teilchenstrom von M^{II} in das $M^I O_x$ an der $M^I O_x / M^{II}$ -Grenzfläche (oder andersherum), sodass sich Mischphasen oder ternäre Verbindung der Art $M^I M^{II} O_y$ bilden.

4.3.2 Thermodynamische Betrachtung

Aus den Hauptsätzen der Thermodynamik lässt sich grob abschätzen, wann eine Festkörperreaktion bei gegebenen Zustandsgrößen abläuft¹. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist das genau dann der Fall, wenn die freie Reaktionsenthalpie ΔG für die Umwandlung vom Anfangszustand (1) in den Endzustand (2) negativ ist, $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ [180]. G wird als freie Enthalpie bzw. auch Gibbs'sche freie Energie bezeichnet. Für $\Delta G > 0$ läuft eine Reaktion nicht freiwillig ab (die Rückreaktion aber schon) und für $\Delta G = 0$ befindet sich das System im chemischen Gleichgewichtszustand. Die freie Energie ist definiert als $G = H - TS$, mit der Enthalpie H und der Entropie S . Alle drei Größen sind thermodynamische Zustandsfunktionen. Als solche hängen die Änderungen ΔH , ΔS und

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.2)$$

nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab, jedoch nicht vom Weg, auf dem das System vom Anfangs- in den Endzustand gelangt. Die entsprechenden Werte bei Standardbedingungen (Temperatur von 298 K und Druck von 101,3 kPa) werden mit einer hochgestellten „0“ indiziert, also bspw. ΔH^0 oder ΔS^0 . Die Standard-Bildungsenthalpie ΔH_f^0 ist die Reaktionsenthalpie, die zur Bildung eines Stoffes aus den Elementen in ihrer stabilsten Form unter Standardbedingungen gehört. Nach dieser Definition ist die Standard-Bildungsenthalpie von Elementen im Referenzzustand gleich Null. Nach dem Satz von Hess ist die Gesamtenthalpieänderung eines Gesamtprozesses gleich der Summe der Enthalpieänderungen der einzelnen Prozessschritte [180]. Dies ermöglicht es, die Standard-Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion als Differenz der

¹Für eine genauere Betrachtung reicht es nicht, die „Volumen-thermodynamik“ zu betrachten, sondern es müssen auch Grenzflächenenergien mit einbezogen werden.

Substanz	Zustand	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/(K mol))
H	gasförmig	217,998	114,608
H ₂	gasförmig	0	130,571
O	gasförmig	249,18	160,95
O ₂	gasförmig	0	205,04
Al	fest	0	28,30
Al ₂ O ₃	fest	-1675,7	50,92
Si	fest	0	18,81
SiO ₂	fest	-910,7	41,46
Zn	fest	0	41,63
ZnO	fest	-350,46	43,65
Sn	fest	0	51,18
SnO ₂	fest	-577,63	49,04
In	fest	0	58,07
In ₂ O ₃	fest	-923,5	107,95
Ti	fest	0	30,72
TiO	fest	-518,4	60,14
TiO ₂	fest	-944,0	50,62
NiO	fest	-239,7	-

Tabelle 4.2: Standard-Bildungsenthalpien ΔH_f^0 und absolute Standard-Entropien S^0 verschiedener Substanzen (aus [181–186]).

Standard-Bildungsenthalpien der Produkte und Edukte dieser Reaktion auszudrücken:

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{Produkte}} \Delta H_f^0 - \sum_{\text{Edukte}} \Delta H_f^0. \quad (4.3)$$

Gleiches gilt für ΔS^0 und damit auch ΔG^0 . Im Gegensatz zur Enthalpie sind die absoluten Entropien der Elemente nicht gleich Null und die absolute Entropie einer Verbindung bei der Bildung aus den Elementen entspricht demnach nicht der Änderung der Entropie bei dieser Bildungsreaktion [180]. Standard-Bildungsenthalpien und absolute Standard-Entropien relevanter Substanzen der vorliegenden Forschungsarbeit sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. In der gesamten Arbeit werden die jeweiligen Standardwerte als Näherungen auch für höhere Temperaturen genutzt.

4.3.3 Reaktionskinetik

Die Gesetze der Thermodynamik erklären, ob eine Reaktion aus energetischen Gesichtspunkten prinzipiell möglich ist. Sie erlauben aber keine Aussagen darüber, wie schnell eine Reaktion in der Realität abläuft und welche Mechanismen dabei aktiv sind. Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen. Eine zentrale Größe ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie ist die Geschwindigkeit, mit der die Konzentration der Reaktionsprodukte zunimmt und gleichzeitig die der Edukte abnimmt. Sie ändert sich im Verlauf einer chemischen Reaktion und ist von den jeweils aktuellen Konzentrationen der Reaktanden abhängig. Dieser Zusammenhang wird durch modellhafte Geschwindigkeitsgesetze beschrieben, die durch charakteristische Geschwindigkeitskonstanten K geprägt sind.

Im Allgemeinen muss die Aktivierungsenergie E_a aufgebracht werden, um eine chemische Reaktion zu starten. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von

Spezies	in Festkörper	Diffusionskonstante $D(T)$ (nm^2/s)	Quelle
O	ZnO (pc)	$5,00 \cdot 10^{11} \exp(-35\,843/T \text{ [K]})$	[188]
O	ZnO:Al (pc)	$7,00 \cdot 10^{14} \exp(-43\,421/T \text{ [K]})$	[188]
O ₂	SiO ₂	$1,33 \cdot 10^{13} \exp(-23\,568/T \text{ [K]})$	[189]
O	SiO ₂ (a)	$2,60 \cdot 10^{14} \exp(-54\,560/T \text{ [K]})$	[190]
O	SiO ₂ (a)	$5,54 \cdot 10^3 \exp(-17\,120/T \text{ [K]})$	[191]
O ₂	SiO ₂ (a)	$2,70 \cdot 10^{10} \exp(-13\,592/T \text{ [K]})$	[191]
Si	SiO ₂ (a)	$1,38 \cdot 10^{14} \exp(-55\,025/T \text{ [K]})$	[192]
O	Al ₂ O ₃ (a)	$8,60 \cdot 10^4 \exp(-15\,091/T \text{ [K]})$	[193]
Al	Al ₂ O ₃	$5,80 \cdot 10^{-5} \exp(-18\,574/T \text{ [K]})$	[194]

Tabelle 4.3: Diffusionskonstanten D verschiedener Spezies in relevanten Festkörpern in Abhängigkeit der Temperatur T . Die strukturelle Modifikation des untersuchten Festkörpers ist – soweit bekannt – in Klammern notiert (c: kristallin, pc: polykristallin, a: amorph).

der Temperatur T wird über K vermittelt, welche wiederum durch die empirische Arrhenius-Gleichung [180]

$$K \propto \exp\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \quad (4.4)$$

angenähert wird. R_0 ist die universelle Gaskonstante und E_a damit eine molare Größe. Eine chemische Reaktion verläuft umso schneller, je geringer ihre Aktivierungsenergie oder je höher die Temperatur ist. Bei einer Festkörperreaktion haben zwei Effekte Einfluss auf die Reaktionskinetik [187]:

1. Zur Neuordnung der atomaren Grenzflächenstruktur muss entsprechend Gl. 4.4 eine energetische Barriere überwunden werden. Die Schichtdicke steigt linear mit der Zeit t , falls dies reaktionslimitierend ist.
2. Es muss kontinuierlich neues Material durch die stetig wachsende Reaktionsschicht an die Reaktionsfront diffundieren. Der Teilchenstrom nimmt mit der Dicke der Reaktionsschicht ab. Die Schichtdicke ist proportional zu \sqrt{t} , falls dieser Mechanismus der limitierende Faktor der Reaktion ist.

Die Diffusion im Festkörper wird durch (intrinsische oder extrinsische) Gitterdefekte vermittelt. Die Diffusionskonstante D einer bestimmten Spezies ist damit vom genauen Transportmechanismus und der Dichte der dabei involvierten Defekte abhängig [31]. Mehrere solcher Transportprozesse können parallel ablaufen. Die Beweglichkeit einer diffundierenden Spezies ist thermisch aktiviert und die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante folgt ebenfalls einer Arrhenius-Gleichung wie Gl. 4.4 [96]. Diffusionskonstanten D verschiedener Spezies in relevanten Festkörpern dieser Arbeit sind in Tabelle 4.3 zusammengetragen und deren Temperaturabhängigkeiten in Abb. 4.2 geplottet.

4.3.4 Wechselwirkung von elektronischen und chemischen Interaktionen an Festkörpergrenzflächen

Die chemische Interaktion (Massentransport) und die elektronische Interaktion (Ladungstransfer, siehe Kapitel 3) an einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche sind gekoppelt und können im Rahmen der verallgemeinerten Cabrera-Mott-Theorie für Festkörper/Festkörpergrenzflächen beschrieben werden [179]. Es zeigte sich, dass die experimentell bestimmte Oxidationsrate für verschiedene Metalle auf unterschiedlichen,

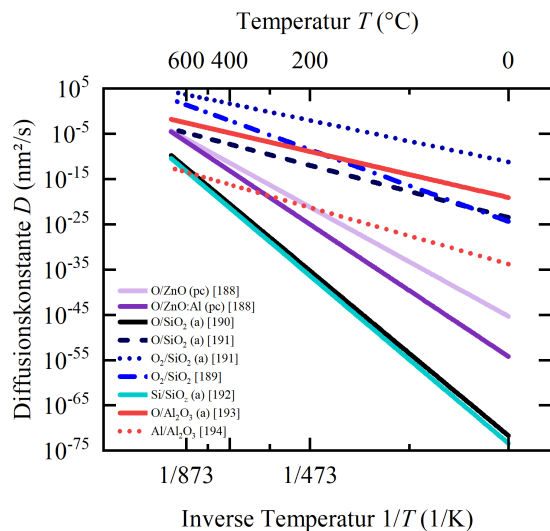


Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten D aus Tabelle 4.3.

wohldefinierten oxidischen Oberflächen von den Lagen der Fermi-Energien im Metall und Oxid abhängen [195]. Ein wichtiger Grund hierfür ist, dass es eine Wechselwirkung zwischen dem Ladungstransfer an der Grenzfläche und der O^{2-} -Diffusionsrate gibt. Ist die Austrittsarbeit des Metalls kleiner als die des Oxids, also liegt das metallische Fermi-Level über dem des Oxids, so kommt es zu einem Transfer von Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter und einer Bandverbiegung nach unten. Das interne elektrische Feld aufgrund der Raumladungen begünstigt die Diffusion von O^{2-} zur Grenzfläche bzw. von positiv geladenen Sauerstoffvakanzanzen von der Grenzfläche weg und beschleunigt damit eine etwaige Grenzflächenoxidation. Andersherum – wenn die Austrittsarbeit des Metalls größer ist als die des Oxids – gibt es eine positive Raumladung im Oxid und eine negative Oberflächenladung im Metall und damit einhergehend eine Bandverbiegung nach oben. Das interne elektrische Feld begünstigt dann die Diffusion von Kationen zur Grenzfläche. Diese Vorgänge sind besonders bei nm-dünnen Oxidschichten und niedrigen Temperaturen relevant.

Kapitel 5

Methoden zur Charakterisierung von parasitären Grenzflächenoxiden

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Methoden vorgestellt, die die Charakterisierung der strukturellen, chemischen, elektronischen und elektrischen Eigenschaften von ultradünnen parasitären Oxiden an vergrabenen Festkörpergrenzflächen ermöglichen.

5.1 Photoelektronenspektroskopie (PES, XPS, UPS)

Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem externen photoelektrischen Effekt, der Anregung von besetzten elektronischen Zuständen durch Absorption von Photonen und darauffolgender Emission dieser angeregten Elektronen aus dem Festkörper. Abhängig von der Energie der eingestrahlteten Photonen werden verschiedene Begriffe genutzt, z. B. XPS oder UPS, falls Röntgen- oder UV-Strahlung als Anregungsquelle verwendet werden. Der grundsätzliche Aufbau des Messplatzes ist in Abb. 5.1 zu sehen. Herausgelöste Elektronen werden durch elektrostatische und magnetische Linsen fokussiert und einem Halbkugelanalysator zugeführt, in dem die kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen bestimmt wird. Aus der bekannten Anregungsenergie kann anschließend die ursprüngliche Bindungsenergie des Elektrons innerhalb des Atoms, von welchem es extrahiert wurde, berechnet werden:

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} - W. \quad (5.1)$$

Hierbei ist W die Austrittsarbeit des Spektrometers. Diese Bindungsenergie ist charakteristisch für einen spezifischen elektronischen Zustand in einem spezifischen Atom und kann deshalb zur eindeutigen Identifizierung des atomaren Ursprungs des analysierten Elektrons genutzt werden. Ferner gibt es eine deutliche Abhängigkeit der Bindungsenergie der Elektronen von der chemischen Umgebung und dem Valenzzustand des emittierenden Atoms, welche chemische Verschiebung genannt wird [196, 197]. Deshalb wurde und wird PES immer noch häufig Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (engl. *electron spectroscopy for chemical analysis*) (ESCA) genannt.

5.1.1 Rumpfelektronen-Übergänge und Spin-Bahn-Aufspaltung

Bei XPS-Spektren wird die Intensität (Zählereignisse pro Sekunde) als Funktion der Bindungsenergie E_{B} aufgetragen. Diese Spektren sind von den Photoelektronen-Linien der Rumpfelektronen der verschiedenen Atome im Festkörper dominiert. Die Übergänge werden nach dem energetischen Zustand benannt, in dem sich das emittierte Elektron ursprünglich befand, also nl_j mit der Hauptquantenzahl n , der Bahndrehimpulsquantenzahl l und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl $j = l + s$, wobei $s = \pm 1/2$

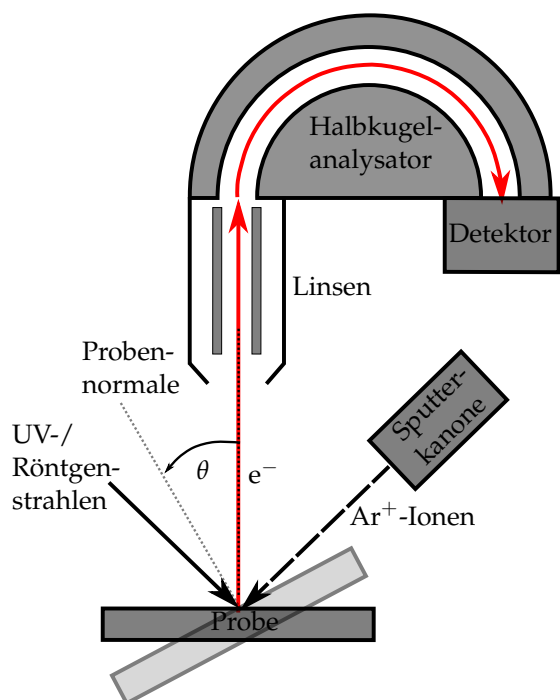


Abbildung 5.1: Prinzipieller Aufbau eines Photoelektronenspektrometers. Der Strahlengang der Elektronen ist durch rote Pfeile angedeutet. Der Winkel θ zwischen Probennormale und Analysatorachse kann durch die Probenaufnahme zwischen 0° und 90° variiert werden. Die Probe befindet sich über den Probenhalter in elektrischem Kontakt mit dem Spektrometer.

Quantenzahl l	Notation	j Werte	Flächenverhältnis
0	s	1/2	—
1	p	3/2, 1/2	2 : 1
2	d	5/2, 3/2	3 : 2
3	f	7/2, 5/2	4 : 3

Tabelle 5.1: Bahndrehimpulsquantenzahl l , ihre übliche Buchstaben-Notation, Gesamtdrehimpulsquantenzahlen j und das Intensitäts-Flächenverhältnis der damit verbundenen Dublett-Features in XPS.

die Spinquantenzahl ist. Für die elektronischen Übergänge von Niveaus mit Bahndrehimpulsquantenzahl $l > 0$, d. h. den p-, d- und f-Orbitalen, werden Dubletts mit geringer Separation in der Bindungsenergie detektiert. Diese Aufspaltung entsteht aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung. Die relativen Intensitäten der Dublett-Features sind durch das Verhältnis ihrer Entartung $(2j + 1)$ gegeben [197]. Für p-Orbitale mit $l = 1$ heißt das bspw. $j = l + s = 1 \pm 1/2 = 3/2$ oder $1/2$ und das Verhältnis der Flächen der $p_{3/2}$ - und $p_{1/2}$ -Peaks ist $(2 \cdot 3/2 + 1)/(2 \cdot 1/2 + 1) = 4 : 2 = 2 : 1$. Die physikalische Interpretation ist, dass der $p_{3/2}$ -Zustand mit vier Elektronen besetzt ist, der $p_{1/2}$ -Zustand aber nur mit zwei Elektronen mit leicht höherer Bindungsenergie. Das Signal eines $p_{3/2}$ -Übergangs ist deshalb doppelt so intensiv wie das eines $p_{1/2}$ -Übergangs. Tabelle 5.1 präsentiert eine kurze Zusammenfassung von beobachtbaren Dublett-Features der elektronischen Energiezustände in XPS-Untersuchungen.

5.1.2 Chemische Verschiebung

Die Fähigkeit zwischen verschiedenen Oxidationszuständen einer gegebenen atomaren Spezies zu unterscheiden, war eine der Triebkräfte für die großen Entwicklungen in der XPS-Messtechnik der vergangenen Jahrzehnte [197]. Die Abhängigkeit der Rumpfniveau-Bindungsenergien vom Bindungszustand eines Atoms in einer bestimmten elementaren Matrix – der chemischen Umgebung – wird chemische Verschiebung

genannt. Das bedeutet bspw., dass Si $2p_{3/2}$ -Elektronen von Si-Atomen in Si – Si-Bindungen eines kristallinen Si-Wafers eine Bindungsenergie von etwa 99,5 eV besitzen (Oxidationszahl des Si ist 0). Dagegen ist die Bindungsenergie eines $2p_{3/2}$ -Elektrons von Si im stöchiometrischen SiO_2 etwa 103,4 eV [198]. Formal kann letzteren Si-Atomen die Oxidationszahl +4 zugewiesen werden. Oxidationszustände können also durch Vergleich der Rumpfniveau-Bindungsenergien mit Werten aus Datenbanken [199], Sammelwerken von Referenzspektren [200] oder entsprechenden Forschungsartikeln identifiziert werden. In einem vereinfachten Bild (in dem Endzustandseffekte vernachlässigt werden) kann die chemische Verschiebung durch das effektive Ladungspotential eines Atoms erklärt werden [197]. Wenn ein Metallatom an ein Element mit höherer Elektronegativität wie bspw. O gebunden ist, tritt ein Ladungstransfer vom Metall zum Sauerstoffatom auf. Die verbleibenden Rumpfelektronen des Metallatoms befinden sich nun in einer stärkeren Coulomb-Wechselwirkung mit dem Atomkern, weil die Abschwächung der positiven Kernladung durch die Valenzelektronen verringert wurde. Es ist damit effektiv positiv geladen. Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen des Metallatoms ist dann höher als bei reinen Metallbindungen.

5.1.3 Röntgeninduzierte Auger-Übergänge

Neben den direkten Photoelektronen-Linien der Rumpfelektronen findet man auch die spektralen Fingerabdrücke einer Vielzahl von sekundären Prozessen im XPS-Spektrum, bei denen mehr als ein Elektron involviert ist. Der Auger-Effekt ist dabei besonders wichtig. Dabei führt ankommende ionisierende Strahlung mit ausreichender Energie zum Ausstoß eines Rumpfelektrons und der Bildung einer Leerstelle (Vakanz) innerhalb der inneren Elektronenhüllen. Diese Vakanz wird durch ein Elektron von einem Orbital weiter außen aufgefüllt. Zwei Mechanismen können nach diesem Relaxationsprozess auftreten: entweder wird die Energiedifferenz als Röntgenphoton vom Festkörper ausgestrahlt (Röntgenfluoreszenz) oder diese Energie wird wiederum auf ein anderes Elektron eines außen liegenden Orbitals übertragen, welches dadurch aus dem Festkörper herausgelöst wird [201]. Dieses dritte Elektron ist das sogenannte Auger-Elektron. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ist nur von der Energie der drei involvierten Elektronenorbitale abhängig und unabhängig von der Anregungsenergie der ankommenden ionisierenden Strahlung. Die spektroskopische Methode zur Messung der Energieverteilung der Auger-Elektronen heißt Auger-Elektronenspektroskopie (AES), wenn der Auger-Prozess durch einen Primärelektronenstrahl ausreichender Energie verursacht wird. Die Ionisation des ersten Rumpfelektrons kann aber auch durch Röntgenstrahlen erreicht werden, weshalb man Auger-Übergänge auch bei XPS beobachten kann. Die Auger-Übergänge werden durch die drei charakteristischen energetischen Zustände bezeichnet, die bei dem Prozess beteiligt sind. Beispielsweise startet der $KL_1L_{2,3}$ -Übergang durch die initiale Entfernung eines Elektrons der K-Schale ($n = 1, l = 0$). Diese Leerstelle wird durch ein Elektron des L_1 -Orbitals ($n = 2, l = 0$) aufgefüllt und die dabei freigewordene Energie ionisiert ein Elektron der $L_{2,3}$ -Schale ($n = 2, l = 1$), welches dann im Spektrometer analysiert wird.

5.1.4 Satellitenpeaks

Neben den Photoelektronen-Linien und den röntgeninduzierten Auger-Übergängen gibt es noch eine Vielfalt von anderen Features im Photoelektronenspektrum, nämlich

- **Plasmonenverluste:** Das Photoelektron verliert kinetische Energie aufgrund von Interaktionen mit kollektiven Oszillationen eines freien Elektronengases, welche

als Plasmonen bekannt sind. Diese sind in Metallen oder entarteten Halbleitern mit einer signifikanten Anzahl an Leitungselektronen präsent. Die energetische Trennung zur metallischen Photoelektronen-Linie beträgt üblicherweise einige 10 eV und ist durch die Plasmonenfrequenz $\hbar\omega_p \propto n^{1/2}$ bestimmt, wobei n die Dichte freier Elektronen ist [197].

- **Shake-up und Shake-off:** Die Emission eines Photoelektrons führt zur Umordnung der verbleibenden Elektronen. Während dieses Prozesses kann ein Valenzelektron über das Fermi-Level hinweg in einen unbesetzten Zustand gebracht werden. Die kinetische Energie des Photoelektrons ist dadurch genau um diese Energiemenge reduziert, was zur Ausbildung einer Satellitenstruktur einige eV über dem eigentlichen Rumpfelektronen-Übergang auf der Bindungsenergie-Skala führt [202]. Ein verwandtes Phänomen ist der Shake-off-Vorgang, bei dem das beteiligte Valenzelektron komplett vom Atom gelöst wird [202]. Wenn die Fermi-Energie innerhalb eines partiell gefüllten Energiebandes liegt, wie es für Metalle der Fall ist, kann das Photoelektron auch Energieverluste durch Streuung von freien Elektronen in leere Zustände oberhalb der Fermi-Energie verzeichnen. Dies manifestiert sich als zusätzliches Intensitätskontinuum auf der Seite der höheren Bindungsenergie des entsprechenden Rumpfniveau-Übergangs und führt zu einer asymmetrischen Linienform [197].

5.1.5 Spektraler Hintergrund

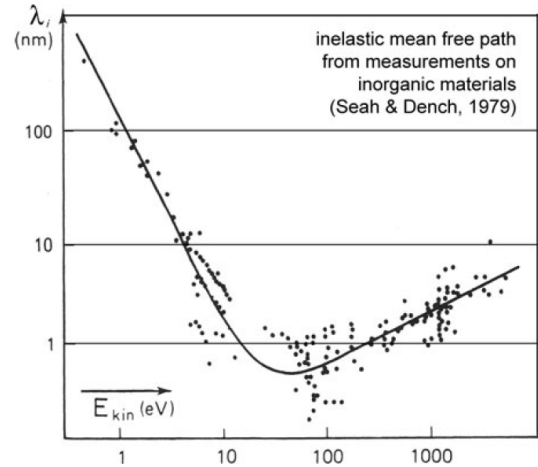
Alle Übergänge im Spektrum werden von einer Hintergrundintensität begleitet, welche von Elektronen innerhalb der Probe herrührt, die durch Kollisionen mit anderen Elektronen und Phononen ein Kontinuum an inelastischen Streuverlusten durchlaufen [203]. Die exakte Form und das Ausmaß des Hintergrundsignals hängen sowohl von der lateralen als auch der Tiefenverteilung der zu messenden Elemente ab. Informationen über den spektralen Hintergrund können zur nicht-destruktiven Rekonstruktion von elementaren Tiefenprofilen genutzt werden [204].

5.1.6 Mittlere freie Weglänge und Informationstiefe

Die Informationstiefe von PES-Experimenten wird von der Fähigkeit der photogenerierten Elektronen bestimmt, aus dem angeregten Volumen an die Probenoberfläche zu gelangen und in das Vakuum zu entweichen. Sie ist deshalb durch die IMFP Λ (inelastische mittlere freie Weglänge (engl. *inelastic mean free path*)) gegeben, d. h., die mittlere Entfernung zwischen aufeinanderfolgenden Zusammenstößen mit anderen Elektronen oder Phononen, welche zu Energieverlust führen. Das Photoelektron kann die Probe nicht verlassen (und gibt dementsprechend auch kein Signal auf dem Detektor), falls seine kinetische Energie dabei kleiner wird als die Austrittsarbeit der Probenoberfläche. Insbesondere ist die IMFP als die Distanz definiert, bei der die Wahrscheinlichkeit für einen inelastischen Stoß eines sich durch die Probe bewegenden Elektrons auf $\frac{1}{e}$ des Anfangswerts abfällt. Die IMFP ist erheblich von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig, aber nur schwach vom Material selbst, in dem sich das Elektron bewegt. Deshalb wurde schon sehr zeitig von einer „universellen“ Kurve für alle Materialien gesprochen, welche die Abhängigkeit der IMFP von der kinetischen Energie beschreibt [205]. Diese ist in Abb. 5.2 vorgestellt.

Es ist zu erkennen, dass die IMFP für kinetische Energien im Bereich von 10 bis 2000 eV, wie man sie üblicherweise mit XPS/UPS-Anregungsquellen im Labormaßstab erreicht, im Bereich von 0,3 bis 2 nm liegt. Daraus kann näherungsweise die Oberflächensensitivität von PES-Experimenten und deren Nutzen in der Adsorbatanalyse

Abbildung 5.2: IMFP als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen für verschiedene Metalle, welche eine allgemeingültige Tendenz darstellen. Es gibt ein Minimum von 3 Å bei etwa 50 eV. Entnommen aus [206], ursprünglich veröffentlicht in [205].



von Festkörperoberflächen abgeleitet werden. Es wird nun angenommen, dass ein Substrat (Index s) vorliegt, welches mit einer Deckschicht (Index l) belegt ist. Diese Deckschicht soll dünn genug sein, um noch Signal vom Substrat zu detektieren. Die Photoelektronen-Intensität der Deckschicht \tilde{I}_l und des Substrats \tilde{I}_s sind gegeben durch

$$\tilde{I}_l = \tilde{I}_l^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\Lambda_l \cos \theta}\right) \right] \quad (5.2)$$

$$\tilde{I}_s = \tilde{I}_s^0 \exp\left(\frac{-d}{\Lambda_s \cos \theta}\right). \quad (5.3)$$

Hierbei ist d die Dicke der Deckschicht, \tilde{I}_l^∞ (\tilde{I}_s^0) ist die Intensität, die man bei einer unendlich dicken Deckschicht (einem unbedeckten Substrat) unter den gleichen Messbedingungen erwarten würde, θ ist der Winkel zwischen Probennormale und Analysatorachse (wie in Abb. 5.1 definiert) und Λ_l (Λ_s) ist die IMFP der herausgelösten Elektronen innerhalb der Deckschicht (des Substrats). Genau genommen muss aber auch der Einfluss von elastischen Stößen auf die Elektronentrajektorien beachtet werden. Der der IMFP entsprechende Parameter wird dann effektive Dämpfungslänge $\tilde{\Lambda}$ genannt [207].

5.1.7 Quantifizierung von XPS-Spektren

Die Intensität \tilde{I} der Photoelektronen-Linie einer homogenen Probe ist proportional zum eintreffenden Photonenfluss J , der atomaren Konzentration c , dem Photoionisations-Wirkungsquerschnitt $\tilde{\sigma}$, der effektiven Dämpfungslänge der Photoelektronen $\tilde{\Lambda}$ und einem gerätespezifischen Faktor \tilde{K} (welcher der Transferfunktion des Spektrometers Rechnung trägt) [202]:

$$\tilde{I} = Jc\tilde{\sigma}\tilde{K}\tilde{\Lambda}. \quad (5.4)$$

Die meisten der obigen Variablen können in sogenannte relative Sensitivitätsfaktoren (RSF) F_i für jedes Element i zusammengefasst werden. Der Stoffmengenanteil X_x (in at-%) für Element x kann dann aus den XPS-Intensitäten \tilde{I}_i über

$$X_x = \frac{\tilde{I}_x/F_x}{\sum_i \tilde{I}_i/F_i} \times 100\% \quad (5.5)$$

berechnet werden. Hierbei geht die Summation über alle Elemente i , die im Spektrum nachweisbar sind.

5.1.8 Valenzbandspektroskopie mit UPS

UPS-Messungen erlauben es, die besetzten VB-Zustände von Metallen und Halbleitern mit der Austrittsarbeit W bis zu einer Bindungsenergie von $21,22 \text{ eV} - W$ mit hoher Intensität nachzuweisen. Dies wird durch den im Vergleich zur Röntgenanregung höheren Photoionisations-Wirkungsquerschnitt der Elektronen bei UV-Anregung (Ultraviolettstrahlung) möglich.

5.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Transmissionselektronenmikroskop wird eine sehr dünne Probe mit Dicke von $\leq 100 \text{ nm}$ – genannt Lamelle – mit einem Strahl aus hochenergetischen Elektronen beschossen. Dies erfolgt entweder mit einem aufgeweiteten und parallelen Strahlengang (TEM-Modus) oder mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl (Strahldurchmesser $< 1 \text{ nm}$) im STEM-Modus. Die Probe muss dabei so dünn sein, dass sie transparent für den Elektronenstrahl ist. Die Primärelektronen wechselwirken mit den Atomen der Probe und erzeugen dabei eine Fülle von photonischen und elektronischen Signalquellen (siehe Abb. 5.3). Diese Wechselwirkungsprozesse sind auch die Grundlage für die verschiedenen Abbildungs- und Analysesignale im Transmissionselektronenmikroskop. Sie können durch geeignete Linsen, Blenden und Analytoren im Abbildungsstrahlengang vergrößert bzw. selektiert und anschließend detektiert werden.

5.2.1 Abbildungsmodi im TEM-Betrieb

Ein Großteil der Primärelektronen durchquert die Probe vollkommen ohne Wechselwirkung. Der für den Experimentator wichtige Teil der Elektronen wird jedoch auf dem Weg durch die Probe elastisch (ohne Energieverlust) oder inelastisch (mit Energieverlust) gestreut. Elastische Streuung geschieht aufgrund der Coulomb-Kräfte bei kleinen Streuwinkeln durch repulsive Interaktion mit der Elektronenhülle der Atome, oder bei großen Streuwinkeln durch attraktive Wechselwirkung mit dem Atomkern [208]. In Transmission bei kleinen Winkeln ist die Ablenkung abhängig von der Anzahl der passierten Atome und ihrer Kernladungszahl Z . Man spricht deshalb von Massendickenkontrast. Gebiete mit höherer mittlerer Kernladungszahl streuen Elektronen zu größeren Winkeln als Gebiete mit niedrigerer mittlerer Kernladungszahl. Elektronen mit großen Streuwinkeln werden durch eine Apertur in der hinteren Brennebene des Objektivs (Objektivapertur) von der Abbildung ausgeschlossen und weniger Elektronen erreichen die Kamera [209]. Areale mit höherer mittlerer Ordnungszahl erscheinen also dunkler. Für amorphe Materialien ist damit die Interpretation des Bildes unkompliziert

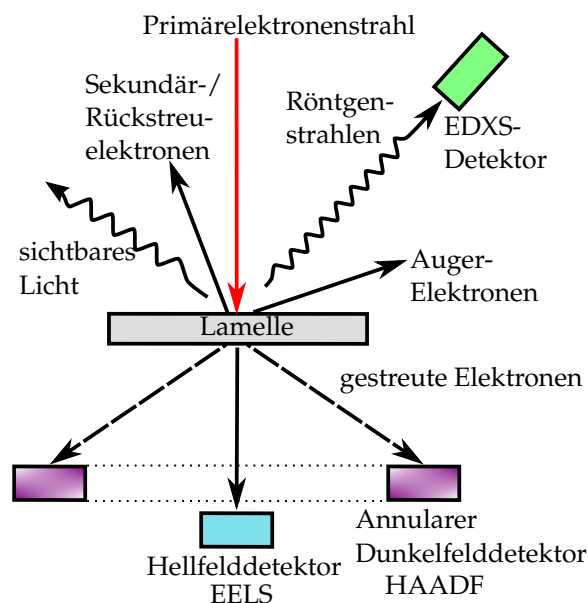


Abbildung 5.3: Die Wechselwirkung von Primärelektronen mit der Probe führt zu verschiedenen elektronischen und photonischen Signalquellen bei der TEM.

und intuitiv. Im Fall kristalliner Strukturen werden die Elektronen an Gitterebenen gebeugt und erzeugen dadurch zusätzlich einen Beugungscontrast, falls die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Daraus können Angaben zur Kristallstruktur, Kristallorientierung und zu Netzebenenabständen abgeleitet werden. Durch Einsatz passender Blenden im Strahlengang kann die Beugungsinformation auf sehr kleine, lokale Bereiche beschränkt werden (Elektronenbeugung ausgewählter Bereiche (engl. *selected area electron diffraction*) (SAED)), um z. B. einzelne Nanokristallite in einem polykristallinen Material zu untersuchen.

5.2.2 Abbildungsmodi im STEM-Betrieb

Im STEM-Modus wird die Probe mit einem möglichst fein fokussierten Elektronenstrahl zeilenweise abgerastert. Mit der gleichen Frequenz werden die gestreuten Primärelektronen sowie sekundäre Signale detektiert und mit dem Ort des Auftreffens des Primärelektronenstrahls korreliert. Das bildet die Grundlage für die STEM-Abbildung und analytische Techniken wie EDXS und EELS. Anders als im TEM-Betrieb werden Hell- und Dunkelfeldabbildung nicht durch bildseitige bewegliche Aperturen selektiert, sondern durch spezielle Wahl der eingebauten Detektoren bestimmt (farbig angedeutet in Abb. 5.3). Die vorwärts gestreuten Elektronen entlang der optischen Achse bilden das Hellfeld (engl. *bright-field* (BF)), Elektronen unter kleinen Streuwinkeln das ringförmige Dunkelfeld (engl. *annular dark-field* (ADF)) und bei noch größeren Winkeln das HAADF (ringförmiges Dunkelfeld unter hohem Winkel (engl. *high-angle annular dark-field*)). Der Kontrast im HAADF-Bild ist frei von Beugungseffekten [208] und folgt etwa einer quadratischen Abhängigkeit mit der Kernladungszahl Z [210]. Er wird deshalb auch Z -Kontrast genannt.

5.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Bei EDXS wird ausgenutzt, dass die Primärelektronen des fokussierten Elektronenstrahls (im STEM-Modus) inelastisch mit Rumpfelektronen der Probenatome streuen. Ist der Energieübertrag groß genug, so wird ein Rumpfelektron des Atoms in freie Zustände über der Fermi-Energie angehoben. Das Atom befindet sich dann in einem angeregten Zustand und kann in den Grundzustand übergehen, indem ein Elektron der äußeren Elektronenschalen das Loch des inneren Orbitals besetzt. Die dabei freiwerdende Energie wird entweder als Auger-Elektron (vgl. Kapitel 5.1.3) oder als Röntgenquant abgegeben. Bei EDXS wird diese Röntgenstrahlung auf ihre Energie hin untersucht. Die Emission ist charakteristisch für die Energiedifferenz der beteiligten Orbitale und damit auch charakteristisch für das Atom, in dem die Anregung stattfand. Die Notation geschieht nach dem Schema N_n , das den elektronischen Übergang beschreibt, aus dem sie entstanden ist. $N = K (= 1), L (= 2), M (= 3), \dots$ gibt die Hauptquantenzahl des Lochs an und $n = \alpha (= 1), \beta (= 2), \gamma (= 3), \dots$ kennzeichnet aus dem wievielt höheren Niveau das rekombinierende Elektron kommt. N und n werden nochmal durch die Bahndrehimpulsquantenzahl aufgespalten, wobei ein zusätzlicher Index (1) im Falle von N die Bindungsstärke des Elektrons, bzw. (2) im Falle von n die relative Intensität der Übergänge durchnummeriert [211]. K_{α_1} (K_{α_2}) ist bspw. der intensivste (schwächste) Übergang von der $n = 2$ Subschale mit Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 1$ in das $n = 1$ Niveau mit $l = 0$. Weil das ausgesandte Photon als Boson selbst einen Spin besitzt, muss durch Drehimpulserhaltung dabei stets $\Delta l = \pm 1$ gelten.

Die Primärelektronen werden im elektrischen Feld der Atomkerne abgebremst und erzeugen dabei Röntgen-Bremsstrahlung. Diese Bremsstrahlung verursacht ein Kontinuum von Photonenenergien, das sich mit den charakteristischen elementaren

Röntgenlinien überlagert und damit zum Hintergrundsignal im Spektrum beiträgt. Zur Quantifizierung der Zusammensetzung im Wechselwirkungsvolumen mit der standardlosen Cliff-Lorimer-Methode [208] wird dieser Hintergrund abgezogen.

5.2.4 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Bei EELS wird die Energieverteilung der transmittierten Elektronen gemessen. Wie bereits erwähnt, verlieren die Primärelektronen durch inelastische Streuprozesse verschiedene Mengen Energie. Die Messdaten werden als Intensität über die Differenz aus ungestreuter (bzw. elastisch vorwärts-gestreuter) und inelastisch gestreuter Elektronenenergie im Energieverlust-Spektrum aufgetragen. Das Spektrum wird allgemein in zwei Bereiche unterteilt [208]:

1. Der *low-loss*-Bereich liegt bei geringen Verlustenergien von 0 eV bis zu einigen 10 eV. Bei 0 eV liegt der *zero-loss*-Peak, der die elastisch vorwärts-gestreuten Elektronen enthält. Er ist die intensivste Signalquelle im EELS-Spektrum. Daneben gibt es eine ganze Reihe von Features, die bspw. der Wechselwirkung mit Elektronen aus dem VB oder LB zugeschrieben werden. Daraus können Informationen über die elektronische Struktur der Probe geschlossen werden. Der *low-loss*-Bereich wird in dieser Arbeit nicht betrachtet.
2. Der *high energy-loss*-Bereich liegt bei Verlustenergien über einigen 10 eV und ist vor allem durch Energietransfer auf die inneren Elektronenschalen gekennzeichnet. Wenn dabei das Atom ionisiert wird, spricht man von dem entsprechenden Energieverlust als Ionisations- oder Verlustkante. Die Kanten werden ähnlich zur EDXS-Notation als K, L, M, ... bezeichnet. Ein Index gibt an, von welcher Subschale das Elektron stammte, also bspw. L₁ aus dem 2s-Orbital oder L₂ und L₃ aus den 2p-Orbitalen. Die Indizes werden zusammengefasst (z. B. L_{2,3}), wenn die Spin-Bahn-Aufspaltung im Spektrum nicht aufgelöst werden kann. Somit ist klar, dass die Verlustkanten ebenso wie die Röntgenlinien bei EDXS charakteristisch für das angeregte Atom sind.

Die Struktur nahe der Energieverlustkante (engl. *energy-loss near-edge structure*) (ELNES) an den Ionisationskanten zeigt Charakteristika, die durch lokale Bindungsverhältnisse des entsprechenden Atoms hervorgerufen werden. Im Prinzip liefert dies äquivalente Informationen über chemische Bindungseigenschaften wie XPS, jedoch mit der höheren räumlichen Auflösung eines Elektronenmikroskops.

5.3 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

Der schematische Aufbau eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers ist in Abb. 5.4 zu sehen. Bei der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*) (ToF-SIMS) wird ein fokussierter Primärionenstrahl (der Analysestrahl) mit Energie von einigen keV gepulst auf eine Festkörperoberfläche gelenkt. Bei der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche wird diese zerstäubt, sodass Atome oder Moleküle herausgelöst werden. Die meisten dieser Spezies sind neutral geladen, ein geringer Teil liegt aber auch ionisiert vor. Diese ionisierten Sekundärionen werden nun von der Probenoberfläche „abgesaugt“ und durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Sie bewegen sich in einer Flugröhre entlang einer festgelegten Strecke, bevor sie durch einen Detektor registriert werden. Durch einen ionischen Reflektor in der Flugröhre wird die Strecke vergrößert. Die Flugzeit ist proportional zur Quadratwurzel aus Masse und Ladung des entsprechenden Ions [212], d. h., schwere

Ionen benötigen für dieselbe Strecke mehr Zeit als leichtere Ionen gleicher Ladung. Dadurch können die unterschiedlichen Massen ankommender Ionen voneinander getrennt werden.

Die Informationstiefe liegt bei 1 bis 3 Atomlagen [211], was ToF-SIMS wie die PES zu einer äußerst oberflächensensitiven Analyseverfahren macht. Die maßgeblichen Vorteile gegenüber XPS sind die Nachweisempfindlichkeit für Fremdelemente von typischerweise 10^{-6} bis 10^{-9} at-% [211] und die Möglichkeit, auch Wasserstoff zu detektieren. Ein entscheidender Nachteil der Methode ist, dass eine Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung einer Probe nur durch parallele Messung wohldefinierter Referenzmaterialien möglich ist, weil die Sekundärionen-Ausbeute eines spezifischen Elements oder Moleküls von der chemischen Umgebung (der „Matrix“) abhängt, von der es emittiert wurde. Diese Abhängigkeit wird auch Matrix-Effekt genannt.

Die Tiefenprofilierung wird mit einem zweiten Primärionenstrahl (dem Sputterstrahl) erreicht, in dem alternierend mit dem Sputterstrahl nanometerweise die Oberfläche der Probe abgetragen und dann mit dem Analysestrahl gemessen wird.

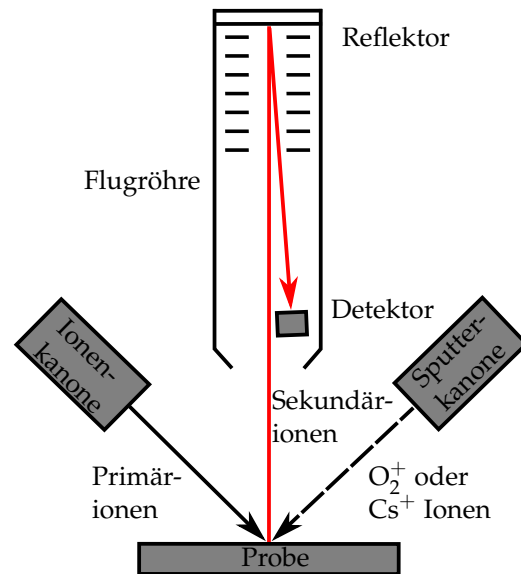


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers.

5.4 Kontaktwiderstände und die Transferlängenmessung (TLM)

Das Konzept des spezifischen Kontaktwiderstands wurde bereits während der Behandlung der diversen Halbleiter-Kontakte in Kapitel 3 eingeführt. Er wurde über den Spannungsabfall definiert, der inhärent mit dem Vorhandensein einer elektronischen Potentialbarriere an Grenzflächen verknüpft ist. Eine praktischere Verwendung schließt auch die grenzflächennahen Regionen mit ein, d. h., die Einflüsse von intrinsischen oder dünnen isolierenden Zwischenschichten bzw. Teile der Halbleiter-Volumina. Der folgende Abschnitt wird eine allgemeine Definition des Kontaktwiderstands liefern und analytische Ausdrücke für seine Berechnung aus experimentellen Messwerten bereitstellen.

Man nehme an, es existiere eine Platte aus einem Halbleitermaterial, die an zwei gegenüberliegenden Seitenflächen wie in Abb. 5.5 (links) planparallel mit Metallelektroden bedeckt ist. Dies wird vertikale Kontaktgeometrie genannt. Der Metall/Halbleiter-Kontakt ist über eine Fläche A_c aufgespannt und beide Kontakte sind einander zugewandt, wobei der Halbleiter dazwischen liegt. An den Stirnseiten beider Metalle ist eine Stromquelle angeschlossen, die den Strom I auf der Oberseite injiziert und der Unterseite extrahiert. Der Gesamtwiderstand R_T der Struktur entsprechend des Ersatzschaltbilds in Abb. 5.5 ist

$$R_T = \frac{U}{I} = 2R_M + 2R_c + R_{HL}, \quad (5.6)$$

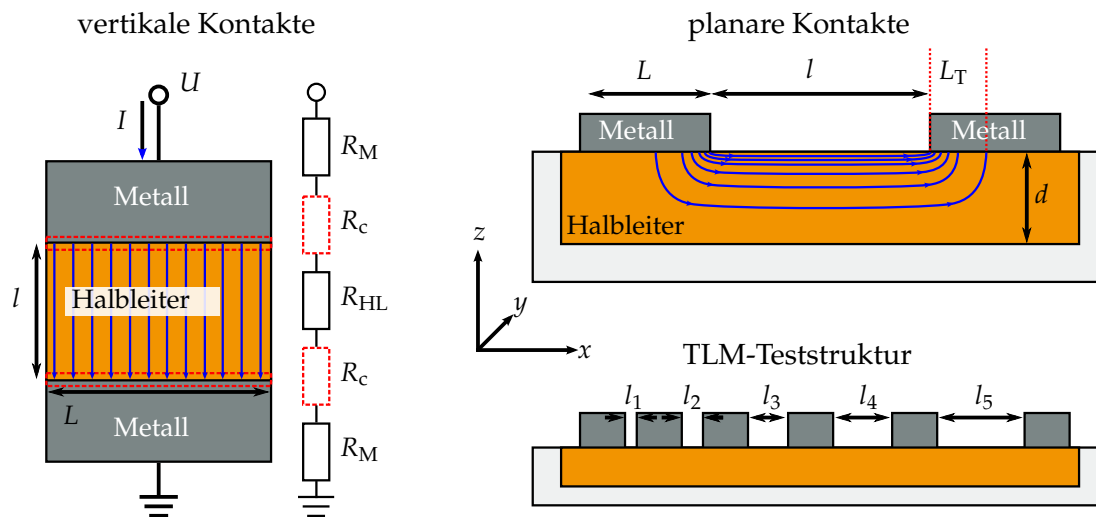


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung einer vertikalen Metall/Halbleiter/Metall-Kontaktstruktur sowie deren Ersatzschaltbild (links). Stromdichtefeldlinien sind blau eingezeichnet und die Metall/Halbleiter-Grenzflächen sind rot markiert. Dieselbe Struktur in planarer Ausführung ist rechts oben zu sehen. Mit einer TLM-Teststruktur (rechts unten) kann der Kontaktwiderstand R_c und bei geeigneter Modellierung auch der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c bestimmt werden.

Die Erklärung dazu erfolgt im Text.

wobei R_M und R_{HL} die Widerstandsbeiträge von Metall und Halbleiter sind. R_c ist der (absolute) Kontaktwiderstand des Metall/Halbleiter-Übergangs. In den meisten Anwendungen sind die Metallkontakte so ausgeführt, dass R_M vernachlässigbar klein gegenüber den anderen Widerständen ist. Die Metallkontakte stellen dann eine Äquipotentialfläche an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche dar und die Stromdichteverteilung \vec{j} zwischen den Metallkontakten ist homogen, d. h., alle Vektoren sind geradlinig, parallel zueinander und besitzen die gleiche Länge. In diesem Fall ist der Kontaktwiderstand gegeben als

$$R_c = \frac{\rho_c}{A_c}. \quad (5.7)$$

Hierbei ist ρ_c der spezifische Kontaktwiderstand und $A_c = L \cdot w$ die Kontaktfläche. L soll fortan stets als Kontaktlänge und w als Kontaktbreite (die (nichtingezeichnete) Tiefe in y -Richtung in Abb. 5.5) bezeichnet werden. Mit dieser Definition ist ρ_c eine Eigenschaft einer spezifischen Materialkombination und unabhängig von der Kontaktgeometrie.

In vielen Anwendungen der Dünnschichttechnologie werden eher planare Elektroden wie in Abb. 5.5 (rechts) eingesetzt, bei denen sich die Metall/Halbleiter-Kontaktflächen nicht mehr planparallel gegenüberliegen. In diesem Fall findet sogenanntes *current-crowding* (auf deutsch „Stromverdichtung“) mit inhomogener Stromdichteverteilung an den inneren Kontaktanten statt [213, 214]. Der größte Anteil des Stroms zwischen Metall und Halbleiter wird innerhalb eines kleinen Teils des Kontakts übertragen, während die übrige Kontaktfläche für den Stromtransport inaktiv ist. Der Kontaktwiderstand kann beschrieben werden als

$$R_c = \frac{\rho_c}{A_{\text{eff}}} = \frac{\rho_c}{A_c} \cdot G_{\text{TLM}} = \frac{\rho_c}{Lw} \cdot G_{\text{TLM}}, \quad (5.8)$$

wobei A_{eff} die effektive Kontaktfläche ist. $G_{\text{TLM}} > 1$ ist ein Korrekturfaktor, der die Stromverdichtung berücksichtigt. Das TLM-Modell (Transferlängenmessung (engl. *transfer length measurement*)) [213–215] kann dieses Verhalten im einfachsten Fall von eindimensionalen Stromfluss adäquat beschreiben. Unter den Voraussetzungen von vernachlässigbarer Metallresistivität $\rho_M = 0$, $w \gg L$ und ausschließlich Stromfluss in x -Richtung in Abb. 5.5 (Stromübertragung in z -Richtung über die Metall/Halbleiter-Grenzfläche ist trotzdem möglich) können die Verteilungen von Spannung $U(x)$ über die Grenzfläche, Strom $I(x)$ im Halbleiter unter dem Kontakt sowie der Kontaktwiderstand R_c als [213, 214]

$$U(x) = I_0 \cdot \frac{\rho_c}{L_T w} \cdot \frac{\cosh\left(\frac{x}{L_T}\right)}{\sinh\left(\frac{L}{L_T}\right)} \quad (5.9)$$

$$I(x) = I_0 \cdot \frac{\sinh\left(\frac{x}{L_T}\right)}{\sinh\left(\frac{L}{L_T}\right)} \quad (5.10)$$

$$R_c = \frac{\rho_c}{L_T w} \cdot \coth\left(\frac{L}{L_T}\right) \quad (5.11)$$

ausgedrückt werden. I_0 ist der gesamte injizierte Strom, $R_{\text{sh}} = \rho_{\text{HL}}/d$ der Schichtwiderstand des Halbleiters, d die Dicke der Halbleiterschicht und $L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{\text{sh}}}}$ die namensgebende Transferlänge. Durch Vergleich von Gl. 5.11 mit Gl. 5.8 kann der Korrekturfaktor für das ideale eindimensionale TLM-Modell als $G_{\text{TLM}} = L/L_T \cdot \coth(L/L_T)$ angegeben werden. Die Transferlänge kann als die Strecke verstanden werden, über die der größte Teil des Stroms vom Metall in den Halbleiter injiziert oder vom Halbleiter in das Metall zurücktransferiert wird. Zwei Grenzfälle können dabei betrachtet werden:

1. Für $L \leq 0,5 \cdot L_T$ ist $\coth(L/L_T) \approx L_T/L$ und deswegen $G_{\text{TLM}} \approx 1$ bzw. $R_c \approx \rho_c/Lw$, d. h., die gesamte Kontaktfläche ist für die Stromübertragung aktiv.
2. Für $L \geq 1,5 \cdot L_T$ ist $\coth(L/L_T) \approx 1$ und deswegen $G_{\text{TLM}} \approx L/L_T$ bzw. $R_c \approx \rho_c/L_T w$, d. h., die effektive Kontaktfläche ist kleiner als die realen Kontaktmessungen und nur der Anteil L_T/L ist für die Stromübertragung aktiv.

Der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c sowie der Halbleiterschichtwiderstand R_{sh} können unabhängig voneinander mit einer TLM-Teststruktur (Abb. 5.5 rechts unten) ermittelt werden. Diese besteht aus einer Reihe von Kontaktpaaren mit unterschiedlichen Abständen l_1, l_2 , usw.. Dabei wird der Strom in zwei benachbarten Kontakten durch Mikroprober eingespeist und abgeführt und der Spannungsabfall an exakt den gleichen Kontakten durch ein weiteres Paar Messsonden in VLM-Anordnung (Vierleitermessung) bestimmt. Dies wird für alle Kontaktpaare wiederholt. In dieser Konfiguration ist der Gesamtwiderstand gegeben durch [215]

$$R_T = \frac{R_{\text{sh}}}{w} \cdot l + 2R_c. \quad (5.12)$$

R_T wird nun als Funktion der Kontaktpaarabstände aufgetragen. Der Halbleiterschichtwiderstand wird aus dem Anstieg der linearen Regression an die Messdaten als $R_{\text{sh}} = \frac{dR_T(l)}{dl} \cdot w$ berechnet. Der Schnittpunkt der linearen Funktion mit der Widerstandsachse bei $l = 0$ ergibt den doppelten Kontaktwiderstand, $2R_c = R_T(l = 0)$. Dieser Wert kann anschließend genutzt werden, um Gl. 5.11 numerisch für den spezifischen Kontaktwiderstand ρ_c zu lösen.

In dieser Arbeit werden TLM-Strukturen im Mikrometermaßstab mit Ultrakurzpulslasern hergestellt. Diese Präparationsmethode wurde unter dem Namen μ -TLM vom Fraunhofer CSP/IMWS patentiert [38].

Kapitel 6

Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden alle experimentellen Schritte – von der Substratpräparation, über die Schichtabscheidung und die weitere Prozessierung, bis hin zur Charakterisierung der fertigen Probensysteme – beschrieben.

6.1 Probenherstellung

6.1.1 Herstellung der Al/ZnO:Al/c-Si-Proben

Substratpräparation und Reinigung

10 cm × 10 cm Floatglas-Scheiben mit 1 mm Dicke und einseitig polierte c-Si(100)-Wafer mit einer Dicke von $d \approx 450 \mu\text{m}$ und spezifischem Widerstand $\rho \approx 0,45 \Omega \text{cm}$ wurden als Substrate für die Schichtabscheidung genutzt. Das Glas wurde vor der Beschichtung für 15 min in einem Ultraschallbad aus Isopropanol gereinigt, anschließend mit deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Vor der Deposition der Dünnschichten musste die native SiO_2 -Schicht von den Waferoberflächen entfernt werden. Außerdem mussten die Wafer erst zur Beschichtungsanlage transportiert werden, sodass Luftexposition nach der Oberflächenkonditionierung möglichst minimiert werden sollte. Dazu wurde ein spezieller Reinigungs- und Transportvorgang durchgeführt. Die Entfernung des nativen Oxids geschah durch 15-minütiges Eintauchen des Wafers in 5 %-ige Fluorwasserstoffsäure (HF) in VLSI-Qualität. Anschließend wurden die Substrate mit Reinstwasser gespült und mit N_2 getrocknet. Abschließend wurden die Wafer in einem N_2 -gefluteten Aluminiumbeutel verschweißt und erst nach dem Transport zur Beschichtungsanlage innerhalb von 30 min wieder geöffnet. Das Einschleusen in die Vakuumkammer wurde innerhalb von 5 min durchgeführt. Die Bewertung der nativen Oxiddicke infolge dieser Prozedur ist in Kapitel 8.2.1 geschildert. Ein unbehandelter Wafer diente dafür als Referenz.

Sputterbeschichtung mit ZnO:Al und Al

Die Magnetron-Sputterabscheidungen von Al und AZO wurden mit einer Vakuumanlage der Firma PINK GmbH Vakuumtechnik durchgeführt. Diese besteht aus einer Schleuse, einer zentralen Transferkammer sowie der angeflanschten Sputterkammer. Die Beschichtungskammer enthält vier Magnetron-Targetplätze, die über eine rotierbare Blende von der ebenfalls rotierbaren Probenaufgabe getrennt sind. Der Basisdruck im Rezipienten betrug etwa 10^{-6} mbar. Als Prozessgas kam Ar zum Einsatz, als Reaktivgas O_2 . Der Prozessdruck und das Verhältnis Ar/O_2 wurde durch das Zusammenspiel aus Massendurchflussreglern und einer Drosselklappe vor der Vakuumpumpe geregelt. Die Targets wurden für 10 min freigesputtert, bevor die Substrate unter die Kathoden gefahren wurden. Dies diente zum Entfernen etwaiger Querkontaminationen und

Name	Schichten	Substrat	Ar-Fluss (sccm)	O ₂ -Fluss (sccm)	r _{O₂} (%)	Zeit <i>t</i> (min)
AZO0	AZO	Glas	120	0	0	5 bis 30
AZO2	AZO	Glas	117,6	2,4	2	5 bis 30
AZO4	AZO	Glas	115,2	4,8	4	5 bis 30
AZO6	AZO	Glas	112,8	7,2	6	5 bis 30
AZO17	AZO	Glas	100	20	16,7	5 bis 30
AlAZO0	Al/AZO	Glas	120	0	0	15
AlAZO2	Al/AZO	Glas	117,6	2,4	2	30
AlAZO4	Al/AZO	Glas	115,2	4,8	4	30
AlAZO6	Al/AZO	Glas	112,8	7,2	6	30
AlAZO17	Al/AZO	Glas	100	20	16,7	30
AZOSi0	Al/AZO	c-Si	120	0	0	30
AZOSi2	Al/AZO	c-Si	117,6	2,4	2	30
AZOSi4	Al/AZO	c-Si	115,2	4,8	4	30
AZOSi6	Al/AZO	c-Si	112,8	7,2	6	30
AZOSi17	Al/AZO	c-Si	100	20	16,7	30

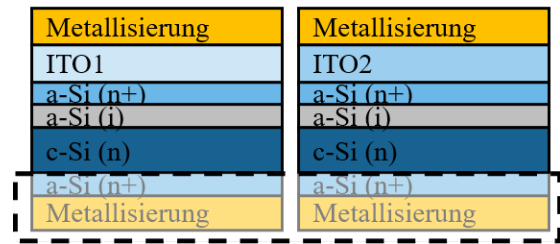
Tabelle 6.1: Übersicht aller Al/AZO/c-Si-Proben, die mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt wurden. Es sind nur die Abscheideparameter angegeben, durch die sich die AZO-Schichten unterscheiden.

Adsorbate. AZO wurde im gepulsten DC-Modus von einem planaren 8" Target der Firma Sindlhauser Materials GmbH abgeschieden. Die nominelle Targetzusammensetzung beträgt laut Herstellerspezifikation $\text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 97,5 \text{ wt-\%} : 2,5 \text{ wt-\%}$ mit einer Reinheit von 99,95%. Der Target-Substrat-Abstand betrug 100 mm. Alle Dünnschichtabscheidungen wurden bei Raumtemperatur ohne absichtliches Heizen des Substrats durchgeführt. Die Leistung wurde auf $P = 300 \text{ W}$ festgelegt. Der Gesamtprozessdruck wurde bei $p = 1 \text{ Pa}$ konstant gehalten, während das Verhältnis von Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} zu Argonpartialdruck p_{Ar} zwischen den Prozessen verändert wurde. Konkret wurden dabei 5 Hauptprozesse entwickelt, die durch die Sauerstoffanteile $r_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} / (p_{\text{O}_2} + p_{\text{Ar}}) = 0\%, 2\%, 4\%, 6\%$ und $16,7\%$ charakterisiert sind. Die Sputterzeit für AZO wurde variiert.

Die Deposition von Al wurde im DC-Modus mit einer Leistung von 1000 W und einem Prozessdruck von 0,5 Pa für 80 s in reiner Ar-Atmosphäre durchgeführt. Auch hier betrug der Target-Substrat-Abstand 100 mm. Die resultierende Dicke der Al-Schicht betrug damit etwa 100 nm, der entsprechende Schichtwiderstand einer Al-Einzelschicht auf Glas wurde zu $(0,77 \pm 0,05) \Omega/\square$ bestimmt.

Alle hergestellten Proben sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Wärmebehandlung der Proben geschah in einem Carbolite CWF 1200 Kammerofen mit Inconel-Retorte. Sie wurde unter trockener Stickstoffatmosphäre bei 200 °C und 350 °C für je 30 min durchgeführt. In jedem Fall wurde die Ofenkammer für 15 min vor dem eigentlichen Temperprozess mit N₂ gespült. Es wurde keine besondere Heiz- oder Abkühlrate spezifiziert und kein Überheizen des Ofens beobachtet. Die Zieltemperatur wurde üblicherweise innerhalb von 10 bis 20 min erreicht. In allen folgenden Kapiteln wird mit der Bezeichnung „initial“ auf die unbehandelten Proben (ohne Tempern) verwiesen.

Abbildung 6.1: Schematischer Schichtaufbau der SHJ-Kontaktproben. Für μ -TLM wurden die Wafer einseitig beschichtet, für die Referenzmessungen nach der CS-Methode wurde die Waferrückseite mit einem niederohmigen a-Si(n)/Metall-Kontakt versehen (halbtransparente Darstellung). Die Proben unterscheiden sich zusätzlich durch den ITO-Prozess.



6.1.2 Herstellung von SHJ-basierten Proben mit ITO/a-Si-Kontakt

Die Herstellung von unipolaren SHJ-basierten n-Kontakten erfolgte am Fraunhofer ISE. Dabei kamen glanzgeätzte 4" Float-Zone (FZ) Siliziumwafer von 200 μm Dicke und 1 Ωcm spezifischem Widerstand als Substrate zum Einsatz. Die Wafer wurden vor der Beschichtung mit HF geätzt. Anschließend erfolgte einseitig die Abscheidung von etwa 6 nm intrinsischem a-Si:H sowie etwa 12 nm n-dotiertem a-Si:H mittels plasmaunterstützter Gasphasenabscheidung (PECVD). Daraufhin wurden etwa 70 nm ITO per Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschieden. Hier wurden zwei unterschiedliche Prozesse genutzt: ITO1 wurde mit einem mittleren Sauerstoffanteil von $r_{\text{O}_2} = 3\%$ ($R_{\text{sh}} \approx 75 \Omega/\square$) und ITO2 mit $r_{\text{O}_2} = 7\%$ ($R_{\text{sh}} \approx 250 \Omega/\square$) deponiert. Desweiteren wurden jeweils zwei Probentypen hergestellt: einseitig beschichtete Proben für μ -TLM-Messungen und beidseitig beschichtete Proben für Referenzuntersuchungen in Form einer Durchmessstruktur (Referenzmethode nach Cox & Strack (CS) [13]). Als Metallisierung für die μ -TLM-Proben kam ein Stapel aus 50 nm Ti, 50 nm Pd und 300 nm Ag zum Einsatz. Alle Schichten wurden vollflächig appliziert. Bei den Proben für die CS-Methode wurde ein Stapel aus 50 nm Ti, 50 nm Pd und mehreren μm Ag als Metallisierung genutzt. Hier wurden alle Kontaktschichten durch Schattenmasken abgeschieden, um Anordnungen von etwa 4 cm^2 großen, quadratischen Kontaktfenstern zu erhalten. Zusätzlich wurden die entsprechenden Proben mit einem vollflächigen Metall/a-Si(n)-Rückseitenkontakt versehen. Dieser zeigt ohmsches Verhalten und hat einen sehr geringen spezifischen Kontaktwiderstand von $< 10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ [15]. Der Schichtaufbau der unterschiedlichen Probentypen ist in Abb. 6.1 schematisch vorgestellt. SHJ-Proben beider Typen mit ITO1 (ITO2) werden nunmehr einfach als SHJ1 (SHJ2) bezeichnet. Die Wärmebehandlung der Proben geschah auf einer Laborheizplatte neoLab D-6010 (μ -TLM-Proben) bzw. auf einem unbekanntem Fabrikat am Fraunhofer ISE (CS-Proben) bis zu einer Temperatur von 240 $^\circ\text{C}$ an Luft. Zwischen Proben und Heizplatte wurde ein zusätzlicher 200 μm Si-Wafer gelegt, damit die eigentlichen Proben nicht in direktem Kontakt zur Heizplattenaufgabe standen, sodass mögliche Eindiffusion von Verunreinigungen ausgeschlossen werden kann. Dieser Wafer wurde jeweils für etwa 2 min auf der Heizplatte vorgewärmt, bevor die eigentlichen Proben für 10 min darauf platziert wurden.

6.1.3 Herstellung von NiO_x/Si -Proben

Drei Probentypen mit NiO_x wurden in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE und Fraunhofer ISC hergestellt:

- NiO_x -Einzelschichten auf Borosilikatglas für die Einzelschichtcharakterisierung mit XPS und UPS.
- NiO_x -Einzelschichten auf p-dotiertem und poliertem c-Si für hochauflösende Grenzflächenanalytik mit XPS, ToF-SIMS und STEM-EELS.

- Ag/NiO_x/poly-Si(p⁺)/c-Si(p)-Multischichtproben für Kontaktwiderstandsmessungen und Analytik.

Die Glassubstrate wurden in einem Laborspüler bei 93 °C mit alkalischem Reinigungsmittel (Neodisher A8, Dr. Weigert GmbH & Co., Hamburg, Deutschland) gereinigt. Alle c-Si-Wafer wurden vor der Beschichtung in vier Schritten im Ultraschallbad alternierend mit Aceton und Isopropanol behandelt. Anschließend wurde das native Oxid analog zu Kapitel 6.1.1 mit HF entfernt. P-dotiertes poly-Si entstand durch die PECVD-Abscheidung und Festphasen-Kristallisation von a-Si. Als nominelle Dicke wurde 30 nm eingestellt.

Die NiO_x-Dünnschichten wurden auf zwei Synthesewegen hergestellt. Nasschemisch abgeschiedenes NiO_x (nc-NiO_x) wurde am Fraunhofer ISC anhand einer Methode präpariert, welche von Manders u. a. [166] publiziert und hier leicht modifiziert wurde. Dabei wurden 15 mmol Nickel(II)-acetat Tetrahydrat (Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O) und 15 mmol Monoethanolamin (MEA) in 51,5 ml Ethanol aufgelöst. Die Lösung wurde für 4 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die NiO_x-Dünnschichten per Tauchbeschichtung mit einer Ziehrate von 10 cm/ min appliziert. Die resultierende Schichtdicke liegt bei etwa 30 nm. Für nc-NiO_x war eine nachfolgende Wärmebehandlung bei mindestens 200 °C obligatorisch, um die Haftung auf dem Substrat zu gewährleisten. Diese wurde in einem vorgeheizten Ofen an Luft für 10 min durchgeführt. Gesputtertes NiO_x (s-NiO_x) wurde am Fraunhofer ISE über einen reaktiven Prozess von einem metallischen Ni-Target bei Raumtemperatur abgeschieden. Dabei wurde ein DC-Prozess bei 1,26 kW Leistung angewandt. Der Sauerstoffanteil r_{O_2} des Prozessgases lag bei 37,5 %. Die Prozesszeit wurde so eingestellt, dass eine zum nc-NiO_x vergleichbare Dicke von etwa 30 nm erreicht wurde. Die Ag-Metallisierung von 200 nm Dicke wurde aufgedampft.

Die Wärmebehandlung aller Proben wurde in einem Kammerofen unter Luft für 10 min bei Temperaturen zwischen 100 °C und 500 °C realisiert.

6.2 Weitere Prozessierung der Proben

6.2.1 Laserbearbeitung

Die Präparation der μ -TLM-Strukturen erfolgte mit ultrakurzen Pulsen aus einem neoMOS Pikosekunden-Nd:YAG-Lasersystems der Firma neoLASE GmbH bei einer Wellenlänge von 532 nm. Das Gerät stellt Pulse von < 10 ps Dauer bei einer maximalen Wiederholrate von 100 MHz mit maximaler mittlerer Leistung von 5 W bereit. Der laterale Pulsabstand wurde zwischen 10 μ m und 20 μ m variiert, was einem Pulsüberlapp von 75 bis 50 % bei einer Rechteck-Spotgröße von ca. 40 μ m \times 40 μ m entspricht. Ein diffraktives optisches Element im Strahlengang transformiert den ursprünglichen Strahl mit gaußschem Intensitätsprofil in dieses rechteckige Intensitätsprofil. Dies führt zu homogenerem Schichtabtrag mit reduzierter Wärmeeinflusszone, da die rechteckigen Pulse die Bereiche mehrfachen Lasereintrags herabsetzen und sich dadurch die Wärmeeinflusszone minder stark ausbilden kann. Für die Ablationsexperimente wurden die ultrakurzen Pulse mit einem F-Theta-Objektiv mit einer Brennweite von etwa 255 mm fokussiert, welches zusammen mit einem xyz-Probentisch zur Positionierung das Abrastern der Probe erlaubte. Die Leistungseinstellung des Lasersystems wird in der gesamten Arbeit als Bruchteil der Maximalleistung angegeben.

Zur Separation von μ -TLM-Prüfstrukturen aus dem Si-Wafer wurde ein ns-Laserprozess eingesetzt. An der Laseranlage microSTRUCT-ns der Firma 3D-Micromac AG wurde dazu die Wellenlänge von 532 nm ausgewählt und die bereits frontseitig-

bearbeiteten Si-Wafer von der Rückseite laserstrukturiert. Bei den Laserparametern wurde ein Prozess (Laserfluenz $>$ Si-Ablationsschwelle) gewählt, der das c-Si-Substrat bis zur halben Probendicke im Lasergraben abträgt, um anschließend ein mechanisches Herausbrechen der Teststrukturen zu ermöglichen. Der detaillierte Prozess ist in Kapitel 8.3.1 beschrieben.

Außer bei den nc-NiO_x-Proben geschah die Laserbearbeitung stets vor der Wärmebehandlung.

6.2.2 FIB-Lamellenpräparation

Für die STEM/TEM-Untersuchungen wurden senkrecht zu den Grenzflächen orientierte Lamellen mit Größen von $15\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ mit Hilfe einer FIB-Technik (*focussed ion beam*) in einem Auriga Cossbeam FIB/REM-Zweistrahlergerät (Rasterelektronenmikroskop) der Firma ZEISS präpariert. Jede Lamelle wurde auf ein TEM-Gitter aus Cu mit einer *in-situ* Aushebetechnik übertragen [216] und durch einen letzten Politurschritt mittels niederenergetischen (2 keV) Ga⁺-Ionen auf eine finale Dicke von unter 100 nm abgedünnt. Danach wurden die Lamellen in das TEM eingeschleust.

6.2.3 Plasma-FIB-Nachbearbeitung

Die Nachbearbeitung der μ -TLM-Kontaktflanken der NiO_x-Kontaktwiderstandsproben geschah in einer Vion Plasma Focused Ion Beam (Plasma-FIB) des Herstellers FEI (jetzt Thermo Fisher Scientific). Das Gerät arbeitet mit Xe-Ionen bei einer Beschleunigungsspannung von 30 keV und einem Strahlstrom zwischen 1,5 pA bis 1,3 μ A, wobei 1,3 μ A für die Ablation genutzt wurden.

6.3 Charakterisierung der Proben

6.3.1 XPS/UPS

XPS und UPS wurden mit einem Kratos Axis Ultra DLD Photoelektronenspektrometer durchgeführt. Für XPS-Messungen wurde monochromatisierte Al K _{α} -Strahlung mit einer Photonenenergie von $h\nu = 1486,6\ \text{eV}$ und für VB-Spektroskopie im UPS-Modus die He I-Linie einer He-Gasentladungslampe bei $h\nu = 21,22\ \text{eV}$ genutzt. Die Anregung erfolgt in beiden Fällen makroskopisch über einen Bereich von mehreren mm². Das eigentliche Messfenster von $700\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ (XPS) bzw. zirkuläre Messfenster mit Radius von $110\ \mu\text{m}$ (UPS) wird durch ein System aus elektrostatischen und magnetischen Linsen sowie vorinstallierten Aperturen definiert. Übersichtsspektren wurden mit einer Durchlassenergie (engl. *pass energy*) (PE) von 80 eV, Schrittweite von 0,5 eV und Verweilzeit zwischen 200 bis 300 ms aufgenommen. Detailspektren der Rumpfelektronen-Übergänge und VB-XPS wurden mit einer PE von 10 eV und 0,05 bis 0,1 eV Schrittweite bei Verweildauern zwischen 0,2 bis 10 s gemessen. Für UPS-Spektren wurde eine PE von 5 eV mit Schrittweiten von 0,005 bis 0,01 eV bei unterschiedlichen Verweildauern ausgewählt. Zur Auswertung der Spektren, Quantifizierung und Peakanalyse wurde CasaXPS in der Version 2.3.19 mit der gerätespezifischen RSF-Datenbank (relative Sensitivitätsfaktoren) genutzt.

Die Kalibrierung der Bindungsenergie geschah über Messungen der Cu 2p-, Ag 3d- und Au 4f-Übergänge von gereinigten Metallproben und deren Festlegung auf normierte Werte. Für UPS-Messungen wurde die Probe mit einer externen Spannung U um einige V negativ vorgespannt, um die Sekundärelektronen-Höchstgrenze (engl. *secondary electron cutoff*) (SEC) der Probe von den Sekundärelektronen des Analysators

zu trennen. Dabei wird das Spektrum der Probe um genau eU zu höheren kinetischen Energien bzw. niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Als Energiereferenz diente in dem Fall die Fermi-Kante einer sputter-gereinigten Goldprobe, die zeitgleich mitgemessen wurde und in elektrischem Kontakt zum Probenhalter (und damit auch zur eigentlichen Probe selbst) stand. Auf diese Art wurde die Fermi-Energie E_F auf $E_B = 0$ kalibriert.

Tiefenprofile wurden durch alternierende Abfolgen aus Ar^+ -Sputterabtrag und spektroskopische Messungen erstellt. Die kinetische Energie der Ionen betrug 500 eV für flache Tiefenprofile bzw. schonende Erosion und 2000 eV oder 4000 eV für stärkeren und schnelleren Abtrag. Die Ionenstromdichte auf der Probe betrug in beiden Fällen etwa $15 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Statische XPS-Messungen wurden bei etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar durchgeführt. Während des Sputterns stieg der Druck typischerweise auf $1 \cdot 10^{-8}$ bis $3 \cdot 10^{-8}$ mbar an.

6.3.2 (S)TEM(-EDXS/-EELS)

Alle TEM- und STEM-EDXS/EELS-Untersuchungen wurden in einem bildkorrigierten FEI TITAN3 G2 60-300 TEM/STEM bei 300 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Es ist mit einer $2k \times 2k$ Ultrascan CCD-Kamera (kurz für CCD-Sensor (engl. *charge-coupled device*)) der Firma Gatan Inc. für Bildgebung im TEM-Betrieb und einem HAADF-Detektor (Fischione Instruments) für Bildgebung im STEM-Modus ausgerüstet. Als Strahlquelle kommt dabei eine X-FEG-Elektronenquelle mit hoher Helligkeit zum Einsatz. Für EDXS-Messungen ist das Gerät mit einem Vier-Quadranten SSD EDX-Detektor (FEI Super-X) ausgestattet, der von der Bruker Esprit Software gesteuert wird. Weiterhin ist ein GIF-Quantum System verbaut, welches zur Aufnahme von EELS-Spektren genutzt wurde. In den STEM-HAADF-Bildern wurden geeignete Linien senkrecht oder parallel zu den Grenzflächen definiert, entlang derer punktweise EELS-Spektren gespeichert wurden. Dafür wurde der Elektronenstrahl mit einem Halbwinkel von 15,7 mrad auf die Lamelle fokussiert und das EELS-Signal über einen Spektrometer-Akzeptanzhalbwinkel von 12,3 mrad aufgesammelt. Das analysierte Volumen ist durch die Strahlweite der Primärelektronen von etwa 0,5 bis 1,0 nm und die Lamellendicke von 50 bis 100 nm gegeben. Spektren wurden mit einer Energiebreite von 0,25 eV pro Kanal bei einer Schrittweite von 1 bis 3 nm aufgenommen. Pro Punkt wurden 10 bis 20 Spektren mit einer gesamten Integrationszeit von 1 bis 2 s akkumuliert. Die Energieauflösung liegt bei etwa 1,0 bis 1,5 eV. Der spektrale Hintergrund in den EELS-Daten wurde durch Potenzfunktionen modelliert und von den Rohdaten subtrahiert. Obwohl die Energieauflösung von ca. 1 eV des verwendeten Geräts der von XPS weit unterlegen ist, ist EELS dennoch nützlich, um zwischen oxidischen und metallischen Zuständen auf der Nanoskala zu unterscheiden.

6.3.3 REM(-EDX)

REM-Untersuchungen an Oberflächen wurden an einem Hitachi SU70 bei Beschleunigungsspannungen zwischen 3 kV und 5 kV durchgeführt. Der Sekundärelektronenkontrast wurde zur Bildgebung genutzt. Für Elementanalysen wurden EDXS-Punktspektren und Mappings bei 5 keV Anregungsenergie mit einem Octane Elect Detektor von EDAX aufgenommen.

6.3.4 ToF-SIMS

ToF-SIMS-Messungen wurden mit einem TOF.SIMS V der Firma IONTOF GmbH durchgeführt. Als Primärionenquelle kommt dabei eine Flüssigmetallionenkanone (engl. *liquid metal ion gun*) (LMIG) zum Einsatz, die Bi^+ -Ionen bei einer kinetischen Energie von 25 keV bereitstellt. Die Quelle wurde im „*high current bunched mode*“ betrieben, bei der der gepulste Bi^+ -Strom etwa 1 pA beträgt. Die entstandenen Sekundärionen werden durch den Extraktor mit ± 2 kV beschleunigt, durchlaufen die Flugröhre, werden am Reflektoren umgelenkt (was gleichzeitig die Flugzeit für Spezies mit gleicher Masse, aber unterschiedlicher Energie korrigiert) und schlussendlich mit einem Halbleiterdetektor als Zählereignisse registriert.

Tiefenprofile in positiver Sekundärionenpolarität wurden unter Verwendung der O_2^+ -Sputterquelle und in negativer Sekundärionenpolarität mit der Cs^+ -Sputterquelle aufgenommen. Diese Spezies erhöhen die jeweilige Sekundärionenausbeute [212]. Die Beschleunigungsspannungen lagen zwischen 500 eV und 2000 eV. Das Messfenster hatte eine Größe von $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, das Sputterfenster wurde zur Vermeidung von Randeffekten mit $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ größer gewählt. Eine Elektronen-Flutkanone und der *Interlaced*-Modus mit 0,3 s Pause zwischen Sputter- und Bi^+ -Strahl sorgten für ausreichende Ladungskompensation.

6.3.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*) (XRD) wurde in einem Bruker D8 Advance Röntgendiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie (Θ - 2Θ) durchgeführt. Die Proben wurden dabei mit 60 Umdrehungen pro Minute rotiert, die Integrationszeit betrug 1 s. Die Röntgenanregung geschah mit der Cu K_α -Linie (1,5406 Å Wellenlänge) einer Cu-Anode bei einer Leistung von 1600 W. Ein Ni-Filter wurde benutzt, um die Emission der Cu-K_β -Linie zu unterdrücken.

6.3.6 Optische Messungen

Reflexions- und Transmissions-Messungen wurden in einem Lambda 1050 UV/Vis/NIR Spektrometer von PerkinElmer ausgeführt.

6.3.7 Profilometrische Schichtdickenmessungen

Profilometrische Schichtdickenmessungen wurden an einem Bruker Dektak XT Stylus Profilometer durchgeführt. Bei der Abscheidung von Einzelschichten wurden Teile des Substrats zuvor mit Polyimid-Band abgeklebt. Nach der Abscheidung wurde dieses abgezogen und die entstehende Stufe für die Dickenmessung eingesetzt. Die Tiefen von Laserablationen wurden ebenfalls mittels Profilometrie vermessen.

6.3.8 Mikroelektrische Messungen

Alle elektrischen Messungen wurden in VLM-Anordnung (Vierleitersmessung) mit vier dreiachsigen Mikroproben durchgeführt, die mit Wolfram-Spitzen von $7 \mu\text{m}$ Durchmesser bestückt waren. Als Source Measure Unit (SMU) wurde ein Keithley 2601A eingesetzt. Die Aufnahme der $I(U)$ -Kennlinien erfolgte über die ACS Basic Software, indem Stromrampen in 201 Schritten über beide Polaritäten durchgeführt wurden. Alle elektrischen Messungen wurden unter reduzierter Laborbeleuchtung durchgeführt. Für temperaturabhängige Messungen wurden die Proben auf einer neoLab D-6010 Labor-Heizplatte erwärmt. Im Falle Si-basierter Proben wurde ein Si-Dummywafer

zwischen die eigentlichen μ -TLM-Proben und der Plattenoberfläche platziert, um Diffusion von Verunreinigungen in die Proben zu verhindern. Die elektrische Isolation zwischen Proben und Dummywafer wurde mit Polyimid-Klebeband erreicht. Während der elektrischen Messungen wurde der Aufbau mit einem Karton umhüllt, um ungewollte Beleuchtung zu verhindern.

Teil II

Parasitäre Oxide im Al/ZnO:Al/c-Si- Modellsystem

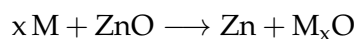
Kapitel 7

Parasitäre Oxide an der Al/ZnO:Al-Grenzfläche

7.1 Stand des Wissens und Motivation

In diesem Kapitel wird der Fokus auf parasitäre Oxide an der Al/AZO-Grenzfläche des Modellsystems gelegt. Dies erfolgt anhand der AlAZO-Proben, d. h. Al/AZO-Multischichten auf Glassubstraten. So wird sichergestellt, dass keine Einflüsse anderer Halbleiterschichten und Grenzflächen auftreten.

Die Elektronenaffinität χ von ZnO entlang der kristallographischen [001]-Richtung liegt zwischen 3,7 eV und 4,5 eV, abhängig von der Oberflächenterminierung (vgl. Tabelle 4.1). Für die Austrittsarbeit W_{Al} von Al wurden je nach Oberflächentextur Werte zwischen 3,65 eV und 4,27 eV theoretisch vorhergesagt bzw. zwischen 4,06 eV und 4,41 eV experimentell bestätigt [217]. Die höchste theoretische Schottky-Barriere nach Gl. 3.16 ist demnach $\Phi_n = 0,71$ eV. Solche Schottky-Barrieren sind in der Realität aber nicht vorzufinden. Sie lassen sich auch nicht durch das MIGS-Modell erklären [218]. Bereits im Jahr 1965 wurde von Mead [219] berichtet, dass die Schottky-Barriere zwischen im Vakuum gespaltenen ZnO-Einkristall-Oberflächen und aufgedampftem Al Null sei. Etwa ein Jahrzehnt später hat Brillson [220] bewiesen, dass es eine starke Korrelation zwischen der Schottky-Barriere verschiedener Metalle auf ZnO und der chemischen Reaktivität der Grenzfläche gibt. Dabei reagiert das Metall M mit dem Sauerstoff des ZnO-Kristallgitters gemäß der Reaktionsgleichung [220]



mit der Reaktionsenthalpie

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{M}_x\text{O}) + \underbrace{\Delta H_f(\text{Zn})}_{=0} - \Delta H_f(\text{ZnO}) - \underbrace{\Delta H_f(\text{M})}_{=0} . \quad (7.1)$$

Brillson und Lu [221] legten dar, dass reaktive Metalle wie Al oder Ti ($\Delta H < 0$ in Gl. 7.1) zu vernachlässigbaren Schottky-Barrieren $\Phi_n \approx 0$ und damit auch unwesentlichen Kontaktwiderständen führten. Unreaktive Metalle wie Ag, Pd, Pt oder Au (mit $\Delta H > 2$ eV in Gl. 7.1) resultierten allesamt in $\Phi_n \approx 0,7$ eV mit gleichrichtenden Eigenschaften. Die gleichen Autoren merkten an, dass diese Charakteristik unabhängig von der Ionizität bei vielen Verbindungshalbleitern zu finden sei und ihre Ursache in reaktionsbedingten elektrisch aktiven Störstellen in der Nähe der Grenzfläche habe.

Aus ihren Untersuchungen von Ni-, Ir-, Pd-, Pt- und AgO-Schottky-Kontakten auf ZnO mit Zn-Terminierung fanden Allen und Durbin [222] ebenfalls eine ausgeprägte Abhängigkeit der Schottky-Barriere von der Grenzflächenreaktivität. Sie verbanden damit eine Erhöhung der Dichte von Sauerstoffvakanzten nahe der Grenzfläche, welche

das Fermi-Niveau etwa 0,7 eV unterhalb des LBM pinnten und für den annähernd ohmschen Kontakt von Ni und Ir auf ZnO verantwortlich sein sollten. Rechnungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigten, dass es aufgrund der hohen Affinität von Al für O bei der Deposition von Al auf den polaren ZnO-Oberflächen zur Interkalation von Al und der Entstehung von ungeordneten Al – O-Bindungen kommen sollte [223]. Die elektronische Struktur der Grenzfläche werde dadurch stark modifiziert und die Fermi-Energie liege innerhalb des ZnO-LB, wobei sich eine Anreicherungsschicht ausbilde [218]. Catellani, Calzolari und Ruini [223] erläuterten, dass beide polaren ZnO-Oberflächen, (001) und (00 $\bar{1}$), zwar ohmsche Charakteristika zeigen, jedoch trotzdem verschiedene Kontaktwiderstände aufweisen würden. Weiterhin gäbe es keine relevanten Unterschiede zwischen ZnO und AZO bei der Kontaktbildung bzw. für den Al/AZO-Kontakt sei die Entartung zwischen den beiden Oberflächenterminierungen aufgehoben.

Die reinen Al/ZnO- und Al/AZO-Übergänge sollten folglich ohmsch mit verschwindend geringen Kontaktwiderständen sein. Diese Betrachtungen vernachlässigen aber die Entstehung einer möglicherweise elektrisch-isolierend wirkenden, oxidischen Zwischenschicht. Diesbzgl. untersuchten Kim u. a. [32, 39] die Grenzflächenchemie von epitaktisch gewachsenem AZO und aufgedampftem Al ohne weitere Temperaturbehandlung mit XRD unter streifendem Einfall, XPS und AES. Sie beobachteten einen früheren Anstieg des O-Signals relativ zum Zn in XPS- und AES-Tiefenprofilen. Dies wurde hauptsächlich der Interdiffusion von Al und O zugeschrieben, wobei durch XRD zusätzlich die charakteristische Signatur von kristallinem ZnAl₂O₄ entdeckt wurde. In beiden Publikationen sind keine Angaben über die Dicke der Reaktionsschicht aufgeführt. Der entsprechende Al/AZO-Kontaktwiderstand wurde zu 0,8 m Ω cm² angegeben. Ein ähnliches Experiment führten Sheng u. a. [40] durch. Ihre Kontaktwiderstandswerte lagen im Bereich von 0,01 bis 0,025 m Ω cm², aber es wurden keine Informationen zur Mikrostruktur der Grenzfläche genannt.

Xiong u. a. [224] stellten p-n-Homoübergänge aus gesputtertem ZnO her. Sie nutzten koverdampfte und bei 300 °C getemperte Al/Au-Kontakte als Metallisierung für ihre Dioden. Sie zeigten lineare *I-U*-Kennlinien ihrer Au/Al/ZnO-Strukturen bis zu einem maximalen Strom von 0,3 mA, was mit der angegebenen Kontaktfläche von 0,5 cm² einer Stromdichte von etwa 0,6 mA/cm² entsprach. Liang u. a. [225] nutzten elektronenstrahlverdampftes Aluminium zur Bildung ohmscher Kontakte für ihre Photodetektoren aus Ag/ZnO-Schottky-Kontakten. Auch bei ihnen wurden keine Mikrostrukturaufklärungen durchgeführt.

Kim u. a. [226] berichteten vom elektrischen Verhalten von Al/Au-Kontakten auf ZnO bei Ausheiltemperaturen bis zu 600 °C. Sie fanden einen minimalen Kontaktwiderstand von 0,14 m Ω cm² bei 200 °C, der für höhere Temperaturen anstieg. Diese Verschlechterung wurde der Durchmischung von Au, Al und O zugeschrieben. Andererseits behandelten Yoshino u. a. [227] die Abscheidung von ZnO-Dünnschichten auf Al via RF-Kathodenzerstäubung. Sie nutzten ein Gasgemisch aus 60 % Ar und 40 % O₂ bei einem Prozessdruck von 0,13 Pa und einer Substrattemperatur von 250 °C. Unter diesen Bedingungen beobachteten sie eine amorphe Schicht von etwa 5 nm Dicke an der ZnO/Al-Grenzfläche. Das elektrische Verhalten dieses Kontakts wurde aber nicht untersucht.

Die Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Kontaktverhalten und der Mikrostruktur reaktiver Zwischenschichten an Grenzflächen von ZnO zu Al, Sn, Ti und Cu in ZnO-Dünnschichttransistoren wurden von Xu u. a. [228] getestet. Alle Schichten in dieser Studie wurden gesputtert. Nach dem Tempern für 3 min bei 200 °C fand die Gruppe eine etwa 5 nm dicke amorphe AlO_x-Schicht zwischen Al und ZnO. Sie machten diese Schicht für den höheren Kontaktwiderstand im Vergleich zu Sn/ZnO

verantwortlich. Auch in dem Artikel von Kumar u. a. [229] wurde von 4 bis 5 nm amorphem AlO_x in gesputterten Al/ZnO/Al-Strukturen berichtet.

Dem Autor sind keine Veröffentlichungen bekannt, die den Kontaktwiderstand von gesputterten polykristallinen Al/AZO-Übergängen in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur und des Sauerstoffanteils während der AZO-Abscheidung untersuchten und diesen mit Änderungen der Eigenschaften von parasitären Oxiden wie deren Schichtdicke, Kristallstruktur oder chemische Zusammensetzung in Verbindung bringen. Insofern stellt der hier verfolgte korrelative Ansatz eine neue Herangehensweise zum Verständnis der Al/AZO-Kontaktbildung dar. Ein weiteres Ziel der Arbeiten ist die Entwicklung der μ -TLM-Methodik zur Quantifizierung extrem kleiner Kontaktwiderstände. Zur Detektion und Untersuchung der parasitären Oxide wird eine hochauflösende Analytik und Mikrostrukturdiagnostik benötigt, die nm-dünne Schichten an der vergrabenen Grenzfläche in diesem Multischichtsystem nachweisen und untersuchen kann. Dies wird durch eine Kombination von XPS-Tiefenprofilierung und STEM/TEM erreicht.

7.2 ZnO:Al-Einzelschichteigenschaften

Nach Kapitel 3.1 wird die Bandanpassung und damit der Kontaktwiderstand an den beiden Grenzflächen im Al/AZO/c-Si-Modellsystem zumindest teilweise durch die Lage der Fermi-Energie und der Bandkanten im AZO mitbestimmt. Außerdem hat das Volumen der AZO-Schicht Anteil am gemessenen Übergangswiderstand im gesamten Kontaktstapel. Es ist deswegen unerlässlich, den spezifischen elektrischen Widerstand ρ und elektronische Eigenschaften wie Austrittsarbeit W , Elektronenaffinität χ oder Ionisierungspotential I_p der Schichten zu kennen, um die Ladungstransportvorgänge über die Grenzflächen verstehen zu können. Es gibt bereits eine Vielzahl von Publikationen, die die reaktive Abscheidung von intrinsischem oder dotiertem ZnO via Magnetron-Kathodenzerstäubung dokumentierten und den Einfluss des Sauerstoffanteils und der Ausheiltemperatur auf die strukturellen, opto-elektrischen oder auch elektronischen Schichteigenschaften analysierten [98, 114, 122, 125, 130–132]. Aus diesem Grund wird eine ausführliche Behandlung der Eigenschaften der hergestellten AZO-Einzelschichten im Hauptteil dieser Arbeit als nicht notwendig angesehen. Detaillierte Informationen dazu sind im Anhang A zu finden. Stattdessen soll an dieser Stelle eine kurze, qualitative Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse aus der Literatur und eigenen Beobachtungen gegeben werden. Wenn nötig, wird an entsprechender Stelle auf konkrete Daten im Anhang verwiesen.

Die gesputterten AZO-Schichten kristallisieren unabhängig vom Sauerstoffanteil r_{O_2} polykristallin in der Wurtzitstruktur mit kolumnarer Kornstruktur. Das Wachstum geschieht vorzugsweise entlang der kristallographischen [001]-Richtung. Ihre chemische Zusammensetzung ist leicht unterstöchiometrisch mit $\text{Zn}/\text{O} > 1$. Die Austrittsarbeit W von AZO wird von zwei Faktoren beeinflusst. Dies ist einerseits die Lage des Fermi-Niveaus gegenüber den Bandkanten VBM bzw. LBM, welche durch Dotierung oder Oberflächen-Bandverbiegung geändert werden kann. Andererseits ist es die Lage der Bandkanten gegenüber dem Vakuum-Niveau, welche für das LBM durch die Elektronenaffinität χ und für das VBM durch das Ionisierungspotential I_p ausgedrückt wird. Sowohl χ als auch I_p hängen von der Kristallorientierung und der Oberflächenterminierung ab und werden durch Oberflächendipole modifiziert [230].

Eine umfassende und detaillierte Studie über die elektronischen Eigenschaften von ZnO und AZO wurde von Klein u. a. [231] veröffentlicht. Sie untersuchten unterschiedlich dotierte Schichten in einem integrierten Vakuumsystem aus Depositionskammern

und Analysekammern, d. h., ohne dass die Proben vorher mit Atmosphäre in Berührung kamen. Dabei konnten sie nachweisen, dass Änderungen der Austrittsarbeit direkt der Verschiebung des Fermi-Levels mit der Dotierung gemäß $W = I_P - (E_F - E_{VBM})$ folgen. Sie merkten auch an, dass die Elektronendichte über viele Größenordnungen hinweg über den Sauerstoffanteil r_{O_2} während der Abscheidung kontrolliert werden kann. So weisen Schichten unter oxidierenden Bedingungen kleine $E_F - E_{VBM}$ und dementsprechend große Austrittsarbeiten auf [231]. Typische Abstände von Fermi-Energie und VBM für AZO liegen demnach je nach Sauerstoffgehalt zwischen 2,5 eV und etwa 3,8 eV bei einem mittleren I_P von 7,1 bis 7,6 eV.

Für das im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedene AZO liegt E_F stets innerhalb des LB (vgl. Kap. A.3 und A.5), es ist also entartet dotiert. Das hat gewisse Implikationen für die elektro-optischen Eigenschaften. Die optische Bandlücke erscheint aufgrund der Burstein-Moss-Verschiebung (BM-Verschiebung) stets gegenüber der intrinsischen Bandlücke vergrößert, verringert sich aber mit steigendem r_{O_2} (siehe Anhang, Abb. A.11b). Dies korreliert mit einer Absenkung der Ladungsträgerkonzentration gemäß $\propto n^{\frac{2}{3}}$ [232]. Dementsprechend wird der spezifische Widerstand des AZO bei einer Erhöhung von r_{O_2} ebenfalls größer (vgl. Abb. A.9b). Eine sehr umfassende Zusammenstellung von Informationen zu Materialeigenschaften, Synthesemöglichkeiten und Anwendungen von ZnO ist in [96] zu finden.

7.3 Parasitäres Oxid an der Al/ZnO:Al-Grenzfläche

7.3.1 XPS-Charakterisierung der Grenzfläche

XPS-Tiefenprofile der Al/AZO-Grenzfläche wurden in einer zweistufigen Routine aufgenommen. Als Erstes wurde der Sputterabtrag mit 4 keV Ar^+ -Ionenenergie durch den gesamten Schichtstapel durchgeführt. Damit konnte relativ einfach abgeschätzt werden, welche Zeit benötigt wird, um die vergrabene Grenzfläche zu erreichen. Der anfängliche Anstieg der Zn 2p-Intensität wurde dafür als Indikator herangezogen. Im zweiten Schritt wurde genau diese Konfiguration an einer anderen Stelle der jeweiligen Probe genutzt, damit gerade genügend Al entfernt werden konnte, um bis zur Grenzfläche vorzustößen. Anschließend wurde die Ionenenergie auf 500 eV reduziert, um den Materialabtrag sanfter zu gestalten und Artefakte aufgrund von Oberflächenmodifikation durch den Ionenbeschuss zu minimieren. Die Spektren wurden mit den Peakflächen der Al 2p-, O 1s-, Zn 2p-, C 1s- und Ar 2p-Übergänge und den gerätespezifischen RSF quantifiziert. Die Tiefenprofile der Stoffmengenanteile für AlAZO0, AlAZO2, AlAZO6 und AlAZO17 im initialen Zustand sind in Abb. 7.1a aufgeführt.

Alle Profile sehen qualitativ gleichartig aus. Im Al sind bis auf kleine Anteile C und O (≈ 2 at-%) keine Fremdstoffe zu finden. Das Al der AlAZO2-Schicht mit einem Kohlenstoffanteil von 15 at-% weicht hier vom allgemeinen Trend ab. Eine mögliche Ursache sind Verschmutzungen auf der Targetoberfläche, welche bei einem Wechsel der Targets entstanden sind und vor der Schichtabscheidung nur unzureichend durch einen „Freisputterprozess“ entfernt wurden. Beim Übergang vom Al zum AZO bei etwa 1000 s auf der Sputterzeit-Skala fällt ein früherer Anstieg des O 1s-Signals relativ zu Zn 2p auf. Dies wird durch einen plötzlichen Anstieg der oxidischen Al^{3+} -Spezies begleitet, wie durch Überprüfung der Al 2p-Detailspektren zu entdecken ist. In Abb. 7.2 sind zwei solcher Spektren dargestellt, (a) für eine gereinigte Al-Oberfläche und (b) für die Al/AZO-Grenzfläche von AlAZO0 bei einer Sputterzeit von 1860 s. Der metallische Al $2p_{3/2}$ -Peak mit Al im Oxidationszustand ± 0 befindet sich bei 72,7 eV Bindungsenergie (BE), mit seiner $2p_{1/2}$ -Komponente bei um 0,4 eV höheren Bindungsenergien. Die $2p_{3/2}$ -Komponente des Oxidationszustands +3 liegt bei 75,1 eV. Zur

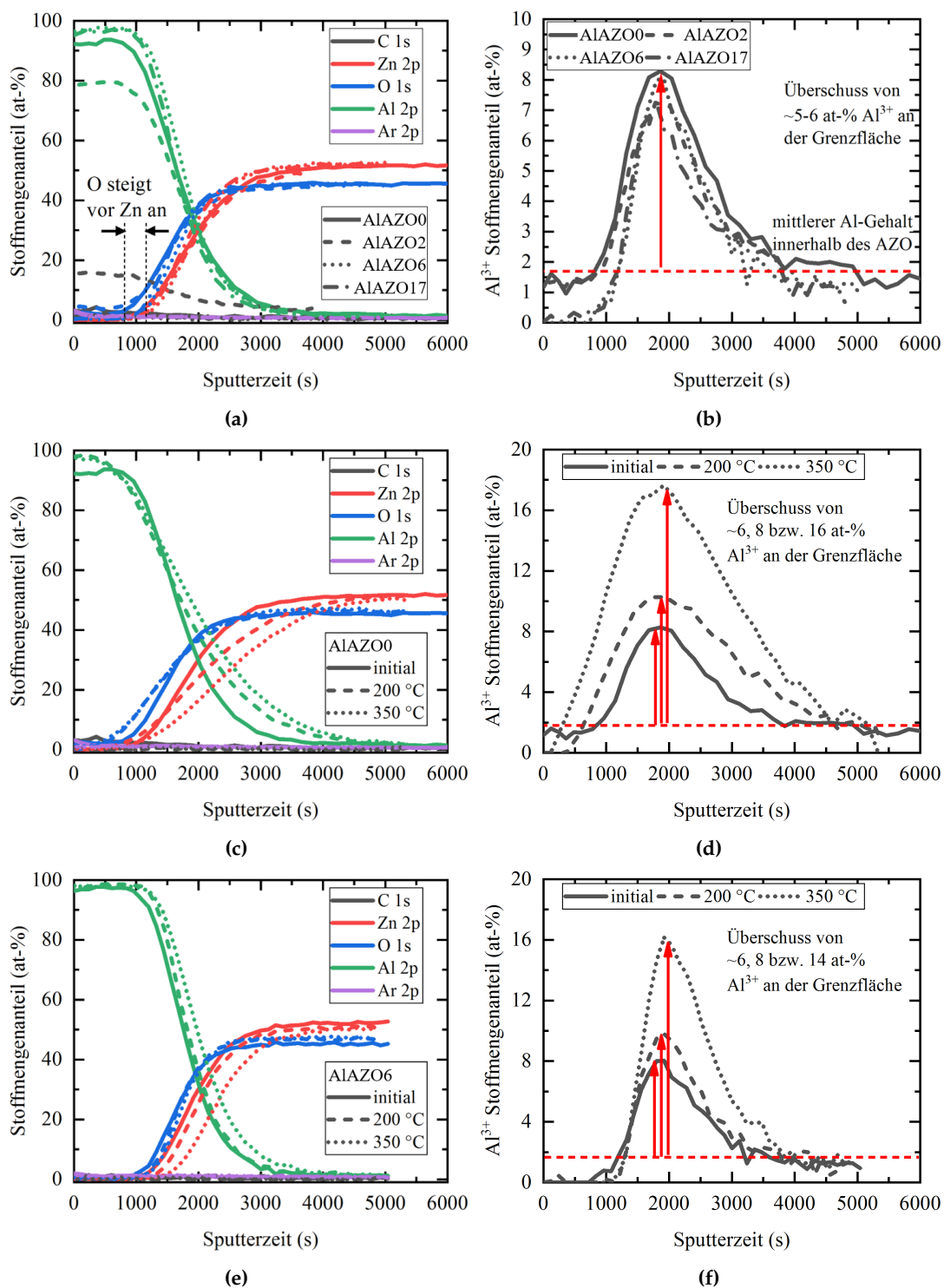


Abbildung 7.1: Ausschnitte der quantifizierten XPS-Tiefenprofile im Bereich der Al/AZO-Grenzfläche der Probe(n) (a) AlAZO0, AlAZO2, AlAZO6 und AlAZO17 vor der Temperaturbehandlung, (c) AlAZO0 nach der Temperaturbehandlung sowie (e) AlAZO6 nach der Temperaturbehandlung. Entsprechend dazu sind jeweils rechts in (b), (d) und (f) die Stoffmengenanteile der Al³⁺-Spezies mit Al im Oxidationszustand +3 angegeben. An der Al/AZO-Grenzfläche wird stets ein Überschuss von oxidisch-gebundenem Al gegenüber dem AZO-Volumen gefunden.

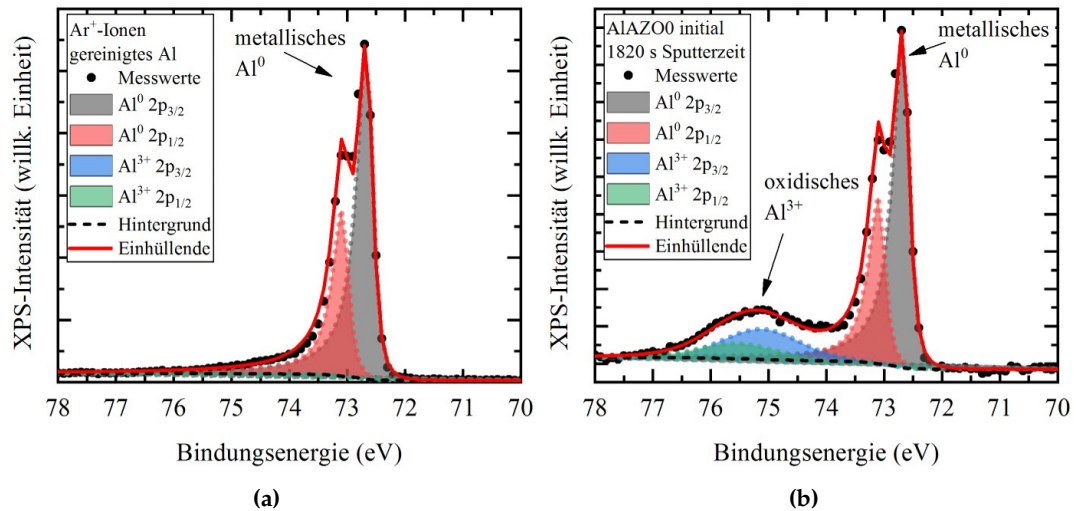


Abbildung 7.2: Al 2p-Detailspektren (a) einer sputter-gereinigten Al-Oberfläche und (b) AlAZO0 bei 1820 s des Tiefenprofils aus Abb. 7.1a. Der elektronische Übergang wurde mit vier Komponenten modelliert, welche den metallischen Al^0 - und oxidischen Al^{3+} -Spezies unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung entsprechen.

Modellierung der Übergänge wurden symmetrische GL(30)-Produkte (Gauß/Lorentz) mit 30 % Lorentz-Anteil als spektrale Linienformen für die oxidischen Anteile angesetzt. Die metallischen Features wiederum wurden mit asymmetrischen LA-Linienformen (basierend auf Gauß/Lorentz-Faltungen) angepasst. Dadurch wird auch der hoch-energetische Ausläufer berücksichtigt, welcher aufgrund von Plasmonenverlusten in metallischem Al entsteht und ansonsten als zusätzlicher Beitrag zum oxidischen Anteil gezählt worden wäre. Der Hintergrund wurde als Shirley-Typ approximiert. Über die relativen Anteile der einzelnen Komponenten am Gesamtsignal wurde berechnet, welcher Bruchteil des gesamten Al-Gehalts in Form von metallischem Al^0 und welcher Anteil oxidisch gebunden als Al^{3+} vorliegt. Der Verlauf der Al^{3+} -Stoffmengenanteile, der aus den Tiefenprofilen in Abb. 7.1a berechnet wurde, ist in Abb. 7.1b gezeigt. Dabei fällt auf, dass direkt an der Al/AZO-Grenzfläche ein Überschuss von etwa 8 at-% Al^{3+} gemessen wird, was einem Überschuss von 5 bis 6 at-% gegenüber der AZO-Schicht entspricht (vgl. Kapitel A.2). Das impliziert eine zusätzliche parasitäre Oxidschicht zwischen Al und AZO, welche sich während der Schichtabscheidung gebildet haben muss. Die Al^{3+} -Tiefenprofile aller Proben unterscheiden sich leicht in der maximalen Signalintensität und in der Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*) (FWHM). AlAZO0 weist hier in beiderlei Hinsicht den größten Oxidanteil auf.

Beträchtliche Änderungen der Grenzflächenchemie treten aufgrund der Temperaturbehandlung auf. Die quantifizierte Tiefenprofile der wärmebehandelten Proben AlAZO0 und AlAZO6 sind in Abb. 7.1c und Abb. 7.1e zu finden. Im Gegensatz zum initialen Zustand werden die elementaren Verläufe mit höherer Temperatur zusehends flacher – mehr für Zn als für O. Außerdem wird der Offset im Anstieg zwischen O und Zn größer. Entsprechend erhöht sich der Al^{3+} -Stoffmengenanteil von ursprünglich 8 at-% auf 10 at-% bei 200 °C und schlussendlich auf 18 at-% bei 350 °C, was einem Überschuss von 16 at-% Al^{3+} -Spezies gegenüber den erwarteten 2 at-% innerhalb der AZO-Schichten entspricht. Ähnliches kann für AlAZO6 beobachtet werden, wobei die Tiefenprofile steilere Flanken behalten (Abb. 7.1f). Weil sowohl Signalhöhe als auch FWHM größer werden, ist mit einer Zunahme der Dicke der oxidischen Zwischenschicht zu rechnen. Nachfolgend wird die FWHM des Al^{3+} -Signals als Maß für die

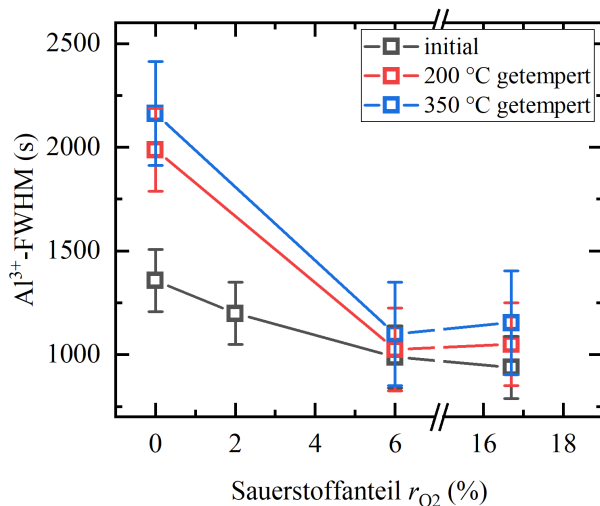


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der Halbwertsbreite des Al^{3+} -Signals der XPS-Tiefenprofile aus Abb. 7.1 von r_{O_2} und T . Die Linien dienen der optischen Führung.

Oxiddicke genutzt. Ihre Abhängigkeit von r_{O_2} und T ist in Abb. 7.3 aufgeführt. Demnach nimmt die Oxiddicke für steigenden r_{O_2} leicht ab. Die Temperaturbehandlung bei 200 °C und 350 °C führt zu einer signifikanten Erhöhung der FWHM respektive der Oxiddicke im Falle von $r_{O_2} = 0$, aber nur minimaler Zunahme bei $r_{O_2} = 6\%$ und $r_{O_2} = 16,7\%$. Es soll ausdrücklich angemerkt werden, dass diese Schlussfolgerungen nur grobe Tendenzen andeuten. In der Tat ist es äußerst schwierig, die Dicke solch dünner Grenzflächenschichten verlässlich mittels XPS zu quantifizieren, weil es bei der Tiefenprofilierung stets künstliche Verbreiterungen gibt. Sie werden durch Oberflächen- oder Grenzflächenrauheit, Materialvermischung durch den Ionenbeschuss sowie Ioneneinbau und die Informationstiefe der Photoelektronen hervorgerufen. All diese Effekte sind mit den eigentlichen, realen Materialeigenschaften gefaltet und müssen beachtet werden, um präzise Aussagen treffen zu können [197].

7.3.2 TEM/STEM-EDXS-Charakterisierung der Grenzfläche

Mit TEM kann die Behauptung einer separaten Grenzflächenphase weiter untermauert und auf der Nanometerskala bewiesen werden. Aufnahmen der Probe AlAZO0 im initialen Zustand sind in Abb. 7.4a zu sehen. Die Schichten sind durch den Massendickenkontrast klar vom Glassubstrat und untereinander unterscheidbar. Elemente bzw. Verbindungen mit höherer mittlerer Ordnungszahl führen zu stärkerer Streuung der primären Strahlelektronen und damit zu geringerer transmittierter Intensität, erscheinen also dunkler. Al sowie AZO zeigen eine ausgeprägte säulenartige Kornstruktur, welche auf polykristallines Wachstum hindeutet. Die AZO-Kristallite haben eine Breite von ungefähr 50 nm mit spitzen Enden an der Al-Grenzfläche von etwa 20 nm Höhe. In den Tälern dieser Struktur sind helle Bereiche zu erkennen, bei denen es sich um Poren handelt. Es wurden keine Hinweise darauf gefunden, dass es auch Poren entlang der Korngrenzen geben könnte. Nach sorgfältiger Optimierung der Lamellenorientierung kann zwischen den Kristalliten des Al (hellere Bereiche mit ebenfalls etwa 50 nm Ausdehnung entlang der Grenzfläche) und des AZO (dunklere Bereiche) eine amorphe Schicht identifiziert werden. Diese hat eine Dicke von 2 bis 3 nm und scheint geschlossen zu sein.

TEM-Aufnahmen des Querschnitts der Probe nach dem Tempern bei 350 °C sind in Abb. 7.4b gezeigt. Die Kornstruktur des AZO ist dabei weitestgehend unverändert geblieben. Die amorphe Zwischenschicht ist während der Temperaturbehandlung auf eine Dicke von 4 bis 5 nm angewachsen.

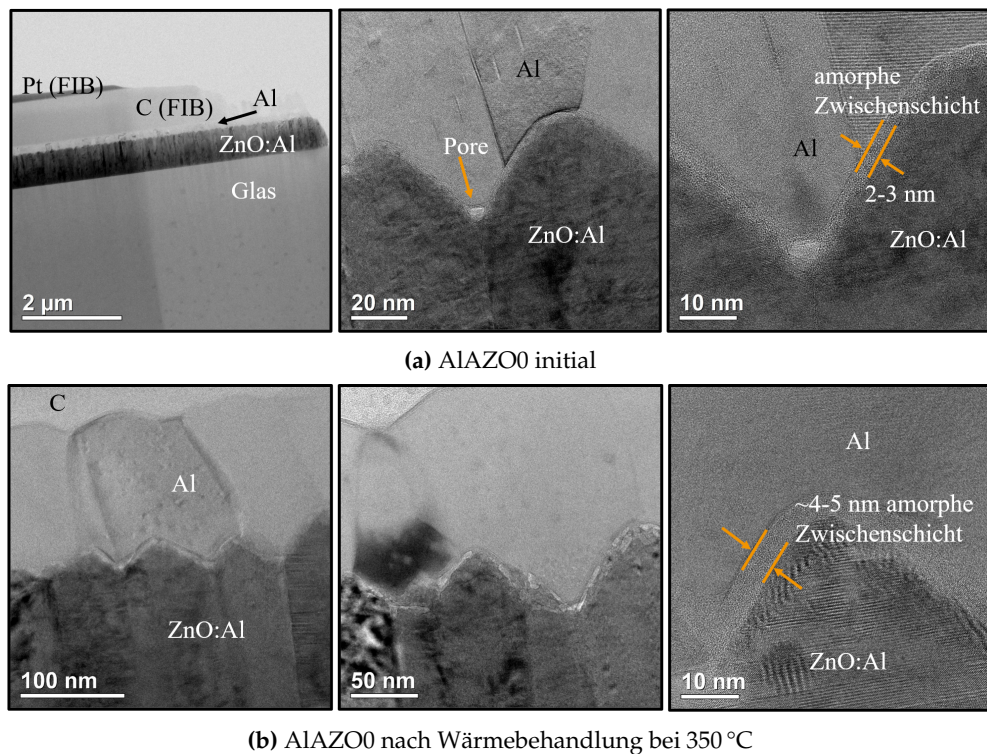


Abbildung 7.4: TEM-Querschnittaufnahmen der Probe AIAZO0 im ungetemperten Zustand (a) und nach dem Tempern bei 350 °C (b), mit steigender Vergrößerung von links nach rechts. Die einzelnen Schichten sind gekennzeichnet. C und Pt wurden während der FIB-Lamellenpräparation als Schutzschichten aufgetragen.

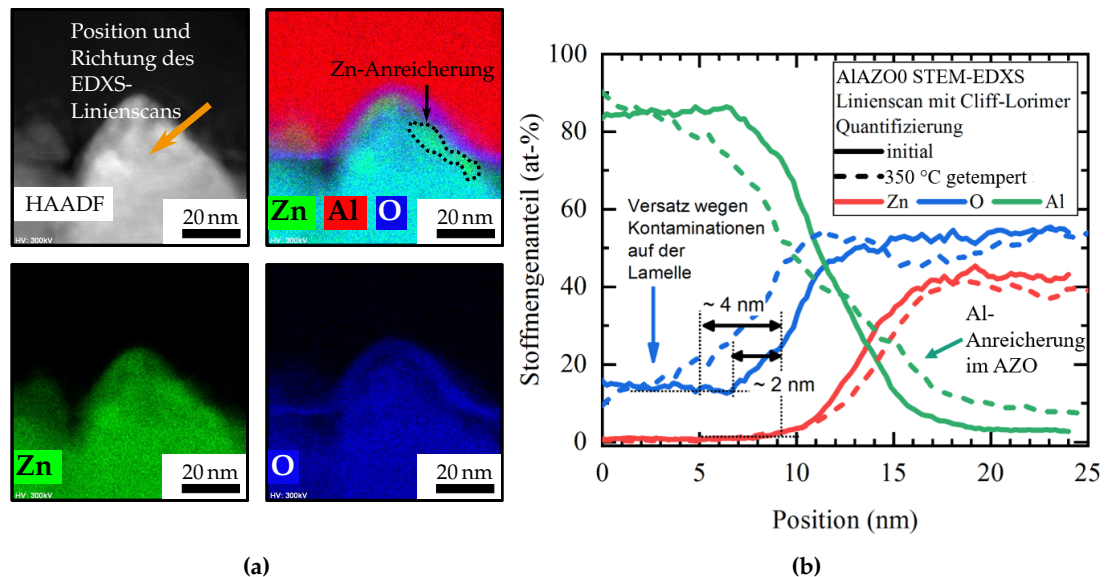


Abbildung 7.5: (a) STEM-HAADF-Abbildung und zugehörige EDXS-Elementmappings der Al/AZO-Grenzflächenregion der Probe AIAZO0 nach 350 °C Temperaturbehandlung. Der orangefarbene Pfeil markiert die Stelle und Richtung des quantifizierten EDXS-Linienscans in (b). Zum Vergleich dient eine entsprechende Messung der gleichen Probe im Ausgangszustand.

Die Elementverteilung an der Grenzfläche wurde mittels STEM-EDXS visualisiert. Dazu wurden die integralen Intensitäten der charakteristischen C-K, O-K, Al-K und Zn-K Röntgenlinien in Abhängigkeit der Position des fokussierten Elektronenstrahls im Rastermodus aufgenommen. Die Mappings sind in Abb. 7.5a dargestellt. Die lokale Sauerstoffanreicherung auf der Al-Seite der Grenzfläche bei gleichzeitiger Abwesenheit von Zn ist klar zu erkennen. Außerdem sind im AZO direkt an der Grenzfläche Zn-Anreicherungen zu finden. EDXS-Linienscans wurden u.a. an der Stelle und in der Richtung aufgenommen, welche im HAADF-Bild in Abb. 7.5a durch den orangenen Pfeil markiert ist. Dabei wurden die individuellen elementaren EDXS-Intensitäten senkrecht zur Grenzfläche in einem Bereich von ± 10 nm um die Mittelposition integriert und zeilenweise mit der standardlosen Cliff-Lorimer-Methode quantifiziert. Eine ähnliche Stelle wurde auch für den ungetemperten Zustand von AlAZO0 ausgewählt und äquivalent ausgewertet. Die EDXS-Profile sind in Abb. 7.5b präsentiert. Es ist dabei unbedingt anzumerken, dass Absolutwerte der Proben mit einem Fehler von $\sim 10\%$ behaftet und nicht miteinander vergleichbar sind, sondern nur Tendenzen innerhalb eines einzigen Profils als signifikant anzusehen sind [233]. Durch C – O-Verunreinigungen auf der Lamellenoberfläche gibt es einen globalen Versatz im O-Signal von etwa 15 at-%. Die EDXS-Profile folgen grundlegend dem Verlauf der XPS-Tiefenprofile in Abb. 7.1, mit einem früheren Anstieg der Sauerstoff- gegenüber der Zinkintensität auf der Al-Seite der Grenzfläche. Bei 350 °C ist eine starke Anreicherung von Al im AZO zu entdecken. Die Dicke der Grenzflächenschicht kann auch aus diesen Daten zu etwa 2 bis 3 nm im initialen Zustand und 4 bis 5 nm nach der Wärmebehandlung bei 350 °C abgeschätzt werden, was konsistent mit der Dicke der amorphen Schicht in den TEM-Aufnahmen ist. Die TEM-, STEM-EDXS- sowie XPS-Untersuchungen zusammen beweisen auf der Nanometerskala die Existenz von Al und O bei gleichzeitiger Abwesenheit von Zn in der amorphen Grenzflächenschicht, in der Al – O-Bindungen entsprechend des Al-Oxidationszustands +3 zu finden sind. H ist mit EDXS nicht detektierbar, sodass als Möglichkeiten für die chemische Grenzflächenphase generell Verbindungen der Form $\text{Al}_x\text{O}_y\text{H}_z$ infrage kommen.

7.4 Bestimmung extrem kleiner Kontaktwiderstände mittels μ -TLM

Es ist naheliegend, dass die sauerstoffhaltige Zwischenschicht den Stromtransport über die Al/AZO-Grenzfläche maßgeblich prägen könnte. Andererseits zeigen ohmsche Kontakte von Metallen zu hochdotierten Halbleitern in der Regel äußerst geringe Kontaktwiderstände in der Größenordnung von 10^{-1} bis 10^{-6} m Ω cm 2 , welche durch effizienten Tunneltransport zustande kommen. Daraus leitet sich die Zielstellung des kommenden Unterkapitels ab: Die Evaluierung der auf Laserablation basierenden μ -TLM-Methode am Al/AZO-Dünnschichtsystem zur Bestimmung solch niedriger Widerstandswerte. Die Leistungseinstellung des Lasers wird im Folgenden stets als Prozentsatz der Maximalleistung angegeben.

7.4.1 ps-Laser-Präparation

Es wurden Ablationstests mit dem ps-Laser durchgeführt, um die Ablationsschwelle für die Al-Schicht zu bestimmen und einen Prozess für flächigen und homogenen Abtrag zu finden. Dafür wurden testweise μ -TLM-Prüfstrukturen mit Kontaktlängen $L \approx 20$ μm , Kontaktbreiten $w \approx 1000$ μm und Kontaktabständen im dreistelligen μm -Bereich bei verschiedenen Leistungsstufen von $P = 34\%$ bis 48% erzeugt. Zusätzlich

Abbildung 7.6: Abtragstiefe des ps-Lasers in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Anzahl an Rasterüberfahrten.

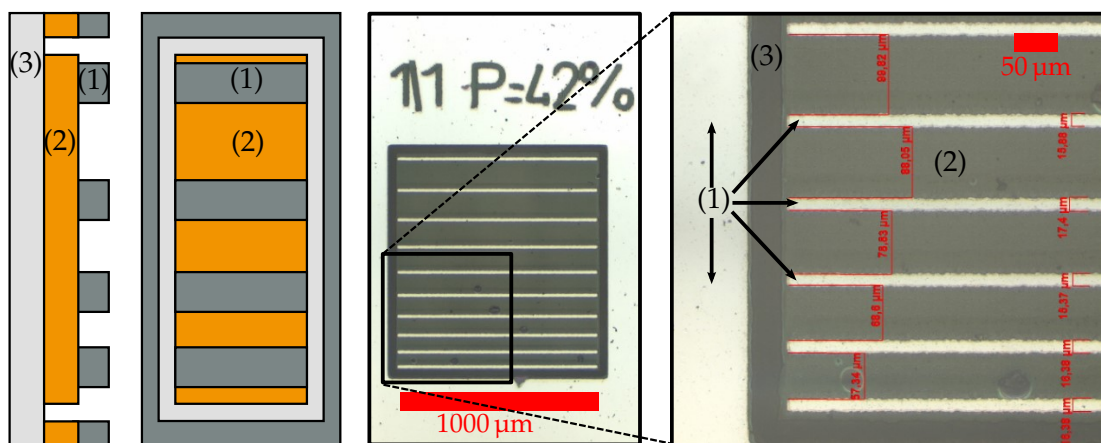
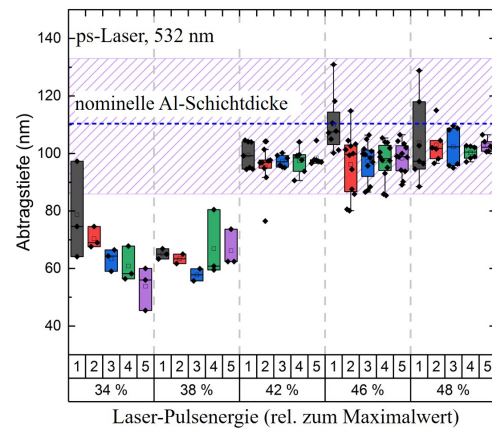


Abbildung 7.7: Von links nach rechts: Seitenansicht und Aufsicht einer schematischen μ -TLM-Struktur sowie Lichtmikroskopaufnahme einer mit $P = 42\%$ gelaserten μ -TLM-Prüfstruktur. Die Zahlen entsprechen den Materialien Al (1), AZO (2) und Glas (3).

wurde die Anzahl an Rasterüberfahrten (Laserscans) zwischen 1 und 3 variiert. Das optische Mikroskopiebild einer solchen Struktur ist in Abb. 7.7 zusammen mit Schemata des Probenaufbaus zu sehen. Das Ablationsverhalten wurde mittels Profilometrie überwacht. Es zeigte sich, dass gleichmäßiger Abtrag der etwa 100 nm dicken Al-Schicht in einem weiten Prozessfenster der Laserleistung P von 42 bis 48% möglich ist, siehe dazu Abb. 7.6. Kleinere Leistungen verursachten signifikante Al-Überreste auf der Oberfläche. Für $P > 50\%$ wurde partielle Schichtablation des AZO beobachtet.

REM-Aufnahmen nahe den Al-Kontakten für einen Laserprozess mit $P = 42\%$ bei einer Laserüberfahrt sind in Abb. 7.8 zu betrachten. Durch das homogene und rechteckige Intensitätsprofil der Laserpulse sind die Kontaktkanten annähernd parallel zueinander orientiert, ohne größere laterale Unförmigkeiten (a). Auffällig sind die im Sekundärelektronenkontrast sichtbaren gesprenkelten Übergangsbereiche zwischen helleren und dunkleren Arealen außerhalb des eigentlichen Al-Kontakts im Bereich des freigelegten AZO, deren Positionen mit den Rasterlinien des Laserpulses korrelieren. In geringer Zahl waren auch Abplatzungen wie in (b) vorzufinden, bei denen es sich um Gebiete handelt, in denen sowohl Al als auch AZO entfernt wurden. Im direkten Umfeld der Kontakte finden sich tröpfchenförmige Ablagerungen (c) in der

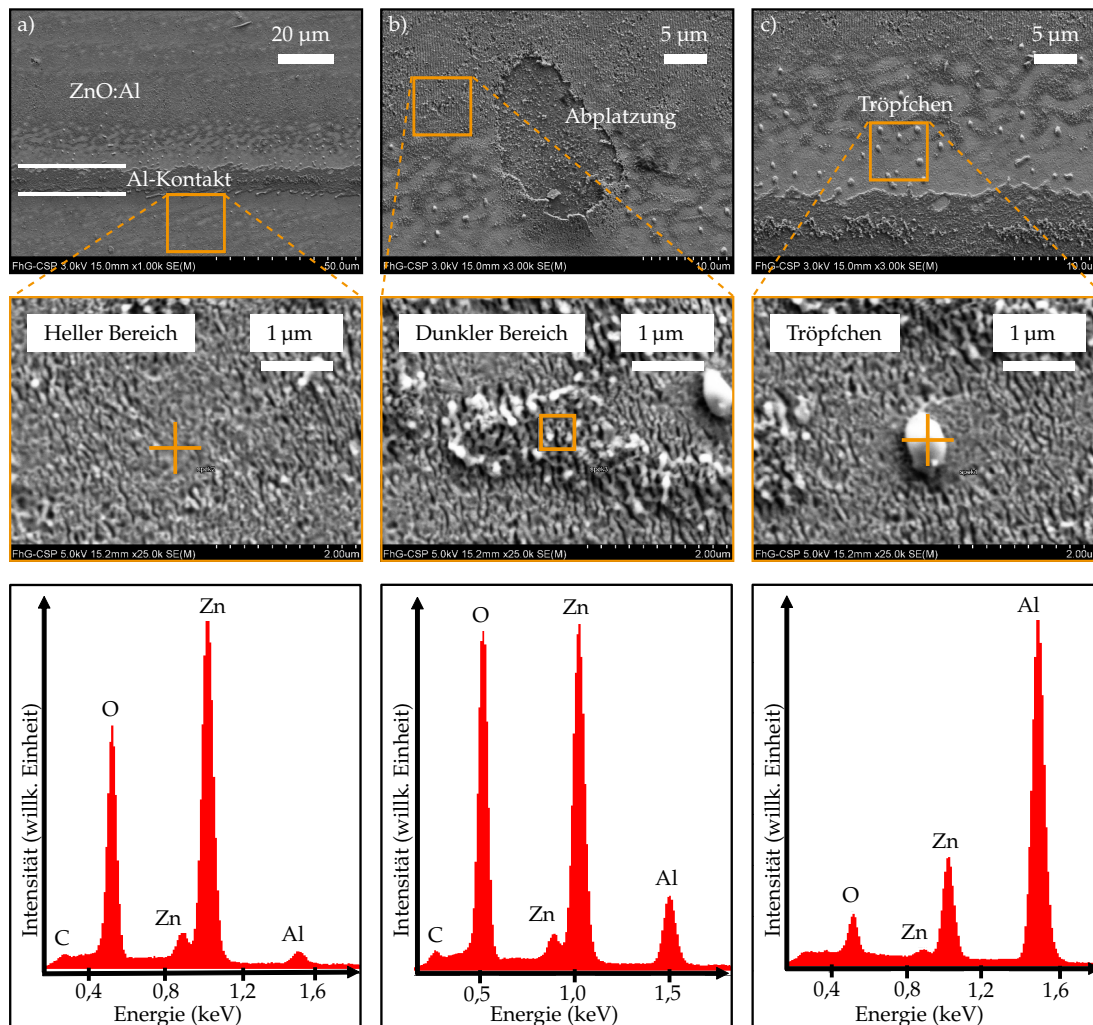


Abbildung 7.8: REM-Aufnahmen des abgetragenen Bereichs nahe der Al-Kontaktfläche für den $P = 42\%$ Laserprozess (oben). Für drei im Sekundärelektronenkontrast sichtbare Merkmale (Mitte) wurden EDXS-Punktspektren (unten) aufgenommen.

Größenordnung von 0,5 bis 2 μm Durchmesser.

EDXS-Punktspektren wurden mit dem REM aufgenommen, um mehr Informationen über die chemische Zusammensetzung im Laserablationsbereich zu gewinnen. Dabei wurden drei Strukturmerkmale auf ihre Elementverteilung hin untersucht. Die entsprechenden EDXS-Punktspektren sind in Abb. 7.8 dargestellt. Für alle Messungen außerhalb der Abplatzungen wurden im untersuchten Spektralbereich bis 5 keV ausschließlich die charakteristischen Röntgenlinien für Al, Zn, O und C detektiert. Nach den relativen Intensitäten in den Spektren zu urteilen, handelt es sich demnach bei den helleren Bereichen um AZO. In den dunkleren Bereiche sind noch zusätzliche Anreicherungen von Al und O vorhanden. Als mögliche Ursachen kommen in Frage, dass die Al-Schicht nicht restlos vom AZO abgetrennt werden konnte oder durch Redepositionsprozesse erneut eine dünne Al-Schicht abgeschieden wurde, welche größtenteils oxidiert vorliegt. Die tröpfchenförmigen Ablagerungen liefern hauptsächlich Al-K-Intensität und können damit als Aluminiumpräzipitate identifiziert werden. Sie sind besonders in unmittelbarer Nähe der Al-Kontaktflächen zu finden. Es wird deshalb angenommen, dass sie keinen nennenswerten Einfluss auf die mikroelektrischen Messungen haben

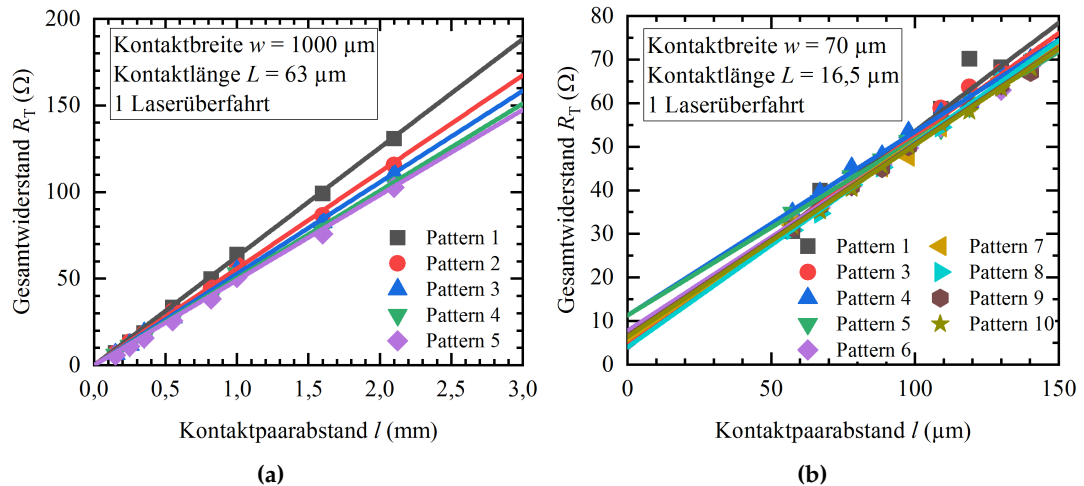


Abbildung 7.9: μ -TLM-Messungen der AlAZO0-Probe mit Kontaktlänge $L = 63 \mu\text{m}$ (a) bzw. $L = 16,5 \mu\text{m}$ (b). Die Kontaktbreite w skaliert sowohl Achsenabschnitt B als auch Anstieg A gleichermaßen, kann also nicht zur Verbesserung der der Auflösungsgrenze verwendet werden.

werden.

Weiterhin wurde die Oberfläche der Abplatzungen untersucht (nicht gezeigt). Der Großteil der Fläche erscheint dunkel und liefert neben der O-K-Linie hauptsächlich Si-K-Emission bei etwa 1,74 keV. An diesen Stellen wurden sowohl Al als auch AZO entfernt und die Signale werden durch das Glassubstrat hervorgerufen. Die Anzahl der Abplatzungen ist im designierten Leistungsbereich für die μ -TLM-Strukturierung überschaubar und der Flächenanteil relativ zur gesamten Kontaktanordnung gering, sodass die entsprechende Verringerung der Querleitfähigkeit vernachlässigt werden kann. Es ist erwähnenswert, dass mehrere Laserüberfahrten keinen sichtbaren Einfluss auf die Oberflächentopographie haben. Helle und dunkle Bereiche sowie Abplatzungen nehmen gleiche Flächenanteile ein. Da solche mehrstufigen Laserprozesse keine Vorteile zu bieten scheinen, wurde für die gezielte μ -TLM-Strukturierung der einstufige Prozess mit einer einzigen Abrasterung des Lasers gewählt.

7.4.2 Abhängigkeit der Auflösungsgrenze von der Kontaktgeometrie

In der praktischen Anwendung der μ -TLM-Methode ist zu entscheiden, welche Teststrukturdimensionen für die erwarteten Größenordnungen der Widerstände sinnvoll sind, um verwertbare μ -TLM-Messungen zu tätigen. Der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c wird aus den Parametern der linearen Regression an die $R_T(l)$ -Messwerte berechnet. Ein dominierender Anteil des Schichtwiderstands R_{sh} an den Gesamtwiderständen erhöht bspw. die Unsicherheit des Achsenabschnitts $B = R_T(l = 0) = 2R_c$, wohingegen ein extrem hoher Kontaktwiderstand oder unterdimensionierte Kontaktabstände l zu μ -TLM-Graphen mit Anstieg $A = \frac{R_{sh}}{w} \simeq 0$ führen, was für die Bestimmung des Schichtwiderstands problematisch sein dürfte. Eine sinnvolle μ -TLM-Messung setzt daher ein geeignetes Verhältnis aus Achsenabschnitt und Anstieg voraus.

Es wird nun eine relativ einfache Rechnung vorgestellt, mit der abgeschätzt werden kann, welche Geometrien bei gegebenen Prozessen und Materialeigenschaften in der Praxis zu guten Resultaten führen. Dazu wird Gl. 5.12 in Erinnerung gerufen und die $R_T(l)$ -Abhängigkeit in Vielfachen eines minimal realisierbaren Kontaktabstands l_{\min}

geschrieben,

$$R_T = \frac{R_{sh}}{w} \cdot l + 2R_c = A \cdot nl_{min} + B, \text{ wobei } n \in \mathbb{N} \setminus 0. \quad (7.2)$$

l_{min} ist durch den Herstellungsprozess der Prüfstrukturen vorgegeben und beträgt im vorliegenden Fall etwa 25 bis 50 μm , was der lateralen Ausdehnung von 1 bis 2 nebeneinander liegenden Laserpulsen entspricht. Kleinere Abstände sind mit dem vorhandenen Setup folglich nicht realisierbar. Schichtwiderstand und Kontaktwiderstand lassen sich aus dem μ -TLM-Graphen ähnlich gut bestimmen, wenn B etwa in der gleichen Größenordnung wie der minimale Zuwachs auf der R_T -Achse $\Delta R_T = A \cdot l_{min}$ liegt. Die Auflösungsgrenze g wird definiert als

$$g = \frac{B}{A \cdot l_{min}} = \frac{2\sqrt{\rho_c/R_{sh}}}{l_{min}} \coth\left(L/\sqrt{\rho_c/R_{sh}}\right) \approx 1, \quad (7.3)$$

wobei der letzte Teil die obige Aussage wiedergibt. Wenn der Kontaktwiderstand R_c sehr klein gegenüber dem Schichtwiderstand ist, ist auch die Transferlänge L_T sehr gering, $g \ll 1$ und der Achsenabschnitt B des TLM-Graphen ist für $L \geq 1.5 \cdot L_T$ unabhängig von der Kontaktlänge. Dies ist bspw. bei den μ -TLM-Graphen in Abb. 7.9a der Fall, bei denen konsistent Achsenabschnitte von Null ausgehen. Der Abstand der Kontaktpaare kann nicht beliebig klein werden, also muss die Kontaktlänge soweit verringert werden, bis wieder $L \lesssim L_T$ ist und sich der Achsenabschnitt somit zu höheren Werten verschieben lässt. Diese Veränderung ist in Abb. 7.9b demonstriert, welche durch die kleineren Kontaktabmessungen im Gegensatz zu Abb. 7.9a die Bestimmung von $B > 0$ erlaubt.

In vielen Fällen sind die Schichtwiderstände R_{sh} bereits aus Voruntersuchungen der Einzelschichten bekannt, sodass aus Gl. 7.3 abgeschätzt werden kann, welche spezifischen Kontaktwiderstände ρ_c sich bei gegebener Kontaktlänge L noch sehr gut messen lassen. Diese Rechnung ist für verschiedene Geometrien und Verhältnisse ρ_c/R_{sh} in Abb. 7.10a visualisiert. Die farbigen Kurven geben dabei die Grenze $g = 1$ an. Die jeweils rechts davon liegenden Bereiche mit gleicher Farbkodierung spannen den Raum der zu erwartenden ρ_c/R_{sh} -Verhältnisse auf, die bei gegebener Kontaktlänge der Teststrukturen gut messbar sind. Werte auf der linken Seite der entsprechenden Kurven sind in einem gewissen Rahmen zunehmend schwerer bzw. nicht mehr auflösbar.

Mit dem vorhandenen ps-Laseraufbau hat sich die kleinstmögliche Kontaktlänge als etwa 10 μm herausgestellt. Die kleinsten Kontaktpaarabstände liegen bei 25 μm . Insofern sind in den meisten Fällen $\rho_c/R_{sh} \approx 10^{-6} \text{ cm}^2$ mit sehr guter Genauigkeit messbar. Für TCO-Schichten mit $R_{sh} = 100 \Omega/\square$ und den minimalen Strukturgrößen sind spezifische Kontaktwiderstände von $\rho_c \simeq 0,1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ problemlos bestimmbar. Die μ -TLM-Graphen in Abb. 7.9a (7.9b) wurden mit Geometrien aufgenommen, welche unterhalb (oberhalb) der Auflösungsgrenze liegen. Dementsprechend ist der spez. Kontaktwiderstand für die Kontaktlänge $L = 63 \mu\text{m}$ nicht bestimmbar, wohl aber für $L = 16,5 \mu\text{m}$ zu $\rho_c \approx 0,15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Die ermittelten Schichtwiderstände stimmen bei beiden Strukturgrößen trotzdem sehr gut überein. Letztlich soll noch darauf hingewiesen werden, dass $g = 1$ eine schwache Bedingung ist und unter Umständen auch Messungen mit g von 10^{-2} bis 10^{-1} signifikante Ergebnisse liefern.

7.4.3 Mikroelektrische Messungen

Für die eigentlichen μ -TLM-Messungen wurden Teststrukturen mit Kontaktlängen L von 15 μm und 35 μm , Kontaktbreiten w von 70 μm , 485 μm und 1000 μm sowie

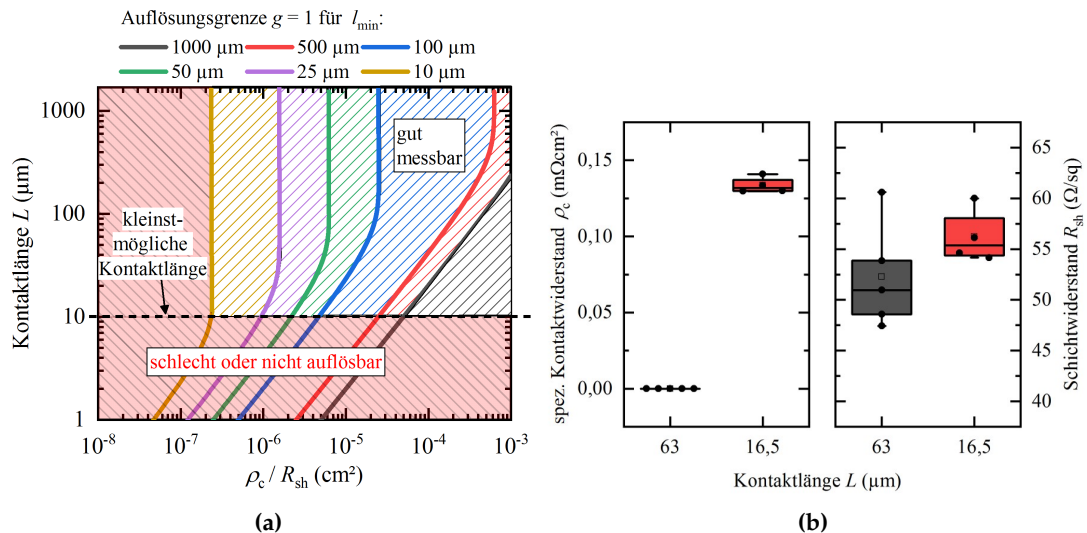


Abbildung 7.10: (a) Aus Gl. 7.3 berechnete Kontaktlängen, welche benötigt werden, um bei gegebenem ρ_c / R_{sh} die Bedingung $g = 1$ zu erfüllen. (b) ρ_c und R_{sh} , die aus den μ -TLM-Graphen 7.9 extrahiert wurden.

Kontaktpaarabständen zwischen 60 μm und 300 μm bei $P = 42\%$ hergestellt. Je 10 Patterns der verschiedenen Parametertupel wurden pro Probe prozessiert. Ein solches Array ist in Abb. 7.11 zu sehen. Die Erzeugung einer Vielzahl von unterschiedlichen Geometrien verfolgte dabei mehrere Zwecke:

- Einerseits unterliegt auch der Laserprozess systembedingten Schwankungen, z. B. in Pulsenergie und Zustellgenauigkeit der Verfahrenseinheit des Probenstisches. Dadurch können sowohl Fokus als auch Rasterlinien von Probe zu Probe im μm -Maßstab leicht variieren. Obwohl generell kleinere Kontaktlängen (< 15 μm) zu einem höheren Auflösungsvermögen führen, ist dann aber auch die Chance höher, dass Kontaktflächen teilweise nicht mehr vollständig geschlossen sind und einige Messungen dadurch keine reproduzierbaren Ergebnisse liefern würden. Es wurden deshalb auch Strukturen mit größeren Kontaktlängen entworfen, um den Herstellprozess dahingehend robuster zu gestalten.
- Andererseits sollten die berechneten spezifischen Kontaktwiderstände unabhängig von den Abmessungen der Kontakte sein. Gibt es dabei Diskrepanzen, wurden möglicherweise die real vorkommenden Strompfade anhand der Korrekturfaktoren falsch bewertet oder der Herstellprozess der Teststrukturen selbst führt zu Modifikationen. Unterschiedliche Größenordnungen von w/L -Verhältnissen ermöglichen entsprechende Aussagen zu diesen Unsicherheiten.

I - U -Kennlinien von benachbarten Kontakten sind exemplarisch für die vollständige, paarweise Vermessung einer einzelnen Teststruktur in Abb. 7.12a zu sehen. Alle zeigen ohmsches Verhalten mit linearer Strom-Spannungs-Abhängigkeit. Die maximale Stromdichte lag bei etwa $\frac{0,1 \text{ mA}}{16,5 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}} = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ mA}/\mu\text{m}^2 = 8,7 \cdot 10^3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, und damit weit über den etwa $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$, welche typischerweise in Solarzellen über die Kontakte abgeführt werden. Dennoch resultierten Messungen bei viel geringeren Strömen/Spannungen in den gleichen Charakteristika. Die Gesamtwiderstände ergeben sich aus dem inversen Anstieg der linearen Regressionen an die Messpunkte. Über den Kontaktpaarabstand aufgetragen, lassen sich so die μ -TLM-Graphen erzeugen. Dies ist in Abb. 7.12b für neun nominell gleiche Teststrukturen (gleiche Laserparameter und

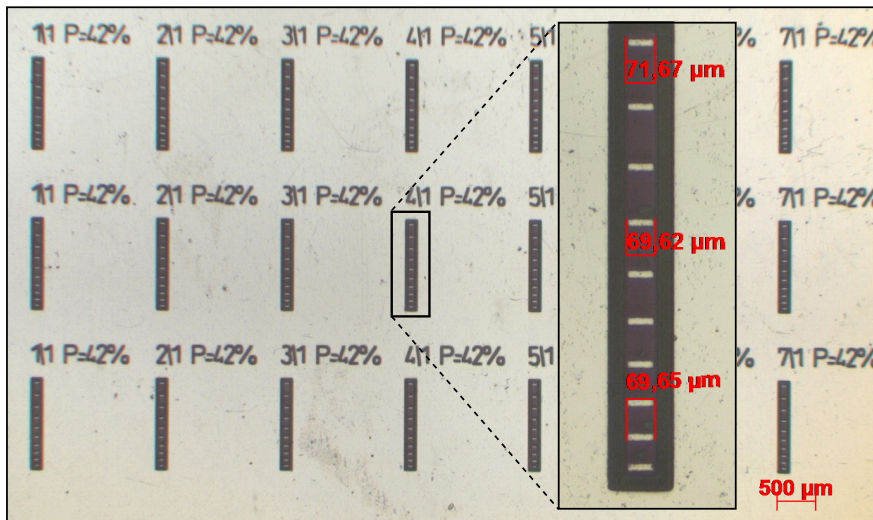


Abbildung 7.11: Lichtmikroskopische Aufnahme eines typischen Arrays aus μ -TLM-Teststrukturen, welches mit $P = 42\%$ gelasert wurde.

Geometrie) gezeigt. Nun kann unter Einbeziehung der geometrischen Abmessungen aus dem Anstieg der zugehörigen linearen Anpassung auf den Schichtwiderstand der AZO-Schicht sowie aus dem R_T -Achsenabschnitt auf den spez. Kontaktwiderstand des Al/AZO-Übergangs geschlossen werden. Die Messungen auf AlAZO17 waren aufgrund starker lateraler Inhomogenität nicht auf diese Weise verwertbar.

Die abgeleiteten AZO-Einzelschichtwiderstände für alle Doppelschichtproben sind in Abb. 7.13a in Abhängigkeit von w und der Anzahl von Laserüberfahrten zusammengefasst. Außerdem sind die Wertebereiche angegeben, welche durch VLM-Messung an Einzelschichten mit gleichen Depositionsbedingungen (siehe Kapitel A) ermittelt wurden. es ist zu sehen, dass R_{sh} für AlAZO0 und AlAZO2 sehr gut mit den Referenzwerten übereinstimmt und die Streuung der Daten geringer als die Unsicherheit der Einzelschichteigenschaft ist. Dies ist unabhängig von w und L (Daten für $L = 35 \mu\text{m}$ hier nicht gezeigt) und der Anzahl an Laserüberfahrten. Für AlAZO4 und AlAZO6 liegen die Schichtwiderstände aus der μ -TLM-Messung an der unteren Fehlergrenze der Einzelschicht-Schichtwiderstände von AZO4 und AZO6 für $w = 70 \mu\text{m}$ und $w = 485 \mu\text{m}$. Tendenzen mit der Anzahl an Laserscans lassen sich nicht erkennen. Nur die $w = 1000 \mu\text{m}$ Strukturen liefern hier Schichtwiderstandswerte, welche näher am Mittelwert der Referenzmessungen liegen. Da die Ablationscharakteristik entlang der μ -TLM-Struktur für die $w = 1000 \mu\text{m}$ breiten Patterns aber genau so ist, wie die der $70 \mu\text{m}$ und $485 \mu\text{m}$ breiten Patterns, wird vermutet, dass diese Unterschiede allein durch die laterale Inhomogenität der Proben hervorgerufen werden. In der Tat befanden sich die $70 \mu\text{m}$ und $485 \mu\text{m}$ Strukturen mehr in der Probenmitte, welche die geringsten Schichtwiderstände aufweist und die $1000 \mu\text{m}$ Strukturen einige cm vom homogenen Zentrum entfernt (siehe dazu Abb. A.9a).

Einfluss des Metall-Linienwiderstands

Aus den $L = 15 \mu\text{m}$ μ -TLM-Graphen wurden die $R_T(l = 0)$ -Achsenabschnitte für eine Laserüberfahrt extrapoliert. Sie sind in Abb. 7.13b zu sehen. Da der Al-Linienwiderstand R_l durch die kleine Schichtdicke von nur $d = 100 \text{ nm}$ und dem hohen Verhältnis aus w/L mit einer Größe von $R_l = \rho_M / (dL) \approx 0,046 \Omega/\mu\text{m}$ nicht mehr vernachlässigt werden kann, muss bei der Berechnung der spezifischen Kontaktwiderstände ρ_c eine

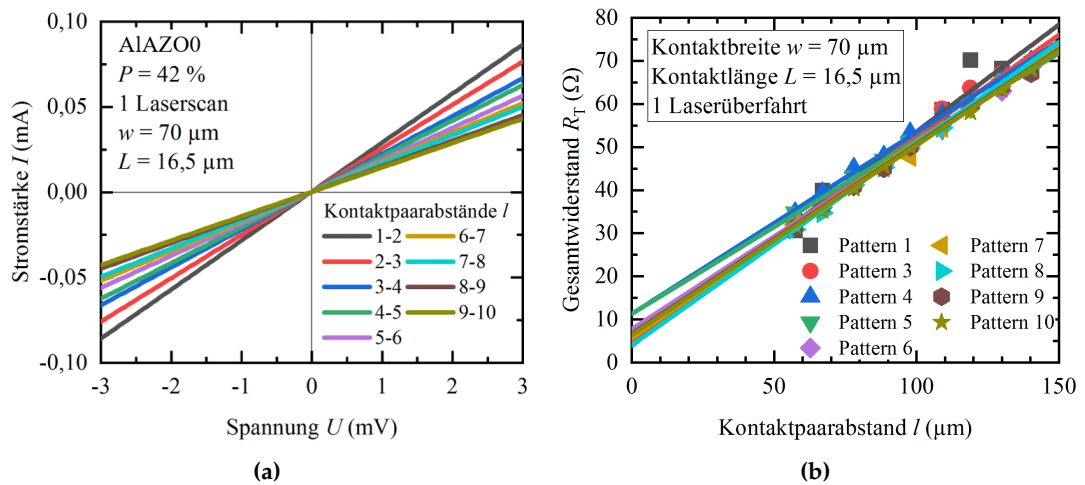


Abbildung 7.12: (a) I - U -Kennlinien der AlAZO0 Kontaktpaarmessungen einer einzigen μ -TLM-Prüfstruktur und (b) μ -TLM-Graphen von insgesamt neun Teststrukturen.

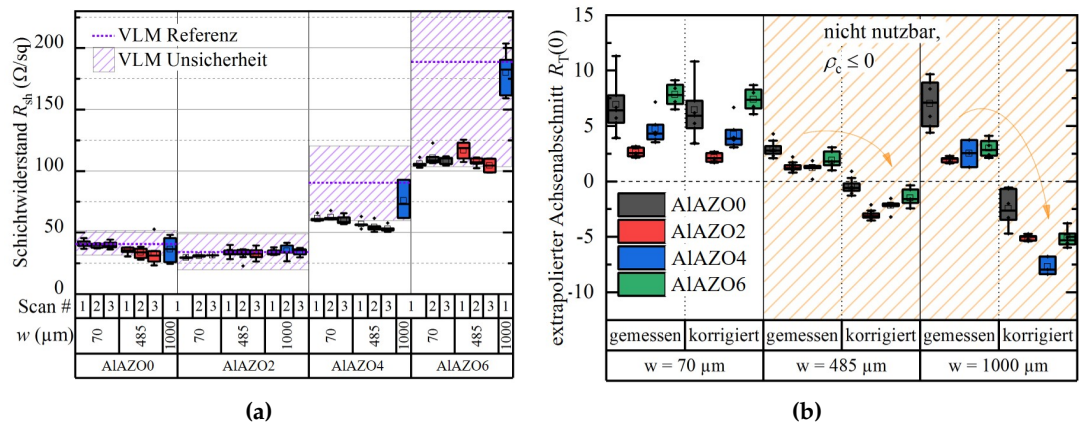


Abbildung 7.13: (a) Schichtwiderstände aus μ -TLM-Messungen der metallisierten AlAZO-Proben. Die Referenzwerte aus VLM-Messungen der AZO-Einzelschichten (Kapitel A) sind in Violett eingetragen. (b) Extrapolierter Achsenabschnitt $R_T(l = 0)$ aus μ -TLM-Messungen mit verschiedenen Kontaktlängen. Nach der Korrektur des Metall-Linienwiderstands nach Guo u. a. [234] ergeben sich negative Werte, was physikalisch absurd ist.

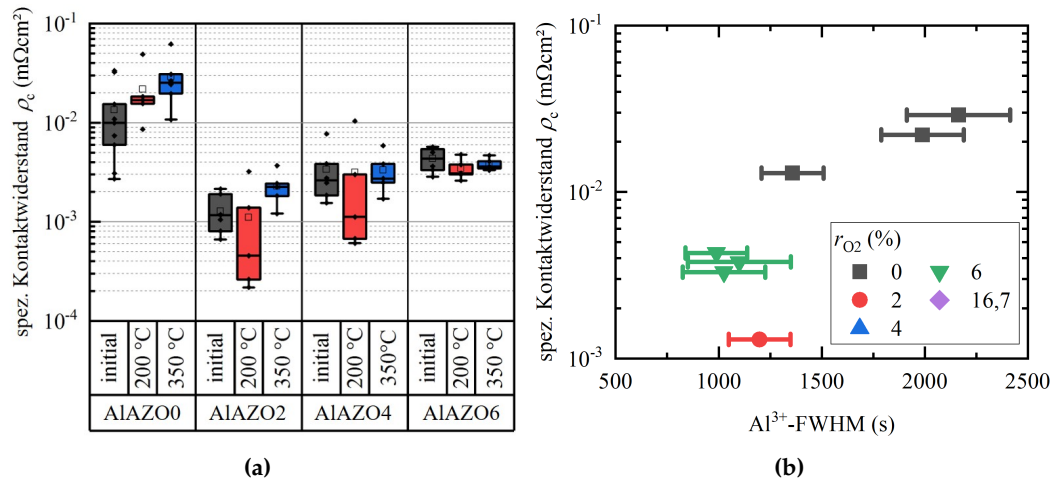


Abbildung 7.14: (a) Spezifische Kontaktwiderstände des Al/AZO-Übergangs für die Proben mit den Sauerstoffanteilen r_{O_2} von 0 %, 2 %, 4 % und 6 % und in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur. (b) Abhängigkeit der Mittelwerte des spezifischen Kontaktwiderstands des Al/AZO-Übergangs von der FWHM des Al^{3+} -Signals der XPS-Tiefenprofile aus Abb. 7.1.

Korrektur genutzt werden. Die gemessenen Widerstandswerte enthalten einen Beitrag durch die Metallisierung [234]

$$R_T = \frac{R_{\text{sh}}}{w} \cdot l + 2R_c + \rho_M \frac{w}{6Ld}. \quad (7.4)$$

Die extrahierten $R_T(l = 0)$ -Achsenabschnitte müssen vor der Auswertung um den Wert $\rho_M w / (6Ld)$ nach unten korrigiert werden. Die Korrektur wurde in Abb. 7.13b ausgeführt. Für $w = 70 \mu\text{m}$ ergibt das um etwa 5 % kleinere Werte, die noch signifikant von Null verschieden sind. Für die Kontaktbreiten $w = 485 \mu\text{m}$ und $w = 1000 \mu\text{m}$ ergeben sich nach der Korrektur negative Achsenabschnittswerte. Dies ist ganz klar physikalisch nicht sinnvoll und deutet darauf hin, dass die Stromdichtefeldlinien nicht dem Verlauf folgen, welcher bei der Berechnung der Korrektur angenommen wurde. Details dazu sind in einer Publikation des Autors näher erläutert [235]. Es führt letztendlich dazu, dass spezifische Kontaktwiderstände des Al/AZO-Übergangs ausschließlich aus den $w = 70 \mu\text{m}$, $L = 16,5 \mu\text{m}$ Teststrukturen berechnet wurden.

7.4.4 Spezifischer Kontaktwiderstand des Al/ZnO:Al-Übergangs

Die μ -TLM-Messungen wurden im initialen Zustand der Proben durchgeführt sowie nach sequentieller Wärmebehandlung bei 200 °C und 350 °C für 30 min unter Stickstoffatmosphäre. Alle Ergebnisse sind in Abb. 7.14a zusammengestellt. Grundsätzlich liegen die Kontaktresistivitäten in der Größenordnung 10^{-4} bis $10^{-1} \text{m}\Omega \text{cm}^2$. Ein Sauerstoffanteil von $r_{\text{O}_2} > 0$ führt zur abrupten Verringerung des spezifischen Kontaktwiderstands um einen Faktor von etwa zehn gegenüber $r_{\text{O}_2} = 0$, wobei die Werte für steigende Sauerstoffanteile wieder leicht ansteigen. Außerdem gibt es mit steigender Temperatur nur eine vergleichsweise geringe Zunahme des Kontaktwiderstands. In Abb. 7.14b sind die Mittelwerte der spezifischen Kontaktwiderstände über die FWHM des Al^{3+} -Signals der XPS-Tiefenprofile aus Abb. 7.1 in einem Streudiagramm gegeneinander aufgetragen. Für $r_{\text{O}_2} = 0$ ist eine positive Korrelation zwischen ρ_c und der FWHM als Maß der parasitären Oxiddicke festzustellen. $r_{\text{O}_2} > 0$ führt zur Reduktion

der Oxiddicke und damit einhergehend einer Absenkung des spezifischen Kontaktwiderstands.

7.5 Fazit und Neuheitswert

In diesem Kapitel wurde die Al/AZO-Grenzfläche in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil des Prozessgas r_{O_2} und der Ausheiltemperatur T untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Es wurde die μ -TLM-Methode mit einem ps-Laser erfolgreich am Al/AZO-Dünnschichtsystem demonstriert. Mit ihr konnten die sehr geringen Al/AZO-Übergangswiderstände von 10^{-4} bis 10^{-1} m Ω cm² durch ein verhältnismäßig schnelles und einfaches Präparationsverfahren erschlossen werden. Ein Vergleich mit anderen Methoden wird in Kapitel 7.6.3 gezogen. Die geringen Al/AZO-Kontaktwiderstände spielen bei der Berücksichtigung von Serienwiderstandsverlusten in Solarzellen keine Rolle und sind damit auch für die nachfolgenden Untersuchungen des AZO/c-Si-Kontaktwiderstands vernachlässigbar.
- Mit XPS und TEM/STEM-EDXS wurde eine parasitäre, sauerstoffhaltige Schicht an der vergrabenen Grenzfläche gefunden, in der kein Zn vorkommt. Erstmals wurde die Dicke dieser Schicht direkt über TEM bzw. indirekt über die FWHM des Al³⁺-Signals der XPS-Tiefenprofile in Abhängigkeit von T und r_{O_2} untersucht.
- Für $r_{\text{O}_2} = 0$ ist eine positive Korrelation zwischen parasitärer Oxiddicke und spezifischem Kontaktwiderstand vorhanden. $r_{\text{O}_2} > 0$ führt zur Reduktion der Oxiddicke und damit einhergehend einer Absenkung des spezifischen Kontaktwiderstands. Das ist ein überraschender Effekt, der bisher noch nicht bekannt war. Er wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

7.6 Diskussion

7.6.1 Entstehung der parasitären Grenzflächenschicht

Bei der Entstehung und Verdickung der parasitären Grenzflächenschicht muss eine Festkörperreaktion während der Al-Abscheidung und/oder der Wärmebehandlung stattgefunden haben. Aufgrund der Komplexität des Problems (ternäres Materialsystem mit reaktiven Elementen, vergrabene Grenzfläche, Fehler und endliche Sensitivität der analytischen Methoden) können keine definitiven Aussagen getroffen werden. Zur Erklärung der Ergebnisse gibt es mehrere Ansätze, die im Folgenden diskutiert werden.

Reaktion des Al mit Hydroxylgruppen auf der AZO-Oberfläche

H ist nicht mit XPS (zumindest mit Labor-Röntgenquellen) nachweisbar, es könnte aber prinzipiell an Bindungen der Grenzfläche teilhaben. Neben Al₂O₃ gibt es im Wesentlichen zwei stabile ternäre Verbindungen aus Al, O und H, in denen Al in der Oxidationsstufe +3 vorkommt. Das sind Al(OH)₃ und AlOOH [236, 237]. H₂O adsorbiert dissoziativ auf Al-Oberflächen, wobei eine Hydroxylterminierung bzw. bei höheren Bedeckungen auch Al₂O₃ entstehen [238]. Ein etwaiger Überschuss von H₂O oder OH⁻ an der AZO-Oberfläche könnte zu einer ähnlichen Reaktion führen. Gerade die polaren (001)- und (00 $\bar{1}$)-Oberflächen des ZnO (in der Wurtzitstruktur) weisen eine sehr hohe Reaktivität gegenüber H und H₂O auf [239]. Dabei kommt es zur Absättigung offener Bindungen mit OH⁻-Ionen auf der Zn-terminierten (001)-

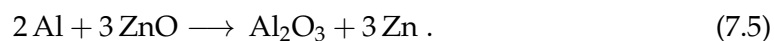
bzw. Protonen (H^+) auf der O-terminierten ($00\bar{1}$)-Oberfläche durch Dissoziation von adsorbiertem H_2O [240]. In beiden Fällen bildet sich eine hydroxylierte (OH-terminierte) ZnO-Oberfläche. Coppa u. a. [241] fanden 2,6 Atomlagen Hydroxidspezies auf *ex-situ* präparierten ZnO-Einkristall-Oberflächen. Selbst in Ultrahochvakuum-Umgebungen gibt es dafür genügend residuales H_2O [242]. Das Hydroxid wäre in diesem Fall aber nur wenige Atomlagen dick und würde nur einen Bruchteil der parasitären Schichtdicke ausmachen.

Al wird durch den Sputterprozess in das AZO eingebaut

Die kinetische Energie der gesputterten Partikel würde im Allgemeinen ausreichen, um Al oberflächennah in das AZO einzubauen und beides miteinander reagieren zu lassen. Wenn keine Segregation stattfindet, müsste die entstehende Phase Zn enthalten. Das wird aber in Abb. 7.5b nicht vorgefunden. Der Ansatz kann die Messdaten nicht vollständig erklären. Er kann deswegen nicht oder nur in geringem Maße stattgefunden haben und wird für die weitere Diskussion nicht mehr berücksichtigt.

Redoxreaktion an der Al/ZnO:Al-Grenzfläche

Die Bildung von Al_2O_3 durch eine Festkörperreaktion an der Grenzfläche würde anhand folgender Reaktionsgleichung ablaufen:



Eine thermodynamische Betrachtung liefert mit den Werten aus Tabelle 4.2 die freie Standard-Reaktionsenthalpie

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -625,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0,0117 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \cdot T . \quad (7.6)$$

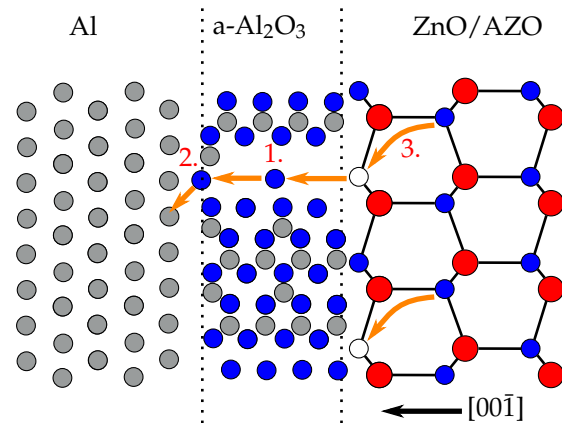
Sie ist im untersuchten Temperaturbereich negativ und damit ist die spontane Oxidation von Al durch Reduktion von ZnO thermodynamisch erlaubt.

Die Reaktionsfront liegt entweder an der neu entstandenen Al_2O_3 /AZO- oder der Al/ Al_2O_3 -Grenzfläche, je nachdem, ob O oder Al die vorherrschende diffundierende Spezies durch die Al_2O_3 -Schicht ist. Für die Diffusionskonstanten von O und Al in amorphem Al_2O_3 (a- Al_2O_3) gilt im untersuchten Temperaturbereich $D_O^{Al_2O_3}(T) \gg D_{Al}^{Al_2O_3}(T)$ (vgl. Tabelle 4.3 und Abb. 4.2)¹. Die Diffusion von Al kann damit vernachlässigt werden. Abb. 7.15 zeigt ein mikroskopisches Modell zur Entstehung der parasitären a- Al_2O_3 -Schicht. Drei kinetische Prozesse sind dafür relevant:

1. Sauerstoff aus dem AZO an der a- Al_2O_3 /AZO-Grenzfläche diffundiert durch die wachsende a- Al_2O_3 -Schicht an die Al/a- Al_2O_3 -Grenzfläche. Dabei bleiben O-Vakanzen im AZO zurück.
2. An der Al/a- Al_2O_3 -Grenzfläche reagiert der Sauerstoff mit Al-Atomen des Al-Gitters und die a- Al_2O_3 -Schicht wächst zulasten der Al-Schicht.
3. „Neuer“ Sauerstoff aus dem Volumen der AZO-Schicht diffundiert zur a- Al_2O_3 /AZO-Grenzfläche und besetzt dort die vakanten O-Plätze.

¹In dieser Betrachtung stellt $D_{Al}^{Al_2O_3}(T)$ eine gewisse Unsicherheit dar, weil nicht klar ist, ob es sich in der entsprechenden Studie um a- Al_2O_3 oder γ - Al_2O_3 handelte [194]. Zumindest für α - Al_2O_3 ist $D_O^{Al_2O_3}(T) \ll D_{Al}^{Al_2O_3}(T)$ [243].

Abbildung 7.15: Mikroskopisches Modell zur Entstehung der parasitären $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht durch Reduktion von ZnO und Oxidation von Al. Die Kreise symbolisieren die beteiligten Atome (grau: Al, blau: O, rot: Zn, weiß: O-Vakanzen). Die Erklärung erfolgt im Text. Die Grafik ist nicht maßstabsgerecht und vermittelt keine Strukturinformationen.



Osorio u. a. [244] verwendeten zur semiquantitativen Abschätzung des reaktionslimitierenden Faktors bei Al-Oxidationen die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung. Sie gibt das Verhältnis der charakteristischen Zeiten für die Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante K und der Diffusion mit der Diffusionskonstanten D an, $K \cdot d_{\text{ox}}^2 / D$ [244]. d_{ox} ist hier die parasitäre Oxiddicke. K für die Oxidation von Al durch molekularen Sauerstoff gemäß der Reaktionsgleichung $4 \text{Al} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ soll hier als Größenabschätzung dienen. Sie ist $K = 7,41 \cdot 10^{10} / \text{s} \cdot \exp(-26702/T [\text{K}])$ [245]. Daraus ergibt sich $K \cdot d_{\text{ox}}^2 / D \sim 1$ bei 350°C . Die Oxidation des Al geschieht etwa genauso schnell wie die Diffusion von O durch $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ an die Reaktionsfront. Die Diffusionskonstante von O in polykristallinem AZO ist aber mehrere Größenordnungen kleiner als die von O in $a\text{-Al}_2\text{O}_3$. Folglich limitiert Punkt (3.) die Verdickung der parasitären Al_2O_3 -Schicht.

Daraus kann eine qualitative Erklärung für die Abhängigkeit der parasitären Oxiddicke d_{ox} von r_{O_2} aus Abb. 7.3 und 7.14b abgeleitet werden. Die Migration von Sauerstoff in ZnO/AZO geschieht über O-Vakanzen oder interstitiellen Sauerstoff. Die Bildungsenthalpie dieser Defekte hängt vom chemischen Potential (Sauerstoffpartialdruck bzw. r_{O_2}) und der Lage der Fermi-Energie ab [96]. Außerdem kann der dominierende Mechanismus auch mit dem chemischen Potential umschwenken. Für niedrigen Sauerstoffpartialdruck bei Zn-reichen Bedingungen überwiegt bspw. der Mechanismus über O-Vakanzen, während bei O-reichen Bedingungen die Diffusion über Zwischengitterplätze im Vordergrund steht [246]. Insbesondere sinkt die Diffusionskonstante für Sauerstoff beim Übergang von Zn-reichen zu O-reichen Bedingungen anfänglich ab und passiert ein Minimum. Da die Sauerstoffmigration im AZO der ratenlimitierende Faktor der $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bildung ist, bildet die verminderte Dicke d_{ox} der parasitären Oxidschicht direkt die Verringerung der Sauerstoff-Diffusivität mit steigendem Sauerstoffpartialdruck (und damit r_{O_2}) ab. Die obigen Ausführungen implizieren, dass die AZO-Schicht in der Nähe der Grenzfläche sukzessive an O verliert und sich damit eine leichte Zn-Anreicherung ausbilden müsste. Dies wurde experimentell in Abb. 7.5a nachgewiesen.

Die starke Redoxreaktion der Grenzfläche kann im Rahmen der verallgemeinerten Cabrera-Mott-Theorie (vgl. Kapitel 4.3.4) verstanden werden. Bei der Abscheidung von Al auf ZnO kommt es zur Bandverbiegung nach unten und der Entstehung einer Anreicherungsschicht [218, 223]. Das interne elektrische Feld aufgrund der Raumladungen zeigt vom Al zum ZnO und bewirkt die feldunterstützte O^{2-} -Diffusion zur Grenzfläche. Die OH^- -Terminierung der polaren ZnO-Oberflächen aufgrund von Wasser in der Restgasatmosphäre der Beschichtungskammer kann ein weiterer begünstigender Faktor dafür sein [238]. DFT-Kalkulationen sagen vorher, dass durch die komplette Absättigung der $(00\bar{1})$ -Oberfläche mit H bzw. der (001) -Oberfläche mit OH-Gruppen ein Halbleiter-Metall-Übergang an der Oberfläche eintreten würde [247]. Dabei bildet sich

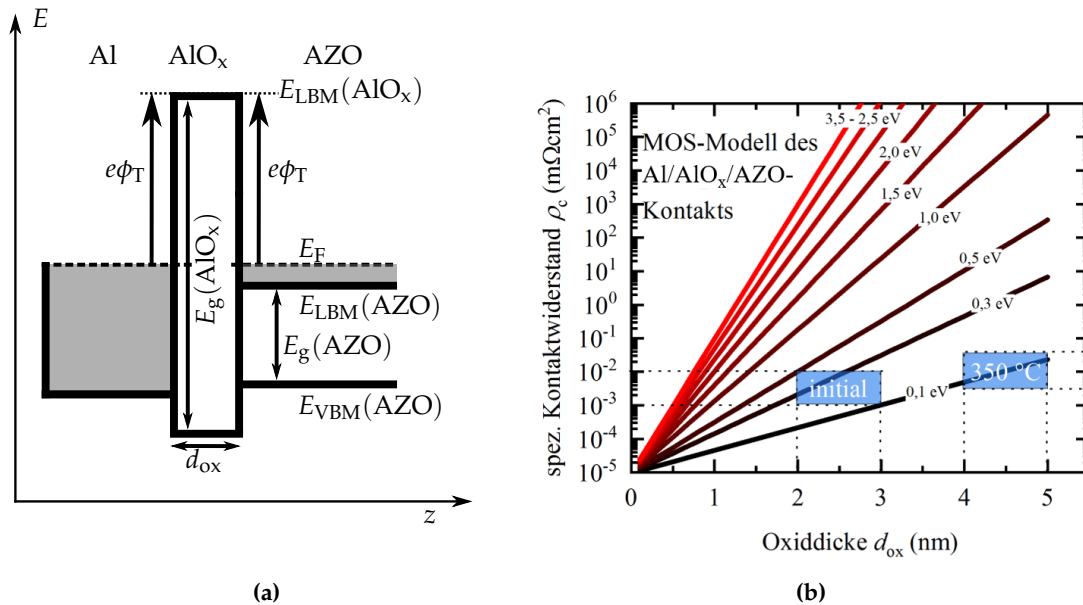


Abbildung 7.16: (a) Bändermodell des defektfreien Al/AlO_x/AZO-Übergangs und (b) entsprechende Simulation des spezifischen Al/AlO_x/AZO-Kontaktwiderstands als MOS-Kontakt nach Gl. 3.29. Blaue Regionen markieren den aufgespannten Wertebereich aus den Messungen. Die Kurven sind mit den Werten der Tunnel-Barrieren $e\phi_T$ gekennzeichnet. Für die Berechnung wurden folgende Modellparameter genutzt: $m_T = 0,23m_0$ [252], $\Phi_n = 0$, $\tilde{n} = 1$, $T = 300$ K.

ebenso eine Anreicherungsschicht [248] und ganz analog ein entsprechendes internes elektrisches Feld.

Erwähnenswert ist, dass es einen Gradienten im Al/O-Verhältnis innerhalb der amorphen Schicht gibt und sie generell besonders Al-reich ist. Aufgrund der ungewissen chemischen Zusammensetzung wird die amorphe Grenzflächenschicht ab sofort einfach als AlO_x bezeichnet, um das nicht-stöchiometrische Verhältnis O/Al = x hervorzuheben. Zu betonen ist, dass sich die hier vorkommende Grenzfläche von den Ergebnissen von Kim u. a. [39] insofern unterscheidet, dass ganz eindeutig eine amorphe Zwischenschicht und keine Hinweise auf eine kristalline ZnAl₂O₄-Schicht vorgefunden wurden. Außerdem sind in den quantifizierten EDXS-Linienscans in Abb. 7.5b nur minimale Anzeichen von Zn innerhalb dieser Schicht zu finden.

7.6.2 Stromtransport über die Al/AlO_x/ZnO:Al-Grenzfläche

Stöchiometrisches Al₂O₃ kommt neben der thermodynamisch stabilen Form α -Al₂O₃ in verschiedenen metastabilen Polymorphen vor [249]. Alle kristallinen Formen sind Isolatoren mit unterschiedlich hohen Bandlücken zwischen 7,0 eV und 8,8 eV [250]. Der spezifische Widerstand des kristallinen Al₂O₃ ist mit $10^{14} \Omega \text{ cm} < \rho < 10^{17} \Omega \text{ cm}$ extrem hoch [251]. Bei klassischer Bewegung von Elektronen durch eine kristalline und defektfreie Al₂O₃-Schicht an der Al/AZO-Grenzfläche würde allein der „Volumenanteil“ der Schicht einen Beitrag von mindestens $10^7 \Omega \text{ cm}^2 / \text{nm}$ zum Kontaktwiderstand leisten. Für Dicken von 2 bis 3 nm initial bzw. 4 bis 5 nm nach dem Tempern bei 350 °C bei $r_{O_2} = 0$ wurden jedoch Mittelwerte zwischen $10^{-3} \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ gemessen (vgl. Abb. 7.14a). Es gibt mehrere Szenarien, mit denen die niedrigen Kontaktwiderstände einzeln oder auch in Kombination erklärt werden könnten.

Direktes Tunneln durch die (defektfreie) amorphe AlO_x -Grenzflächenschicht

Der entsprechende Kontaktwiderstand dieses Transportmechanismus wurde mit Gl. 3.29 für verschiedene Tunnel-Barrieren $e\phi_T$ und Oxiddicken d_{ox} in Abb. 7.16b anhand des Bändermodells in Abb. 7.16a simuliert. Dafür wurde die Schottky-Barriere Φ_n auf 0 gesetzt [221]. Mit den Schichtdicken aus den TEM-Analysen und den spezifischen Kontaktwiderständen aus μ -TLM-Messungen kann beispielhaft für $r_{\text{O}_2} = 0$ der ungefähre Definitions- und Wertebereich des Modells lokalisiert werden (blaue Regionen entsprechend der Schichtdicken für initiale und bei 350 °C getemperte Kontakte). Das Modell kann die Messwerte nur erklären, wenn eine Tunnel-Barriere von $< 0,3$ eV vorliegen würde. Für niedrig dotiertes ZnO ist E_F innerhalb der Bandlücke und nur wenige 1/10 eV unterhalb des LBM lokalisiert. In dem Fall sind hauptsächlich freie Elektronen am LBM am Stromtransport beteiligt. Die Tunnel-Barriere an der AlO_x/ZnO -Grenzfläche entspricht dann der LB-Diskontinuität zwischen AlO_x und ZnO. Für ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ finden sich dazu in der Literatur Werte zwischen 3,0 eV und 1,3 eV [253–255], welche meist mit Hilfe von XPS nach der Kraut-Methode [256] aus den (tatsächlich gemessenen) VB-Diskontinuitäten und den (teils hypothetischen) Bandlücken für ZnO und kristallines Al_2O_3 berechnet wurden. Nach Abb. 7.16b müssten solche Tunnel-Barrieren zu 10^4 -fach bis 10^9 -fach höheren Kontaktwiderständen führen.

Die Bandlücke von amorphem Al_2O_3 (α - Al_2O_3) ist aber viel geringer (5,1 bis 7,1 eV) als die der kristallinen Formen und von der Abscheidemethode abhängig [257], wobei auch Werte bis zwischen 4,3 eV und 3,2 eV dokumentiert wurden [258, 259]. Die stark reduzierte Bandlücke hängt mit der Unordnung der Al – O-Bindungen und dem Vorhandensein von Defekten durch O-Defizienzen zusammen [259]. Filatova und Konashuk [250] wiesen nach, dass die Bandlückenverringering zwischen α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 und α - Al_2O_3 hauptsächlich vom LB getragen wird, sodass sich Änderungen $\Delta E_{\text{LBM}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ von $> 0,77$ eV (α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - Al_2O_3) bzw. $\approx 1,37$ eV (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3) ergeben. Bei der Berechnung des Kontaktwiderstands mit LB-Diskontinuitäten aus der Literatur muss also berücksichtigt werden, dass es sich im vorliegenden Fall nicht um kristallines Al_2O_3 , sondern um amorphes Material handelt. Weiterhin liegt für entartet dotiertes AZO die Fermi-Energie innerhalb des LB und damit für AZO0 bspw. etwa 0,6 eV höher. Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus sind nun maßgeblich am Tunnelprozess involviert, welche eine um $E_F - E_{\text{LBM}}$ verringerte Barriere vorfinden. In Summe reduziert sich die Tunnel-Barriere auf einen Wert von

$$e\phi_T = \underbrace{E_{\text{LBM}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - E_{\text{LBM}}(\text{ZnO})}_{\text{Literaturwert}} - [E_F - E_{\text{LBM}}(\text{AZO})] - \Delta E_{\text{LBM}}(\text{Al}_2\text{O}_3). \quad (7.7)$$

Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist das Gelten von Gl. 7.7 auch der Grund für das große Intervall von LB-Diskontinuitäten, die für den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -Heteroübergang in der Vergangenheit publiziert wurden. Literaturwerte und entsprechend reduzierte Tunnel-Barrieren $e\phi_T$ unter der Annahme von Bandlückenverringering durch amorphes AlO_x sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Vor allem die Einträge 1 und 2 sagen aus, dass geringe Tunnel-Barrieren von $\leq 0,5$ eV und damit verbunden niedrige Kontaktwiderstände für das parasitär entstandene amorphe AlO_x durchaus plausibel sind.

Eine leitfähige pseudo γ - Al_2O_3 -Phase

In [260] wird auf eine Pseudo- γ - Al_2O_3 -Phase hingewiesen, die bei reaktiver Dual-Magnetron-Kathodenzerstäubung erzeugt wurde und sich durch eine teils amorphe und teils kristalline Struktur ähnlich zu γ - Al_2O_3 auszeichnete. Das größte Merkmal von Pseudo- γ - Al_2O_3 gegenüber der γ - Al_2O_3 -Phase sei das enthaltene Ar mit einem

Nr.	$E_{\text{LBM}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - E_{\text{LBM}}(\text{ZnO})$ (eV)	$E_g(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (eV)	Ref.	$e\phi_{\text{T}}$ (eV)
1	$2,1 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,2$	[255]	$0,7 \pm 0,3$
2	1,3	6,7	[254]	$0,0 \pm 0,1$
3	3,0	6,8	[253]	$1,6 \pm 0,1$

Tabelle 7.1: Literaturwerte für LB-Diskontinuitäten zwischen ZnO und kristallinem Al_2O_3 mit genutzten Bandlücken $E_g(\text{Al}_2\text{O}_3)$ zur Berechnung sowie reduzierte Tunnel-Barrieren $e\phi_{\text{T}}$ für amorphes Al_2O_3 nach Gl. 7.7. $\Delta E_{\text{LBM}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ wurde hier auf 0,8 eV entsprechend der Umwandlung $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gesetzt, weil sich $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erst bei sehr hohen Temperaturen jenseits von 800 °C bildet [249]. $E_{\text{F}} - E_{\text{LBM}}(\text{AZO})$ wurde in Übereinstimmung mit Kapitel A als $(0,5 \pm 0,1)$ eV festgelegt.

Verhältnis von $\text{Ar}/\text{Al} \approx 5/95$ [260]. Darauf aufbauend wies Pfeffer [261] in seiner Dissertation nach, dass diese Pseudo- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase elektrisch leitfähig war und der Ar-Gehalt einen integralen Bestandteil dieser Eigenschaft darstellte. Der typische Ar-Gehalt in seinen Schichten betrug 1 bis 2 at-% und der spez. Widerstand $\rho \approx 0,36 \Omega \text{ cm}$. Falls die amorphe Grenzflächenschicht zwischen Al und AZO aus diesem Material bestehen würde, so hätte das einen Kontaktwiderstand durch das „Schichtvolumen“ von $\sim 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ pro nm Schichtdicke zur Folge, könnte also den niedrigen Kontaktwiderstand erklären. Der simultane Einbau von Ar während der Al-Abscheidung auf die AZO-Oberfläche bzw. der damit einhergehenden Grenzflächenreaktion ist nachvollziehbar. Bei der XPS-Tiefenprofilierung wird mit Ar^+ als Sputterion gearbeitet, welches dabei auch innerhalb der XPS-Informationstiefe eingebaut wird und damit den intrinsischen Ar-Gehalt der Schicht verfälscht. Insofern kann über den Ar-Gehalt keine Aussage über das Vorhandensein einer elektrisch leitfähigen Al_2O_3 -Phase getroffen werden.

Defektunterstützter Ladungsträgertransport

O-Vakanzen in amorphem und sauerstoffarmen AlO_x mit $x < 1,5$ führen zur Entstehung von Defektbändern innerhalb der Bandlücke, wenn ihre Dichte groß genug ist [262]. Diese dienen eventuell als leitfähiger Pfad über die AlO_x -Schicht [263]. Ebenso sind leitfähige metallische Filamente durch Überschuss von Al im AlO_x möglich [264].

Letztendlich kann die genaue Ursache für den sehr niedrigen Kontaktwiderstand trotz des vorhandenen Grenzflächenoxids nicht abschließend erklärt werden. Weitergehende Untersuchungen wären dazu nötig, die jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden. Beispielsweise könnte das AlO_x -Grenzflächenoxid nach der Prozessierung freigelegt werden, indem die Al-Metallisierung unter Schutzgasatmosphäre rückgeätzt wird. Danach könnten XPS- und UPS-Messungen unter hohen Photoelektronen-Austrittswinkeln θ zur Charakterisierung der elektronischen Struktur und chemischen Zusammensetzung durchgeführt werden.

7.6.3 Vergleich von $\mu\text{-TLM}$ mit anderen Methoden zur Kontaktwiderstandsmessung

Der Al/AZO-Kontakt ist ein gutes Beispiel für ein Dünnschicht-System mit sehr niedrigem Kontaktwiderstand. Die Kontaktwiderstände solcher Materialverbünde werden routiniert über TLM-Verfahren erprobt. Dabei unterscheiden sich die Methoden in der Art der Teststruktur (zirkuläre Transferlängenmessung (engl. *circular transfer length*

Präparation	Vorteile	Nachteile
Strukturierte Abscheidung (z. B. mittels Schattenmasken)	wohldefinierte Kontaktabmessungen	als <i>bottom-up</i> -Technik nicht im Nachhinein (für fertige Proben) verwendbar
Photolithografie und chemische Ätze	wohldefinierte Kontaktabmessungen, auch sub- μm möglich; als <i>top-down</i> -Technik im Nachhinein (für fertige Proben) verwendbar	schwierig, wenn ähnliche Materialien chemisch entfernt werden müssen, bspw. Oxid auf Oxid
Laserabtrag (μ -TLM)	als <i>top-down</i> -Technik im Nachhinein (für fertige Proben) verwendbar; schneller und einfacher Prozess ohne Einsatz von Chemikalien; selektiver Abtrag auch bei gleichartigen Materialien möglich	kleinster möglicher Kontaktabstand durch das Laserprofil definiert ($\sim 20 \mu\text{m}$)

Tabelle 7.2: Gängige Präparationsmethoden für TLM-Teststrukturen sowie deren Vor- und Nachteile.

measurement) (c-TLM) vs. lineare TLM) oder der Art der Teststrukturpräparation (strukturierte Kontaktabscheidung, Photolithografie, Laserabtrag (μ -TLM)). Limitierungen der TLM-basierten Verfahren gegenüber anderen Techniken wie bspw. der CBKR-Methode (engl. *cross-bridge Kelvin resistor*) [84] sind:

1. Die Notwendigkeit aus inkrementellen Änderungen des Schichtwiderstandsanteils den (absoluten) Kontaktwiderstand zu extrapolieren. Die Genauigkeit des spezifischen Kontaktwiderstands hängt damit von der Messgenauigkeit aller geometrischen Größen ab.
2. Wenn der Widerstand der metallischen Kontaktflächen nicht vernachlässigbar ist bzw. der spez. Kontaktwiderstand sehr klein ist, kommt es zu einem signifikanten Spannungsabfall lateral über das Metall und der Strom wird nicht mehr homogen injiziert. Das modifiziert die effektive Kontaktgeometrie. Der Effekt wurde vom Autor mit einem Finite-Elemente-Modell simuliert. Details dazu sind in [235] zu finden.
3. Wenn sich unterhalb der Metallkontakte durch eine Temperaturbehandlung eine Legierung bildet, unterscheiden sich die Schichtwiderstände unter und zwischen den Kontakten.

Die c-TLM hat gegenüber der linearen TLM den Vorteil, dass der Stromfluss immer vom inneren Kontakt zum äußeren Kontakt fließt und es keinen Stromfluss außerhalb der eigentlichen Teststruktur (um die Kontakte herum) geben kann, falls die Mesa-Isolation nicht perfekt ist [235].

Gängige Präparationsverfahren von TLM-Strukturen sind in Tabelle 7.2 mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen aufgelistet. Der große Vorteil von μ -TLM gegenüber den anderen Verfahren ist die Geschwindigkeit des Laserprozesses und seine Einfachheit. Es kann auch ohne Einsatz von Chemikalien ein selektiver Schichtabtrag im Nachhinein,

d. h. für fertig prozessierte Proben, ermöglicht werden. Der größte Nachteil ist, dass die kleinstmöglichen Kontaktgeometrien $\sim 20 \mu\text{m}$ durch das laterale Strahlprofil limitiert werden und die Kontaktflanken eine verhältnismäßig große Rauheit aufweisen, was zu einer vergleichsweise hohen Messunsicherheit bei kleinen Kontaktgeometrien führt.

Kapitel 8

Parasitäre Oxide an der ZnO:Al/c-Si-Grenzfläche

8.1 Stand des Wissens und Motivation

Dieses Kapitel widmet sich der Thematik von parasitären Oxiden an der AZO/c-Si-Grenzfläche. Dies wird anhand der AZOSi-Proben, d. h. Al/AZO-Multischichten auf c-Si-Wafern, getan. Die AZO/Si-Grenzfläche war bereits Gegenstand einiger Publikationen, wobei als Silizium c-Si, poly-Si und a-Si vertreten waren. Auch wenn es sich bei poly-Si und a-Si um kristallographische Modifikationen von c-Si mit teils abweichenden elektronischen und chemischen Eigenschaften handelt, so können doch zumindest zwischen poly-Si und c-Si ähnliche Zusammenhänge bei Grenzflächenreaktionen und Kontaktverhalten erwartet werden, weshalb bei der Literaturrecherche auch entsprechende Artikel berücksichtigt wurden. Nachfolgend wird der derzeitige Stand des Wissens vorgestellt.

Sieber u. a. [265] beschichteten HF-gereinigte c-Si-Wafer mit AZO via reaktivem DC-Magnetron-Sputtern von metallischen Zn- und Al-Targets, um die Al-Konzentration in den Schichten zu beeinflussen. Sie fanden eine amorphe SiO_x -Schicht mit variierender Dicke zwischen 4 nm und 6 nm an der AZO/c-Si-Grenzfläche, ohne jedoch das Kontaktverhalten zu untersuchen. Nach der RF-Sputterdeposition von ZnO und AZO auf c-Si und a-Si:H bei Raumtemperatur entdeckten auch Breivik u. a. [266] eine 2 bis 3 nm dicke amorphe Schicht, unabhängig von Substrat und Dotierung. Erstaunlich ist, dass ihre a-Si-Schichten nicht mehr amorph, sondern kristallin mit epitaktischer Orientierungsbeziehung zum c-Si vorlagen. Sie diskutierten dies vor dem Hintergrund von metallinduzierter Kristallisation des a-Si. Xu u. a. [267][268] schieden ZnO via reaktivem DC-Sputtern mit $r_{\text{O}_2} = 50\%$ auf c-Si(100) mit einer 5 nm Zn-Pufferschicht ab und untersuchten die Kristallstruktur während des Temperns. Sie fanden heraus, dass sich bei 800 °C an der Grenzfläche Zn_2SiO_4 bildete und Zn bereits bei 400 °C aus dem ZnO in das c-Si diffundierte.

In einer sorgfältigen Studie von Meier und Pettenkofer [29] wurde ZnO auf c-Si(111) mittels Magnetron-Sputtern und metallorganischer Molekularstrahlepitaxie abgeschieden und das Schichtwachstum *in-situ* mit XPS und UPS überwacht. Sie beobachteten die Oxidation des Si-Substrats aufgrund von reaktiven Spezies während der Sputterabscheidung, die unabhängig von der Substratvorspannung und Sauerstoffdosierung war. Im Gegensatz dazu wurde solch eine Oxidation bei der Molekularstrahlepitaxie nicht festgestellt. Zusätzlich konnte eine weitere Verbindung aus Si, Zn und O nachgewiesen werden, bei der es sich laut den Autoren vermutlich um Zn_2SiO_4 handelte. Als finale Schichtreihenfolge aufgrund der Grenzflächenreaktion schlugen sie ZnO/ Zn_2SiO_4 / SiO_2 /Si vor. Die elektrischen Eigenschaften dieses Kontakts und der Einfluss von Temperaturbehandlungen auf die Grenzflächenstruktur wurden nicht untersucht. Epitaktisches Wachstum von reaktiv gesputtertem ZnO auf c-Si(001) wurde

von Liu u. a. [269] beobachtet. Nach der Abscheidung bei einer Substrattemperatur von 750 °C fanden sie eine teils amorphe, teils kristalline Phase zwischen ZnO und c-Si mit einer Dicke zwischen 3 nm und 5 nm. Auch hier wurden keine elektrischen Messungen des Übergangs durchgeführt.

Song u. a. [270] stellten AZO/c-Si(n)-Heteroübergänge via RF-Magnetron-Sputtern bei 0,5 Pa Prozessdruck auf c-Si(100) mit spezifischem Widerstand von 0,8 bis 1,2 Ω cm her. Obwohl sie in der initialen Phase des Schichtwachstums mit reduzierter Leistung arbeiteten, um Schäden der Si-Oberfläche während der Sputterabscheidung zu minimieren, fiel ihnen eine 1,2 nm dünne SiO₂-Schicht auf. Für ihre Kontakte wiesen sie diodenartige *I-U*-Kennlinien nach. Romero u. a. [271] diskutierten die unterschiedlichen Barrierehöhen für ZnO/c-Si(p/n)- und AZO/c-Si(p/n)-Kontakte, die sie via Sprühpolymerisation bei 300 °C Substrattemperatur herstellten. Sie schlussfolgerten, dass die Schottky-Barrieren für ZnO/c-Si(100) der Differenz aus den Austrittsarbeiten von ZnO und c-Si folgten, was für AZO/c-Si(100) aber nicht der Fall war. Jaramillo u. a. [272] erklärten dies mit der Al-Segregation an der c-Si-Grenzfläche und damit verbundene Hybridisierung von metallinduzierten Grenzflächenzuständen und c-Si-Zuständen innerhalb der c-Si-Bandlücke. Auch Fesenko und Yatsenko [273] berichteten von gleichrichtenden *I-U*-Kennlinien für gesputterte AZO/c-Si-Kontakte bei Raumtemperatur. Sie konnten mit Sekundärionen-Massenspektrometrie Hinweise auf ein ultradünnes SiO₂ an der Grenzfläche finden, ohne jedoch den Versuch zu unternehmen, Prozessparameter oder elektrisches Kontaktverhalten mit dieser parasitären Schicht zu korrelieren. Ähnliche Ergebnisse zur Grenzflächenzusammensetzung wurden in [274] dokumentiert. Wang u. a. [275] konnten den spezifischen Kontaktwiderstand ihrer Al/ZnO/c-Si(n)-Übergänge von 100 m Ω cm² auf 18 m Ω cm² senken. Dies erreichten sie durch Dotierung des nasschemisch abgeschiedenen ZnO mit Li.

Gerlach u. a. [27] diskutierten die komplexe Grenzflächenchemie von poly-Si auf AZO nach der Festphasenkristallisation bei 650 °C mit Photoelektronen-Emissionsmikroskopie. Sie fanden eine parasitäre Schicht an der Grenzfläche, bei der es sich um Si-Suboxide oder dehydriertes Hemimorphit (Zn₄Si₂O₇(OH)₂) gehandelt haben könnte. Der Übergang wurde weder mikrostrukturell noch elektrisch untersucht. Von Wietler u. a. [18] wurde das Tempern von gesputtertem AZO auf poly-Si bei 400 °C in POLO-Übergängen (poly-Si auf Oxid, ähnlich zu TOPCon) untersucht. Sie entdeckten dabei eine 2 bis 3 nm dicke, amorphe Zwischenschicht, in der Si und O angereichert und Zn abgereichert vorlagen. Sie machten diese oxidische Grenzflächenschicht für den relativ hohen Kontaktwiderstand von (808 ± 50) m Ω cm² verantwortlich.

Sheng u. a. [276] untersuchten die Unterschiede in der chemischen Grenzflächenzusammensetzung für gesputtertes ZnO und ITO auf a-Si:H bei 150 °C. Sie konnten mit XPS-Tiefenprofilierungen nachweisen, dass Si an den TCO-Grenzflächen oxidiert in Form von SiO₂ vorlag – für ITO geringer ausgeprägt als für ZnO. Außerdem diffundierten weniger ITO- als AZO-Bestandteile in die a-Si-Schicht. Spezifische Kontaktwiderstände von AZO/a-Si(n)-Kontakten in SHJ-Solarzellen in der Größenordnung von 10 m Ω cm² für $r_{O_2} = 0$ bzw. 1000 m Ω cm² für $r_{O_2} = 1,1\%$ wurden von Luderer u. a. [15] veröffentlicht. Für Ausheiltemperaturen > 160 °C zeigten die Autoren exponentielle Anstiege in ρ_c und vermuteten Bildung, Verdickung oder Verdichtung einer parasitären SiO₂-Schicht an der AZO/a-Si-Grenzfläche.

Nur wenige von diesen Veröffentlichungen legten ihr Hauptaugenmerk auf das parasitäre Grenzflächenoxid bei der Sputterabscheidung von AZO auf Si, obwohl fast alle zumindest über diese Entdeckung informierten. Keine dieser Arbeiten fokussierte sich auf korrelative Aussagen zu Grenzflächenmikrostruktur (wie Oxiddicke und Kristallstruktur) und elektrischem Kontaktwiderstand, geschweige denn beides simultan mit

Oxidationszustand	oxidische Verbindung	Abstand zu Si ⁰ 2p _{3/2} (eV)
±0	Si (elementar)	0
+1	Si ₂ O	0,95
+2	SiO	1,75
+3	Si ₂ O ₃	2,48
+4	SiO ₂	3,90

Tabelle 8.1: Si-Oxidationszustände und die zugehörige oxidische Verbindung sowie der relative Abstand des entsprechenden Photoelektronen-Übergangs zum elementaren Si⁰ 2p_{3/2}-Peak. Werte aus [277].

den Prozessbedingungen (r_{O_2} und T) in Verbindung zu bringen. In diesem Kapitel soll ein erster Schritt zum Schließen dieser Lücke gemacht werden. Dazu muss zunächst die residuale Oxiddicke auf den HF-behandelten c-Si-Substraten quantifiziert werden, um den Zuwachs durch die AZO-Abscheidung und Prozessierung unterscheiden zu können. Zur Detektion der parasitären Oxide und Untersuchung ihrer chemischen und strukturellen Eigenschaften an der vergrabenen Grenzfläche wird wiederum auf die hochauflösende Analytik und Mikrostrukturdiagnostik durch XPS, ToF-SIMS und STEM-EDXS/EELS zurückgegriffen. Weiterhin soll ermittelt werden, wie sich die Eigenschaften des parasitären Oxids auf den Kontaktwiderstand des AZOc-Si-Übergangs auswirken. Entsprechende Kontaktwiderstände können sich vom $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ - bis in den $\Omega \text{ cm}^2$ -Bereich erstrecken [15, 17]. Deshalb soll an diesem Probensystem modellhaft die μ -TLM-Methode für waferbasierte Proben adaptiert werden, mit dem Ziel, dass auch sehr große spezifische Kontaktwiderstände von 10^2 bis $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ verlässlich und schnell gemessen werden können.

8.2 Parasitäres Oxid an der ZnO:Al/c-Si-Grenzfläche

8.2.1 Charakterisierung des nativen Oxids der c-Si-Wafer

Die Bewertung des nativen Oxids auf den gereinigten und transportierten c-Si-Oberflächen via TEM/STEM ist nicht zielführend, weil eine artefaktfreie Querschnittpräparation der Waferoberflächen ohne Modifikation der ultradünnen Oxidschicht praktisch nicht realisierbar ist. Als Alternative wurde winkelaufgelöstes XPS (engl. *angle-resolved XPS*) (ARXPS) angewendet. Dazu wurden Übersichts- und Si 2p-Detailspektren bei Winkeln θ von 0° , 10° , 20° , 30° , 40° , 50° und 60° zwischen Oberflächennormale und Analysatorachse für die gereinigte Waferoberfläche und Referenzprobe aufgenommen. Der Si 2p-Peak von nativem SiO_z (unbehandelter Wafer) ist in Abb. 8.1a gezeigt. Si kann in fünf Oxidationszuständen vorkommen. Diese sind ± 0 , $+1$, $+2$, $+3$ und $+4$, welche elementarem Si sowie den oxidischen Verbindungen Si₂O, SiO, Si₂O₃ und SiO₂ zugeordnet werden. Jeder dieser Oxidationszustände führt zu einer anderen chemischen Verschiebung gegenüber der elementaren Photoelektronen-Linie und tritt als Dublett aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung auf. Die relativen Positionen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Dickere SiO₂-Schichten bewirken eine Verschiebung der Si⁴⁺-Komponente zu noch höheren Bindungsenergien [198].

Durch eine Komponentenanalyse des Si 2p-Übergangs können die Anteile der einzelnen Oxidationszustände an der gesamten Si-Stoffmenge über die relativen Peakflächen berechnet werden. Dies ist in Abb. 8.1b für das native Oxid und die HF-behandelten c-Si-Oberflächen für verschiedene ARXPS-Winkel aufgetragen. Der Großteil des Si-Signals kommt in beiden Fällen von elementarem Silizium (Si⁰). Beim nativen Oxid

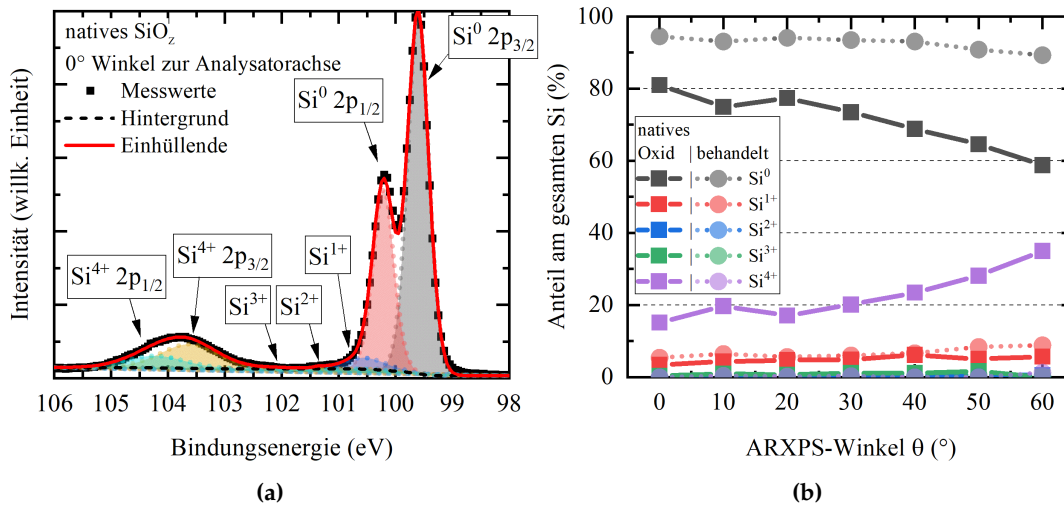


Abbildung 8.1: (a) XPS-Detailspektrum des Si 2p-Peaks von nativem SiO_2 auf der Oberfläche eines unbehandelten c-Si-Wafers. Es wurde bei einem Winkel θ von 0° zwischen Probennormale und Analysatorachse aufgenommen. (b) Relative Anteile der Si-Oxidationszustände am gesamten Si-Gehalt für behandelte und unbehandelte Wafer-Oberflächen für ARXPS-Winkel zwischen 0° und 60° .

tritt zusätzlich noch ein hoher Anteil Si^{4+} auf, welcher dem stöchiometrischen SiO_2 entspricht. Aufgrund der hohen spektralen Auflösung ist die Spin-Bahn-Aufspaltung der Si 2p-Elektronen ebenfalls in der Si^{4+} -Komponente zu sehen. In sehr kleinen Mengen kommen auch die Suboxide SiO_z mit $0 < z < 2$ vor. Mit steigendem Winkel wird die Messung zunehmend oberflächensensitiver. Die Gesamtintensität sinkt dabei, aber der oxidische Anteil steigt relativ zum elementaren Anteil. Für die behandelten Wafer ist selbst bei 60° fast ausschließlich elementares Si messbar. Aus den winkelabhängigen XPS-Messungen wurde auf Basis von Gl. 5.3 die Dicke der Oxidschicht nach Reinigung und Transport berechnet. Details zur Auswertung sind der Publikation des Autors zu entnehmen [278]. Demnach ist das native Oxid der Referenzprobe etwa 0,84 nm dick, während auf der gereinigten c-Si-Oberfläche nur ein vernachlässigbares SiO_2 von etwa 0,06 nm (unter einer Atomlage) vorliegt.

8.2.2 TEM/STEM-Charakterisierung der Grenzfläche

TEM-Aufnahmen der Proben AZOSi0 und AZOSi4 vor der Temperaturbehandlung und nach dem Tempern bei 350°C sind in Abb. 8.2 zu sehen. AZO und Al weisen Dicken von etwa 290 bis 300 nm auf. Für alle Proben können gleiche Beobachtungen gemacht werden. Die Grenzfläche vom AZO zum Al ist rau und die zum c-Si ist glatt. An der AZO/Si-Grenzfläche wird durch den Massendickenkontrast eine amorphe Schicht von im Mittel 1,4 nm Dicke entdeckt. Ihre Ausdehnung ist nicht gleichmäßig und schwankt um $\pm 0,3$ nm. Sie scheint zumindest über die gesamte Lamellenbreite von etwa $30\ \mu\text{m}$ geschlossen zu sein. Nach der Temperaturbehandlung bei 350°C hat sich in der Mikrostruktur der Grenzfläche bei AZOSi0 und AZOSi4 im Rahmen der Messunsicherheit keine Veränderung eingestellt. Insbesondere wurde stets die gleiche Oxiddicke gemessen.

Die lokale Elementverteilung an der Grenzfläche wurde mittels STEM-EDXS visualisiert. Dazu wurden die integralen Intensitäten der charakteristischen C-K-, O-K-, Al-K-, Zn-K- und Si-L-Röntgenlinien in Abhängigkeit der Position des fokussierten

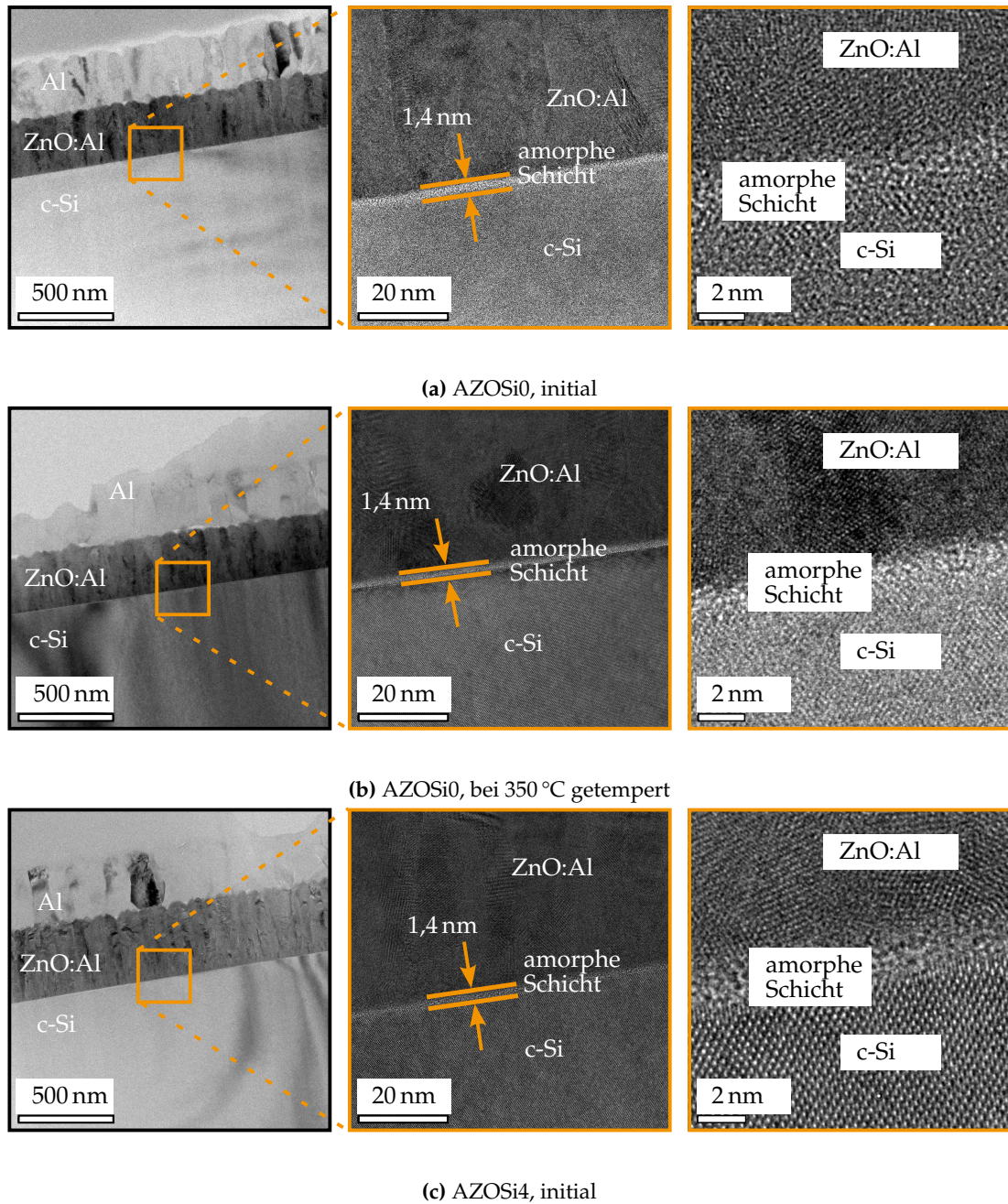


Abbildung 8.2: TEM-Querschnittaufnahmen von Probe AZOSi0 ((a), (b)) und AZOSi4 (c) im ungetemperten Zustand ((a), (c)) und nach dem Tempern bei 350 °C (b), mit steigender Vergrößerung von links nach rechts. Die einzelnen Schichten sind gekennzeichnet.

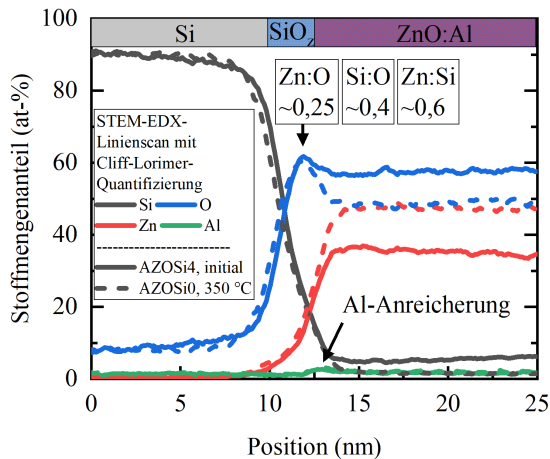


Abbildung 8.3: STEM-EDXS-Linienscans von Probe AZOSi4 im ungetemperten Zustand (durchgezogene Linie) und von Probe AZOSi0 nach der Wärmebehandlung bei 350 °C (gestrichelte Linie). Die Intensitäten wurden mit dem standardlosen Verfahren nach Cliff-Lorimer quantifiziert.

Elektronenstrahl im Rastermodus aufgenommen. Aus den erzeugten Mappings wurden EDXS-Profile senkrecht zur Grenzfläche berechnet, indem die Signale auf einer Breite von 50 nm entlang der Grenzfläche integriert wurden. Die elementaren Verläufe für ungetempertes AZOSi4 sind als durchgezogene Linien in Abb. 8.3 aufgeführt. Vom c-Si kommend, beginnt Si bei etwa 8 nm abzufallen und O anzusteigen. Der entsprechende Anstieg im Zn-Signal für das ZnO geschieht um wenige nm versetzt. Zusätzlich gibt es bei etwa 12 nm eine lokale Sauerstoffanreicherung. Die elementaren Verhältnisse sind dort $\text{Zn} : \text{O} = 0,25$, $\text{Si} : \text{O} = 0,4$ und $\text{Zn} : \text{Si} = 0,6$. Zn_2SiO_4 ergäbe stattdessen $\text{Zn} : \text{O} = 0,5$, $\text{Si} : \text{O} = 0,25$ und $\text{Zn} : \text{Si} = 2$. Besser stimmen die Ergebnisse aber mit $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ überein. Dafür wäre $\text{Zn} : \text{O} = 0,33$, $\text{Si} : \text{O} = 0,33$ und $\text{Zn} : \text{Si} = 1$ zu erwarten. Die Überlagerung der Signale könnte durch die Anregungsbirne bei der EDXS-Messung an der Grenzfläche verursacht worden sein. Im ZnO-Volumen bei > 16 nm ist $\text{O}/\text{Zn} \approx 1,5$, was einerseits C – O-Verunreinigungen auf der Lamellenoberfläche und andererseits dem Fehler durch die Quantifizierung nach Cliff-Lorimer zuzuschreiben ist [233]. Aus den gleichen Gründen fällt auch der Sauerstoffgehalt im Si-Volumen nicht bis auf Null ab. Auf der AZO-Seite der Grenzfläche ist eine schwache Al-Anreicherung zu entdecken. Für die getemperte AZOSi0-Probe (gestrichelte Linien in Abb. 8.3) ergibt sich grundlegend das gleiche Bild. Der einzige Unterschied hier ist, dass $\text{O}/\text{Zn} \approx 1$ ist und dadurch die O-Anreicherung an der Grenzfläche markanter hervorgehoben ist. Insbesondere ist auch der lokale Offset zwischen den Anstiegen im O- und Zn-Signal identisch ausgeprägt.

Eine STEM-HAADF-Aufnahme der AZO/Si-Grenzfläche von Probe AZOSi0 im initialen Zustand ist in Abb. 8.4 (links) zu sehen. Die Grenzflächenschicht erscheint in dieser Abbildung dunkler, weil die mittlere Ordnungszahl in diesem Gebiet kleiner als die von Si ist. Der farbige Balken in Abb. 8.4 markiert die 40 Messpositionen, an denen mit 0,5 nm Abstand EELS-Spektren aufgenommen wurden. Im Si-Volumen (graue Markierung) entspricht die ELNES der Si-L_{2,3}-Verlustkante bei etwa 100 eV der ELNES von elementarem Si [280]. Im Grenzflächenbereich (blaue Markierung) kommt es zu chemischen und elektronischen Abwandlungen, welche durch Änderungen in der Feinstruktur der Si-L_{2,3}-ELNES angedeutet sind. Gleichzeitig taucht die O-K-Verlustkante bei etwa 533 eV auf. Beim Übergang zur violetten Markierung verschwindet Si-L_{2,3} und die Zn-M_{2,3}-Verlustkante bei 86 eV wird sichtbar.

Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei den individuellen Spektren dieser Linienscans sehr klein und Details der ELNES lassen sich so nicht genau auswerten. Längere Integrationszeiten sind aufgrund der damit verbundenen, ausgedehnten Exposition mit den hochenergetischen Strahlelektronen nicht möglich, weil dadurch das Probenmaterial

Abbildung 8.4: STEM-HAADF-Aufnahme der AZO/Si-Grenzfläche von Probe AZOSi0 im initialen Zustand (links) und zugehörige Spektren eines EELS-Linienscans (rechts). Der farbige Balken markiert die Messpositionen über die Grenzfläche, welche in Schritten von 0,5 nm aufgenommen wurden und auf der rechten Achse des Diagramms durchnummeriert sind.

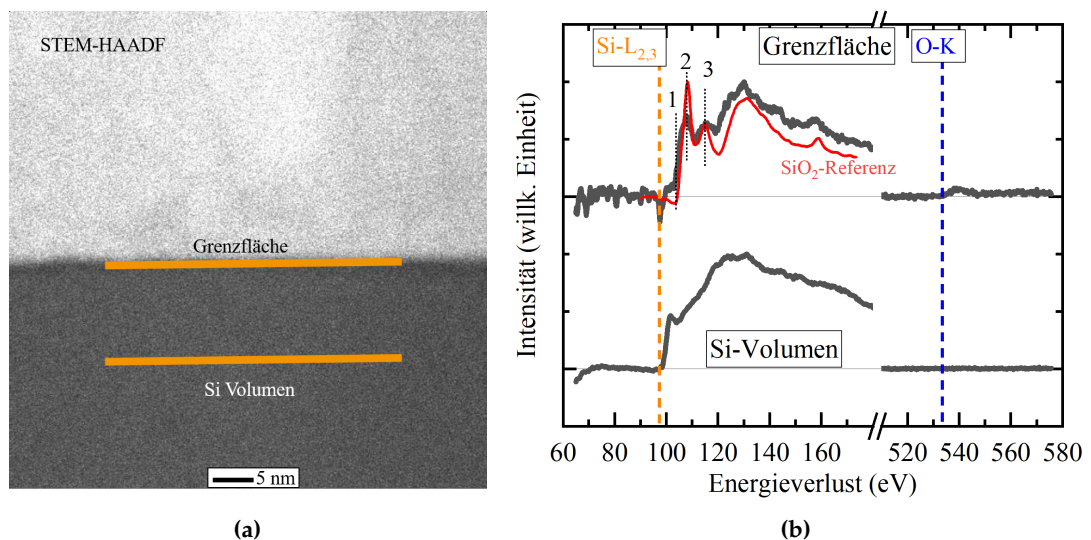
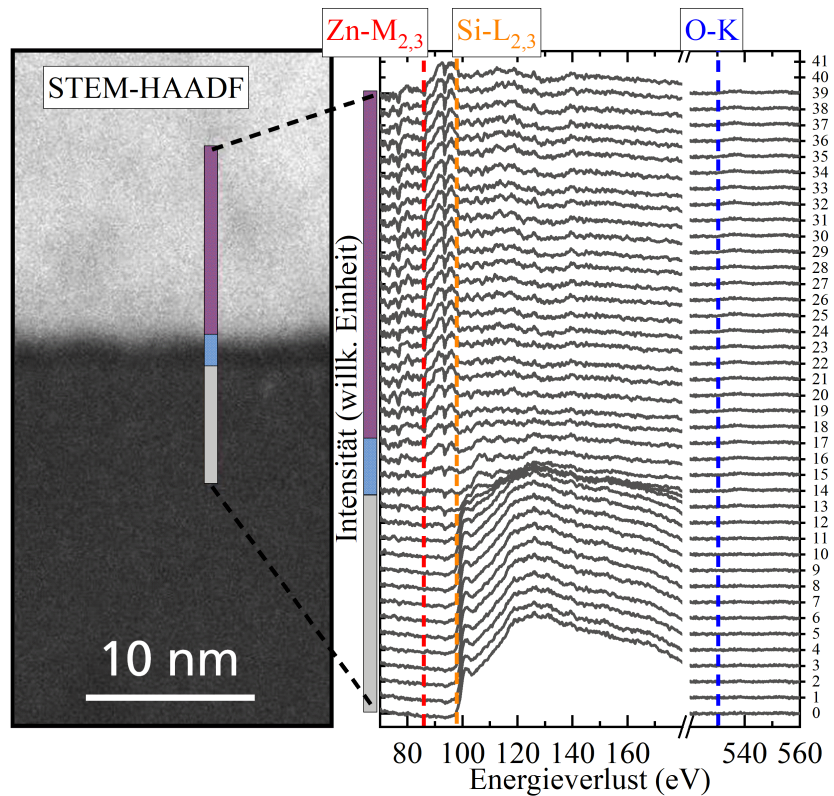


Abbildung 8.5: (a) STEM-HAADF-Aufnahme, welche die Position und Orientierung der parallelen EELS-Linienscans in der Nanoschicht an der AZO/Si-Grenzfläche und im Si-Volumen in Orange zeigt. Die Si-L_{2,3}-ELNES und O-K-Verlustkante der entsprechenden Summenspektren jedes Linienscans sind in (b) dargestellt. An der Grenzfläche ändert die Si-L_{2,3}-ELNES ihre Erscheinung (Markierungen 1, 2 und 3). Zum Vergleich ist die Si-L_{2,3}-ELNES von SiO₂ (Daten von [279]) in Rot eingezeichnet.

nachweislich geschädigt wird. Deswegen wurden Linienscans parallel zur Grenzfläche durchgeführt und Summenspektren aus den Einzelspektren gebildet. Dies wurde in der Nanoschicht an der Grenzfläche und im Si-Volumen getan. Die Positionen sind im STEM-HAADF-Bild in Abb. 8.5a dargestellt und Ausschnitte der entsprechenden Summenspektren sind in Abb. 8.5b zu sehen. Im Si-Volumen beginnt die Si-L_{2,3}-Kante bei 99 eV und die ELNES zeigt einen Peak bei 101,8 eV, welcher typisch für elementares Si ist [280]. In der Nanoschicht beginnt die Verlustkante dagegen erst bei etwa 105 eV (1 in Abb. 8.5b) und lokale Intensitätsmaxima sind bei 108 eV (2) und 115 eV (3) zu finden. Diese Kennzeichen sind allesamt charakteristisch für Si in SiO₂ [280], wie durch Vergleich mit SiO₂-Referenzdaten aus einer EELS-Datenbank festzustellen ist [279–281]. Damit ist der nanoskopische Nachweis erbracht, dass es sich bei der parasitären Zwischenschicht an der AZO/Si-Grenzfläche um SiO_z handelt.

8.2.3 ToF-SIMS-Charakterisierung der Grenzfläche

Die ToF-SIMS-Tiefenprofile in Abb. 8.6 zeigen den Verlauf der Matrixelemente aller Proben über den gesamten Al/AZO/c-Si-Schichtstapel jeweils im initialen und getemperten Zustand. Sie wurden in negativer Sekundärionenpolarität mit Cs⁺ als Sputterion aufgenommen. Als Marker wurden Al⁻ für Al, ZnO⁻ für ZnO und ³⁰Si⁻ für Si (weil ²⁸Si⁻ den Detektor in die Sättigung getrieben hat) genutzt. Die Intensität von Zn⁻ in negativer Polarität ist zu gering für eine sinnvolle Auswertung. Weiterhin ist Wasserstoff in Form des H⁻-Signals dargestellt. Die Signale wurden so normiert, dass die konstante Intensität von ³⁰Si⁻ im c-Si für alle Messungen gleich ist. Es erfolgte eine „Pseudo“-Tiefenkalibrierung, indem die halbe Maximalintensität von ³⁰Si⁻ auf 600 nm Tiefe festgelegt wurde.

Quantitativ und qualitativ sehen alle Tiefenprofile ähnlich aus. Al⁻ und ZnO⁻ zeigen bei allen Proben einen leichten Gradienten innerhalb der AZO-Schicht mit höherer Signalintensität an der AZO/c-Si-Grenzfläche bei etwa 600 s. H tritt in allen AZO-Schichten mit einem starken Gradienten auf und an den Al/AZO- sowie AZO/c-Si-Grenzflächen gibt es lokale Anreicherungen davon. Das konstante H-Signal im c-Si repräsentiert den Hintergrunddruck in der Vakuumkammer. Die Wärmebehandlung führt tendenziell zu einem Anstieg des H-Gehalts in den AZO-Schichten. An den Grenzflächen sind keine eindeutigen Trends zu erkennen. Die Eindiffusion von Zn und O in das c-Si bei den getemperten Proben ist zu beobachten. An den AZO/c-Si-Grenzflächen ist mit niedriger Intensität SiO⁻ nachweisbar, was indikativ für die parasitären SiO_z-Schichten ist.

Die SiO⁻-Intensitäten sind in Abb. 8.7a vergrößert dargestellt. Das ideale Signal einer ultradünnen SiO_z-Schicht kann in erster Näherung als Rechteckfunktion modelliert werden, die zwischen den Koordinaten z_1 und z_2 den Wert 1 annimmt und sonst 0 ist. Unter Vernachlässigung von Diffusion trägt nur die initiale und (durch den Sputterprozess) induzierte Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauheit zur Verschlechterung der Tiefenauflösung bei. Die Informationstiefe von 1 bis 3 Atomlagen kann in erster Näherung ebenfalls vernachlässigt werden. In diesem Fall kann das gemessene SiO_z-Signal durch die Faltung der Rechteckfunktion mit einer Gauß-Verteilung ausgedrückt werden [282],

$$\tilde{I}(z) = \frac{\hat{a}}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z - z_1}{\hat{\sigma}_1 \sqrt{2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z - z_2}{\hat{\sigma}_2 \sqrt{2}} \right) \right] + \hat{b}. \quad (8.1)$$

$\hat{\sigma}_1$ und $\hat{\sigma}_2$ sind ein Maß für die Rauheit der oberen und unteren Grenzflächen der SiO_z-Schicht. \hat{a} ist die maximale Intensität des SiO_z-Signals und \hat{b} ein Offset. Die Dicke der SiO_z-Schicht ist $d_{\text{ox}} = z_2 - z_1$. Die bekannten Oxiddicken von etwa 1,4 nm aus den TEM/STEM-Ergebnissen zu AZOSi0 und AZOSi4 des vorigen Unterkapitels

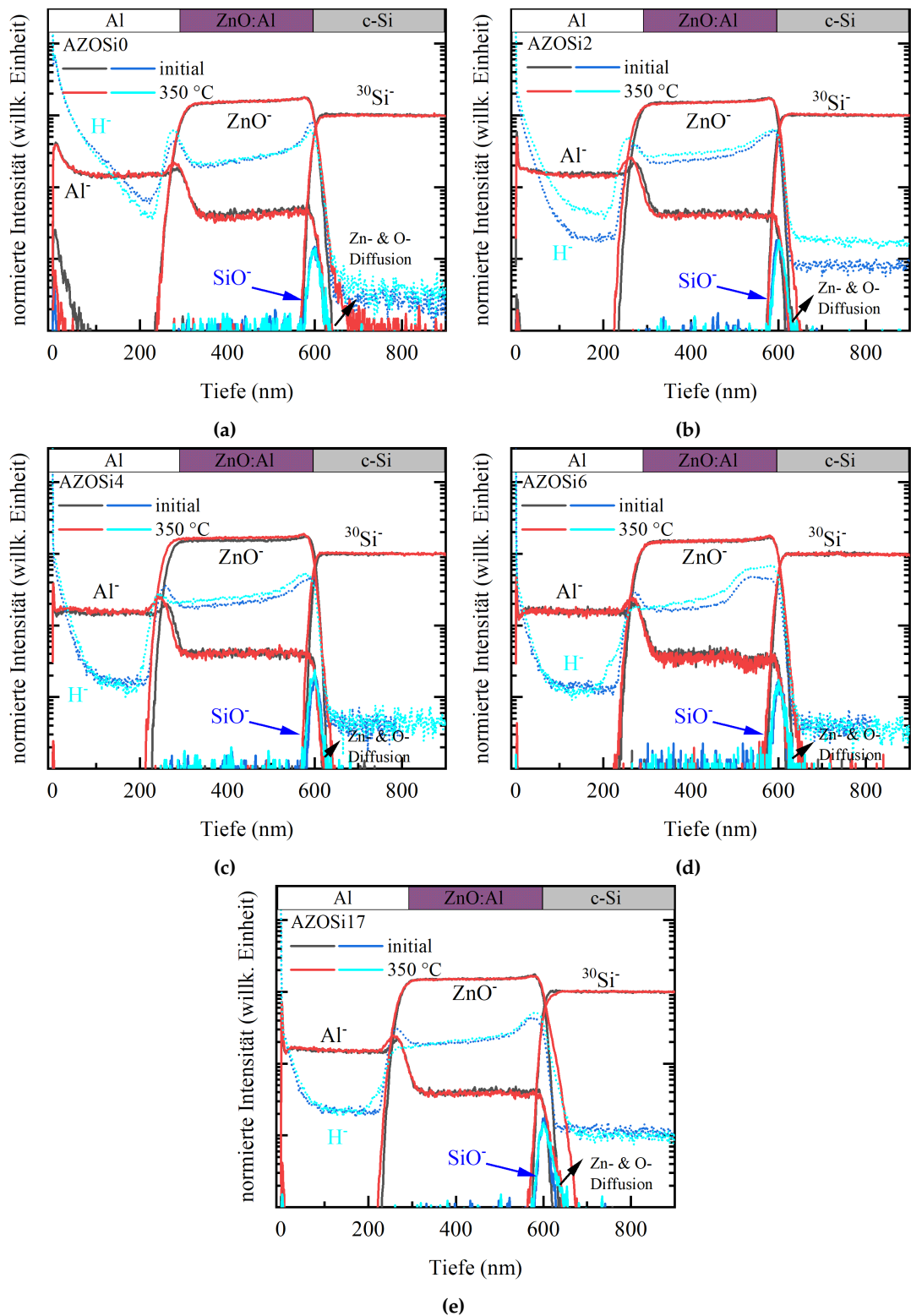


Abbildung 8.6: ToF-SIMS-Tiefenprofile der Matrixelemente des Al/AZO/c-Si-Modellsystems in negativer Sekundärionenpolarität (schwarz/rot). Für alle Proben ist an der AZO/c-Si-Grenzfläche der SiO⁻-Cluster nachweisbar (blau/türkis). Die Wasserstoffsignale H⁻ sind als gepunktete Linien eingezeichnet (blau für initiale und türkis für die getemperten Proben).

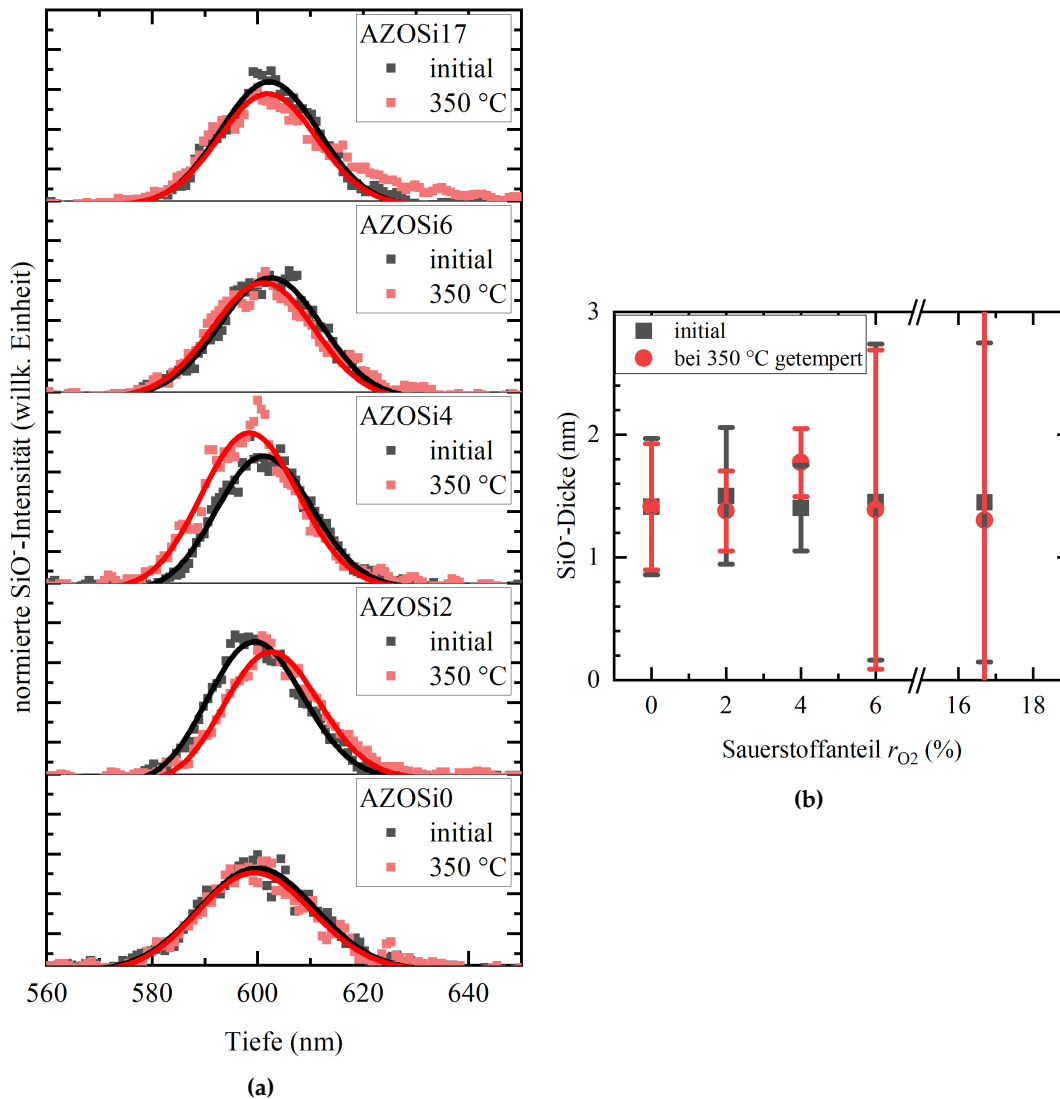
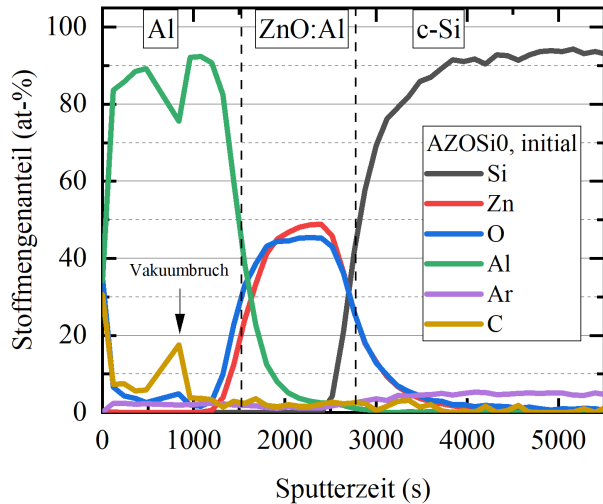


Abbildung 8.7: (a) Vergrößerte Darstellung der SiO^- -Sekundärionenintensität an der AZO/c-Si-Grenzfläche und Kurvenanpassung gemäß Gl. 8.1. (b) Aus den SiO^- -Signalen berechnete SiO_2 -Schichtdicken in Abhängigkeit von r_{O_2} und T .

können genutzt werden, um durch eine Anpassung von Gl. 8.1 an die experimentellen Signalverläufe $\hat{\sigma}_1$ und $\hat{\sigma}_2$ zu ermitteln. Für AZOSi0 (initial & getempert) ergeben sich im Mittel $\hat{a} \approx 0,25$, $\hat{\sigma}_1 = 11,18 \text{ nm}$ und $\hat{\sigma}_2 = 11,54 \text{ nm}$ bzw. für AZOSi4 $\hat{a} \approx 0,25$, $\hat{\sigma}_1 = 9,36 \text{ nm}$ und $\hat{\sigma}_2 = 10,00 \text{ nm}$. Für die Anpassung der Signale der übrigen Proben an Gl. 8.1 wurden die Parameter auf diese Bereiche limitiert. Die erhaltenen Oxiddicken d_{ox} in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils des Prozessgases r_{O_2} der AZO-Abscheidung und der Ausheiltemperatur T sind in Abb. 8.7b aufgetragen. Sie liegen stets zwischen 1 nm und 2 nm. In jedem Fall überwiegt die rauheitinduzierte Signalverbreiterung die real vorkommende Dicke der parasitären Oxide. Dies führt zu einem beträchtlichen Fehler bei der Bestimmung der Oxiddicke. Im Rahmen dieser Messunsicherheit können im Vergleich initial vs. getempert keine Unterschiede der parasitären Oxiddicke festgestellt werden.

Abbildung 8.8: Quantifiziertes XPS-Tiefenprofil von Probe AZOSi0 im initialen Zustand.



8.2.4 XPS-Charakterisierung der Grenzfläche

Die Stoffmengenanteile eines quantifizierten XPS-Tiefenprofils von AZOSi0 im initialen Zustand sind exemplarisch in Abb. 8.8 aufgeführt. Gut ist auch hier der frühere Anstieg von O gegenüber Zn an der Al/AZO-Grenzfläche zu erkennen (vgl. Abb. 7.1), der durch die parasitäre AlO_x -Schicht hervorgerufen wird. Wie zuvor in den ToF-SIMS-Tiefenprofilen weist das AZO einen Zn-Gradienten bei gleichbleibendem O-Gehalt auf, sodass das Zn/O-Verhältnis in Richtung c-Si größer wird. An der AZO/c-Si-Grenzfläche fallen Zn und O gleich schnell ab, während Si ansteigt. Im Si 2p-Detaillspektrum (hier nicht gezeigt) konnten keine Anzeichen oxidischer Si-Spezies aufgespürt werden. Analoge Ergebnisse wurden für die Proben AZOSi4 und AZOSi17 vor und nach Wärmebehandlung gefunden. XPS ist angesichts der schlechteren Nachweisgrenze gegenüber ToF-SIMS und der geringeren Tiefenauflösung – insbesondere in Anbetracht der größeren Informationstiefe, die zusätzlich noch von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängt – nicht geeignet, um die nur 1 bis 2 nm dicken SiO_2 -Schichten an den 600 nm tiefen Grenzflächen nachzuweisen.

8.3 Übergangswiderstände des AZO/c-Si-Kontakts

Die Untersuchung des AZO/c-Si-Kontakts widmet sich nun der elektrischen Charakterisierung, speziell der Evaluation des spezifischen Kontaktwiderstands. Dafür wurde die μ -TLM-Methode auf waferbasierte Proben adaptiert.

8.3.1 Adaptierter μ -TLM-Prozess

Für die μ -TLM-Strukturierung der Proben wurde ein mehrstufiger Laserprozess entwickelt. Er ist in Abb. 8.9 skizziert. Diese Vorgehensweise ist notwendig, weil hier eine einfache Randisolation wie bei den Al/AZO/Glas-Proben nicht zielführend ist. Der Strom würde sich einfach über das verbleibende Wafermaterial ausbreiten und wäre nicht mehr innerhalb der μ -TLM-Struktur begrenzt. Der Prozess bildet die Grundlage zur Präparation für alle kommenden Si-basierten Probensysteme. Der Ablauf gestaltet sich folgendermaßen:

1. Im Ausgangszustand wird der auf der Vorderseite vollflächig kontaktierte Si-Wafer im Probenraum des Lasers platziert und in einem Vorexperiment nach geeigneten Abtragsparametern gesucht, um in einem einstufigen ps-Laserprozess

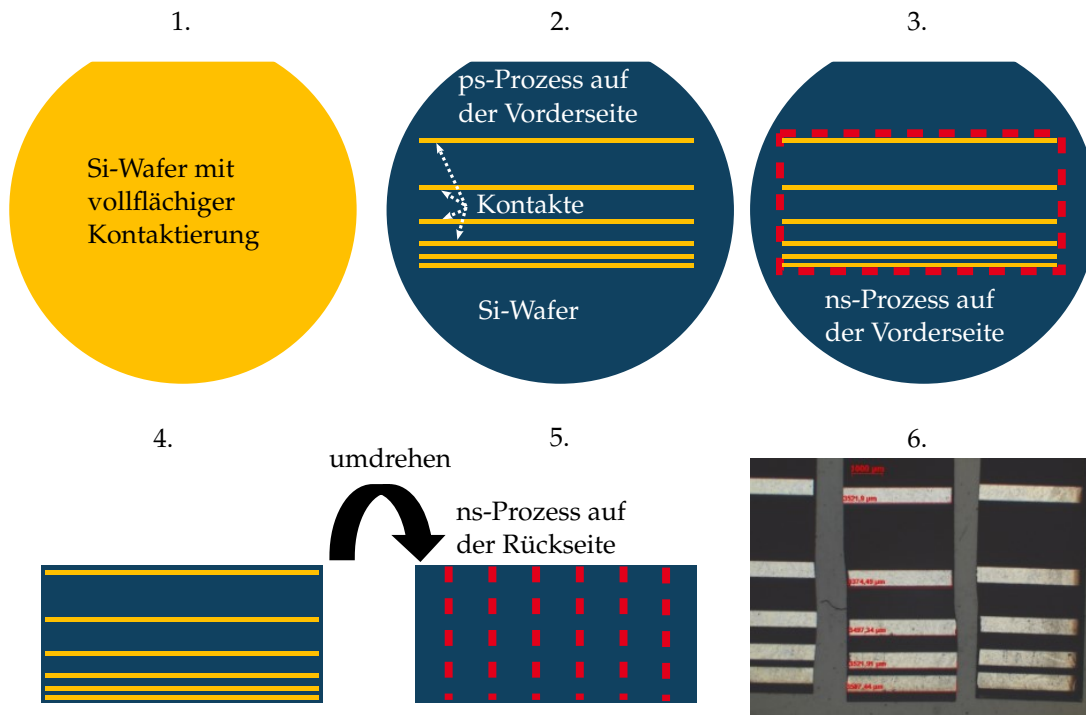


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung des Ablaufs zur Herstellung von μ -TLM-Teststrukturen aus waferbasierten Proben. Si ist blau und Kontaktmaterial orange dargestellt. Die Laserprozesse sind rot-gestrichelt angedeutet.

- den gesamten Al/AZO-Kontaktstapel der bestrahlten Fläche bis zum c-Si zu entfernen. Als passend hat sich $P = 82\%$ herausgestellt. Dabei wurde ein Abtrag von etwa 750 nm erzielt, d. h. etwa 150 nm c-Si wurden zusätzlich abgetragen.
2. Dann wird mit diesen Laserparametern die Vorderseite so bearbeitet, dass $500\text{ }\mu\text{m}$ breite Kontaktierungsstreifen mit stetig wachsendem Abstand zueinander stehen bleiben.
 3. Im dritten Schritt wird mit dem ns-Laser von der Vorderseite ein Rahmen um die Kontaktstreifen gezogen.
 4. Das große Muster wird damit aus dem restlichen Wafermaterial herausgelasert.
 5. Auf der unkontaktierten Rückseite werden ebenfalls mit dem ns-Laser vertikale Lasergräben gezogen, welche etwa bis $3/4$ der Waferdicke Material entfernen. Durch den rückseitigen Prozess wird der Wärmeeintrag der frontseitigen Kontaktstrukturen reduziert.
 6. Zuletzt werden die angelaserten μ -TLM-Strukturen mit einer Pinzette aus dem verbliebenen Wafer gelöst und sind danach für die mikroelektrische Charakterisierung bereit.

Auf diese Weise wurden für jede Probe fünf μ -TLM-Teststrukturen präpariert. Für die μ -TLM-Strukturen wurden als Kontaktabmessungen $w \times L \approx 3000\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ bei Abständen zwischen $200\text{ }\mu\text{m}$ und $3000\text{ }\mu\text{m}$ gewählt.

REM-Aufsichten und EDXS-Mappings im Randbereich eines Kontakts sind in Abb. 8.10 zu finden. In der unteren Hälfte der Aufnahmen ist die glatte Al-Oberfläche

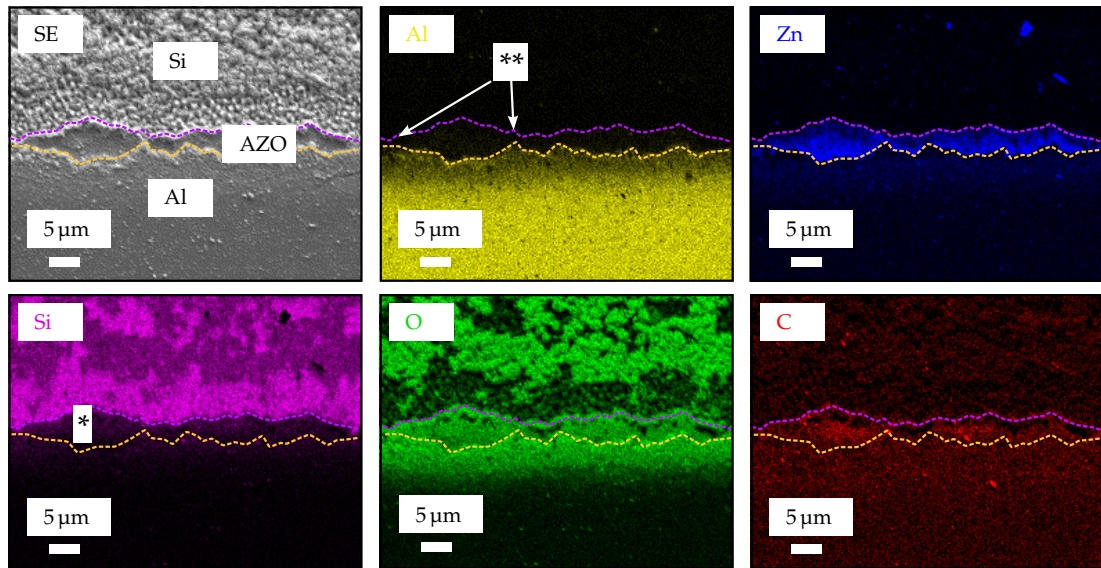


Abbildung 8.10: REM-Aufsichtsaufnahme des abgetragenen Bereichs an der Al/AZO/Si-Kontaktflanke (oben links) und EDXS-Intensitätsmappings der Al-K-, C-K-, O-K-, Zn-K- und Si-K-Röntgenlinien. Auf die mit „*“ markierten Bereiche wird in der Diskussion der Ergebnisse eingegangen.

zu sehen. Die Kontaktflanke ist terrassenförmig ausgebildet. Sie ist mit C und O angereichert. Klare Kanten zwischen der oberen Al-Schicht, der mittleren AZO-Schicht und dem c-Si-Substrat sind zu erkennen. Die freigelegte Waferoberfläche sieht aufgeworfen und partikularisiert aus. Sie liefert hauptsächlich Si-K- und O-K-Intensität und scheint somit oxidiert vorzuliegen.

8.3.2 Modellierung nichtlinearer I - U -Kennlinien in μ -TLM-Messungen

I - U -Kennlinien von benachbarten Kontakten wurden wie zuvor in VLM-Anordnung aufgenommen. Einige der Kennlinien sind exemplarisch in Abb. 8.11a zu sehen. Die maximale Stromdichte lag bei etwa $\frac{0,1 \text{ mA}}{500 \mu\text{m} \times 3000 \mu\text{m}} = 6,7 \text{ mA/cm}^2$ und damit etwa in der Größenordnung üblicher Stromdichten in der Si-PV. Die I - U -Kennlinien sind für alle Abstände nichtlinear, d. h., zumindest ein Teil der zugrundeliegenden Widerstände ist spannungsabhängig. Aus Anhang A ist bekannt, dass alle untersuchten AZO-Schichten mit $r_{\text{O}_2} < 16,7\%$ einen sehr geringen spezifischen Widerstand besitzen. Weiterhin hat sich in Kapitel 7 erwiesen, dass der Al/AZO-Kontakt, der hier bei den AZOSi-Proben als Teil der Metallisierung involviert ist, ein ohmscher Kontakt mit sehr geringem Kontaktwiderstand ist. Insofern muss die Nichtlinearität durch den AZO/c-Si-Übergang zustande kommen. Das kann qualitativ durch die hohe Dotierung des AZO von 10^{18} bis 10^{20} 1/cm^3 im Gegensatz zum c-Si verstanden werden. Dabei kommt es wie auch bei Metall/Halbleiter-Übergängen zur Ausbildung einer Potentialbarriere und einer RLZ, welche maßgeblich im c-Si ausgedehnt ist. Entsprechend den Grundlagen in Kapitel 3 wird deshalb angenommen, dass die I - U -Kennlinie eines isolierten AZO/c-Si-Übergangs einem exponentiellen Verlauf folgt und durch eine Diodengleichung äquivalent zu 3.19 ausgedrückt werden kann.

Die Transportgleichungen der Halbleiterübergänge in Kapitel 3 beschreiben nichtlineare Kennlinien aus TLM-basierten Messungen nicht direkt, weil der Strom aufgrund

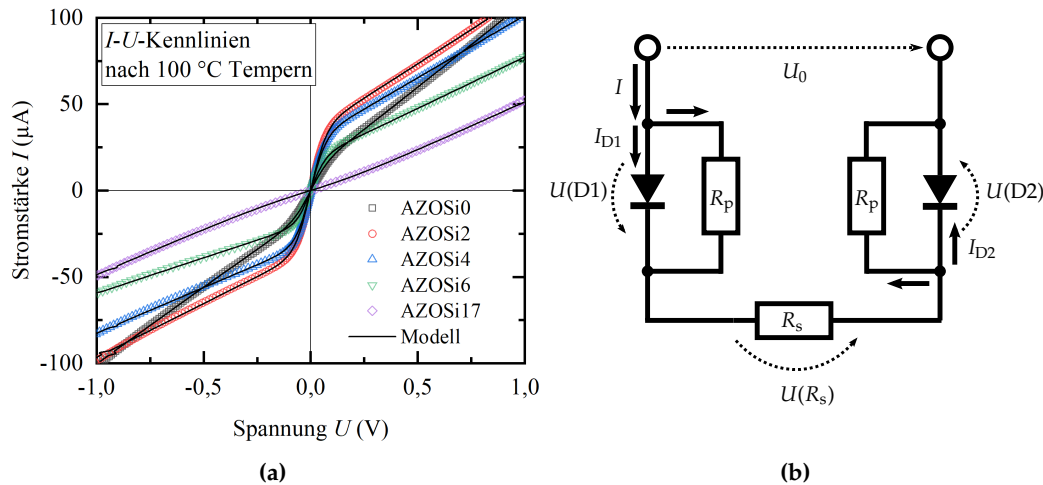


Abbildung 8.11: (a) Exemplarische I - U -Kennlinien der AZOSi μ -TLM-Kontakte, welche bei 100 °C getempert wurden. Datenpunkte sind als farbige Symbole und die Anpassung gemäß des Modells (b) als schwarze Linien eingezeichnet. (b) Ersatzschaltbild zur Beschreibung der gemessenen I - U -Kennlinien an den μ -TLM-Strukturen der AZOSi-Proben.

der Symmetrie der Strukturen den gleichen Übergang einmal in Vorwärts- und einmal in Rückwärtsrichtung passieren muss. Der generelle Verlauf kann quantitativ durch ein antiseriell Diode Modell entsprechend dem Ersatzschaltbild in Abb. 8.11b modelliert werden. Die Dioden D_1 und D_2 drücken die Spannungsabhängigkeit der beiden unterschiedlich gepolten AZO/c-Si-Kontakte aus, die über den Serienwiderstand R_s miteinander verbunden sind. R_s symbolisiert hier den Widerstand aufgrund des lateralen Stromflusses im c-Si-Wafer zwischen den Kontakten. Zur qualitativen Erklärung des Modells wird vorerst angenommen, dass die Parallelwiderstände R_p an den Dioden unendlich groß sind und beide Dioden identische Kennwerte, d. h. Sättigungssperrströme I_s und Idealitätsfaktoren \tilde{n} , aufweisen. Wenn D_1 bei sehr kleinen Spannungen in Vorwärtsrichtung betrieben wird, fließt vorerst nur ein sehr geringer Strom, der durch R_s beschränkt wird. Diode D_2 ist dabei in Sperrrichtung vorgespannt und limitiert den Gesamtstrom I durch ihren Sättigungssperrstrom I_s . Nach der Kirchhoffschen Knotenregel muss der Strom durch beide Dioden gleich sein, $I_{D1}(U(D_1)) = I_{D2}(-U(D_2))$. Aus der Maschenregel folgt die Beziehung der Spannungen im Stromkreis zu $U_0 = U(D_1) + U(R_s) + U(D_2)$, wobei U_0 die Quellenspannung und $U(D_1)$, $U(R_s)$ bzw. $U(D_2)$ die Spannungsabfälle an D_1 , R_s bzw. D_2 sind. Simulierte I - U -Kennlinien symmetrischer TLM-Kontakte bei konstanten Widerständen, aber unterschiedlichen Sättigungssperrströmen, sind in Abb. 8.12a zu sehen.

Nach dem anfänglichen Anstieg des Stroms mit der angelegten Quellenspannung kommt es zu einem plötzlichen Abknicken der Kennlinie, wenn der Sättigungsstrom I_s erreicht ist. Ab dieser Stelle ist der differentielle Widerstand unendlich und der Strom durch die Kontaktstruktur kann nicht weiter erhöht werden. Bei konstantem Sättigungssperrstrom I_s führt ein höherer Serienwiderstand R_s zu einem kleineren Anstieg $\frac{dI}{dU}$ zwischen $-I_s$ und $+I_s$. Simulationen dazu sind in Abb. 8.12b zu sehen. Für ideale Dioden ist der Parallelwiderstand R_p unendlich hoch und der Strom für sehr große Spannungen kann nie über den Sättigungssperrstrom ansteigen. Für nicht ideale Dioden ist R_p jedoch endlich und der Stromfluss erfolgt für $U \rightarrow \pm\infty$ jeweils hauptsächlich über den Parallelwiderstand der in Sperrrichtung betriebenen Diode.

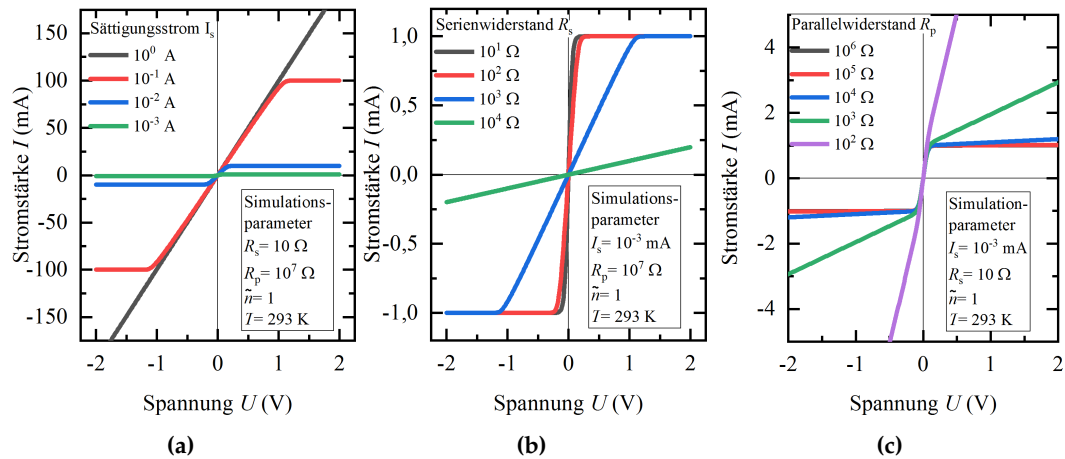


Abbildung 8.12: Simulierte I - U -Kennlinien des TLM-Ersatzschaltbilds in Abb. 8.11b bei verschiedenen (a) Sättigungsströmen, (b) Serienwiderständen und (c) Parallelwiderständen.

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 8.12c veranschaulicht. In diesem Bereich ist $\left. \frac{dI}{dU} \right|_{U \rightarrow \pm\infty} \approx R_p^{-1}$. Die meisten I - U -Kennlinien wurden nur für kleine Spannungen aufgenommen und der Gesamtwiderstand entsprechend der Definition nach Gl. 3.18 als inverse Ableitung bei $U = 0$ berechnet.

8.3.3 Diodenkennwerte und Kontaktwiderstand des AZO/c-Si-Übergangs

Typische $R_T(l, U = 0)$ -Graphen sind in Abb. 8.13a gezeigt. Es ist ersichtlich, dass es hier keine strikte lineare Abhängigkeit des Gesamtwiderstands vom Kontaktpaarabstand gibt. Das ist für alle Proben der Fall und kann damit begründet werden, dass der Anteil des Schichtwiderstands am Gesamtwiderstand $R_{sh}/w \approx 3,3 \Omega/\text{mm}$ beträchtlich kleiner als die Streuung der (absoluten) Kontaktwiderstandswerte ist. Die $R_T(l, U = 0)$ -Graphen sehen deshalb so aus, als hätten sie einen Anstieg von Null. Deswegen kann der c-Si-Schichtwiderstand und damit der spezifische Widerstand des Wafers nicht aus den μ -TLM-Messungen extrahiert werden. Das bedeutet aber unweigerlich, dass in diesem Fall die Transferlänge $L_T \gg L$ und damit die gesamte Kontaktfläche für den Stromtransfer aktiv ist. Deshalb kann der spezifische Kontaktwiderstand des AZO/Si-Übergangs einfach über $\rho_c = R_T(l = 0)/2 \cdot Lw$ approximiert werden. Er ist in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils und der Ausheiltemperatur in Abb. 8.13b dargestellt. Die spezifischen Kontaktwiderstände liegen um 5 bis 6 Größenordnungen über denen der ALAZO-Proben (vgl. Kapitel 7), welche unter gleichen Bedingungen getempert wurden. Deswegen ist sicher, dass die Al/AZO-Grenzfläche keinen Einfluss auf die Messwerte hat und der AZO/c-Si-Kontakt somit als entkoppelt vom Al/AZO-Kontakt ist. Der niedrigste Wert von $13,9 \Omega \text{ cm}^2$ wird für $r_{O_2} = 2\%$ im initialen Zustand erreicht. Für 0%, 4% und 6% Sauerstoffanteil liegen alle spezifischen Kontaktwiderstände etwa im gleichen Bereich zwischen $20 \Omega \text{ cm}^2$ und $30 \Omega \text{ cm}^2$. Nur AZOSi17 zeigt hier um eine Dekade höhere Übergangswiderstände, welche aber auch durch die schlechte Volumenleitfähigkeit des AZO17 hervorgerufen sein können (vgl. Anhang A). Nach der Wärmebehandlung bei 100°C hat sich im Rahmen der statistischen Abweichung keine signifikante Änderung gezeigt. Ab 200°C steigen die spezifischen Kontaktwiderstände stark an. Bei einer Glühtemperatur von 350°C liegen sie bereits bei 10^2 bis $10^3 \Omega \text{ cm}^2$.

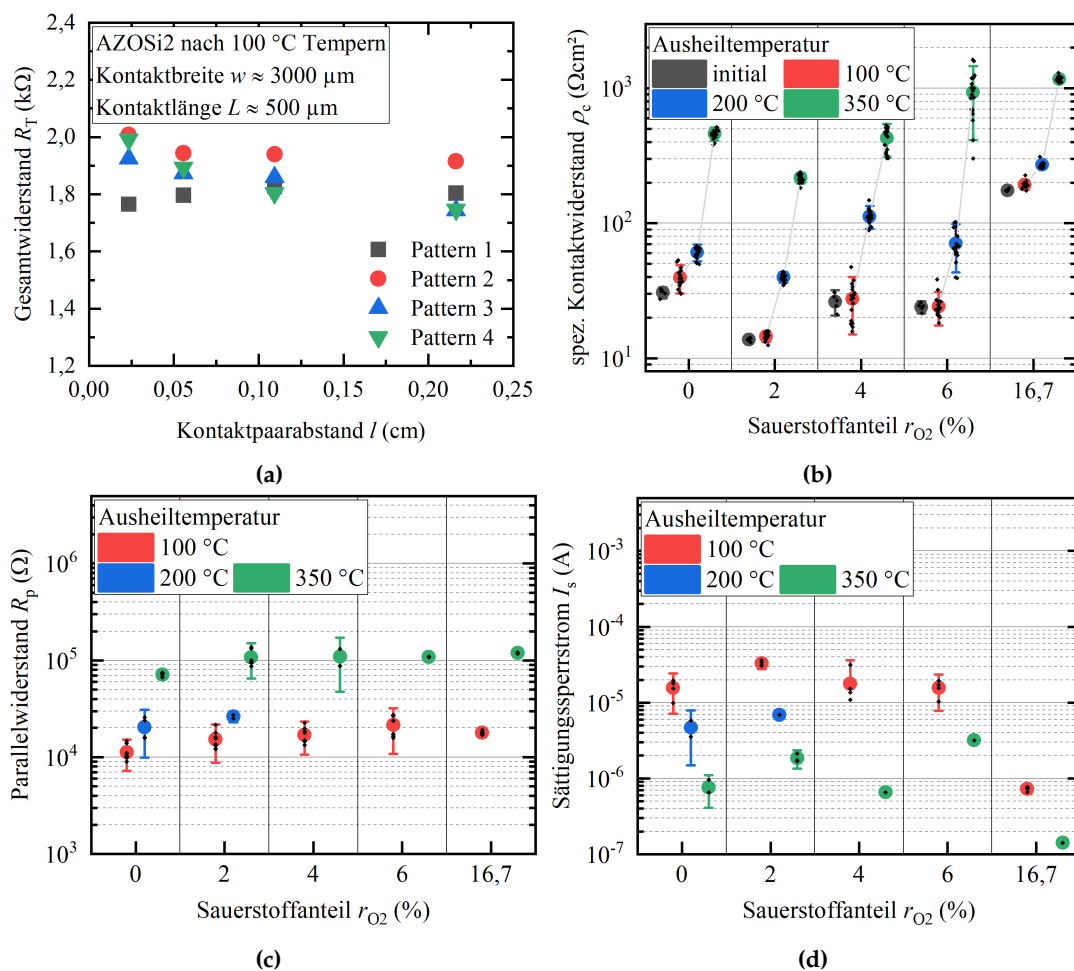
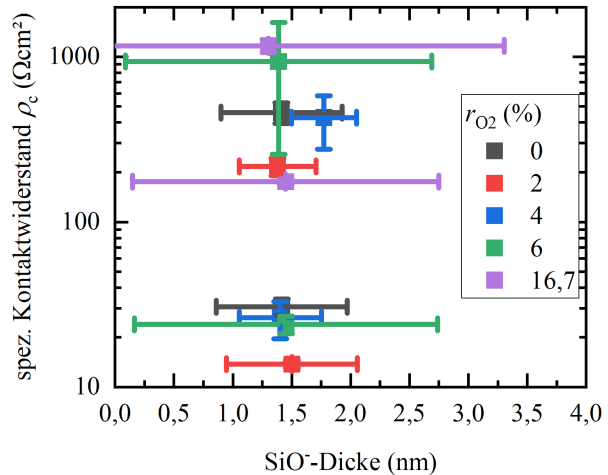


Abbildung 8.13: (a) $R_T(l, U = 0)$ -Kurven von vier μ -TLM-Teststrukturen der Probe AZOSi2 nach Wärmebehandlung bei 100 °C. Mittelwerte der spezifischen Kontaktwiderstände (b), der Parallelwiderstände R_p (c) und der Sättigungssperrströme I_s (d) der AZO/Si-Übergänge in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils des Prozessgases der AZO-Deposition r_{O_2} und der Glühtemperatur. Die zugehörigen Datenpunkte sind schwarz eingezeichnet.

Abbildung 8.14: Abhängigkeit der Mittelwerte des spezifischen Kontaktwiderstands des AZO/c-Si-Übergangs von der Dicke der parasitären SiO₂-Schicht.



Eine allgemeine Fehlerabschätzung zu μ -TLM sowie der Vergleich mit einer Referenzmethode ist im Anhang B (auf Basis von Ergebnissen zu SHJ-Kontakten des nächsten Kapitels) zu finden. In Abb. 8.14 sind die Mittelwerte der spezifischen AZO/c-Si-Kontaktwiderstände über die SiO₂-Dicken aus TEM/STEM und ToF-SIMS in einem Streudiagramm gegeneinander aufgetragen. Im Rahmen der Empfindlichkeit und Unsicherheit der elektronenmikroskopischen und analytischen Methoden konnten keine Änderungen der parasitären Oxiddicke nachgewiesen werden. Insofern scheint keine Korrelation zwischen dem Anstieg im Kontaktwiderstand bei der Wärmebehandlung über 200 °C und der parasitären SiO₂-Schicht zu bestehen.

Für einige Proben wurden die Kennlinien für höhere Ströme/Spannungen gemessen und das Modell 8.11b numerisch an die Daten angepasst. Beispiele der Modellanpassung sind in Abb. 8.11a als schwarze Linien zu sehen. Die erhaltenen Modellparameter sind in Abb. 8.13c und 8.13d dargestellt. Die Parallelwiderstände für die initialen Probenzustände liegen in der Größenordnung $10^4 \Omega$ und zwischen den verschiedenen Sauerstoffanteilen gibt es keine signifikanten Unterschiede. Bei höheren Temperaturen steigt der Parallelwiderstand für alle Proben an und erreicht Werte von $10^5 \Omega$ nach 350 °C Wärmebehandlung. Die Sättigungssperrströme sind $< 10^{-4} \text{ A}$ und nehmen für höhere Temperaturen weiter auf $\simeq 10^{-6} \text{ A}$ ab. Generell ist für alle Proben und Temperaturen die Abhängigkeit $\rho_c \propto I_s^{-1}$ sichtbar, wie nach Gl. 3.18 für Diodenkennlinien von Schottky-Kontakten bzw. bei direktem Tunneln in MOS-Strukturen zu erwarten ist.

Aus den Resultaten dieses Abschnitts und den Mikrostrukturuntersuchungen ergibt sich, dass der AZO/c-Si-Übergang als MOS-Kontakt zu verstehen ist. Der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c variiert nur unwesentlich für geringe Sauerstoffanteile des AZO-Prozessgases r_{O_2} und Glühtemperaturen T . Ab 200 °C steigen die Kontaktwiderstände aber stark an. Um den Stromtransportmechanismus besser zu verstehen, wurden temperaturabhängige μ -TLM-Messungen zwischen 20 °C und 120 °C aller Proben nach der Wärmebehandlung bei 350 °C durchgeführt.

8.4 Temperaturabhängigkeit des AZO/c-Si-Kontaktwiderstands

Eine Temperaturserie von I - U -Kennlinien ist exemplarisch für AZOSi2 in Abb. 8.15a mit den zugehörigen Modellanpassungen dargestellt. Aus den Anstiegen bei $U = 0$ und für große Spannungen wurden wie zuvor ρ_c und R_p berechnet.

Der AZO/c-Si-Übergang muss als MOS-Kontakt verstanden werden. Minoritätsträgertransport spielt wegen der vergleichsweise geringen Lochkonzentration

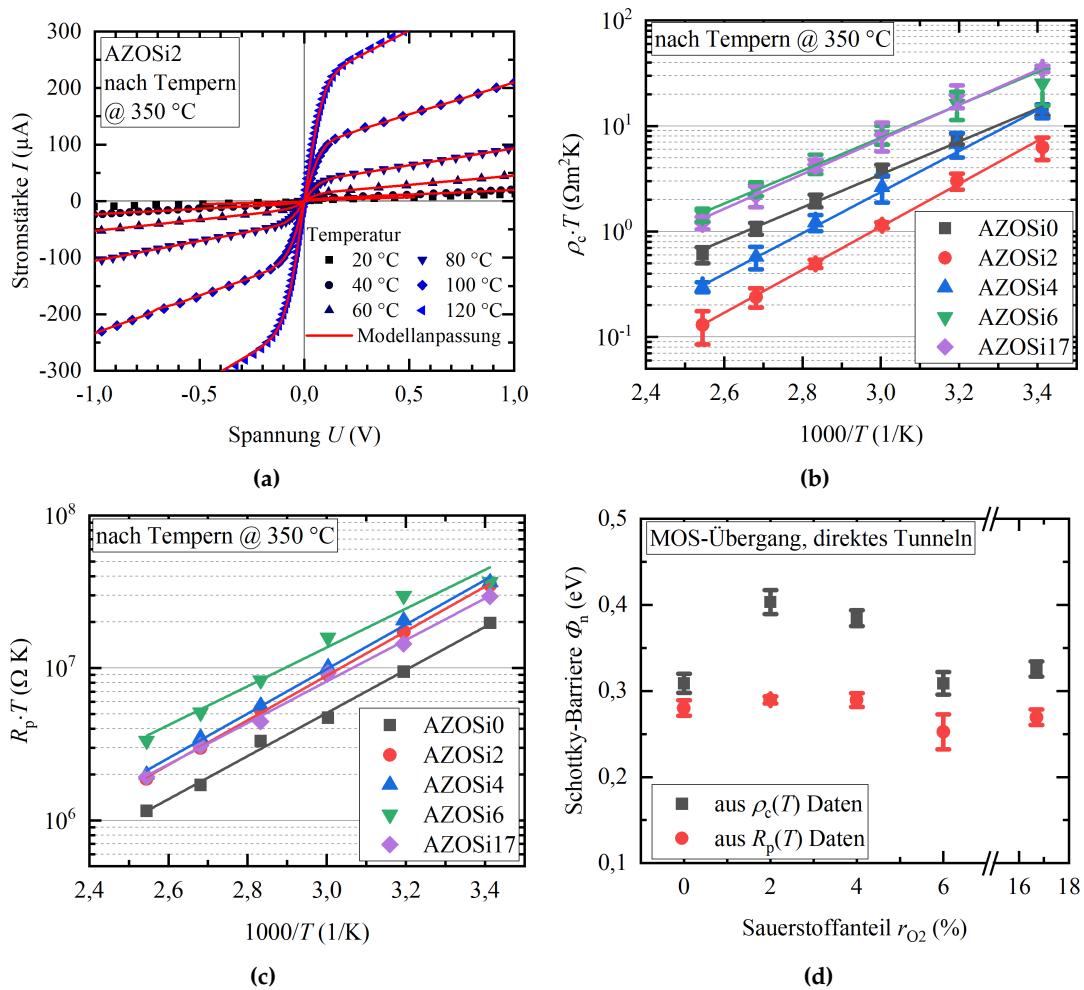


Abbildung 8.15: (a) Temperaturabhängigkeit der I - U -Kennlinien der Probe AZOSi2 nach Glühen bei 350 °C. Aus den Richardson-Plots der spez. Kontaktwiderstände (b) und Parallelwiderstände (c) wurden die Schottky-Barrierehöhen (d) aller Proben nach dem Tempern bei 350 °C in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil des AZO-Prozessgases r_{O_2} berechnet.

ohne Beleuchtung und bei kleinen Spannungen keine Rolle. Beim direkten Band-zu-Band-Tunneln von Elektronen sollten die Kontaktwiderstände demnach der Temperaturabhängigkeit in Gl. 3.29 folgen. Um dies zu überprüfen, wurden $\rho_c \cdot T$ bzw. $R_p \cdot T$ über $1000/T$ in einem Richardson-Plot aufgetragen (Abb. 8.15b und 8.15c). Die Daten werden in der halblogarithmischen Darstellung in beiden Fällen sehr gut durch lineare Funktionen beschrieben. Aus den Anstiegen der Graphen ergibt sich die Elektronenbarriere Φ_n über

$$\Phi_n = \left[d \log(\rho_c \cdot T) / d\left(\frac{1}{T}\right) \right] \cdot k_B \cdot 2,3 \cdot 1000, \quad (8.2)$$

wobei Bildladungseffekte und der Spannungsabfall über die parasitäre SiO_2 -Schicht nicht berücksichtigt wurden. Der Faktor 2,3 kommt durch die Korrespondenz $\ln \rightarrow \log$ zustande [84]. Die Barrierehöhen sind in Abb. 8.15 über den Sauerstoffgehalt r_{O_2} während der AZO-Abscheidung aufgetragen. Für den Stromtransport über den Parallelwiderstand ergeben sich unabhängig von r_{O_2} Werte zwischen 0,25 eV und 0,29 eV. Für die Ströme über die Dioden I_{D1} und I_{D2} wirken Potentialbarrieren zwischen 0,3 eV und 0,4 eV.

8.5 Fazit und Neuheitswert

In diesem Kapitel wurde die AZO/c-Si-Grenzfläche in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Prozessgas r_{O_2} und der Ausheiltemperatur T untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Erstmals wurde die μ -TLM-Methode für die Anwendung an waferbasierten Proben adaptiert und demonstriert, dass die sehr hohen spezifischen Kontaktwiderstände von $> 1 \Omega \text{ cm}^2$ des AZO/c-Si-Übergangs damit erfolgreich gemessen werden können.
- r_{O_2} hat für Werte $\leq 6\%$ vernachlässigbaren Einfluss auf den Kontaktwiderstand. Die Wärmebehandlung über 200°C bewirkt jedoch einen starken Anstieg im Kontaktwiderstand.
- Die I - U -Messungen an den μ -TLM-Strukturen zeigen nichtlineares Verhalten, sie können über ein antiseriellles Diodenmodell quantitativ beschrieben werden. Aus der Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstands geht hervor, dass der AZO/c-Si-Übergang als MOS-Kontakt zu verstehen ist.
- Mit TEM/STEM-EDXS/EELS und ToF-SIMS wurde eine parasitäre SiO_2 -Schicht an der gesputterten AZO/c-Si-Grenzfläche nachgewiesen. Zum ersten Mal wurde die SiO_2 -Dicke d_{ox} in Abhängigkeit von T und r_{O_2} untersucht. Im Rahmen der TEM- und ToF-SIMS-Messfehler wurde die Dicke auf $(1,4 \pm 0,3) \text{ nm}$ bestimmt und im untersuchten Parameterraum konnten keine Änderungen der Oxiddicke nachgewiesen werden.
- Erstmals wurde getestet, ob eine Korrelation zwischen dem spezifischen AZO/c-Si-Kontaktwiderstand und der parasitären Oxiddicke besteht. Nach Abb. 8.14 ist dies augenscheinlich nicht der Fall.

8.6 Diskussion

8.6.1 Entstehung der parasitären SiO_z-Schicht

Aus den Charakterisierungen des nativen Oxids auf den HF-behandelten c-Si-Substraten geht hervor, dass deren Bedeckung mit SiO_z weniger als eine Atomlage beträgt. Die oxidische Zwischenschicht muss erst während oder nach der Sputterabscheidung des AZO entstanden sein. Erneut wird an dieser Stelle auf die Arbeit von Wietler u. a. [18] zum AZO/poly-Si-Kontakt verwiesen. Als mögliche Ursachen zur Entstehung der parasitären SiO_z-Schicht identifizierten die Autoren die folgenden Vorgänge, die hier als Grundlage für die Diskussion dienen sollen:

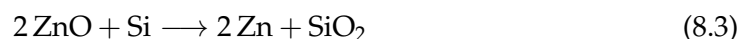
1. SiO_z befindet sich bereits vor der AZO-Deposition auf der Si-Oberfläche.
2. Die initiale Oxidation des Si während der AZO-Abscheidung führt zum Entstehen der parasitären Schicht.
3. Es findet eine Redoxreaktion zwischen AZO und Si statt.
4. Si reagiert mit sauerstoffhaltigen Spezies wie OH-Gruppen, die entweder während der Abscheidung im AZO eingebaut wurden oder aus der Umgebungsluft an die Grenzfläche diffundieren.

SiO_z befindet sich bereits vor oder während des Starts der AZO-Deposition auf der Si-Oberfläche

Mit den Erkenntnissen aus Kapitel 8.2.1 kann Punkt 1 im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden. Option 2 wäre aufgrund des Vorhandenseins von Sauerstoff während der Sputterabscheidung von AZO denkbar. Diese Sauerstoffspezies entstehen entweder durch den gebundenen Sauerstoff des keramischen Targets während des Sputterns oder durch den molekularen Sauerstoff, der dem Prozessgas beigemischt wird. Bei Proben mit $r_{O_2} > 0$ war die c-Si-Oberfläche etwa 10 min der sauerstoffhaltigen Atmosphäre ($0,02 \text{ Pa} \leq p_{O_2} \leq 0,167 \text{ Pa}$) ausgesetzt, bevor die AZO-Abscheidung begann. Im Rahmen der TEM- und ToF-SIMS-Unsicherheit scheint es aber keine Korrelation der Oxiddicke mit r_{O_2} und damit dem Sauerstoffpartialdruck zu geben. Insbesondere weist auch AZOSi0 mit $p_{O_2} = 0$ die gleiche Oxiddicke auf. Vorgang 2 kann deshalb nicht oder nur in geringem Maße stattgefunden haben und wird nicht weiter in die Diskussion einbezogen.

Diffusions-Reaktions-Modell der parasitären Oxidbildung

Eine thermodynamische Betrachtung der Redoxreaktion

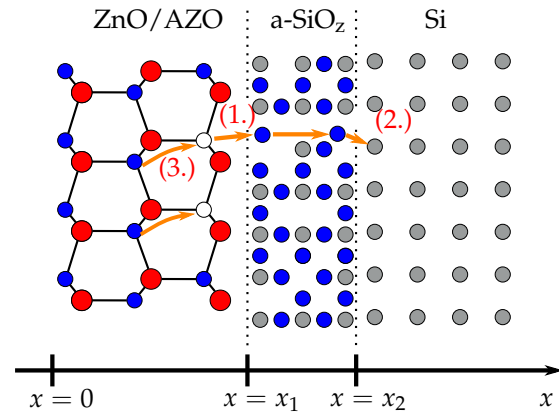


zwischen ZnO und Si liefert mit den Werten aus Tabelle 4.2 die freie Standard-Reaktionsenthalpie

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -209,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0,0186 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \cdot T. \quad (8.4)$$

Diese ist für alle Temperaturen negativ und damit verläuft die Oxidation von Si durch Reduktion von ZnO exotherm. Die Werte von ZnO wurden hier als Approximation für AZO genutzt. Die Reaktion ist zudem freiwillig, sofern die Reaktionskinetik dies zulässt. Die Diffusionskonstanten von O und O₂ in amorphem SiO₂ (a-SiO₂) überschreiten

Abbildung 8.16: Mikroskopisches Modell zur Entstehung der parasitären amorphen SiO_z -Schicht durch Reduktion von ZnO/AZO und Oxidation von Si. Die Kreise symbolisieren die beteiligten Atome (grau: Si, blau: O, rot: Zn, weiß: O-Vakanz). Die Erklärung erfolgt im Text. Die Grafik ist nicht maßstabsgerecht und vermittelt keine Strukturinformationen.



je nach Bedingungen (z. B. T , p_{O_2}) einen weiten Bereich von über 50 Größenordnungen (vgl. Abb. 4.2). Experimentell ermittelte Diffusionskonstanten von Si sind tendenziell geringer [192]. Simulationen ergaben, dass die Diffusionskonstanten von O und Si in a-SiO_2 miteinander verknüpft sind. Insbesondere hängen beide in ähnlicher Art und Weise vom Si-Überschuss in den Schichten ab: Je substöchiometrischer das amorphe SiO_z vorliegt, d. h. je geringer z , desto höher sind die Diffusionskonstanten [283]. Beispielsweise beträgt die Aktivierungsenergie zur Diffusion beider Spezies in stöchiometrischem SiO_2 etwa 3 eV, im SiO-Suboxid jedoch nur etwa 1,3 eV. Anhand von Literaturdaten lässt sich pauschal keine Aussage darüber treffen, ob die Reaktion bevorzugt an einer der Grenzflächen oder an beiden gleichermaßen stattfindet.

Abb. 8.16 zeigt ein mikroskopisches Modell zur Entstehung der parasitären amorphen SiO_z -Schicht. Unter der Bedingung, dass Sauerstoff die einzige diffundierende Spezies ist und die Diffusionskonstanten in den einzelnen Schichten konstant sind, sind drei Prozesse für die Reaktionskinetik relevant:

1. Sauerstoff aus dem AZO an der AZO/ SiO_z -Grenzfläche diffundiert durch die wachsende SiO_z -Schicht an die SiO_z /Si-Grenzfläche. Dabei bleiben O-Vakanz im AZO zurück.
2. An der SiO_z /Si-Grenzfläche reagiert der Sauerstoff mit Si-Atomen und die SiO_z -Schicht wächst zulasten der Si-Schicht.
3. „Neuer“ Sauerstoff aus der AZO-Schicht diffundiert zur AZO/ SiO_z -Grenzfläche und besetzt dort die vakanten O-Plätze.

Nach dem zweiten Fickschen Gesetz gilt hierbei

$$\frac{\partial c_{\text{O}}^{\text{AZO}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{O}}^{\text{AZO}} \left(\frac{\partial^2 c_{\text{O}}^{\text{AZO}}(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad \text{für } 0 < x < x_1, t \geq 0 \quad (8.5)$$

$$\frac{\partial c_{\text{O}}^{\text{SiO}_z}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{O}}^{\text{SiO}_z} \left(\frac{\partial^2 c_{\text{O}}^{\text{SiO}_z}(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad \text{für } x_1 < x < x_2, t \geq 0. \quad (8.6)$$

$c_{\text{O}}^{\text{AZO}}(x, t)$ und $D_{\text{O}}^{\text{AZO}}$ bzw. $c_{\text{O}}^{\text{SiO}_z}(x, t)$ und $D_{\text{O}}^{\text{SiO}_z}$ sind die Sauerstoffkonzentrationen und -diffusionskonstanten in AZO und SiO_z . An allen internen Grenzflächen gilt Kontinuität

des Teilchenstroms, sodass [284]

$$D_{\text{O}}^{\text{AZO}} \left(\frac{\partial c_{\text{O}}^{\text{AZO}}(x, t)}{\partial x} \right) = D_{\text{O}}^{\text{SiO}_z} \left(\frac{\partial c_{\text{O}}^{\text{SiO}_z}(x, t)}{\partial x} \right) \text{ für } x = x_1, t \geq 0 \quad (8.7)$$

$$D_{\text{O}}^{\text{SiO}_z} \left(\frac{\partial c_{\text{O}}^{\text{SiO}_z}(x, t)}{\partial x} \right) = -K_{\text{SiO}_z} c_{\text{O}}^{\text{SiO}_z} \text{ für } x = x_2, t \geq 0. \quad (8.8)$$

K_{SiO_z} ist die (zeit- und ortsunabhängige) Geschwindigkeit, mit der ankommender Sauerstoff an der SiO_z/Si -Grenzfläche zu SiO_z umgesetzt wird. Eine Voraussetzung für diese Formulierung ist, dass stets genügend Si an der SiO_z/Si -Grenzfläche für die Reaktion zur Verfügung steht. Durch das Wachstum verschiebt sich die SiO_z/Si -Grenzfläche bei $x = x_2$ mit der Geschwindigkeit [285]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{\text{SiO}_z} c_{\text{O}}^{\text{SiO}_z}(x_2, t)}{N_1}. \quad (8.9)$$

N_1 ist die mittlere Anzahl an Teilchen der migrierten Sauerstoffspezies, die pro Einheitsvolumen in der parasitären Oxidschicht gebunden wird. Sie ist rund $22/\text{nm}^3$ ($44/\text{nm}^3$) für Diffusion von O_2 (O). Als Randbedingung wird angenommen, dass kein Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist. Weiterhin sei der gesamte Sauerstoff im AZO beweglich und bei $t = 0$ homogen mit der Konzentration $c_{\text{O}}^{\text{AZO}}(x, t = 0) = c_{\text{O}}^0 = \bar{\rho}/M \approx 69\,000 \text{ mol}/\text{m}^3$ in der Schicht verteilt. $\bar{\rho}$ und M sind die Dichte und die molare Masse. Als Abschätzung wurden hier die Werte für ZnO genommen [286]. Im SiO_z wird nur die Diffusion von Überschusssauerstoff aus dem AZO berücksichtigt, deswegen ist $c_{\text{O}}^{\text{SiO}_z}(x, t = 0) = 0$. Das Diffusions-Reaktions-Modell wurde mit der Software COMSOL Multiphysics numerisch gelöst. Aus den erhaltenen Daten berechnet sich die parasitäre Oxiddicke zu jeder Zeit t über $d_{\text{ox}}(t) = x_2(t) - x_1$.

Abb. 8.17a stellt den simulierten zeitlichen Verlauf der Oxiddicke in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur für zwei verschiedene Diffusionskonstanten von O in SiO_z dar. Die durchgezogenen Linien repräsentieren ein stöchiometrisches a- SiO_2 und die gepunkteten Linien ein unterstöchiometrisches amorphes SiO_z , $z < 2$. Abb. 8.17b zeigt die maximale Oxiddicke, die unter den gegebenen Bedingungen von (a) nach 30 min erreicht wird. Das native Oxid auf dem Si-Wafer wurde hierbei durch die Randbedingung $x_2(t = 0) = x_1 + 0,1 \text{ nm}$ berücksichtigt. Es ist zu sehen, dass unterhalb von 500 °C für beide Fälle keine Oxidation stattfinden dürfte. Insbesondere kann bei 20 °C auch mit unrealistischen Parametern (hier nicht gezeigt) keine Oxidation erzwungen werden. Ab 500 °C beginnt die Oxidschicht zu wachsen. Dies geschieht für SiO_z schneller als für SiO_2 . Die experimentell ermittelte Oxiddicke von $1,4 \text{ nm}$ würde nach dieser Modellvorstellung erst bei einer Wärmebehandlung von $\sim 900 \text{ °C}$ zu erwarten sein.

Zum Verständnis der Diskrepanz zwischen Diffusions-Reaktions-Modell und Experiment ist ein kurzer Überblick über Erkenntnisse zur Oxidation freiliegender c-Si-Oberflächen hilfreich. Ein häufig verwendetes Modell zur Beschreibung ist das von Deal und Grove [285]. Es besagt eine lineare Abhängigkeit $d_{\text{ox}} \propto t$ für dünne und eine Abhängigkeit $d_{\text{ox}} \propto \sqrt{t}$ für dicke SiO_2 -Schichten. Die beiden Grenzwerte des Modells spiegeln die limitierenden Faktoren wider: Im linearen Bereich begrenzt die Reaktionsrate an der SiO_2/Si -Grenzfläche das Oxidwachstum, während für dicke Schichten die Diffusion von Sauerstoff durch die SiO_2 -Schicht die Wachstumsrate bestimmt. Das Modell versagt jedoch für sehr geringe Oxiddicken $< 20 \text{ nm}$, bei denen die Oxidation deutlich schneller vonstattengeht als vorhergesagt [287]. Irene und Ghez [288] erkannten, dass die Si-Oxidation von der Elektronenkonzentration an der SiO_2/Si -Grenzfläche

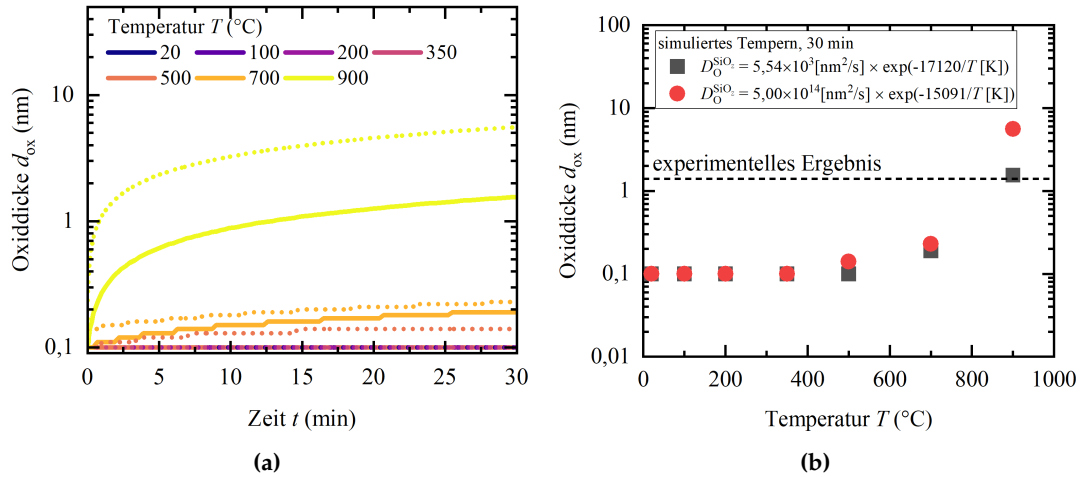


Abbildung 8.17: (a) Simulierter zeitlicher Verlauf der parasitären Oxiddicke an der AZO/c-Si-Grenzfläche für verschiedene Ausheiltemperaturen. Verwendete Parameter sind $x_1 = 300 \text{ nm}$, $D_{O}^{AZO} = 7,00 \cdot 10^{14} \text{ [nm}^2/\text{s]} \exp(-43421/T \text{ [K]})$ [188], $K_{SiO_2} = 2,45 \cdot 10^{14} \text{ [nm/s]} \exp(-31282/T \text{ [K]})$ [284]. Die durchgezogenen Linien repräsentieren amorphes SiO_2 mit $D_{O}^{SiO_2} = 5,54 \cdot 10^3 \exp(-17120/T \text{ [K]})$ [191], die gepunkteten Linien eher ein unterstöchiometrisches SiO_z mit $D_{O}^{SiO_z} = 5,00 \cdot 10^{14} \exp(-15091/T \text{ [K]})$ [283]. (b) Aus (a) entnommene Werte für d_{ox} nach 30 min simuliertem Tempern bei verschiedenen Temperaturen.

beeinflusst wird. Dies erklärt bspw., warum Silizide schneller oxidieren als reines Si [287]. Das *reactive layer*-Modell von Stoneham, Grovenor und Cerezo [289] ist in der Lage, die Oxidation von Si für geringe SiO_2 -Dicken von nur einigen nm zu erklären. Dabei wird angenommen, dass es eine reaktive Schicht aus Si-Suboxiden zwischen SiO_2 und c-Si gibt, die undurchlässig für interstitielle Sauerstoffmoleküle ist. O oder O^{2-} können jedoch an der Grenzfläche zwischen reaktiver Schicht und SiO_2 gelöst und an der Grenzfläche der reaktiven Schicht zum c-Si in das Si injiziert werden [287]. Diese Reaktionszone ist identisch mit einem SiO_z , $z < 2$, von $\sim 1 \text{ nm}$ Ausdehnung. Eine äquivalente Annahme wurde von Dimitrijevic und Harrison [290] in Form von *growth sites* in das ursprüngliche Deal-Grove-Modell integriert. Im weiteren Sinne seien damit auch Si-Suboxide gemeint, sodass die Reaktionsrate direkt proportional zur Si-Suboxid-Konzentration ist.

Unter dieser Maßgabe kann die Situation an der AZO/c-Si-Grenzfläche qualitativ begründet werden. Die ersten atomaren Lagen SiO_z , die beim Kontakt zwischen AZO und c-Si entstehen, sind Si-Suboxide. Neutraler oder geladener Sauerstoff aus dem AZO kann schneller durch das SiO_z migrieren, als es für SiO_2 der Fall wäre [283]. Der limitierende Faktor des Wachstums ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit an der SiO_z /c-Si-Grenzfläche, die aber bedeutend höher als für die SiO_2 /c-Si-Grenzfläche ist. Entsprechend wächst die SiO_z -Schicht auch bei 20 °C, wobei $z \rightarrow 2$ in der Nähe der AZO/ SiO_z -Grenzfläche. Andererseits bleibt SiO_z an der SiO_z /c-Si-Grenzfläche unterstöchiometrisch [28]. Wenn genügend stöchiometrisches SiO_2 vorhanden ist, ändert sich der Wachstumsmodus. Plötzlich ist die Diffusion von Sauerstoff durch das AZO und SiO_2 begrenzend, die bei Raumtemperatur praktisch nichtexistent ist – das parasitäre Oxidwachstum stoppt. Für höhere Temperaturen werden beiden Mechanismen erneut aktiviert.

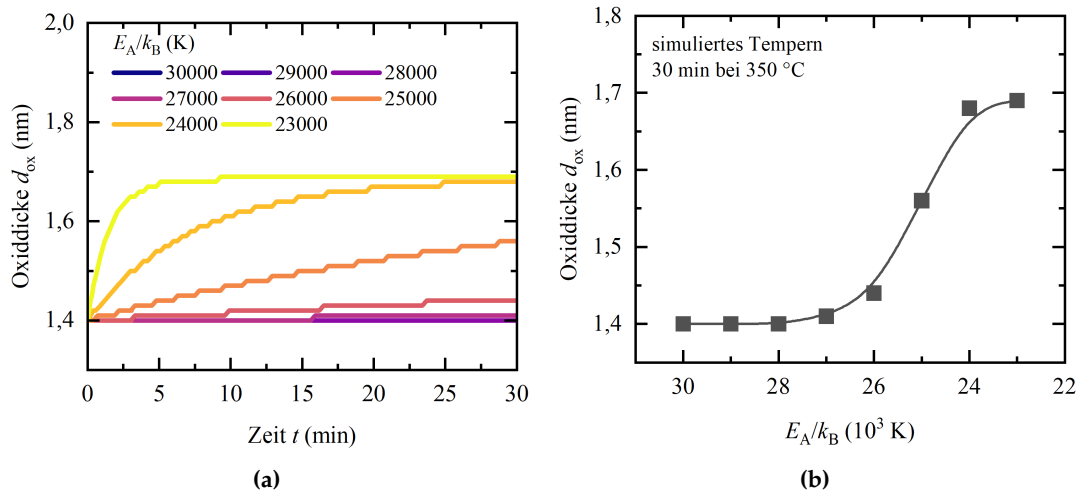


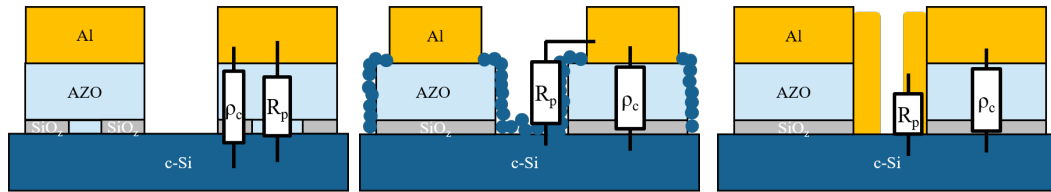
Abbildung 8.18: (a) Simulierter zeitlicher Verlauf der parasitären Oxiddicke an der AZO/c-Si-Grenzfläche für verschiedene Aktivierungsenergien E_a der Reaktionsrate K_{SiO_2} bei einer Temperatur von 350 °C. Verwendete Parameter sind $T = 350$ °C, $x_1 = 300$ nm, $x_2(t = 0) = x_1 + 1,4$ nm, $D_{\text{O}}^{\text{AZO}} = 7,00 \cdot 10^{14}$ [nm²/s] $\exp(-43\,421/T [\text{K}])$ [188], $D_{\text{O}}^{\text{SiO}_2} = 5,00 \cdot 10^{14}$ $\exp(-15\,091/T [\text{K}])$ [283], $K_{\text{SiO}_2} = 2,45 \cdot 10^{14}$ [nm/s] $\exp(-E_a/k_B T)$ [284]. (b) Aus (a) entnommene Werte für d_{ox} nach 30 min simuliertem Tempern. Die Linie dient der optischen Führung.

Abb. 8.18a zeigt den zeitlichen Verlauf der SiO₂-Dicke nach dem Diffusions-Reaktions-Modell für verschiedene Aktivierungsenergien E_a von K_{SiO_2} bei einer Temperatur von 350 °C. In Abb. 8.18b sind die finalen Oxiddicken d_{ox} dieser Simulation nach einer Zeit von 30 min aufgeführt. Es ist zu sehen, dass für $E_a/k_B = 30\,000$ K (was etwa der Reaktionsrate für SiO₂ bei der Oxidation freiliegender Si-Oberflächen durch trockenen Sauerstoff entspricht [284]) keine weitere Oxidation auftritt. Für $E_a/k_B = 26\,000$ K findet innerhalb von 30 min bereits ein Wachstum um 0,05 nm statt. Für noch niedrigere Aktivierungsenergien sättigt das Wachstum bei etwa 1,7 nm. Ab diesem Punkt ist die Reaktion an der SiO₂/Si-Grenzfläche nicht mehr begrenzend für die parasitäre Oxidbildung, sondern die Diffusion von Sauerstoff durch AZO und SiO₂. Die Rechnung verdeutlicht auch, dass eine Zunahme der SiO₂-Dicke von einigen 0,1 nm für das Tempern bei 350 °C mit dem Diffusions-Reaktions-Modell vereinbar wäre.

Generell müsste bei der Bildung des parasitären SiO₂ durch eine Redoxreaktion das Zn/O-Verhältnis in einem Bereich um die AZO/Si-Grenzfläche zunehmen. Solche Zn-Anreicherungen konnten in den STEM-EDXS-Linienscans in Abb. 8.3 und den XPS- und ToF-SIMS-Tiefenprofilen nachgewiesen werden und bestätigen damit diese Modellvorstellung. Anzeichen für das von Meier und Pettenkofer [29] vorgeschlagene Zn₂SiO₄ zwischen AZO und SiO₂ wurden nicht entdeckt. Auch die elementaren Verhältnisse aus Abb. 8.3 widersprechen dieser Vermutung.

Reaktion von Si mit sauerstoffhaltigen Spezies

Neben der Redoxreaktion zwischen ZnO und Si nach Gl. 8.3 schlagen Gerlach u. a. [27] vor, dass entweichender Wasserstoff aus den Schichten dazu führen kann, dass ZnO zu Zn reduziert wird. Das dabei entstehende gasförmige Wasser würde dann die „nasse“ Oxidation von Si bei $T \geq 650$ °C bewirken. Diese Vorstellung entspricht



(a) Lokale Inhomogenitäten in der parasitären SiO_2 -Schicht. (b) Redeponierte Si-Partikel an den Kontaktflanken. (c) Aufgeschmolzenes Al an den Kontaktflanken.

Abbildung 8.19: Mögliche Shuntpfade über die/an der AZO/ SiO_2 /c-Si-Grenzfläche in den μ -TLM-Proben.

teilweise dem obigen Punkt 4. In den ToF-SIMS-Tiefenprofilen (Abb. 8.6) ist zu sehen, dass die AZO-Schichten bereits initial einen hohen H-Gehalt aufweisen und es infolge der Temperaturbehandlung zu einer Umverteilung kommt. Dennoch ist dieser Mechanismus fraglich, weil die Oxidschicht bereits vor der Wärmebehandlung vorhanden war und keine Temperaturen von über 650°C erreicht wurden. Insofern scheint die Redoxreaktion zwischen AZO und Si die wahrscheinlichste Ursache für die Entstehung des parasitären Oxids zu sein.

8.6.2 Ursprung des Parallelwiderstands

Alle I - U -Kennlinien zeigen Hinweise auf einen parallelen Strompfad, der im Modell in 8.11b berücksichtigt werden muss, um die Messwerte ausreichend gut zu beschreiben. Für sein Vorhandensein kommen zwei Möglichkeiten infrage:

1. Innerhalb des eigentlichen Kontaktstapels fluktuiert die Dicke der parasitären SiO_2 -Zwischenschicht oder sie ist nicht geschlossen und es gibt direkte Verbindungen zwischen AZO und c-Si (Abb. 8.19a). Die Schottky-Barriere Φ_n hätte dann annähernd den gleichen Wert wie für den AZO/ SiO_2 /c-Si-Kontakt, was sich zumindest teilweise in Abb. 8.15d widerspiegelt.
2. Es gibt parallele Strompfade außerhalb des ursprünglichen Kontaktstapels. Anzeichen dafür sind in den REM-EDXS-Bildern in Abb. 8.10 zu erkennen. Im (*)-markierten Bereich, der die freigelegte AZO-Oberfläche darstellt, ist mit schwacher Intensität Si detektierbar. Dabei handelt es sich womöglich um redeponierte Si-Partikel aus dem Laserprozess, welche sich auf der freigelegten Si und AZO-Oberfläche niedergeschlagen haben und das c-Si direkt mit dem AZO oder Al verbinden, sodass der hochresistive AZO/ SiO_2 /Si-Kontakt überbrückt wird (Abb. 8.19b). Außerdem könnte sich zusätzlich aufgeschmolzenes Al an den (**)-markierten Stellen über die Kontaktflanke gelegt haben, was auch den direkten Kontakt von Al mit c-Si zur Folge hätte (Abb. 8.19c).

Al auf n-Si bildet gleichrichtende Kontakte mit Schottky-Barrieren von $\approx 0,7\text{ eV}$ [291]. Die hier gemessenen Barrierehöhen des Parallelwiderstands liegen bei etwa $0,3\text{ eV}$ und sind damit weitaus niedriger. Es ist deshalb unwahrscheinlich, dass sie mit einem Al/Si-Übergang in Verbindung stehen. Es ist anzunehmen, dass Unregelmäßigkeiten in der SiO_2 -Schicht die Ursache für den Parallelwiderstand sind.

8.6.3 Stromtransport über die AZO/c-Si-Grenzfläche

In Abb. 8.15 wurde demonstriert, dass sich die Temperaturabhängigkeit des AZO/ SiO_2 /c-Si-Kontaktwiderstands als MOS-Struktur durch direktes Tunneln mit

Schottky-Barrieren Φ_n zwischen 0,3 eV und 0,4 eV beschreiben lässt. Dafür konnte keine systematische Abhängigkeit mit dem Sauerstoffanteil r_{O_2} und damit der Elektronenkonzentration bzw. der Austrittsarbeit W des AZO festgestellt werden. F-N-Tunneln kommt aufgrund der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit nicht infrage. Für einen idealen Schottky-Kontakt muss Gl. 3.16 gelten und die Schottky-Barriere müsste für steigenden r_{O_2} kontinuierlich um 0,1 bis 0,2 eV anwachsen. Dass dies nicht der Fall ist, deutet auf Fermi-Level-Pinning an der Grenzfläche hin. Jaramillo u. a. [272] beobachteten den gleichen Effekt für ungetemperte AZO/c-Si-Kontakte mit $\Phi_n = (0,53 \pm 0,02)$ eV (aber nicht für undotiertes ZnO) und erklärten dies über die Hybridisierung von MIGS und Si-Zuständen aufgrund von Al-Segregation an der Grenzfläche.

Abb. 8.13b verdeutlicht, dass der Kontaktwiderstand aller Proben bis zu einer Ausheiltemperatur von 100 °C nahezu konstant bleibt, für 200 °C bzw. 350 °C hingegen exponentiell ansteigt. Die ToF-SIMS-Tiefenprofile und die TEM/STEM-Ergebnisse in Abschnitt 8.2 deuten aber an, dass es zu keiner Verdickung der parasitären SiO_2 -Schichten gekommen ist. Für den Anstieg des Kontaktwiderstands um eins bis zwei Größenordnungen gibt es drei Hypothesen.

Hypothese 1: Es ist kein MOS-Übergang mit konstanter Oxiddicke

Wenn sich die Oxiddicke des MOS-Kontakts durch das Tempern bei 350 °C gegenüber dem Ausgangszustand ändern würde, steigt nach Gl. 3.29 der Kontaktwiderstand um den Faktor

$$\frac{\rho_c(350\text{ °C})}{\rho_c(20\text{ °C})} = \left(\exp \left[\frac{2d_{ox}(20\text{ °C})}{\hbar} \sqrt{2m_T e \phi_T} \right] \right)^\delta. \quad (8.10)$$

δ quantifiziert den Zuwachs der Oxiddicke beim Tempern gemäß

$$d_{ox}(350\text{ °C})/d_{ox}(20\text{ °C}) = 1 + \delta. \quad (8.11)$$

Obige Gleichung ist nur gültig, wenn \tilde{n} und Φ_n als konstant angenommen werden. Die VB-Diskontinuität zwischen [100]-orientiertem Si und SiO_2 liegt zwischen 4,35 eV [292] und 4,48 eV [36]. Mit der Bandlücke von Si bzw. SiO_2 von 1,12 eV [293] bzw. 8,95 eV [36] folgt die Potentialbarriere für Elektronen in Form der LB-Diskontinuität an der Si/ SiO_2 -Grenzfläche zu 3,35 eV bis 3,48 eV. Simulierte Widerstandsverhältnisse $\rho_c(350\text{ °C})/\rho_c(20\text{ °C})$ nach Gl. 8.10 für eine mittlere Tunnelbarriere von $e\phi_T = 3,4$ eV und einer Tunnelmasse von $m_T = 0,25m_0$ [59] sind in Abb. 8.20 mit den experimentellen Werten verglichen. Für AZOSi0, AZOSi2 und AZOSi4 steigt der spezifische Kontaktwiderstand nach der Wärmebehandlung um einen Faktor 15 bis 16 gegenüber dem ungetemperten Ausgangszustand an. Bei AZOSi6 findet man einen Faktor von 39 und 7 bei AZOSi17. Für initiale Oxiddicken zwischen 1,3 bis 1,5 nm würde das einen Zuwachs der Oxiddicke von 12 bis 28 % bedeuten. Bei 1,4 nm SiO_2 im Anfangszustand müsste das Oxid also um 0,17 bis 0,4 nm dicker werden. Die Auflösungsgrenze mit TEM/STEM an dieser Grenzfläche beträgt etwa 0,3 nm, sodass solch eine Veränderung des Tunneloxids gerade unentdeckt bleiben könnte. Insofern stehen die Messwerte des spezifischen Kontaktwiderstands nicht im Widerspruch zum Modell des Tunneltransports durch einen MOS-Übergang, falls das Oxidwachstum mit den hier verwendeten Methoden schlichtweg nicht nachweisbar ist.

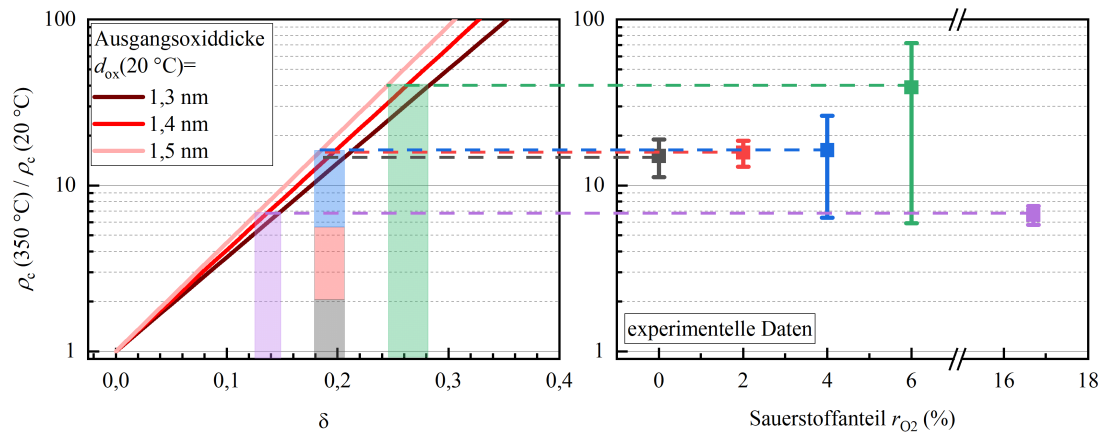


Abbildung 8.20: Modellierte spezifische Kontaktwiderstandsverhältnisse in Abhängigkeit des Oxidwachstumsparameters δ für verschiedene Ausgangsoxiddicken $d_{\text{ox}}(25^\circ\text{C})$ (links) und entsprechende experimentelle Werte für die AZOSi-Proben nach dem Tempern bei 350°C (rechts). Die Fehlerbalken sind aus der doppelten Standardabweichung der spezifischen Kontaktwiderstände und der Fehlerfortpflanzung berechnet.

Hypothese 2: Diffusion von Zn in das c-Si

Aus den ToF-SIMS-Messungen (Abb. 8.6) kann abgelesen werden, dass Zn während der Temperprozesse bei 350°C in das c-Si hineindiffundiert. Die Beobachtung deckt sich mit der von Xu u. a. [267, 268] und korrigiert die Temperaturgrenze für die Zn-Diffusion aus AZO in c-Si um weitere 50°C nach unten. Zn ist eine tiefe Störstelle im Si mit zwei möglichen Akzeptorzuständen bei $E_{\text{LBM}} - 0,55\text{ eV}$ bzw. $E_{\text{VBM}} + 0,31\text{ eV}$ [294]. Diese tiefen Akzeptoren können freie Elektronen einfangen und damit einen Teil der flachen Donatoren kompensieren, was die Leitfähigkeit des c-Si verringert, die Ausdehnung der RLZ steigert und damit auch den spezifischen Kontaktwiderstand erhöht. Für poly-Si auf AZO/Glas führte die μm -weite Diffusion von Zn ins poly-Si bei $T \geq 1000^\circ\text{C}$ bspw. zum vollständigen Verlust der Solarzellfunktionalität [295].

Hypothese 3: mehrstufiger, defektunterstützter Tunneltransport

Song u. a. [270] berichteten von gleichrichtenden AZO/c-Si-Kontakten, merkten aber an, dass sich – ähnlich zur vorliegenden Arbeit – die Potentialbarrieren von $0,27\text{ eV}$ aus I - U -Kurven nach dem Modell für thermionische Emission stark von den $0,78\text{ eV}$ aus Kapazitäts-Spannungs-Messungen unterschieden. Sie schlugen vor, dass der Leitungsmechanismus über die AZO/SiO_z/Si-Grenzfläche mit einem mehrstufigen, defektunterstützten Tunneltransport (DUT) durch die Oxidschicht und die Si-RLZ erklärt werden könne, wie vorher schon aus ähnlichen Beweggründen für ITO/SiO_z/Si-Kontakte geschlussfolgert wurde [296]. In diesem Modell ist die Stromdichte durch den Kontakt

$$j_{\text{DUT}} = j_t \exp [a (U - \phi_{\text{bi}})] , \quad (8.12)$$

wobei j_t eine Konstante proportional zur Defektdichte, a eine temperaturunabhängige Konstante aus der Tunneltheorie und ϕ_{bi} das eingebaute Potential sind [297]. Für nicht entartetes Si ist $\phi_{\text{bi}} = \frac{1}{e}(\Phi_n - (E_{\text{LBM}} - E_{\text{F}}))$. Bei Raumtemperatur und höher sind alle flachen Donatoren im Si ionisiert (Störstellenerschöpfung, $n \approx N_{\text{D}}$) und die Lage der Fermi-Energie berechnet sich nach Gl. 3.8 zu $E_{\text{F}} \simeq E_{\text{LBM}} + k_{\text{B}}T \ln(N_{\text{LB}}/N_{\text{D}})$. Gl. 8.12

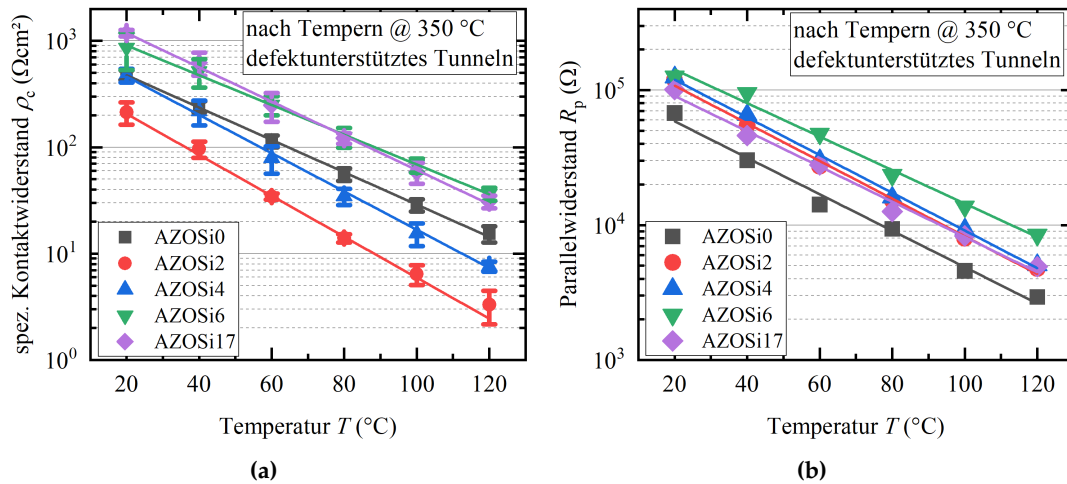


Abbildung 8.21: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstands (a) und des Parallelwiderstands (b) der AZOSi-Proben nach dem Modell für DUT.

lässt sich damit umformulieren zu [270]

$$j_{\text{DUT}} = j_t \exp [ak_B \ln (N_{\text{LB}}/N_{\text{D}}) T] \exp [aU] . \quad (8.13)$$

Der assoziierte Kontaktwiderstand ist

$$\rho_c = \left(\frac{\partial j_{\text{DUT}}}{\partial U} \right)^{-1} \Big|_{U=0} = \frac{1}{aj_t} \exp [-ak_B \ln (N_{\text{LB}}/N_{\text{D}}) T] \quad (8.14)$$

und deshalb sollte $\log \rho_c \propto -T$ sein, wobei die Temperaturabhängigkeit von N_{LB} außer Acht gelassen werden kann [270]. Diese Abhängigkeit beschreibt die Messwerte von ρ_c und R_p im untersuchten Temperaturbereich von 20 bis 120 °C genauso gut wie direktes Tunneln (Abb. 8.21). Die Abhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstands von den veränderlichen Si-Eigenschaften steckt in a und j_t . $a \propto n^{-1/2}$ und deswegen $\rho_c \propto \frac{n^{1/2}}{j_t} \exp (\ln (n) / n^{1/2})$. Die Absenkung der Elektronenkonzentration im c-Si hätte eine Verringerung des spezifischen Kontaktwiderstands zur Folge. Dies steht in Widerspruch zu Hypothese 2. Vor dem Hintergrund von DUT kann der Anstieg im spezifischen Kontaktwiderstand während des Temperns nur durch eine Verringerung von j_t aufgrund geringerer Defektdichten erklärt werden. Diese Defekte (die den DUT-Transportmechanismus vermitteln) heilen bei der Wärmebehandlung möglicherweise aus.

Alle drei Hypothesen sind plausibel und mit den vorliegenden Ergebnissen kann keine davon favorisiert oder explizit ausgeschlossen werden. Simulationen zum Stromtransport über TCO/SiO₂/poly-Si(n⁺)-Kontakte legen nahe, dass eine kritische Oxiddicke von $d_{\text{ox}} = 1,4$ nm existiere, bis zu deren Erreichen es keine signifikante Erhöhung im Kontaktwiderstand gäbe [12]. Diese kritische Marke werde für Ausheiltemperaturen > 250 °C überschritten, was sich durch einen exponentiellen Anstieg im Kontaktwiderstand manifestieren würde. Die Schlussfolgerungen dieser Diskussion unterstützen das.

Teil III

Parasitäre Oxide in anwendungsnahen Heteroübergangs-Systemen

Kapitel 9

Der ITO/a-Si-Kontakt in SHJ-Solarzellen

9.1 Stand des Wissens und Motivation

In den vorangegangenen Kapiteln wurde demonstriert, dass die μ -TLM-Methode ein geeignetes Werkzeug zur Charakterisierung von Kontaktwiderständen in Dünnschicht- und Waferproben mit großer Messbandbreite ist. Der Nachweis von parasitären Oxiden an vergrabenen Grenzflächen in diesen Schichtstapeln konnte durch die Kombination von hochauflösenden XPS-, ToF-SIMS- und TEM/STEM-Untersuchungen erbracht werden. In diesem Kapitel wird der korrelative Ansatz auf den industriell relevanten Anwendungsfall von SHJ-Schichtstapeln mit ITO/a-Si/c-Si-Übergang erweitert. Bei diesem System ist der Ansatz besonders relevant, weil die Kontaktqualität infolge von Temperprozessen bei erhöhten Temperaturen degradiert, die mikrostrukturellen Ursachen aber noch nicht abschließend geklärt sind [13, 15, 16].

Viele Studien beschäftigten sich mit der Aufschlüsselung von Serienwiderstandsverlusten an Grenzflächen in SHJ-Kontakten. Bereits Anfang der 1980er Jahre wurde durch Goodnick, Wager und Wilmsen [14] bekannt, dass thermische Degradation von ITO/c-Si-Heteroübergang-Solarzellen bei 200 °C einsetzte und sich hauptsächlich im Füllfaktor durch höhere Serienwiderstandsverluste bemerkbar machte. Es konnte ausgeschlossen werden, dass dies durch die Volumenanteile von c-Si oder ITO bzw. die Elektroden hervorgerufen wurde und der Effekt somit nur durch die Grenzfläche ITO/c-Si erklärt werden konnte. In nachfolgenden Temperexperimenten bei 415 °C berichteten die gleichen Autoren, dass kaum Zelldegradation beim Erhitzen in Vakuum oder unter Ar-Strom eintrat, jedoch massive Verschlechterung der Zelleffizienz an Luft [14]. Insofern konnte die spontane Oxidation der c-Si-Oberfläche durch Reduktion des ITO nicht der Grund für die Zelldegradation sein, sondern die Diffusion von Sauerstoff aus der Umgebungsluft an die Si-Grenzfläche. Allerdings waren die Zellen in den Experimenten von Goodnick, Wager und Wilmsen [14] nicht verkapselt.

Ri u. a. [298] fabrizierten ITO/a-Si:H-Photodioden mit gesputterten ITO-Schichten bei zwei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken. Mit XPS-Tiefenprofilierung konnten sie eine parasitäre SiO_2 -Schicht an der ITO/a-Si:H-Grenzfläche nachweisen. Nach der einstündigen Wärmebehandlung bei 250 °C verringerte sich der Dunkelstrom der Diode in Sperrrichtung um drei Größenordnungen, was die Autoren mit einer erhöhten Anzahl an oxidischen Si-Spezies korrelieren konnten.

Lachenal u. a. [299] quantifizierten den Kontaktwiderstand von SHJ-Kontakten der n-dotierten Seite mit einer TLM-Methode auf etwa $140 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Dazu beschichteten sie c-Si(n) einseitig mit a-Si(i)/a-Si(n). Auf die unipolaren Proben sputterten sie ein TCO und Ag. Die nachfolgende Strukturierung der Ag/TCO-Kontaktpads erfolgte über nasschemische Ätze.

Auf ähnliche Art und Weise untersuchten Leilaoui u. a. [300] den ITO/a-Si(p+i)/c-Si(p)-Kontaktwiderstand bei variabler a-Si(i)-Dicke zwischen 4 nm und 16 nm. Sie konnten nachweisen, dass sich der Serienwiderstand der gesamten Solarzelle dabei von $1,2 \Omega \text{ cm}^2$ auf $2,7 \Omega \text{ cm}^2$ erhöhte und ein beträchtlicher Anteil von 40 % bis 70 % auf den Lochkontakt entfiel. In einer vergleichbaren Studie lieferten Muralidharan u. a. [301] analoge Werte, ergänzten sie aber noch um Simulationsergebnisse ihrer TLM-Messungen, bei denen sie den ITO/a-Si(p)-Kontakt nicht als Metall/Halbleiter-, sondern Halbleiter-Heteroübergang behandelten.

Haschke u. a. [302] korrelierten Serienwiderstandskomponenten ihrer SHJ-Solarzellen mit der Ausheiltemperatur. Sie berichteten von einem Minimum bei 190°C und einsetzender Degradation für höhere Temperaturen. Sie konnten diese Änderungen auf den ITO/a-Si-Kontaktwiderstand zurückführen, indem sie alle anderen (für sie messbaren) Komponenten ausschlossen.

Umfangreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen wurden von Luderer u. a. [13] und Messmer u. a. [303] publiziert. Für den SHJ-n-Kontakt berichteten Luderer u. a. [13] spezifische Kontaktwiderstände von etwa 30 bis $40 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ im Optimum bei 140 bis 160°C Ausheiltemperatur. Sie untersuchten verschiedene Variationen des Schichtstapels und zeigten damit, dass eine ausgeprägte Kontaktdegradation für Temperaturen $> 160^\circ\text{C}$ nur beobachtbar war, falls ITO im Stapel verbaut wurde. Da die Degradation sowohl für den n- als auch für den p-Kontakt auftrat, konnte die asymmetrische Änderung der Schottky-Barrieren für Elektronen und Löcher durch Variation der ITO-Austrittsarbeit ausgeschlossen werden [13, 15]. Modellierungen zufolge könne der Anstieg im Kontaktwiderstand durch ein $0,8$ bis $1,5 \text{ nm}$ dickes parasitäres Oxid an der ITO/a-Si-Grenzfläche erklärt werden [12], wobei bis zum heutigen Tag noch kein Beweis dafür erbracht werden konnte.

In Hinsicht möglicher Grenzflächenreaktionen untersuchten Løvvik u. a. [26] die Grenzfläche von c-Si(100) mit ultradünner, bei Raumtemperatur gesputtertem ITO mittels *in-situ* XPS. Die Gruppe konnte die charakteristische chemische Verschiebung für Si-Suboxide im Si 2p-Photoelektronenübergang und gleichzeitig metallisches In sowie Sn nachweisen. Rein u. a. [25] zeigten, dass es sich bei den Suboxiden in den ersten Momenten der ITO-Abscheidung um Si_2O und Si_2O_3 handelte, wobei Si_2O_3 nach 10 s dominierte und zu diesem Zeitpunkt auch erste Signale von SiO_2 auftauchten.

Die Reaktionskinetik an der Grenzfläche wird durch die Diffusionsrate von Si und O durch die wachsende SiO_z -Schicht bestimmt [304]. Insofern sind zwei finale Schichtsequenzen möglich, ITO/In,Sn/SiO₂/Si oder ITO/SiO₂/In,Sn/Si. In Experimenten mit Magnetron-gesputtertem [304] und elektronenstrahlverdampftem [24, 305] ITO auf c-Si bei Raumtemperatur wurde nur die erstere Abfolge nachgewiesen, was bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Sauerstoffdiffusion kontrolliert ist [304]. Die These wird von molekulardynamischen Simulationen gestützt, die vorhersagen, dass die Si-Oxidation bei Raumtemperatur durch Diffusion von Sauerstoff aus dem ITO in die Si-Matrix initiiert werde [24].

Thøgersen u. a. [305] berichteten von 2 nm amorphem SiO_z an der gesputterten ITO/c-Si(100)-Grenzfläche im initialen Zustand und gleichermaßen nach 300°C Wärmebehandlung. Gleichzeitig fand die Gruppe heraus, dass das ITO an der Si-Grenzfläche sauerstoffärmer als im Volumen der Schicht war und In sowie Sn als Nanocluster an der Grenzfläche vorlagen. Christensen u. a. [306] untersuchten die Grenzflächen in ITO/a-Si:H(n)/c-Si(p)- und ITO/a-Si:H(p)/c-Si(n)-Stapeln mit Sekundärionen-Massenspektrometrie. Sie sputterten ihre ITO-Schichten in reiner Ar-Atmosphäre ohne absichtliches Heizen und außerdem bei Substrattemperaturen von 230°C . Sie enthüllten, dass es zu einer Umverteilung von Wasserstoff aus dem a-Si:H in die angrenzenden

Materialien kam. Weiterhin entdeckten Sie In-Anreicherungen an der Oberfläche ihrer ITO(230 °C)/a-Si:H(p)-Probe, nachdem die ITO-Schicht abgeätzt wurde.

In einer erst kürzlich veröffentlichten Studie erprobten Smirnov u. a. [307] PLD-abgeschiedene ITO-Schichten als TCO in SHJ-Solarzellen. Sie variierten dabei den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} zwischen 0,5 Pa und 1,0 Pa. Spezifische Kontaktwiderstände des Elektronenkontakts schätzten sie auf $\sim 1,6 \Omega \text{ cm}^2$. Die Autoren nutzten ToF-SIMS und STEM-EDXS für die chemische Analyse ihrer Schichtsysteme. Dabei detektierten sie eine etwa 1,2 nm dicke SiO_z -Schicht an der ITO/a-Si-Grenzfläche. Entsprechende ionische Cluster konnten sie mit ToF-SIMS nachweisen, wobei die FWHM der zugehörigen Tiefenprofile unabhängig von p_{O_2} war. Sie schlussfolgerten daraus ähnliche Oxiddicken für alle PLD-Abscheidedrücke. Die einzigen Unterschiede ergaben sich nach einer Wärmebehandlung für 20 min bei 200 °C an Luft, bei der sich die FWHM der SiO_z -spezifischen ToF-SIMS-Tiefenprofile nur für die ITO-Schicht verbreiterte, die unter dem höchsten Sauerstoffpartialdruck abgeschieden wurde.

Neben diesen Publikationen sind dem Autor keine Veröffentlichungen bekannt, welche korrelative Aussagen zu Grenzflächenmikrostruktur und spezifischem Kontaktwiderstand des gesputterten ITO/a-Si-Übergangs in Abhängigkeit von T und r_{O_2} treffen. Dieser Fragestellung soll mit Hilfe der entwickelten Methodenkompetenz elektrisch, elektronisch, chemisch und strukturell nachgegangen werden. Die Experimente wurden in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Bivour (Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE) durchgeführt, welche auch die Probenherstellung und die Kontaktwiderstands-Referenzmessungen mit einer Methode nach Cox & Strack (CS) durchgeführt haben¹.

9.2 Parasitäre Oxide an den ITO-Grenzflächen

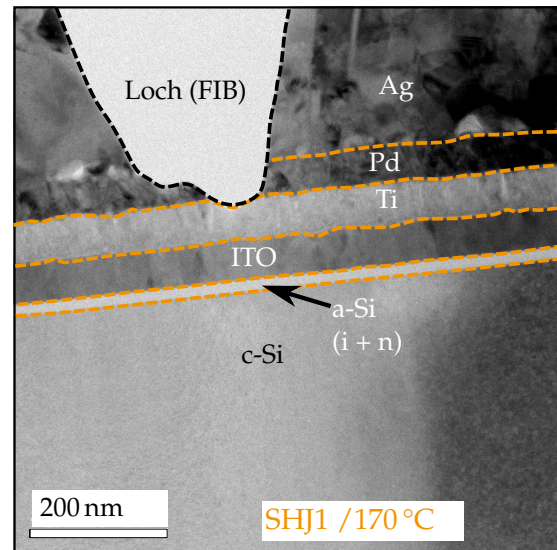
Die beiderseitigen ITO-Grenzflächen der SHJ-Proben wurden analytisch sowie morphologisch in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur auf der nm-Skala untersucht. Dazu wurden vier TEM-Querschnittlamellen präpariert. Es handelte sich dabei um SHJ1 und SHJ2 nach dem Tempern bei 170 °C bzw. 240 °C, also jeweils nahe am Kontaktwiderstandsoptimum sowie in einem Temperaturbereich, in dem es zu einem näherungsweise exponentiellen Anstieg im Kontaktwiderstand kommt (siehe [15] oder das nächste Unterkapitel). Alle Lamellen wurden mit TEM, STEM-EDXS und STEM-EELS untersucht. SHJ2 verhält sich annähernd wie SHJ1, deswegen werden nur die Untersuchungsergebnisse von SHJ1 vorgestellt.

9.2.1 TEM- und STEM-EDXS-Charakterisierung der Grenzflächen

Eine typische TEM-Mikroaufnahme des Schichtstapels ist in Abb. 9.1 gezeigt. Von oben nach unten sind die polykristallinen Schichten Ag, Pd, Ti und ITO zu erkennen, dann folgt das amorphe a-Si und anschließend beginnt das einkristalline c-Si-Substrat. Die Schichten sind durch ihren Massendickenkontrast voneinander unterscheidbar. Durch die Lamellenabdünnung mit Ga^+ -Ionen während der FIB-Präparation wurde lokal ein Teil des Ag und Pd bis in das Ti hinein abgetragen. Alle anderen Schichten waren durchweg intakt. Die a-Si-Schicht besteht aus einem intrinsischen und n-dotierten Teil, welche in dieser Vergrößerung nicht voneinander zu unterscheiden sind.

¹Der Vergleich mit eben dieser Methode ist besonders naheliegend, weil die zitierten Artikel [12, 13, 15, 16] ursprünglich am Fraunhofer ISE entstanden sind.

Abbildung 9.1: TEM-Aufnahme des SHJ-Schichtstapels von Probe SHJ1 mit ITO1, die bei 170 °C getempert wurde. Die einzelnen Grenzflächen sind orange gekennzeichnet und die entsprechenden Schichten benannt. Im Bereich der Metallschichten ist ein Loch in der Lamelle zu sehen, das durch die Abdünnung in der FIB entstanden ist.



TEM-Aufnahmen der SHJ1-Probe nach den Wärmebehandlungen sind in Abb. 9.2 zusammengestellt. Es sind jeweils Übersichtsbilder sowie Detailausschnitte der Ti/ITO- und ITO/a-Si-Grenzflächen mit erhöhter Vergrößerung zu sehen. Bei SHJ1 und SHJ2 wurden an beiden Grenzflächen amorphe Zwischenschichten gefunden, welche mit IL1 und IL2 benannt und markiert sind. IL1 zwischen ITO und a-Si ist schwer zu identifizieren, weil sie mit 1 bis 2 nm sehr dünn ist und sich nur wenig vom ebenfalls amorphen a-Si abhebt. Bei beiden Ausheiltemperaturen scheint IL1 eine mittlere Dicke von 1,6 nm zu haben. Im Gegensatz dazu ist IL2 an der Ti/ITO-Grenzfläche durch den Massendickenkontrast zu den angrenzenden Schichten deutlich sichtbar. Bei SHJ1 und SHJ2 ist diese bei 170 °C etwa 3,2 bis 3,4 nm dick und wächst in beiden Fällen bei 240 °C auf eine Dicke von etwa 5,2 nm an.

Vergleichende STEM-HAADF-Aufnahmen und STEM-EDXS-Mappings der Probe sind ebenfalls in Abb. 9.2 angeordnet. In den dargestellten Ausschnitten der HAADF-Bilder ist die ITO-Schicht aufgrund ihrer vergleichsweise hohen durchschnittlichen Ordnungszahl Z am hellsten. Außerdem sind an den oberen Bildkanten die Ausläufer der Ti-Schichten zu sehen. Eingeschlossen von beiden Schichten kann IL2 identifiziert werden. Sie erscheint dunkler als Ti und ITO, was darauf hindeutet, dass sie aus Elementen mit niedrigerer mittlerer Ordnungszahl besteht. Aus den zugehörigen EDXS-Mappings kann auf eine Anreicherung von O und Ti bei gleichzeitiger Abreicherung von In in diesem Gebiet geschlossen werden. Bei IL2 handelt es sich vermutlich um TiO_x . Die Schicht ist geschlossen und das vorher beschriebene Dickenwachstum während des Temperns bei 240 °C gegenüber 170 °C ist bei SHJ1 und SHJ2 gleichermaßen ausgeprägt und sowohl in der HAADF-Aufnahme als auch in der Verbreiterung des O-Signals in den EDXS-Mappings zu erkennen. IL1 zwischen ITO und a-Si ist in den HAADF-Aufnahmen praktisch nicht sichtbar. Die Elementverteilungen von In und O suggerieren, dass IL1 bei 170 °C diskontinuierlich ist und sich erst bei 240 °C eine geschlossene Schicht gebildet hat, in der Si und O angereichert bzw. In abgereichert vorliegen.

Die EDXS-Mappings wurden über eine Breite von 50 nm parallel zur Grenzfläche integriert, um ein quantitatives Elementprofil senkrecht zur Grenzfläche zu erstellen. Dies ist in Abb. 9.3 für SHJ1 zu sehen. Die Quantifizierung erfolgte mit der standardlosen Methode nach Cliff-Lorimer, d. h., Absolutwerte der Stoffmengenanteile zwischen den beiden Temperaturen sind nur bedingt, Tendenzen jedoch uneingeschränkt miteinander vergleichbar. Das O-Signal hat einen Offset von etwa 10 at-% durch C – O

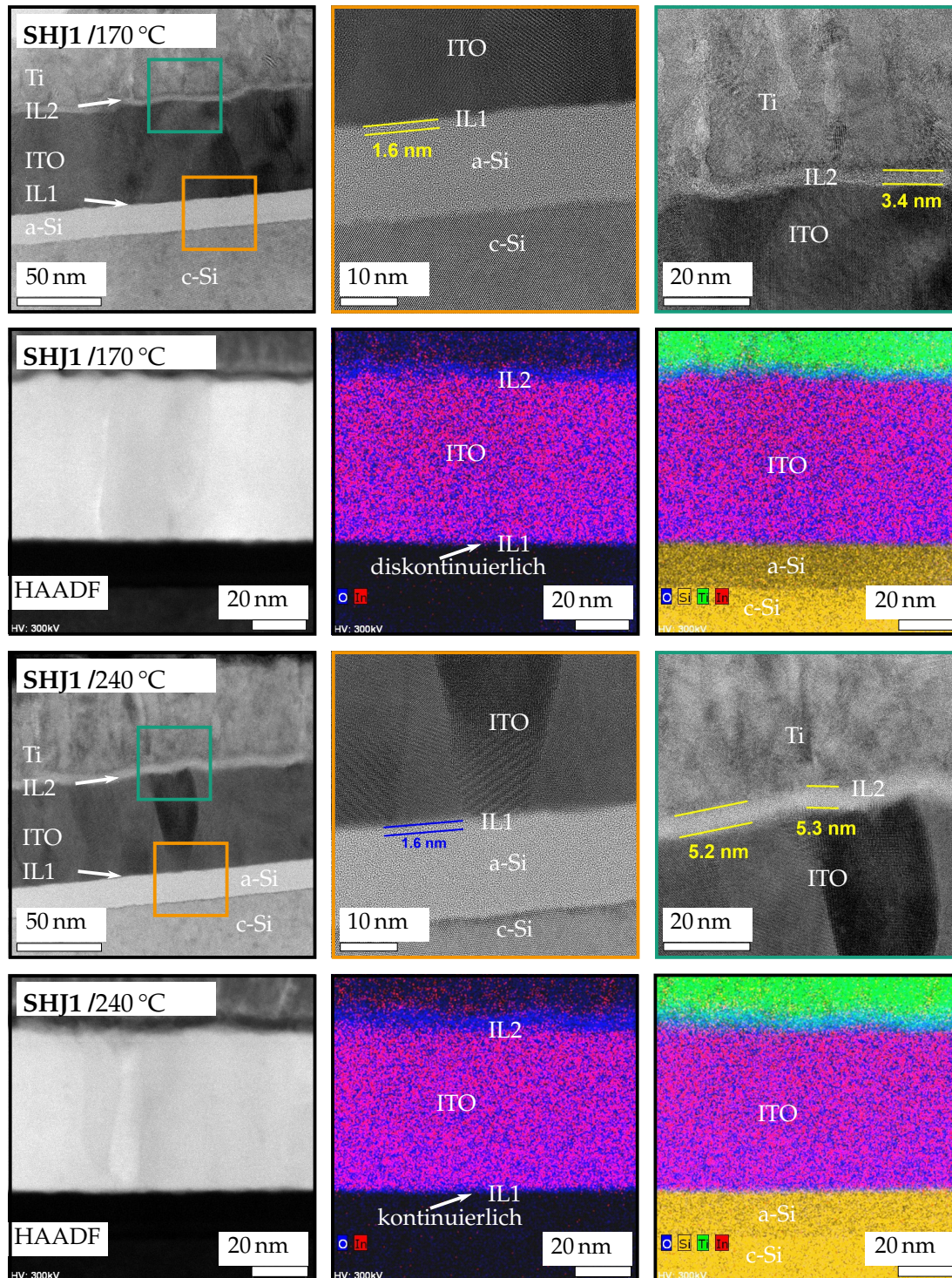
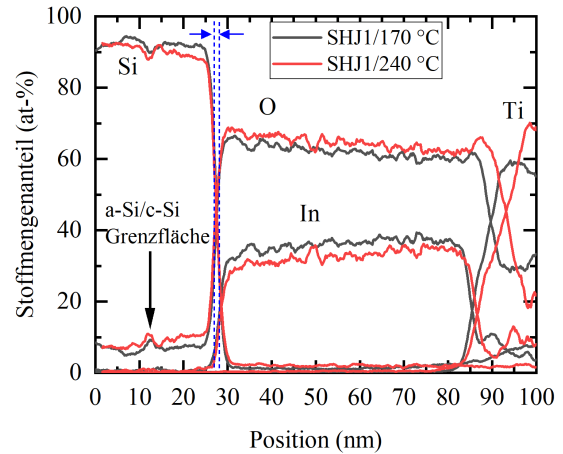


Abbildung 9.2: Vergleichende TEM-Aufnahmen von Probe SHJ1 mit ITO1, welche bei 170 °C (Zeile 1) bzw. 240 °C (Zeile 3) getempert wurde. In der linken Spalte ist jeweils ein Übersichtsbild gezeigt, während Detailansichten der ITO/a-Si-Grenzfläche in der mittleren Spalte (oranger Rahmen) und Aufnahmen der Ti/ITO-Grenzfläche in der rechten Spalte (grüner Rahmen) dargestellt sind. Amorphe Zwischenschichten wurden mit IL1 und IL2 markiert. Entsprechende STEM-HAADF-Aufnahmen und STEM-EDXS-Mappings für 170 °C bzw. 240 °C sind in den Zeilen 2 bzw. 4 zu sehen.

Abbildung 9.3: STEM-EDXS-Linienscans von Probe SHJ1, welche bei 170 °C (schwarz) bzw. 240 °C (rot) getempert wurde. Die Intensitäten wurden mit dem standardlosen Verfahren nach Cliff-Lorimer quantifiziert.



haltige Verunreinigungen auf der Lamellenoberfläche. Der Übergang von c-Si zu a-Si bei etwa 12 nm ist durch eine O-Anreicherung sichtbar, hervorgerufen durch die kurze atmosphärische Exposition der HF-gereinigten Wafer direkt vor dem Einbringen in die PECVD-Anlage (plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. *plasma enhanced chemical vapor deposition*)). Beim Übergang zum ITO bei etwa 25 nm steigt das O-Signal minimal vor dem In-Signal an. Dies ist für 240 °C ebenso ausgeprägt wie für 170 °C. Im ITO gibt es einen linearen Gradienten im O/In-Verhältnis, die Si-Seite des ITO ist sauerstoffreicher als die Ti-Seite. Bei etwa 85 nm geschieht der Übergang zu IL2. Hier gibt es einen Bereich, in dem das In-Signal auf unter 10 at-% abfällt, während Ti ansteigt und O für weitere 3 nm (5 nm) bei 170 °C (240 °C) konstant bleibt bzw. lokal angereichert ist. Die steigende Flanke des Ti-Signals zeigt zwei unterschiedliche Anstiege und das O/Ti-Verhältnis variiert stark zwischen ~ 2 auf der ITO-Seite und ~ 1 auf der Ti-Seite. Das ist auch gut durch den Farbübergang von Blau zu Türkis in den Mappings in Abb. 9.2 zu erkennen. Außerdem wird zwischen IL2 und Ti eine lokale Anreicherung von In entdeckt. Äquivalente Resultate wurden für SHJ2 gefunden.

9.2.2 STEM-EELS-Charakterisierung der Grenzflächen

Die lokalen chemischen Bindungseigenschaften wurden mit EELS im STEM-Modus genauer untersucht. Wie schon in Kapitel 8.2 liefert ein Linienscan über die ITO/a-Si-Grenzfläche aufgrund des niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses nur spärliche Informationen. Deswegen wurden Linienscans parallel zur Grenzfläche durchgeführt und Summenspektren aus den Einzelspektren gebildet. Dies wurde in IL1 an der Grenzfläche und innerhalb der a-Si-Schicht umgesetzt. Die leichte Verkippung der Lamellenoberfläche gegenüber dem Primärelektronenstrahl mit dem Winkel γ führt dazu, dass nicht nur einzelne Punkte des Querschnitts angeregt werden, sondern Informationen aus einem Bereich mit der Breite $d \cdot \tan(\gamma)$ gesammelt werden, wobei d hier die Lamellendicke ist. Für eine typische Lamelle ist $d \approx 50$ nm, d. h., bei einer Verkippung von nur 2° wird das EELS-Signal bereits über eine Breite von etwa 1,7 nm aufgesammelt. Deshalb tragen die chemischen Verbindungen auf beiden Seiten der Grenzfläche zum integrierten Signal des jeweiligen Punkts auf der Messlinie bei. Ist wie im vorliegenden Fall eine Grenzflächenschicht vorhanden, die dünner als diese Überlappung ist, so können sich sogar drei Phasen am Spektrum beteiligen. Um die unterschiedlichen Anteile des Spektrums an der Grenzfläche aufzulösen, wurden die Daten nach der räumlichen Differenztechnik ausgewertet. Dabei wurde das Si-L_{2,3}-Verlustspektrum innerhalb des a-Si von dem Si-L_{2,3}-Verlustspektrum in IL1 mit einem geeigneten Gewichtungsfaktor subtrahiert [308–310]. Dies ist in Abb. 9.4 für SHJ1

nach 170 °C (a) und 240 °C (b) Wärmebehandlung demonstriert. Die resultierenden Spektren entsprechen in den Grundzügen der Form von SiO₂ mit dem Beginn der Verlustkante bei etwa 103 eV und lokalen Maxima bei 108 eV und 115 eV [279, 280] bei entsprechender Sichtbarkeit der O-K-Kante. Für 240 °C ist die Form stärker ausgeprägt als für 170 °C und gleichzeitig kommt es zu einer Verschiebung der O-K-Kante zu höheren Verlustenergien um etwa 1,5 eV (Abb. 9.4c). Das deutet auf eine Erhöhung des Si-Oxidationszustands innerhalb des SiO_z hin [280, 311].

Die Ti-L_{2,3}-ELNES zwischen ITO und Ti von SHJ1 nach dem Tempern bei 170 °C sind in Abb. 9.4d zu sehen. Die Energieskala wurde so kalibriert, dass der Ti-L₃-Peak des metallischen Ti im Volumen der Ti-Schicht bei 456 eV liegt [312]. Im ITO wird mit EELS kein Ti nachgewiesen. Innerhalb von IL2 sind die Verlustkanten von Ti und (mit sehr geringer Intensität) O messbar. In der Ti-L_{2,3}-ELNES von IL2 sind beide Maxima um etwa 1,5 eV zu höheren Verlustenergien gegenüber denen von metallischem Ti versetzt. Der Beginn der Ti-L_{2,3}-Verlustkante und auch die entsprechenden Maxima verschieben sich zu höheren Energien für höhere Oxidationszustände des Ti [312, 313]. Durch Vergleich der experimentellen ELNES mit den Spektren aus [312] wird geschlussfolgert, dass IL2 aus amorphem TiO_x mit $x \sim 1$ besteht. Erwähnenswert ist außerdem, dass zwischen IL2 und Ti die Intensität der Ti-L_{2,3}-ELNES nachlässt. Dies ist gerade der Bereich, in welchem eine In-Anreicherung mit EDXS gefunden wurde (vgl. Abb. 9.3).

Die Ergebnisse von SHJ2 sind hier nicht aufgeführt, weil keine Unterschiede zu SHJ1 festgestellt werden konnten.

9.2.3 ToF-SIMS-Charakterisierung der Grenzflächen

Die ToF-SIMS-Tiefenprofile in Abb. 9.5 erlauben aufgrund der höheren elementaren Nachweisgrenzen eine gründlichere Untersuchung des chemischen Aufbaus der Kontakte. Sie zeigen den Verlauf der Matrixelemente von SHJ1 nach den Wärmebehandlungen bei 170 °C und 240 °C über den gesamten Schichtstapel. Alle Tiefenprofile wurden in negativer Sekundärionenpolarität mit Cs⁺ als Sputterion aufgenommen. Als Marker wurden ¹⁰⁹Ag⁻ für Ag, ¹⁰⁴Pd⁻ für Pd, Ti⁻ für Ti, ¹⁸O⁻ und In⁻ für ITO sowie ³⁰Si⁻ für a-Si und c-Si genutzt. Die Signale wurden so normiert, dass die konstante Intensität von ³⁰Si⁻ im c-Si für alle Messungen gleich ist. Es erfolgte eine „Pseudo“-Tiefenkalibrierung, indem die halbe Maximalintensität von ³⁰Si⁻ auf 500 nm Tiefe festgelegt wurde.

Bei 170 °C ist bereits auffällig, dass O nicht auf ITO beschränkt ist, sondern sich mit geringerer Intensität bis zur Pd/Ti-Grenzfläche erstreckt, während In an der Ti/ITO-Grenzfläche exponentiell abfällt. Generell ist eine Durchmischung der metallischen Konstituenten sichtbar. Das Ag-Signal reicht durch die Pd-Schicht hindurch bis in das Ti nahe der Ti/ITO-Grenzfläche. Der Ag-Peak an der Pd/Ti-Grenzfläche ist wahrscheinlich ein Artefakt aufgrund des Matrixeffekts beim Übergang zwischen den Schichten. An der ITO/a-Si-Grenzfläche ist SiO⁻ als Indikator der parasitären SiO_z-Schicht detektierbar. H ist in allen Schichten nachweisbar, aber insbesondere im Ti, an der Pd/Ti-Grenzfläche und im a-Si zu finden. Das konstante H-Signal innerhalb des c-Si repräsentiert den Hintergrunddruck in der Vakuumkammer.

Die Wärmebehandlung bei 240 °C führt zu einer erheblichen Umverteilung der chemischen Elemente. Ag reicht nun bis durch die ITO-Schicht an die ITO/a-Si-Grenzfläche und ist selbst im c-Si noch nachweisbar. Pd hat das Ti infiltriert und Ti hat sich Richtung ITO ausgebreitet. Dabei wurde In an der Ti/ITO-Grenzfläche verdrängt, stattdessen hat es sich aber im Ti angesammelt. O hat sich stärker an der Ti/ITO-Grenzfläche ausgedehnt und ist insgesamt bis zur Ag/Pd-Grenzfläche gelangt, wo es

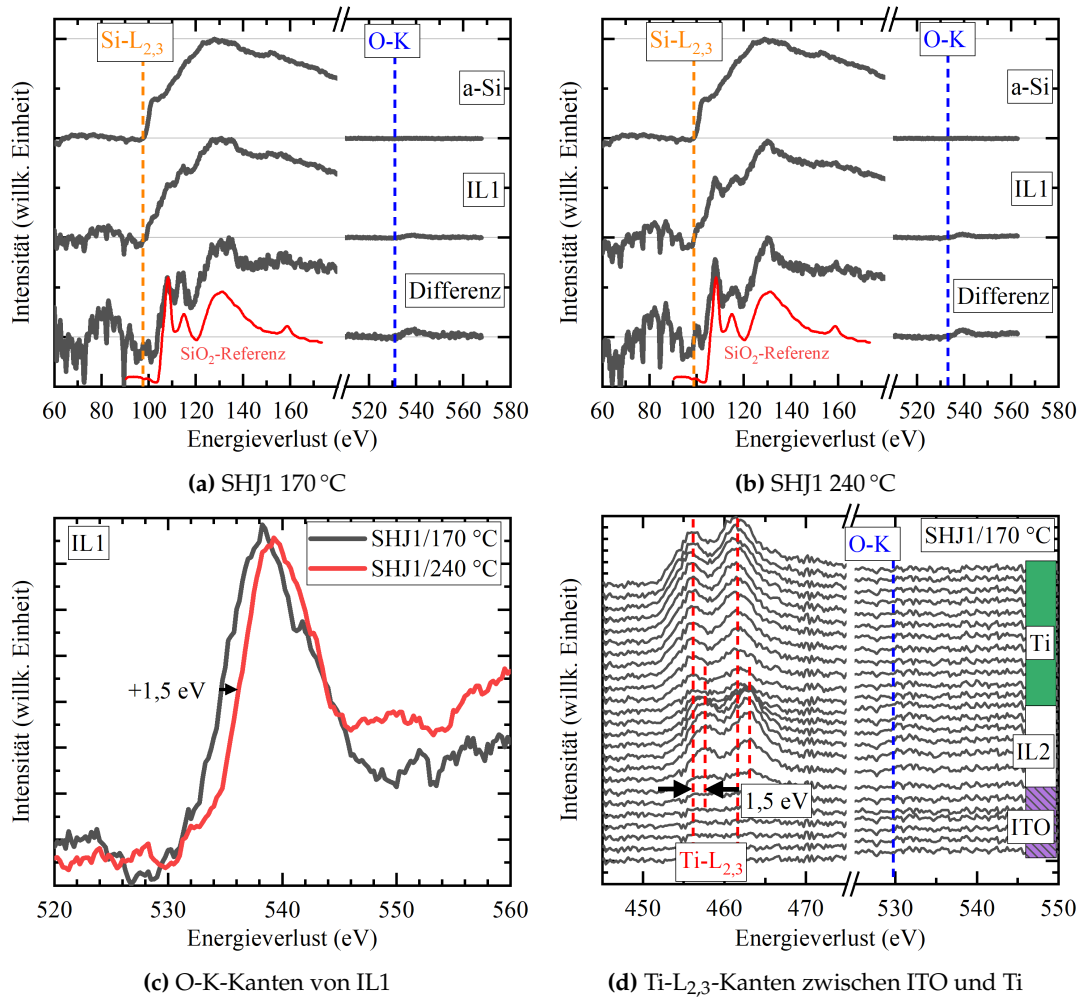


Abbildung 9.4: Si-L_{2,3}- und O-K-ELNES der Summenspektren der EELS-Linienscans im a-Si und entlang der ITO/a-Si-Grenzfläche in IL1 von SHJ1 sowie deren Differenzspektrum, nach dem Tempern bei 170 °C (a) bzw. 240 °C (b). Innerhalb von IL1 ändert die Si-L_{2,3}-ELNES ihre Erscheinung. Zum Vergleich ist die Si-L_{2,3}-ELNES von SiO₂ (Daten von [279]) in Rot eingezeichnet. (c) zeigt die O-K-Kanten innerhalb der amorphen Zwischenschicht IL1 nach der Wärmebehandlung bei 170 °C und 240 °C und (d) die Ti-L_{2,3}-Kanten von SHJ1 zwischen ITO und Ti nach dem Tempern bei 170 °C.

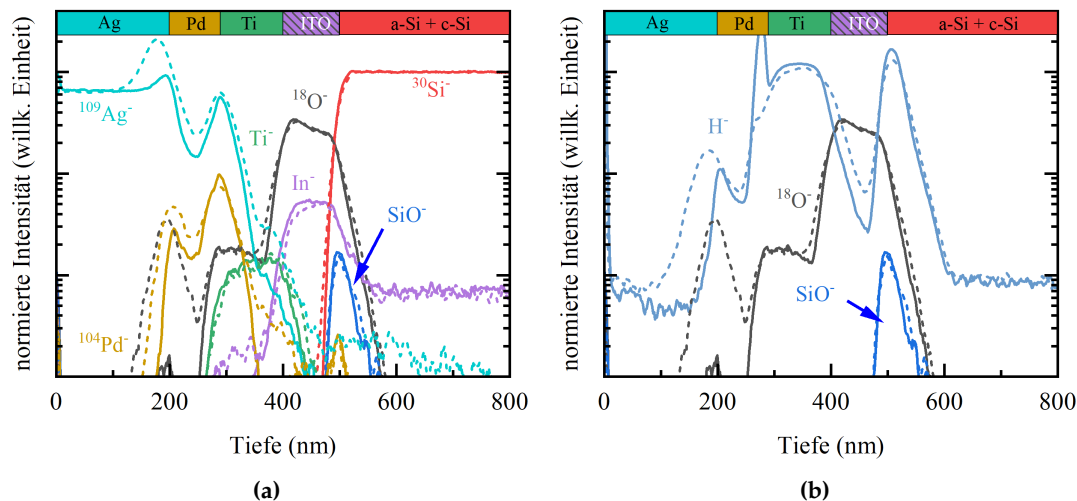


Abbildung 9.5: (a) ToF-SIMS-Tiefenprofile der Matrixelemente des SHJ1-Kontaktstapels in negativer Sekundärionenpolarität nach dem Tempern bei 170 °C (durchgezogene Linien) und 240 °C (gestrichelte Linien). Für beide Ausheiltemperaturen ist an der ITO/a-Si-Grenzfläche der SiO^- -Cluster nachweisbar (blau). Die Wasserstoffsignale H^- sind zur besseren Sichtbarkeit in (b) extra eingezeichnet.

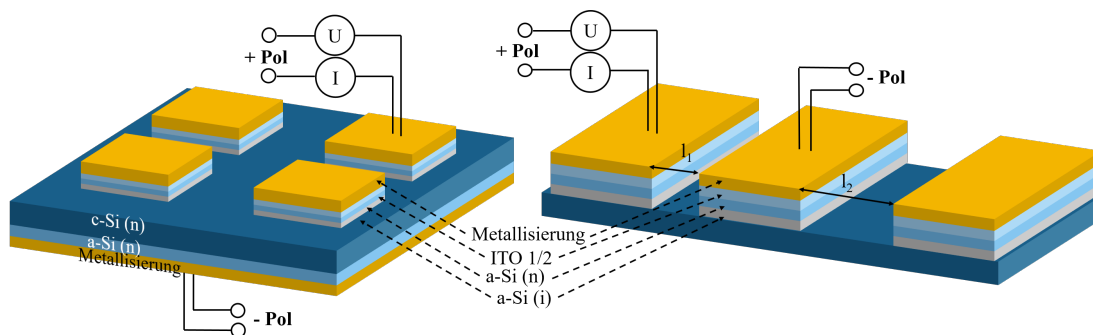


Abbildung 9.6: Schematische Probenstruktur und Aufbau der Kontaktwiderstandsmessungen, links nach der Cox & Strack-Methode und rechts nach der μ -TLM-Methode.

sich angereichert hat. $^{18}\text{O}^-$ ist Richtung a-Si und entgegengesetzt $^{30}\text{Si}^-$ auch Richtung ITO verbreitert. Damit geht eine Aufweitung des SiO^- -Signals einher, was eine Verdickung oder Verdichtung der SiO_z -Schicht signalisiert. Das In^- -Signal ist für beide Temperaturen im c-Si mit konstanter Intensität vorzufinden. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Überlagerung eines anderen Si-Massensignals, bspw. Si_4^- oder entsprechende Cluster aus Si-Isotopen und H. Wasserstoff selbst entweicht teilweise aus dem a-Si und Ti und hat sich im ITO sowie an der Ag/Pd-Grenzfläche angereichert.

9.3 Übergangswiderstände des SHJ-Kontaktstapels

9.3.1 Kontaktwiderstandsmessungen

Die Probenstruktur und der Aufbau für die Kontaktwiderstandsmessungen sind schematisch in Abb. 9.6 dargestellt. Für die Messungen nach der CS-Methode wird der

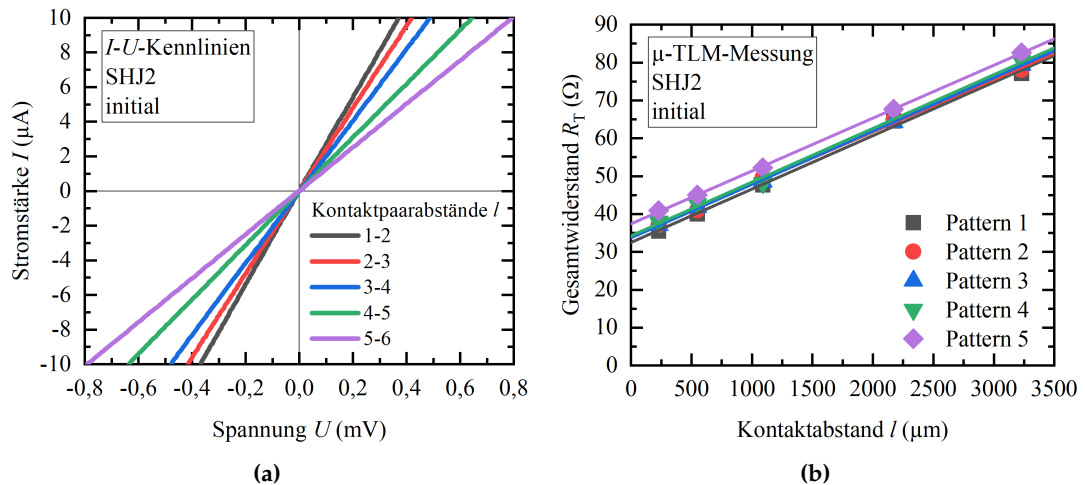


Abbildung 9.7: I - U -Kennlinien der μ -TLM-Strukturen von SHJ2 (a) und zugehörige μ -TLM-Graphen von fünf Teststrukturen (b).

Strom I über die Kontaktfenster auf der Vorderseite eingepreßt und über den vollflächigen Rückseitenkontakt entnommen. Gleichzeitig wird mit einer zweiten Messsonde auf dem gleichen Kontakt der Spannungsabfall über den Schichtstapel gemessen. Details zur CS-basierten Methode sind in [13] zu finden. Für die μ -TLM-Strukturierung wurde der gleiche mehrstufige Laserprozess wie in Kapitel 8.3.1 genutzt. Bei den μ -TLM-Messungen wird über benachbarte Kontaktpaare mit den Abständen l_1, l_2, \dots gemessen. Beide Messmethoden wurden jeweils in Vierleiteranordnung durchgeführt.

Die I - U -Kennlinien der μ -TLM-Teststrukturen zeigen ohmsches Verhalten im gesamten Messbereich bis etwa 50 mA/cm^2 . Aus den Anstiegen bei $U = 0$ (Abb. 9.7a) wurden die Gesamtwiderstände berechnet. Sie sind in Abb. 9.7b über den Kontaktabstand aufgetragen. Alle Kurven sind nahezu kongruent zueinander. Aus dem Anstieg und dem R_T -Achsenabschnitt wurden nach Gl. 5.12 unter Berücksichtigung des vertikalen Stromflusses im Wafervolumen [314] die spezifischen Kontaktwiderstände kalkuliert. Dabei wurde der Metall/ITO-Kontaktwiderstand vernachlässigt und es kann davon ausgegangen werden, dass auch der laterale Stromfluss in der a-Si-Schicht aufgrund deren schlechter Querleitfähigkeit [315] nicht mit berücksichtigt werden muss. Der resultierende Gesamtkontaktwiderstand setzt sich damit aus den Beiträgen der ITO/a-Si- und a-Si/c-Si-Grenzflächen sowie dem Volumenwiderstand der ITO- und a-Si-Schichten zusammen. Dahingehend wurde bereits diskutiert, dass die intrinsische a-Si-Schicht sowie der ITO/a-Si-Übergang die größten Anteile darstellen [13, 303]. IL2 trägt nur insignifikant zum Kontaktwiderstand bei. Dies wird in Kapitel 9.5.1 erläutert und begründet. Die Teststrukturen beider Methoden wurden initial (direkt nach der Herstellung) sowie jeweils nach sequentieller Temperaturbehandlung an Luft bei 140 bis 240°C elektrisch vermessen. Die spezifischen Kontaktwiderstände aus beiden Methoden sind in Abb. 9.8a für SHJ1 bzw. 9.8b für SHJ2 in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T zusammengefasst. Folgende Erkenntnisse fallen dabei auf:

1. Für beide Proben liegen die initialen μ -TLM-Werte im Bereich von $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bis $200 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, während die Referenzwerte 1 bis 3 Größenordnungen darüberliegen. Der spezifische Kontaktwiderstand ist im Ausgangszustand direkt nach der Schichtabscheidung verhältnismäßig hoch.
2. Es gibt einen ausgeprägten Temperaturverlauf mit einem Minimum des SHJ1-Kontaktwiderstands von etwa $120 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 160°C (μ -TLM) bzw. $176 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$

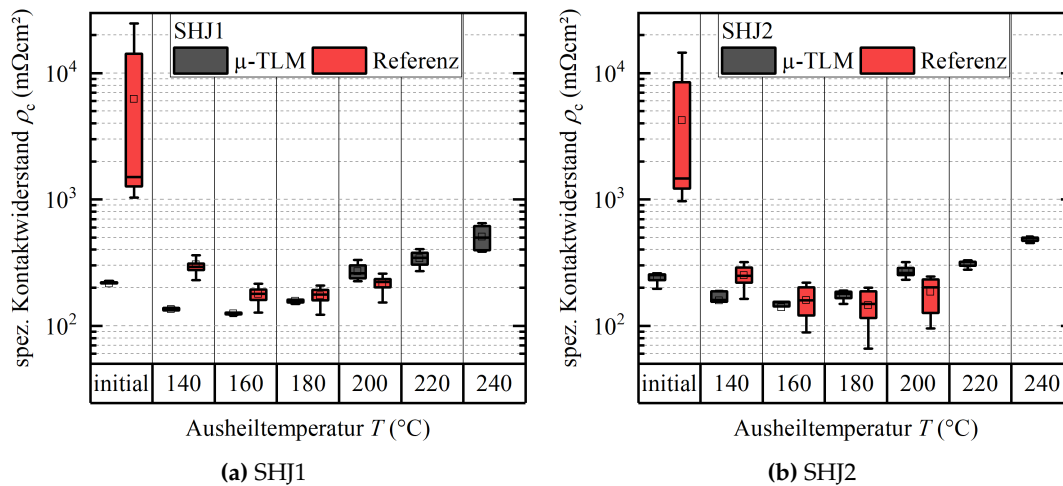


Abbildung 9.8: Spezifische Kontaktwiderstände der SHJ-Proben in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T .

bei 180 $^\circ\text{C}$ (CS). Bei höheren Temperaturen steigen die Kontaktwiderstände aus beiden Methoden schnell an.

- Die SHJ2-Kontaktwiderstände sind bei der μ -TLM-Methode gegenüber SHJ1 für alle Temperaturen etwas erhöht, während die der CS-Methode leicht verringert sind. Der gleiche tendenzielle Temperaturverlauf wird vorgefunden.

Eine detaillierte Fehlerabschätzung und ein Vergleich beider Messmethoden sind im Anhang B zu finden.

9.4 Fazit und Neuheitswert

In diesem Kapitel wurden die ITO-Grenzflächen in SHJ-Schichtstapeln für zwei verschiedene ITO-Prozesse (die sich im Sauerstoffanteil des Prozessgases r_{O_2} während der Abscheidung unterschieden) in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T untersucht. Parallel dazu wurden die Übergangswiderstände der gesamten Kontaktstapel mit der μ -TLM-Methode und der CS-Referenzmethode überwacht. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Die Kontaktwiderstände für SHJ1 mit ITO1 und SHJ2 mit ITO2 sind beinahe identisch.
- Der Kontaktwiderstand des Kontaktstapels ist von T abhängig. Bei 160 bis 170 $^\circ\text{C}$ liegt ein Minimum von $\sim 120 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ vor, bei höheren Temperaturen steigt der Kontaktwiderstand exponentiell auf $\sim 500 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 240 $^\circ\text{C}$ an. Die Ergebnisse wurden mit zwei unabhängigen Methoden bestätigt.
- Im Kontaktoptimum bei 170 $^\circ\text{C}$ wurde erstmals das bisher nur vermutete parasitäre SiO_z von etwa 1,6 nm Dicke an der ITO/a-Si-Grenzfläche nanoskopisch nachgewiesen. Bei dieser Temperatur liegt es diskontinuierlich vor. Nach dem Tempern bei 240 $^\circ\text{C}$ ist diese Schicht geschlossen. Die Veränderung der Grenzfläche korreliert positiv mit den gestiegenen Kontaktwiderständen.
- Als neue Erkenntnis zeigt sich, dass es ein parasitäres TiO_x an der ITO/Ti-Grenzfläche von 3,4 nm Dicke bei $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ gibt, das nach der Temperaturbehandlung

bei 240 °C auf eine Dicke von etwa 5,2 nm angewachsen ist. Der Einfluss dieser Schicht auf den Kontaktwiderstand wird im folgenden Unterkapitel diskutiert.

- Die Mikrostruktur der ITO-Grenzflächen ist bei SHJ1 und SHJ2 im untersuchten Temperaturbereich im Rahmen der Messunsicherheit praktisch nicht zu unterscheiden.

9.5 Diskussion

Die Ergebnisse aus den μ -TLM-Messungen bestätigen und ergänzen literaturbekannte Werte. Die Kontaktwiderstände von Luderer u. a. [13, 15] konnten für ITO1 mit $r_{O_2} = 3\%$ reproduziert bzw. auf ITO2 mit $r_{O_2} = 7\%$ erweitert werden. Das betrifft das Kontaktoptimum bei 160 °C, die Größenordnung des spezifischen Kontaktwiderstands von $\sim 100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und die Degradation für Temperaturen ≥ 180 °C. Quantitative Unterschiede ergeben sich, weil der ITO/a-Si-Kontaktwiderstand neben der ITO-Austrittsarbeit auch von der Dotierung des a-Si abhängt [15]. Weiterhin wurde erstmals nachgewiesen, dass bei 170 °C bereits ein parasitäres SiO_z an der ITO/a-Si-Grenzfläche vorhanden ist, welches diskontinuierlich vorliegt und sich bei der Wärmebehandlung bei 240 °C zu einer geschlossenen, etwa $(1,6 \pm 0,3)$ nm dicken Schicht entwickelt. Daneben wurde aber auch an der ITO/Ti-Grenzfläche ein parasitäres Oxid entdeckt, welches durch den Temperprozess wächst und dessen individueller Anteil am gemessenen Kontaktwiderstand zunächst nicht klar ist. Redoxreaktionen an den vergrabenen ITO-Grenzflächen sind denkbare Ursachen für das Entstehen dieser Schichten. Mögliche Vorgänge werden nachstehend anhand der freien Standard-Reaktionsenthalpie in vereinfachten thermodynamischen Betrachtungen begründet. Im gleichen Kontext wird diskutiert, wie sich diese Schichten auf den elektrischen Kontaktwiderstand auswirken.

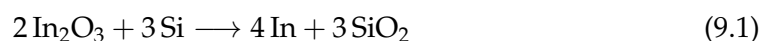
9.5.1 Bildung der parasitären Oxide an den ITO-Grenzflächen und ihr Effekt auf den Kontaktwiderstand

Mit den analytischen STEM-Messungen (Abb. 9.2) wurde bewiesen, dass es zu einer Anreicherung von Sauerstoff an den beiderseitigen ITO-Grenzflächen kommt. Da der Schichtstapel sauerstoffundurchlässige Metallschichten (Ag, Pd und Ti) aufweist, kann externer Sauerstoff aus der Umgebungsluft für die vorliegenden Ergebnisse als Ursache weitestgehend ausgeschlossen werden. Es muss zu einer Umverteilung des Sauerstoffs innerhalb der Schichten gekommen sein, dessen Quelle das ITO selbst ist.

Bildung von IL1

IL1 befindet sich an der Grenzfläche von ITO zu a-Si. Dass es sich bei IL1 um SiO_z handelt, wurde durch das Vorhandensein von Si – O-Bindungen durch STEM-EELS mit nm-Auflösung in Abb. 9.4 bewiesen. Ein natives Oxid der a-Si-Schicht ist nicht vollständig auszuschließen. Es könnte sich zwischen der a-Si- und TCO-Abscheidung während der atmosphärischen Exposition gebildet haben. Allerdings muss mindestens die Verdichtung zwischen der Wärmebehandlung bei 170 °C und 240 °C mit Grenzflächenreaktionen zusammenhängen.

Im quaternären Materialsystem Si-O-In-Sn könnte SiO_2 durch eine Redoxreaktion von Si mit In_2O_3 oder SnO_2 des ITO anhand der folgenden Reaktionsgleichungen gebildet werden:



Die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 für Gl. 9.1 und 9.2 bei der Temperatur T ist (mit den Werten aus Tabelle 4.2)

$$\Delta G^0 = -885,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0,0843 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \cdot T \quad (9.3)$$

bzw.

$$\Delta G^0 = -333,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0,0248 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \cdot T \quad (9.4)$$

und damit für alle Temperaturen negativ, d. h., die Bildung von SiO_2 durch Reduktion von In_2O_3 bzw. SnO_2 aus dem ITO ist exergonisch und läuft freiwillig ab, sofern die Kinetik dies zulässt. Der Mechanismus könnte ähnlich zu den Betrachtungen des Diffusions-Reaktions-Modells aus Kapitel 8.6.1 verlaufen, außer, dass die Diffusivität von O in ITO anders ist. Dabei müssten metallisches In und Sn zurückbleiben bzw. sich in Form von unterstöchiometrischem In_2O_3 (InO_x mit $x < 1,5$) ausdrücken. Im Zuge der Forschung für diese Dissertation konnten solche metallischen Anreicherungen an der ITO/a-Si-Grenzfläche aufgrund der endlichen Auflösung und Nachweisgrenze mit TEM/STEM nicht detektiert werden. Ihr Nachweis gelang aber bei XPS-Untersuchungen von ultradünnem ITO auf c-Si [25, 26].

Des Weiteren existiert ein Reaktionsweg, der den H-Gehalt in den a-Si-Schichten betrifft. H_2 ist in der Lage, mit In_2O_3 und SnO_2 in ITO zu metallischem In und Sn zu reagieren [316]. Das dabei entstehende Wasser könnte die „nasse“ Oxidation der a-Si-Oberfläche ermöglichen [317]. Die diskontinuierliche SiO_z -Schicht bei 170 °C kann bei diesem Vorgang durch den initialen H-Verlust während der ITO-Abscheidung und die einsetzende Reaktion erklärt werden [318]. Die Effusion von Wasserstoff aus a-Si:H(n) startet bereits bei 180 bis 200 °C [319]. Bei einer Erhöhung der Ausheiltemperatur auf 240 °C kommt es folglich zu einer weiteren Freisetzung von H_2 (vgl. Abb. 9.5b) und der Diffusion von Wasserstoff an die ITO/a-Si-Grenzfläche [320]. Dort reagiert H_2 wiederum mit ITO zu In, Sn und H_2O , woraufhin im zweiten Schritt Si oxidiert wird. An den Stellen, die bereits SiO_z aufweisen, findet keine weitere Reaktion statt [321]. Somit bildet sich bei der Wärmebehandlung bei 240 °C aus dem ursprünglich diskontinuierlichen SiO_z eine geschlossene Schicht aus. Eine Kombination beider Reaktionswege ist eine plausible Erklärung zur Bildung der parasitären, amorphen SiO_z -Schicht.

Wie führt IL1 zu höheren Kontaktwiderständen beim Tempern?

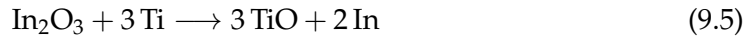
Die vorliegenden Ergebnisse erzeugen zwei Pfade, über die IL1 zu höheren Kontaktwiderständen bei Ausheiltemperaturen über 170 °C führt:

1. Verdichtung der Oxidschicht an der ITO/a-Si-Grenzfläche. Bei 170 °C ist die SiO_z -Schicht diskontinuierlich und der Stromfluss kann lokal über den parallelen, direkten ITO/a-Si-Kontakt leichter erfolgen als über den resistiveren ITO/ SiO_z /a-Si MOS-Übergang. Bei 240 °C ist die SiO_z -Schicht weitestgehend geschlossen und der Kontaktwiderstand ist aufgrund des notwendigen Tunneltransports durch die Oxidschicht erhöht.
2. Erhöhung des Si-Oxidationszustands in der Oxidschicht. Das parasitäre, amorphe SiO_z an der gesputterten ITO/a-Si-Grenzfläche besteht hauptsächlich aus Si-Suboxiden [25]. Die Si-Suboxide sind nicht temperaturstabil und stehen für Folgereaktionen der Form $2\text{SiO} + 2\text{SiO} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O} + \text{Si}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Si} + 2\text{SiO}_2$ zur Verfügung, wobei die zweite Reaktion erst bei hohen Temperaturen $T > 700$ °C dominiert [322]. Für die relativ niedrigen Temperschritte der SHJ-Proben von bis

zu 240 °C ist dementsprechend nur ein geringer Anteil von SiO₂ im SiO_z zu erwarten. Si₂O hat eine zu c-Si ähnliche Bandlücke [37], sodass es keine signifikante Elektronenbarriere für den Si/Si₂O-Kontakt gibt. Simulationen der elektronischen Struktur der c-Si(100)/SiO₂-Grenzfläche zeigten, dass stets ein Übergangsbereich von 0,5 nm aus Si-Suboxiden existiert, in dem sich die Bandanpassung vom Si zum SiO₂ entwickelt [30]. Bei Einbau von 0,6 nm Si₂O bildet sich eine LB-Diskontinuität von etwa 0,2 eV an der Si-Oberfläche aus, die den Elektronentransfer bedeutend weniger beeinträchtigt als die etwa 3,4 eV durch eine SiO₂-Schicht [30]. Die Bandlücke von SiO_z wird größer, je höher der Oxidationszustand des Si im Oxid ist, d. h., je mehr sich die Zusammensetzung an das stöchiometrische SiO₂ annähert [37]. Diese Bandlückenänderung wird teilweise vom LB und teilweise vom VB getragen [35], sodass sich bei einer Erhöhung des Oxidationszustands auch die Potentialbarriere für den elektronischen Transport über die ITO/a-Si-Grenzfläche vergrößert. Die EELS O-K-Kante gibt in gewisser Weise eine Projektion des LB auf das untersuchte Sauerstoffatom wieder: Eine zu höherer Energie verschobene Verlustkante impliziert eine höhere Bandlücke [311]. Insofern kann die Verschiebung der O-K-Kante in Abb. 9.4c bei 240 °C gegenüber 170 °C mit einer Erhöhung der Bandlücke und damit der Tunnelbarriere für Elektronen in Verbindung gebracht werden. Das verringert die Tunnelwahrscheinlichkeit und steigert den Kontaktwiderstand.

Bildung von IL2 und warum sie den Kontaktwiderstand nicht beeinflusst

IL2 befindet sich an der Grenzfläche von ITO zu Ti. Aus quantifizierten STEM-EDXS-Profilen konnte geschlossen werden, dass es einen starken Gradienten im Ti/O-Verhältnis innerhalb der Schicht zu geben scheint, wobei die ITO-Seite sauerstoffreicher als die Ti-Seite ist. Die Bildung von TiO bzw. TiO₂ durch spontane Oxidation des Ti in Gegenwart von In₂O₃ geschieht entsprechend der Reaktionsgleichungen



Die freien Standard-Reaktionsenthalpien ΔG^0 für beide Umwandlungen sind (mit den Werten aus Tabelle 4.2 für kristalline Substanzen)

$$\Delta G^0 = -631,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0,0965 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \cdot T \quad (9.7)$$

und

$$\Delta G^0 = -985 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0,0761 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \cdot T, \quad (9.8)$$

d. h., die obigen Reaktionen sind exergonisch und laufen damit in dem Umfang ab, wie die Reaktionskinetik dies zulässt. Die Oxidation freier Ti-Oberflächen geschieht durch Diffusion von Sauerstoff durch die wachsende Oxidschicht [323].

Die Ti-L_{2,3}-ELNES in IL2 signalisiert, dass TiO_x mit $x \sim 1$ die vorherrschende chemische Phase ist. Für $x \geq 1,5$ müssten zusätzliche Peaks mit 1 bis 2 eV Abtrennung in der ELNES auftauchen und der Beginn der Verlustkante würde sich um weitere 1,7 bis 2,0 eV pro Oxidationszustand verschieben [312]. Diese Änderungen wären mit der vorhandenen Energieauflösung von etwa 1 eV sichtbar. Ihre Abwesenheit beweist, dass IL2 größtenteils in Form von TiO mit Ti im Oxidationszustand +2 vorliegt. Daraus leitet sich ab, dass der sichtbare Ti/O-Gradient mit einer Dicke von mehreren nm in Abb. 9.3 einerseits einer Abfolge aus dünnem sauerstoffreichem TiO_x/dickerem TiO/Ti-

Volumen und andererseits der vergleichsweise hohen ITO/Ti-Grenzflächenrauheit in Verbindung mit der EDXS-Anregungsbirne zuzuschreiben ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Kim u. a. [324] für elektronenstrahlverdampftes Ti auf ITO.

Erwähnenswert ist, dass IL2 an der ITO/Ti-Grenzfläche kein Hindernis für den Elektronentransport über den SHJ-Kontaktstapel darstellt. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass siebgedrucktes Ag als Elektrode – ohne jeglichen Einsatz von Ti an der ITO-Grenzfläche – sehr ähnliche Ergebnisse liefert [13]. Das liegt daran, dass die Fermi-Energie E_F im (kristallinen) TiO innerhalb eines Energiebands lokalisiert ist [325] und das Material damit metallische Leitfähigkeit besitzt [312]. Es ist nicht abwegig, dass eine ähnliche Situation im amorphen TiO vorliegt. Aber sogar sauerstoffreiches amorphes TiO_x mit $1 < x \leq 1,97$ ist so leitfähig [326], dass es nur spezifische Kontaktwiderstände von $< 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ aufgrund seines spezifischen Widerstands bewirken würde. Spezifische Kontaktwiderstände von wärmebehandelten Ti/ITO-Übergängen wurden in der Vergangenheit ebenfalls stets mit $\leq 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ beziffert [327, 328].

9.5.2 Weitere Effekte, die Einfluss auf den Kontaktwiderstand haben können

Zusätzlich zu den diskutierten parasitären Oxidschichten gibt es zwei andere Auffälligkeiten in den ToF-SIMS-Ergebnissen in Kapitel 9.2.3, die die Kontaktdegradation bei Temperaturen über $170 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Folge haben können. Darin ist ersichtlich, dass – ähnlich zur Zn-Diffusion an der AZO/c-Si-Grenzfläche in Kapitel 8 – bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$ Ag in das Si diffundiert ist. Ag in Si verursacht eine tiefe Störstelle bei $E_{\text{LBM}} - 0,54 \text{ eV}$, die als Akzeptor wirkt und freie Elektronen bindet [329]. Das könnte die Elektronenkonzentration von a-Si bzw. c-Si verringern und damit den ITO/a-Si-Kontaktwiderstand erhöhen [15]. Des Weiteren kam es zu einer Ausbreitung von O durch die Ti- und Pd-Schichten und einer Anreicherung an der Ag/Pd-Grenzfläche. Dies kann gleichbedeutend mit dem Entstehen einer dünnen Silberoxidschicht sein, die eine zusätzliche Transportbarriere für den Stromfluss darstellen würde.

Kapitel 10

Parasitäre Oxide an der $\text{NiO}_x/\text{c-Si}$ - und $\text{NiO}_x/\text{poly-Si}$ -Grenzfläche

10.1 Stand des Wissens und Motivation

Dieses Kapitel befasst sich mit der potentiellen Verwendung von nasschemisch abgeschiedenen sowie gesputterten NiO_x -Dünnschichten als LTM und Verbindungsschicht in monolithischen, invertierten (pin) Perowskit/TOPCon-Tandem-Solarzellen. Die grundlegenden Voraussetzungen, die damit an das Material zu stellen sind und hier überprüft werden sollen, sind:

1. Eine hohe p-Leitfähigkeit und ein niedrig liegendes VB, welches mit dem VB des Perowskitabsorbers zusammenfällt. Gleichzeitig muss das LB des NiO_x höher liegen als das LB des Perowskits [71, 151].
2. Die chemische Stabilität der Perowskit-Grenzfläche, was eine geringe Dichte an Ni-Atomen im Oxidationszustand $\geq +3$ erfordert [73].
3. Die Prozesskompatibilität mit der Si-Bottomzell-Technologie und die chemische Stabilität der Zwischenschichten.

Die ersten beiden Punkte betreffend, gab es bereits einige Arbeiten, die sich mit der chemischen und elektronischen Charakterisierung von nasschemisch abgeschiedenem NiO_x (nc- NiO_x) bzw. gesputtertem NiO_x (s- NiO_x) beschäftigten. Unter anderem sind [166, 167, 173, 175, 330] zu nennen. Ein wiederkehrendes Problem in vielen dieser Veröffentlichungen ist eine irreführende Zuordnung des Ni-Oxidationszustands ([72, 151, 167, 175, 331] und weitere), weil keine simple Korrespondenz einzelner Komponenten zu chemischen Verschiebungen bzw. den Oxidationsstufen ± 0 , $+2$, $+3$ des Ni im Ni 2p-Photoelektronen-Übergang möglich ist [178, 332]. Details dazu werden in Unterkapitel 10.2.1 erläutert. Dies impliziert jedoch, dass bisher berichtete $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ -Verhältnisse für etablierte NiO_x -Prozesse teilweise Fehler aufweisen und speziell obigen Punkt 2 fälschlicherweise verletzen.

Bspw. haben Imran u. a. [173] erst kürzlich die elektronischen Eigenschaften von rotationsbeschichteten und getemperten NiO_x -Dünnschichten mit Hilfe von PES untersucht. Die Gruppe beobachtete einen breiten sekundären Peak auf der hochenergetischen Seite der Ni 2p-Photoelektronen-Linie, der mindestens die Hälfte der integralen Intensität für alle Temperaturen ausmachte. Sie ordneten diesem Übergang Ni_2O_3 (mit Ni im Oxidationszustand $+3$) zu. Eine genauere Identifizierung der Oxidationsstufen oder die Kontrolle einer entsprechenden chemischen Zusammensetzung wurde in ihren Studien nicht unternommen. Andererseits wiesen Fingerle u. a. [169] darauf hin, dass NiO_x mit einem stöchiometrischen Verhältnis O/Ni nahe $3/2$ nur in einer wasserfreien Umgebung bei Temperaturen unter 250°C gebildet werden kann, sodass die Schlussfolgerung von Imran u. a. [173] fragwürdig erscheint.

Die Oxidationszustände an der Oberfläche von gesputtertem NiO_x wurden von Boyd u. a. [73] untersucht. Die Gruppe dokumentierte, dass $(55,0 \pm 3,5)$ % des gesamten Ni in einer Oxidationsstufe $\geq +3$ vorlagen. Selbst nach der Temperaturbehandlung bei 300°C vermeldeten sie noch einen Anteil von 52 %. Allerdings verwendeten die Autoren keine rigorose spektrale Modellierung, sodass diese Zuordnung anzuzweifeln ist.

Eine detaillierte Analyse wurde im Rahmen der Studien von Fingerle u. a. [169] umgesetzt. Sie untersuchten die Oxidationszustände von reaktiv gesputtertem NiO_x mittels XPS ohne Vakuumbruch nach der Abscheidung. Sie berichteten von einer reinen NiO-Phase bei Substrattemperaturen von 600°C , was geschlussfolgert wurde, weil nur eine O 1s-Komponente zu beobachten war. Zur Auswertung der Bindungszustände für niedrigere Temperaturen nutzten sie die Ni 2p-Einhüllende ihrer 600°C -Probe zur Bildung von Differenzspektren. Im Spektralbereich zwischen 854,5 eV und 862,0 eV BE konnten sie so die komplexe Linienform einer anderen chemischen Komponente entschlüsseln, die bei niedrigeren Temperaturen auftrat und die sie Ni^{3+} -Ionen in einem sauerstoffreichen NiO_x mit $x > 1$ zuordneten. Mit dieser Methode konnten sie nachweisen, dass etwa 2 %, 10 % bzw. 22 % des gesamten Ni im Oxidationszustand +3 bei Abscheidung unter 400°C , 200°C bzw. Raumtemperatur vorkamen.

Für Punkt 3 ist es wichtig, die spezifische elektro-optische und elektronische Verbindung der Teilzellen zu beachten. Der poly-Si(p^+)/poly-Si(n^+)-Tunnelkontakt bietet eine nachvollziehbare und hocheffiziente Zusammenschaltung einer Perowskit-Topzelle mit einer TOPCon-Bottomzelle mit einem hohen Wärmebudget, geringem Kontaktwiderstand von $10\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ sowie hervorragenden Passivierungseigenschaften [62, 76, 77], bei der vorhandene Geräte und etablierte Prozesse zur poly-Si-Abscheidung genutzt werden können. In der Tandem-Zelle trifft NiO_x somit auf poly-Si. Die Entdeckungen im Zuge dieser Dissertation illustrieren, dass solch eine Oxid/Si-Verbindung kritisch betrachtet werden muss. Es besteht die begründete Vermutung, dass sich auch dabei eine isolierende SiO_2 -Zwischenschicht bilden könnte, die zur Blockade des Ladungsträgertransports und damit zu einem hohen Kontaktwiderstand führen würde [57].

Die Bildung von SiO_2 an reaktiven Grenzflächen steht in engem Zusammenhang mit den Teilchenenergien während der Schichtabscheidung und der Diffusivität von O und Si bei thermischen Behandlungen. In diesem Sinne könnte das kontrollierte Wachstum von NiO_x durch ALD mit Teilchenenergien von nahezu Null als Maßstab für die Abschätzung rein thermischer Effekte dienen. Dahingehend haben Hossain u. a. [333] NiO bzw. NiO:Al auf c-Si mit H_2O (als Präkursor für Sauerstoff) abgeschieden. Sie stellten fest, dass es eine 1 nm dicke SiO_2 -Schicht an der c-Si-Grenzfläche im Ausgangszustand gab, was sie auf ein natives Oxid durch die Substratvorbereitung zurückführten. Beim Tempern zwischen 180°C und 400°C unter N_2 -Atmosphäre dokumentierten sie einen minimalen Kontaktwiderstand von $470\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ bei 300°C . Für 400°C und darüber hinaus berichteten sie einen starken Anstieg des Kontaktwiderstands und das Auftreten von nichtlinearen I - U -Kurven. Das begründeten sie mit einer Instabilität der Schichten durch Verflüchtigung von Wasserstoff, einer Verschlechterung der Volumeneigenschaften. Die Gruppe untersuchte nicht noch einmal die NiO_x /Si-Grenzflächenchemie nach den höchsten Wärmebehandlungen. Prinzipiell hätte auch die Bildung einer dickeren SiO_2 -Isolationsschicht zu dieser Verschlechterung der Kontaktqualität führen können.

Statt H_2O nutzten Lu u. a. [334] Ozon als Sauerstoffquelle in ihren ALD- NiO_x -Schichten. Sie berichteten von einer amorphen und mit Sauerstoff angereicherten Phase von 2,6 nm Dicke an der NiO_x /Si-Grenzfläche bei Temperaturen von 150 bis 300°C ,

die charakteristische Signaturen von Si – O-Bindungen in der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) zeigte. Im Beugungskontrast ihrer TEM-Aufnahmen identifizierten sie eine zusätzliche, 3,9 nm dicke Schicht unbekannter Herkunft zwischen NiO_x und SiO₂ [334].

Ros u. a. [165] vermuteten, dass die Verwendung von Ozon als Reaktant für die ALD von NiO_x auf Si in der Anfangsphase der Schichtabscheidung zur Oxidation der Si-Oberfläche führte, da sie eine 5 nm dicke SiO₂-Schicht unabhängig von der Abscheidetemperatur in ihren NiO_x/Si-Stapeln vorgefunden haben. Auch wenn diese Möglichkeit gegeben ist, so implizieren jedoch alle vorgenannten Aussagen, dass sowohl die Abscheidemethode selbst als auch die thermische Behandlung nach der Abscheidung treibende Faktoren für die Bildung von SiO₂-Zwischenschichten sind.

Hinweise auf solche parasitären Schichten wurden auch für aufgedampftes NiO_x als LTM in SHJ-Solarzellen vermeldet, wo weder chemische Präkursoren oder Ozon noch hochenergetische Sauerstoffspezies (wie beim Sputtern) vorhanden waren, wobei Kontaktwiderstände des NiO_x/c-Si-Übergangs von 17,4 mΩ cm² ermittelt wurden [57, 331]. Lee u. a. [331] schlugen vor, dass die spontane Oxidation von Si-Atomen an der NiO_x/Si-Grenzfläche durch Reduktion des NiO_x dafür verantwortlich sei.

Bzgl. des elektrischen Verhaltens des NiO_x/poly-Si-Kontakts ist dem Autor nur eine Publikation bekannt, die während der Anfertigung dieser Forschungsarbeit veröffentlicht wurde [335]. Dabei wurde der Kontakt von aufgedampftem NiO_x auf poly-Si(n⁺) untersucht und ein Nickelsilizid entdeckt, das durch Diffusion von Ni entstanden sei und für den niedrigen Kontaktwiderstand von etwa 25 mΩ cm² Sorge.

Ähnliche korrelative Arbeiten für nasschemische Abscheidung und Sputterdeposition von NiO_x auf poly-Si(p⁺) bzw. c-Si(p) und nachfolgende Wärmebehandlung – speziell in Hinblick auf die Verwendung als Verbindungsstruktur in Perowskit/TOPCo-Tandems – gibt es nach Wissen des Autors nicht. Diese Lücke soll im laufenden Kapitel bestmöglich geschlossen und Implikationen auf Tandem-Architektur und Prozesse diskutiert werden. Die Beschreibung der Schichtpräparation und die Vorstellung der verschiedenartigen Proben typen erfolgte in Kapitel 6.1. Nach einer chemischen und elektronischen Vorcharakterisierung der NiO_x-Schichten wird erst die NiO_x/c-Si-Grenzfläche untersucht, um mögliche Vorgänge an der Grenzfläche während der Wärmebehandlung unkomplizierter analysieren und verstehen zu können. In einem zweiten Schritt wird der NiO_x/poly-Si(p⁺)-Übergang als Subsystem der Tandem-Zelle elektrisch und analytisch erforscht. Wie sich in Kapitel 10.5 herausstellen wird, ist die Übertragbarkeit zwischen den Ergebnissen der poly-Si- und c-Si-Proben insbesondere gegeben, weil das poly-Si einkristallin und epitaktisch auf dem c-Si aufwächst. In der folgenden Charakterisierung wird zuerst nc-NiO_x behandelt, weil das zugrundeliegende chemische und elektronische Materialmodell besser daran erläutert werden kann und die Ergebnisse für die weitere Auswertung des s-NiO_x und auch der folgenden XPS-Tiefenprofile nötig sind.

10.2 Temperaturinduzierte chemische Umwandlung im Schichtvolumen

10.2.1 Nasschemisch abgeschiedenes NiO_x

Identifizierung des chemischen Zustands

Zur Identifizierung des chemischen Zustands der Schichten wurden XPS-Messungen nach Wärmebehandlungen bei Temperaturen T bis zu 600 °C durchgeführt. Ein

typisches XPS-Übersichtsspektrum zwischen 1330 eV und 0 eV BE ist in Abb. 10.1a dargestellt. Das Spektrum wird von den charakteristischen Photoelektronen-Linien von Ni und O dominiert. C 1s und N 1s sind ebenfalls zu erkennen. Außerdem gibt es eine Vielzahl von röntgeninduzierten Ni LMM-Auger-Übergängen im Bereich zwischen 600 eV und 800 eV. Weitere Übersichtsspektren sind im Anhang in Abb. C.1a zu finden.

Die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur ist in Abb. 10.2a dargestellt. Sie wurde anhand der Peakflächen von Ni 2p, O 1s, C 1s und N 1s und der gerätespezifischen RSF berechnet. Die Wärmebehandlung bei 200 °C ist durch einen hohen C-Gehalt von etwa 44 at-% und einen N-Gehalt von rund 3 at-% gekennzeichnet. Das ist teilweise auf die organische Verunreinigung an der Oberfläche aufgrund der Luftexposition und des hohen Anteils an organischen Rückständen aus der Beschichtungslösung zurückzuführen. Von Manders u. a. [166] wurde vorgeschlagen, dass Monoethanolamin (MEA) bei der nasschemischen Abscheidung als Ligand fungiert, der an Ni bindet, um während der Synthese ionische Komplexe zu bilden. Infolgedessen ist es wahrscheinlich, dass Rückstände des MEA (C, O und N) innerhalb der abgeschiedenen nc-NiO_x-Schichten zu finden sind. Höhere Temperaturen führen zu einer deutlichen Verringerung von C zugunsten von Ni, wobei N fast gänzlich (< 0,5 at-%) aufgrund der thermischen Zersetzung der komplexbildenden Liganden verschwindet.

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde weiter analysiert, indem die XPS-Rumpfelektronen-Detailspektren in Hinblick auf chemische Bindungen und Oxidationsstufen interpretiert wurden. Die Ni 2p_{3/2}-Spektren sind in Abb. 10.1b, 10.1c und 10.1d für Ausheiltemperaturen von 200 °C, 300 °C und 400 °C dargestellt. Wie in der Einleitung erwähnt, hat der Photoelektronen-Übergang eine komplexe Linienform, bei der es keine simple Zuordnung von Bindungsenergien zu den Oxidationsstufen ±0, +2, +3 des Ni gibt. Dies ist aufgrund der vielfältigen Multiplett-Beiträge und Shake-up-Strukturen, die bei Übergangsmetalloxiden auftreten, der Fall [178, 332]. Es ist besonders erwähnenswert, dass das Feature bei 855,5 eV nicht notwendigerweise mit dem Vorhandensein von Ni³⁺-Spezies in Verbindung gebracht werden kann, im Gegensatz zu dem, was oft in aktueller Literatur berichtet wurde ([151, 167, 175, 331] und weitere). Messungen an wohlpräparierten Standardproben haben verdeutlicht, dass die Haupt- und Satellitenstrukturen für Ni 2p in Ni(OH)₂ und NiOOH mit den Multiplett-Hüllkurven von Gupta und Sen für freie Ni²⁺- bzw. Ni³⁺-Ionen zufriedenstellend beschrieben werden können, während die Modellierung des NiO-Beitrags weniger trivial ist [332].

Ein Peak-Fit-Modell wurde hier implementiert, das auf den von Biesinger u. a. [178] berichteten Parametern basiert, um die individuellen Beiträge von drei chemischen Ni/O/H-haltigen Verbindungen zu entfalten. Dabei handelt es sich um NiO, Ni(OH)₂ und (γ-)NiOOH, in denen Ni formal in den Oxidationsstufen +2, +2 und +3 vorliegt. Obwohl jede dieser chemischen Verbindungen mindestens 5 spektrale Komponenten bewirkt, gab es für die Analyse der Peakform nur einen einzigen freien Parameter pro Verbindung (die Energie der intensivsten Komponente). Alle anderen Parameter, wie relative Flächenanteile, BE-Differenzen und FWHM, wurden fixiert. Die Kennwerte sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Der spektrale Hintergrund wurde als Shirley-Typ approximiert und für die Komponenten wurden symmetrische GL(30)-Linienformen genutzt. Mit diesem Verfahren lässt sich der hohe Anteil an Ni(OH)₂ und NiOOH nach dem niedrigsten Tempersschritt von 200 °C anhand von Abb. 10.1b erkennen. Das Fit-Modell beschreibt das Spektrum im Bereich um 861 eV nur unzureichend und dementsprechend wird ein umso höherer Anteil an H- bzw. auch C-haltigen Ni-Spezies erwartet. Die relativen Anteile der Verbindungen am gesamten Ni-Gehalt sind in Abb. 10.2c aufgeführt. Das Tempern bei 300 °C reduziert die Mengen an Ni(OH)₂

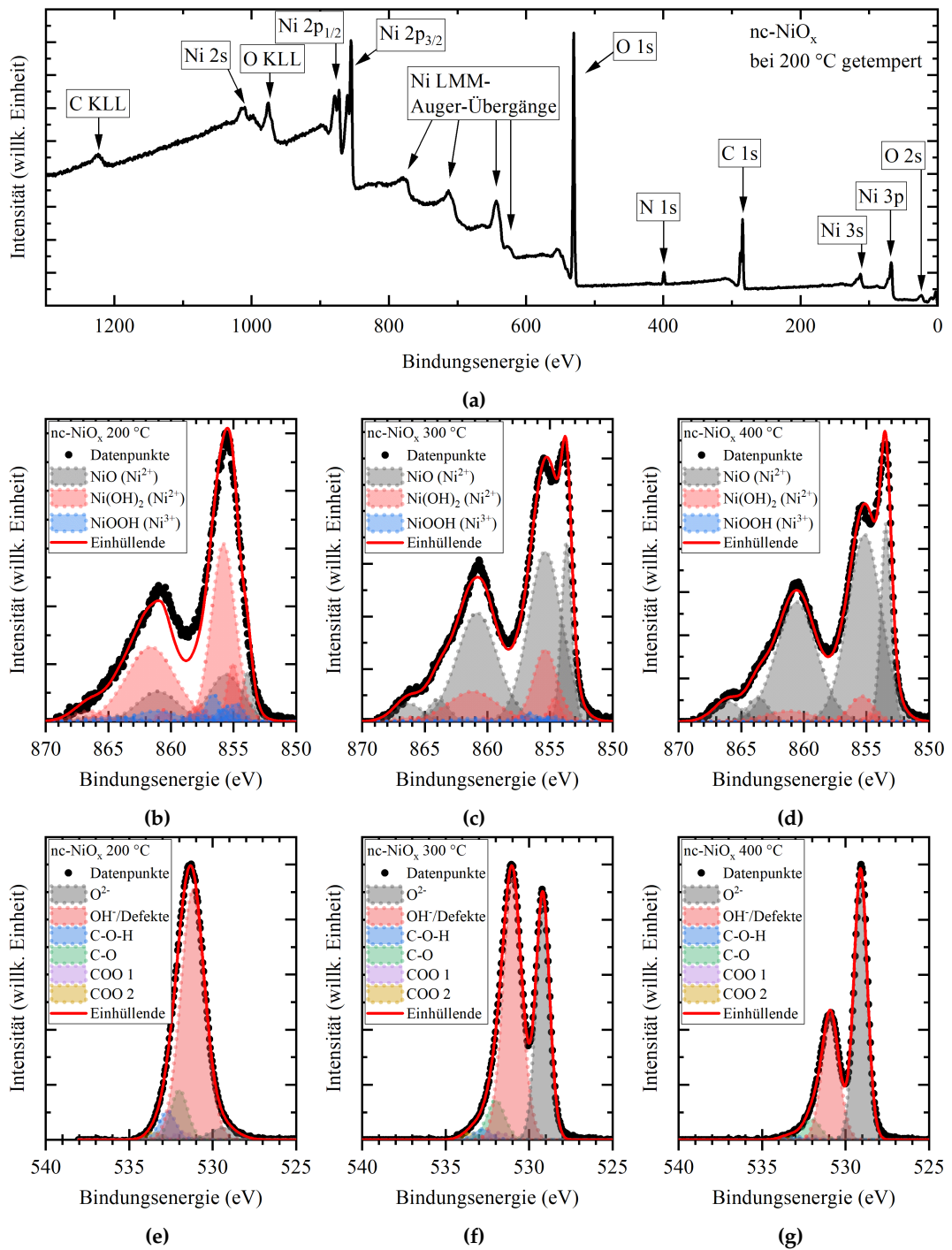


Abbildung 10.1: XPS-Übersichtsspektrum (a) sowie Ni 2p_{3/2}- (b), (c), (d) und O 1s-Detailsspektren (e), (f), (g) der nasschemisch abgeschiedenen NiO_xH_y-Schichten nach dem Tempern bei 200 °C ((a), (b), (e)), 300 °C ((c), (f)) und 400 °C ((d), (g)).

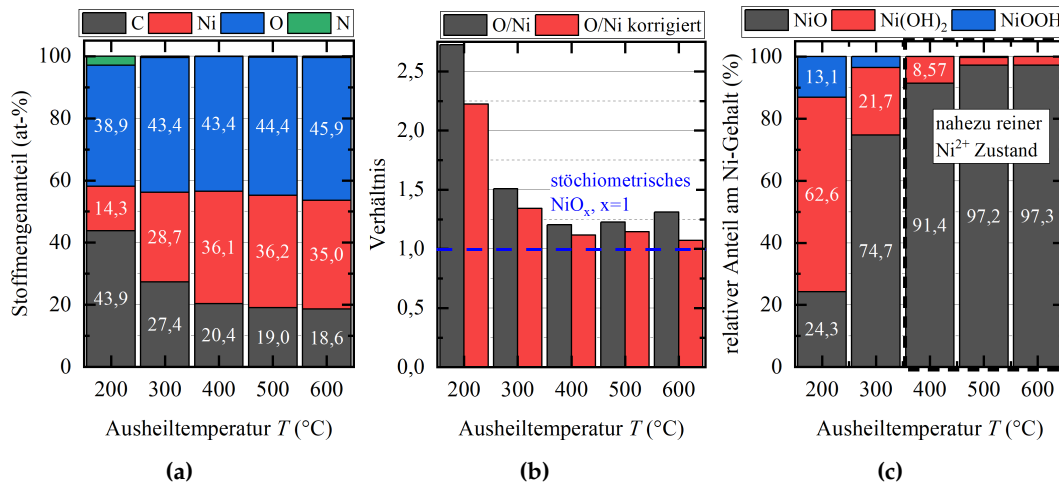


Abbildung 10.2: Aus XPS-Übersichtsspektren berechnete Oberflächenzusammensetzungen des $nc\text{-NiO}_x$ (a) und die zugehörigen $x = \text{O}/\text{Ni}$ -Verhältnisse (b). Aufgrund atmosphärischer Exposition müssen adsorbierte C – O-Verbindungen abgezogen werden, um die korrekten O/Ni-Verhältnisse zu berechnen, die für die intrinsischen Schichteigenschaften repräsentativ sind. Die Komponentenanalysen der Ni $2p_{3/2}$ -Übergänge (c) zeigen eine Mischung aus den Oxidationszuständen +2 und +3 des Ni in Form von NiO, Ni(OH)₂ und NiOOH nach Wärmebehandlungen von 200 °C und 300 °C. Das Tempern bei ≥ 400 °C ergibt einen beinahe reinen Ni²⁺-Zustand in Form von annähernd stöchiometrischem NiO.

und NiOOH und erhöht den Anteil von NiO, was durch den starken Anstieg der Intensität bei 853,7 eV angezeigt wird. Eine Temperaturbehandlung bei 400 °C und darüber hinaus führt zur nahezu vollständigen Umwandlung in NiO. Die Spektren für 500 °C und 600 °C sind im Anhang C.1 aufgeführt.

Die Hauptkonstituenten der Schicht für $T < 300$ °C scheinen Ni(OH)₂ und NiO zu sein, wobei sich Ni(OH)₂ bei höherer Temperatur zugunsten von NiO zersetzt. Die Gesamtreaktion $\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NiO}$ sollte mit einer NiO_x-Stöchiometrie von $x \approx 1$ einhergehen. Aufgrund der Oberflächensensitivität von XPS in Verbindung mit kohlenstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen Oberflächenadsorbaten ist die Bewertung des O/Ni-Verhältnisses ein anspruchsvoller Prozess. Bei näherer Betrachtung der O 1s-Detaillspektren in Abbildung 10.1e, 10.1f und 10.1g können mehrere Sauerstoffspezies identifiziert werden. Es handelt sich dabei um O²⁻ des NiO-Kristallgitters bei 529,2 eV, OH⁻ oder O in der Nähe von Defektzuständen (wie Ni-Vakanzen) bei 531,1 eV sowie um Komponenten aufgrund von C – O – H-, C = O-, O – C = O-Bindungen bei 532,7 eV, 532,1 eV und 533,6 eV [336, 337]. Alle adsorbatbedingten Anteile müssen von der Gesamtsauerstoffmenge abgezogen werden, um die intrinsische Schichtzusammensetzung zu berechnen. Der verbleibende Teil ist dann mit der NiO_xH_y-Verbindung assoziiert. Die gesamten und korrigierten O/Ni-Verhältnisse sind in Abb. 10.2b zusammengefasst. Für das Tempern bei 200 °C ergibt sich $\text{O}/\text{Ni} > 2$. Zusammen mit der O 1s-Emission bei 531,1 eV, die überwiegend aus einem OH⁻-Zustand stammt, spricht dies für das Vorhandensein von Ni(OH)₂ und NiOOH als vorherrschende chemische Verbindungen. Durch Temperaturen über 300 °C nimmt die relative Intensität von OH⁻ gegenüber O²⁻ ab und O/Ni nähert sich Werten zwischen 1 und 1,1 an. Dies deutet auf die Bildung von NiO_x hin und steht in guter Übereinstimmung mit der Formierung von NiO-Bindungen, die anhand der Ni 2p-Komponentenanalysen beobachtet werden. Außerdem ist es unwahrscheinlich, dass der Peak für Sauerstoff in

Verbindung	Komponente	Differenz zu Komponente 1 (eV)	Flächen-Verhältnis zu Komponente 1	FWHM (eV)
NiO	1	0	1	0,98
	2	1,71	3,091	3,20
	3	7,15	2,378	3,85
	4	10,25	0,252	1,97
	5	12,63	0,273	2,60
Ni(OH) ₂	1	0	1	1,12
	2	0,77	6,122	2,25
	3	2,79	0,405	1,59
	4	5,58	0,189	1,06
	5	6,58	5,297	4,64
	6	11,54	0,500	3,08
NiOOH	1	0	1	1,40
	2	0,70	0,899	1,50
	3	1,06	0,703	1,40
	4	1,84	1,500	1,40
	5	3,17	0,630	1,90
	6	6,37	1,688	4,00
	7	9,75	0,826	4,40
Ni (Metall)	1	0	1	0,80 bis 1,20
	2	3,65	0,078	2,70
	3	6,03	0,154	2,70

Tabelle 10.1: Spektrale Komponenten zur Modellierung des Ni 2p-Übergangs der NiO_x-Schichten. Adaptiert nach [178].

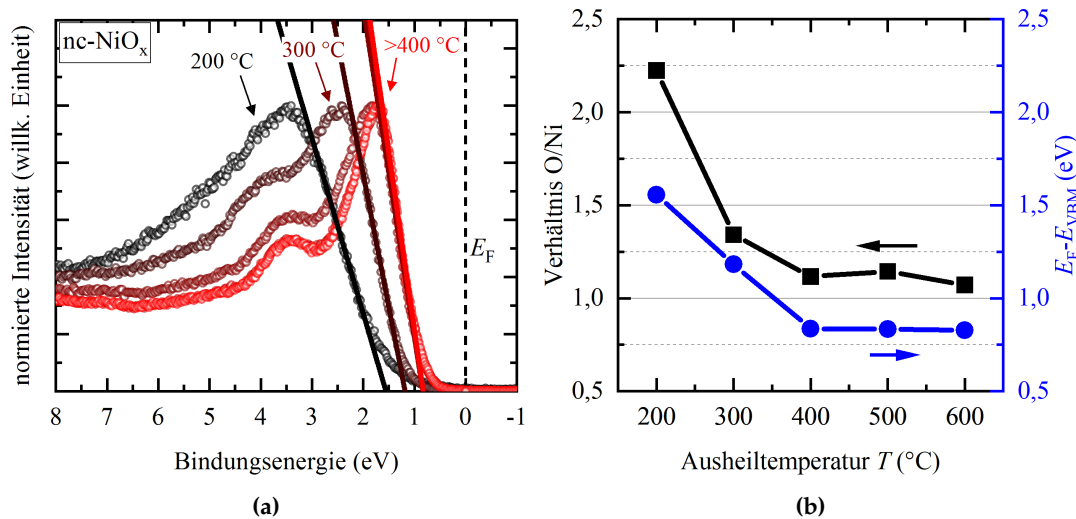


Abbildung 10.3: (a) VB-XPS-Spektren der nc-NiO_x-Schichten nach verschiedenen Temperprozessen. (b) O/Ni-Verhältnisse und $E_F - E_{VBM}$ der nc-NiO_x-Schichten in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur.

defektreicher Umgebung in diesem Fall eine gebundene OH⁻-Spezies darstellt, da die in der Vergangenheit untersuchten OH⁻-haltigen NiO_xH_y-Verbindungen ein O/Ni-Verhältnis zwischen 1,6 und 2,6 aufwiesen [337].

Desweiteren wurden seitens des Fraunhofer ISC auch XRD und infrarotspektroskopische Analysen der thermischen Zersetzungsprodukte durchgeführt. Detaillierte Beschreibungen der Experimente und Vorstellungen aller Ergebnisse sind im Artikel des Autors [338] zu finden. Zusammenfassend ist zu sagen, dass Ausheiltemperaturen über 300 °C erforderlich sind, um den C- und N-Gehalt in den Schichten zu reduzieren und chemisch reines NiO_x mit guter kristalliner Qualität zu erhalten.

Ausbildung der VB-Struktur

Aus XPS- oder UPS-Messungen des VB können der Abstand von Fermi-Energie zum VBM und die Austrittsarbeit ermittelt werden. Valenzband-XPS-Spektren (VB-XPS) des nc-NiO_x zwischen 8 eV und -1 eV BE sind in Abb. 10.3a dargestellt. Die Energieskala ist derart kalibriert, dass das gemeinsame Fermi-Niveau von Probe und Spektrometer bei $E_F = 0$ eV lokalisiert ist. Die energetische Lage des VBM E_{VBM} wird als Schnittpunkt der linearen Extrapolation der niederenergetischen Flanke des Spektrums mit der BE-Achse approximiert. Die Werte sind in Abbildung 10.3b in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur wiedergegeben. Die Fermi-Energie liegt nach einem Glühschritt bei 200 °C etwa 1,5 eV vom VBM entfernt. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Fermi-Niveau weiter in Richtung VB (oder das VB verbreitert sich aufgrund der Entwicklung neuer besetzter Zustände), bis es für Tempervorgänge mit $T \geq 400$ °C bei $E_F - E_{VBM} \approx 0,8$ eV in die Sättigung geht.

In UPS-Spektren (hier nicht gezeigt) ist die Sekundärelektronen-Höchstgrenze (engl. *secondary electron cutoff*) (SEC) auf der hochenergetischen Seite des Spektrums zu finden und durch einen sehr steilen Abfall der Intensität geprägt. Sie markiert den Punkt, bei dem die kinetische Energie der photoionisierten und inelastisch gestreuten Elektronen gerade noch ausreicht, um die Probenoberfläche zu verlassen und darauffolgend im Analysator detektiert zu werden. Analog zum VBM wird die energetische Lage der SEC (E_{SEC}) als Schnittpunkt der linearen Extrapolation der hochenergetischen Flanke des Spektrums mit der BE-Achse bestimmt. Die Austrittsarbeit W berechnet sich

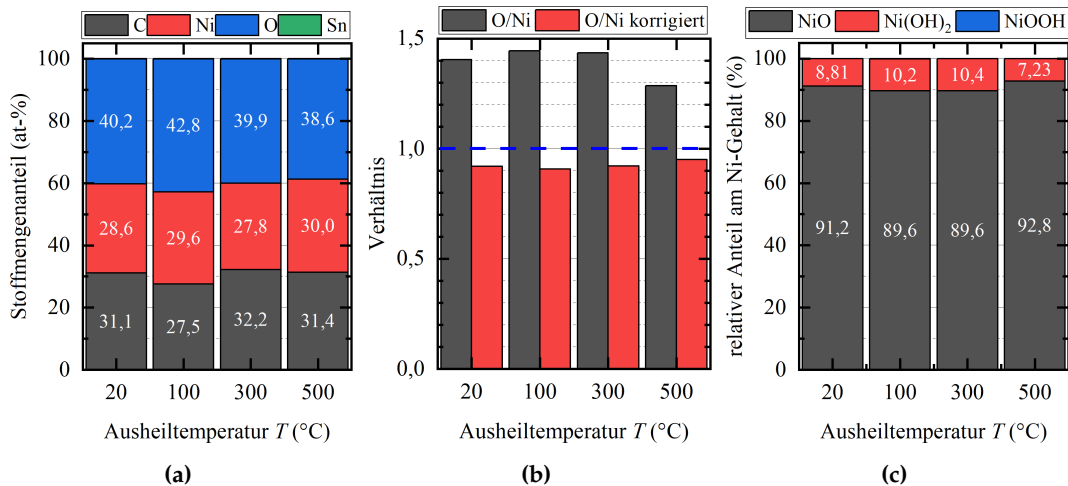


Abbildung 10.4: Aus XPS-Übersichtsspektren berechnete Oberflächenzusammensetzungen des s-NiO_x (a) und die zugehörigen $x = \text{O}/\text{Ni}$ -Verhältnisse (b). Aufgrund atmosphärischer Exposition müssen adsorbierte C – O-Verbindungen abgezogen werden, um die korrekten O/Ni-Verhältnisse zu berechnen, die für die intrinsischen Schichteigenschaften repräsentativ sind. Die Komponentenanalysen der Ni 2p_{3/2}-Übergänge (c) zeigen beinahe reine Ni²⁺-Zustände in Form von annähernd stöchiometrischem NiO für alle Ausheiltemperaturen.

anschließend aus der bekannten Anregungsenergie $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ zu [231]

$$W = 21,22 \text{ eV} - E_{\text{SEC}} . \quad (10.1)$$

Sie wird von zwei Faktoren beeinflusst. Dies ist einerseits die Lage des Fermi-Niveaus gegenüber den Bandkanten VBM bzw. LBM und andererseits die Lage der Bandkanten gegenüber dem Vakuum-Niveau, welche für das LB durch die Elektronenaffinität χ und für das VB durch das Ionisierungspotential $I_P = E_F - E_{\text{VBM}} + W$ ausgedrückt wird. Für nc-NiO_x liegt die Austrittsarbeit für Temperaturen $T > 300 \text{ °C}$ zwischen 4,5 eV und 4,8 eV und das Ionisierungspotential zwischen 5,3 eV und 5,6 eV, ungeachtet der exakten Temperatur. Auch Messungen an unterschiedlichen Stellen von ein und derselben Probe führen zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen, die allesamt in diesen Wertebereich fallen. Wird die intrinsische Bandlücke von NiO als etwa 3,6 eV [149] angenommen (die sich nachgewiesenermaßen kaum in diesem Temperaturbereich verändert [338]), so kann daraus abgeleitet werden, dass die Schichten nach einer Temperaturbehandlung bei mindestens 400 °C p-leitend sind.

10.2.2 Gesputtertes NiO_x

Identifizierung des chemischen Zustands

Für s-NiO_x wurden ebenfalls XPS-Untersuchungen durchgeführt. Die Berechnung der Zusammensetzung und des O/Ni-Verhältnisses sowie Bestimmung des chemischen Zustands orientierten sich dabei an dem im vorherigen Abschnitt etablierten Workflow. Die Ergebnisse sind in Abb. 10.4 veranschaulicht. Unabhängig von der Ausheiltemperatur wird etwa 30 at-% Kohlenstoff nachgewiesen, der durch eine Sputterreinigung der Oberfläche entfernt werden kann. Es handelt sich dabei also um eine reine Oberflächenkontamination durch die atmosphärische Exposition nach der Abscheidung. Das O/Ni-

Verhältnis liegt für alle Temperaturen zwischen 1,3 und 1,5 bzw. ist leicht unterstöchiometrisch (zwischen 0,9 und 1,0) nach Abzug der C – O – H-haltigen Komponenten. Im Gegensatz zum nc-NiO_x liegt beim s-NiO_x bereits ohne weitere Wärmebehandlung vorwiegend eine chemische NiO-Phase vor. Geringe Anteile von Ni(OH)₂ (\lesssim 10 at-%) sind zu finden, welche mutmaßlich durch Hydroxylierung der Oberfläche verursacht wurden. Es ist anzumerken, dass auch Spuren von Sn mit einem Stoffmengenanteil $< 0,1$ at-% nachgewiesen wurden. Dabei handelt es sich um eine unbeabsichtigte Kontamination, die vom metallischen Ni-Target herrührt.

Fermi-Energie-Position und Austrittsarbeit

VB-XPS-Spektren von s-NiO_x sind in Abb. 10.5a zu sehen. Hier ist initial die VB-Struktur schon so ausgeprägt, wie sie sich beim nc-NiO_x erst zwischen 300 °C und 400 °C entwickelt (vgl. Abb. 10.3a). Qualitativ und quantitativ sehen die Spektren für alle Ausheiltemperaturen nahezu identisch aus. Der Abstand zwischen Fermi-Energie und VBM $E_F - E_{VBM}$ und die Austrittsarbeit W wurden wie zuvor aus der linearen Extrapolation an die steigende bzw. fallende Flanke der VB-Emission aus XPS und UPS bzw. der SEC aus UPS berechnet. Die Werte sind in Abb. 10.5b gegeneinander aufgetragen. Punkte auf der eingezeichneten Gerade erfüllen die Gleichung $I_p = E_F - E_{VBM} + W$ und weisen alle das gleiche Ionisierungspotential I_p von 5,5 eV auf. Zwei Trends stechen hervor:

1. Eine höhere Ausheiltemperatur verringert die Austrittsarbeit in der Größenordnung von 0,1 eV, was durch eine Verschiebung der Fermi-Energie Richtung LB hervorgerufen wird.
2. Werte aus UPS (XPS) liegen eher linksseitig (rechtsseitig) der Geraden. Die Verschiebung zwischen korrespondierenden Werten von etwa $\simeq 0,05$ bis 0,1 eV ist größer als die Messunsicherheit und deutet auf eine Oberflächen-Bandverbiegung „nach oben“ hin.

10.2.3 Fazit, Neuheitswert und Implikationen

Zur Auswertung der XPS-Daten wurde anhand von Literaturwerten ein spektrales Fit-Modell des Ni 2p-Übergangs in CasaXPS implementiert, welches für nc-NiO_x erstmals Multiplett-Aufspaltung berücksichtigt und die Identifizierung der chemischen Phase und Quantifizierung des Oxidationszustands von Ni in verschiedenen Temperzuständen ermöglicht. Die Ergebnisse heben sich dahingehend von früheren Arbeiten zum nc-NiO_x ab [166, 167, 175]. Ni₂O₃ – wie in der Literatur berichtet [173] – tritt dabei nicht auf, sondern stattdessen Ni(OH)₂. Die Ergebnisse implizieren, dass nc-NiO_x als lochleitende Kontaktschicht in Perowskit/Si-Tandem-Solarzellen eingesetzt werden kann, nachdem es bei mindestens 400 °C an Luft getempert wurde. Aufgrund des hohen Ionisierungspotentials I_p von 5,3 bis 5,6 eV wird eine gute Bandanpassung zum Perowskit-Absorber mit niedriger VB-Diskontinuität und hoher LB-Barriere gewährleistet [71]. Der geringe Anteil an Ni³⁺-Spezies schränkt außerdem mögliche Redoxreaktionen an der Perowskit/NiO_x-Grenzfläche ein [73].

Die Notwendigkeit der Hochtemperaturbehandlung würde eine große Herausforderung für die Tandem-Integration mit der SHJ-Technologie darstellen, da diese Bottomzellen mit einer solch hohen Temperatur nicht kompatibel sind [63, 75]. Die Verwendung ebenso effizienter TOPCon-Bottomzellen erweist sich aufgrund ihres höheren Wärmebudgets nicht als Problem. Unter diesen Umständen grenzt das NiO_x

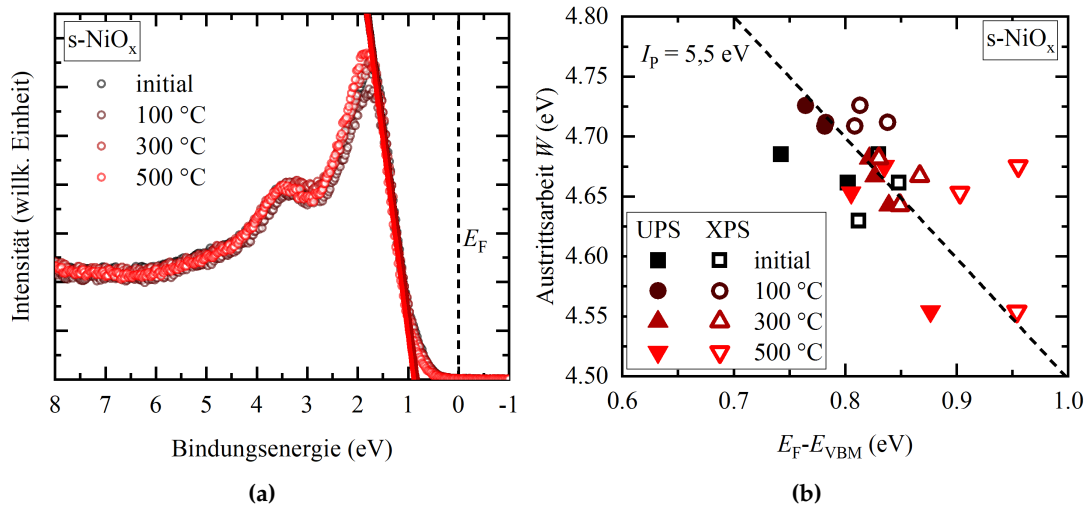


Abbildung 10.5: (a) VB-XPS-Spektren der s-NiO_x-Schichten nach verschiedenen Temperprozessen. (b) Austrittsarbeit der s-NiO_x-Schichten über den Abstand von Fermi-Energie zu VBM aufgetragen und in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur. $E_F - E_{VBM}$ wurde aus VB-XPS- und UPS-Daten bestimmt, die Austrittsarbeit über die SEC der UPS-Spektren. Die Unsicherheit aller Werte liegt bei etwa 0,02 bis 0,05 eV.

an die poly-Si(p⁺)-Schicht des Tunnelkontakts. Es stellt sich also die Frage, wie die NiO_x/poly-Si-Grenzfläche durch das Tempern beeinflusst wird.

Im Vergleich zum nc-NiO_x zeigen die Ergebnisse für s-NiO_x, dass passende chemische und elektronische Eigenschaften für den Einsatz als LTM bereits im Ausgangszustand nach der Abscheidung vorliegen. Eine weitere Temperaturbehandlung ist unter diesen Gesichtspunkten nicht notwendig, sodass s-NiO_x eine Niedertemperatur-Alternative zu nc-NiO_x darstellt und auch für SHJ-Bottomzellen geeignet ist.

10.3 Parasitäres Oxid an der NiO_x/c-Si-Grenzfläche

10.3.1 XPS-Charakterisierung der Grenzfläche

Die NiO_x/c-Si-Grenzfläche wurde für nc-NiO_x und s-NiO_x nach dem Tempern bei 300 °C und 500 °C mittels XPS-Tiefenprofilierung untersucht. Für s-NiO_x gibt es zusätzlich noch eine Messreihe im initialen Zustand (bei nominell 20 °C nach der Abscheidung). Die elementaren Profile als Funktion der Sputterzeit sind in Abbildung 10.6a und 10.6b für nc-NiO_x und s-NiO_x vergleichend dargestellt. Durch die Wärmebehandlung werden die NiO_x-Schichten dicker, deshalb beginnen die Signale der höheren Temperaturen nicht bei 0 s, sondern sind (aufgrund der Tiefenkalibrierung, siehe Abbildungsbeschreibung) zu negativen Zeiten hin verschoben. Mit dem ersten Sputterschritt werden die oberflächlichen Kontaminationen entfernt. Bemerkenswert ist dabei, dass innerhalb der NiO_x-Schichten stets ein Ni-Gehalt von etwa 60 at-% gemessen wird, sodass O/Ni ≈ 2/3. Das ist darauf zurückzuführen, dass beim Sputtern bevorzugt O gegenüber Ni entfernt wird [339]. Ein moderater Sauerstoffverlust von > 5,8 at-% und < 10 at-% wurde dafür berichtet [340] – in guter Übereinstimmung mit der vorliegenden Beobachtung. Das Substratsignal beginnt bei etwa 1000 s. Auffällig ist vor allem, dass O später und auch langsamer als Ni abfällt. Durch das Tempern „verschmieren“ die Elementsignale für beide NiO_x-Sorten. Ni fällt zusehends eher ab, zieht sich dafür

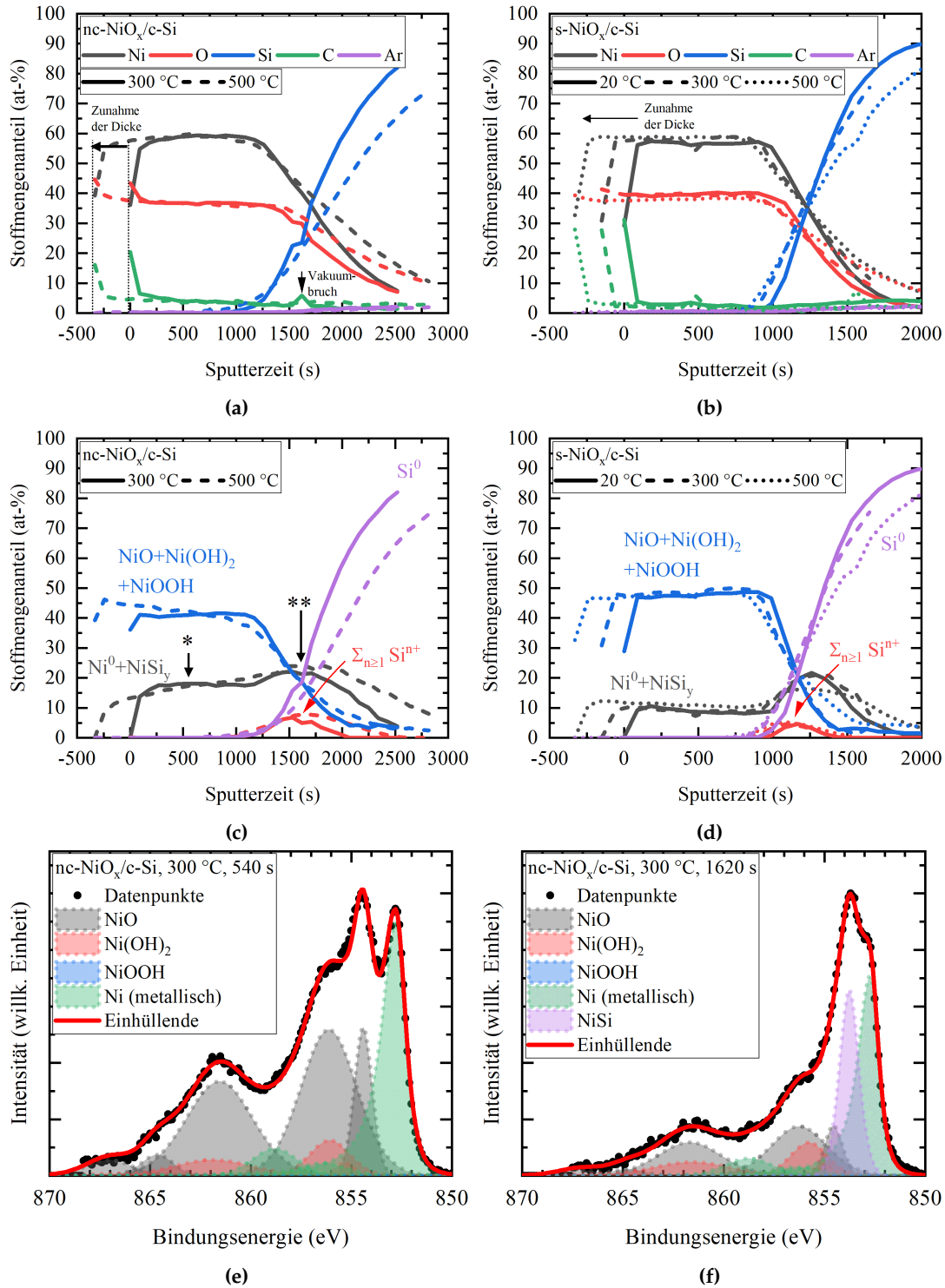


Abbildung 10.6: Quantifizierte XPS-Tiefenprofile des nc-NiO_x (a) bzw. s-NiO_x (b) auf c-Si nach verschiedenen Wärmebehandlungen. Aus den Ni 2p- und Si 2p-Detaillspektren sowie den quantifizierten Übersichtspektren wurden die Tiefenprofile nach ihren chemischen Zuständen aufgelöst ((c) für nc-NiO_x bzw. (d) für s-NiO_x). Die Profile der getemperten Proben wurden so entlang der Sputterzeit-Achse ausgerichtet, dass die Halbwerte der NiO+Ni(OH)₂+NiOOH-Stoffmengenanteile der fallenden Flanken übereinanderliegen. (e) und (f) zeigen die Ni 2p-Detaillspektren von nc-NiO_x (bei 300 °C getempert) während der Ar⁺-Ionen-Tiefenprofilierung nach 540 s und 1620 s. Die entsprechenden Positionen sind mit * und ** in (c) gekennzeichnet.

aber weiter in das Si, welches selbst eher ansteigt. Der Sauerstoffgehalt in den NiO_x-Schichten bleibt beim Tempern gleich, es reichert sich aber an der Si-Grenzfläche an.

Die Inspektion der Detailspektren ermöglicht einen besseren Einblick in die lokale Grenzflächenchemie. Analog zu Abb. 8.1a sind im Si 2p-Übergang der nc-NiO_x-Proben (s-NiO_x-Proben) bei etwa 1500 s (1100 s) Features zu entdecken, die dem stöchiometrischen SiO₂ (Oxidationszustand +4) und den Suboxiden Si₂O₃ (+3), SiO (+2) und Si₂O (+1) zuzuschreiben sind. Die Modellierung der Si 2p- und Ni 2p-Detailspektren wurde mit den Parametern aus den Tabellen 8.1 und 10.1 durchgeführt. Es ist zu beachten, dass durch das präferentielle Entfernen von Sauerstoff NiO, Ni(OH)₂ und NiOOH reduziert werden und dadurch elementares Ni mit Oxidationszahl ±0 entsteht. Das manifestiert sich durch drei weitere Komponenten im Ni 2p-Spektrum [178], die entsprechend der Werte in Tabelle 10.1 in das Fit-Modell implementiert wurden. Der Hauptpeak auf der niederenergetischen Seite der NiO-Struktur bei 852,7 eV wurde mit asymmetrischer Linienform und die Nebenpeaks mit GL(30)-Linienformen angepasst. Exemplarisch ist das Vorgehen für das Ni 2p-Spektrum von nc-NiO_x bei 540 s der Tiefenprofilierung in Abb. 10.6e zu sehen. Unmittelbar an der Grenzfläche zum c-Si kann der komplexe Ni 2p-Übergang nicht mehr ausreichend mit dem etablierten Modell beschrieben werden. Die Diskrepanz wird durch eine einzige weitere spektrale Komponente aufgelöst, welche um ca. 1 eV vom Ni⁰-Hauptpeak zu höheren BE verschoben ist, eine symmetrische Linienform und eine FWHM zwischen 0,9 eV und 1,2 eV besitzt (Abb. 10.6f). Aufgrund der Nähe zum Si wird vermutet, dass es sich hierbei um elektronische Anregung aus NiSi_y-Zuständen handelt. In der Tat liegen die PES-Übergänge von Ni₂Si und NiSi 0,7 eV bzw. 1,2 eV vom metallischen Ni entfernt [341] und zeigen kaum Satellitenemission zwischen 860 eV und 865 eV BE [342]. Die zugehörigen Si 2p-Peaks der Silizide weisen sehr geringe chemische Verschiebungen auf und überlappen deshalb größtenteils mit dem elementaren Si⁰ [341].

Der absolute molare Anteil jeder chemischen Spezies wurde nun aus den relativen Flächenanteilen der einzelnen Komponenten und dem gesamten Stoffmengenanteil des entsprechenden Elements berechnet. Die Tiefenprofile – jetzt nach chemischen Bindungen bzw. formalen Ionenladungen aufgeschlüsselt – sind in Abb. 10.6c für nc-NiO_x und 10.6d für s-NiO_x aufgeführt. Zum Zweck der Übersichtlichkeit wurden für Ni bzw. Si alle oxidischen und hydroxidischen Spezies sowie auch Ni⁰ mit NiSi_y zusammengefasst. Allgemein ist zu sehen, dass durch das präferentielle Sputtern von Sauerstoff zwischen 10 at-% und 20 at-% Ni⁰ entstehen. Innerhalb von 240 s hat sich ein stationärer Zustand eingestellt. Das Level der (hydr)oxidischen Nickelkomponenten liegt dann zwischen 40 at-% und 50 at-%. An der Grenzfläche bei etwa 1500 s (nc-NiO_x) bzw. 1100 s (s-NiO_x) fallen NiO+Ni(OH)₂+NiOOH ab, während elementares Si⁰ ansteigt. Zusammen mit diesem Anstieg tauchen auch alle höheren Si-Oxidationsstufen in Form von Si-Oxiden auf, wobei Si⁴⁺ den größten Teil ausmacht (hier nicht gezeigt). Für nc-NiO_x bei 300 °C werden auf diese Weise etwa 6,5 at-% Si-Oxide detektiert. Gleichzeitig wird auch eine Anreicherung von Ni⁰+NiSi von etwa 5 at-% gefunden. Bei der 500 °C-nc-NiO_x-Probe sind sowohl Ni⁰+NiSi_y als auch die Si-Oxide zulasten von NiO+Ni(OH)₂+NiOOH zu späteren Zeiten hin verbreitert und um wenige at-% am Maximum angestiegen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für das s-NiO_x. Auch hier sind an der Grenzfläche zum c-Si SiO₂ und dessen Suboxide nachweisbar, es ist jedoch eine klare Trennung zum Maximum von Ni⁰+NiSi_y festzustellen. Mit höherer Temperatur verschiebt sich das Maximum von $\sum_{n \geq 1} \text{Si}^{n+}$ zu früheren Zeiten, während das Maximum von Ni⁰+NiSi_y etwa an der gleichen Stelle bleibt. Der Maximalwert wird aber kleiner und die FWHM steigt.

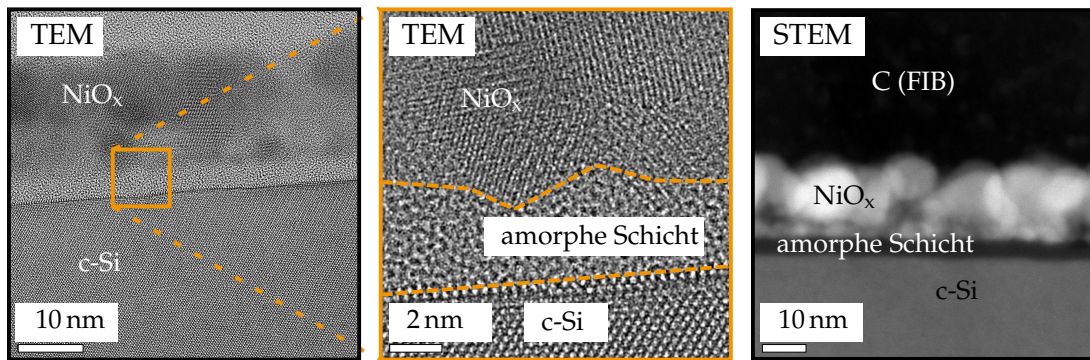


Abbildung 10.7: TEM- und STEM-HAADF-Querschnittsaufnahmen der nc-NiO_x/c-Si-Grenzfläche nach Wärmebehandlung bei 500 °C. Die einzelnen Schichten sind gekennzeichnet. Aufgrund des Z-Kontrasts in STEM-HAADF ist die amorphe Schicht an der NiO_x/c-Si-Grenzfläche gut als schwarze Zwischenschicht zu erkennen. Die schwarze Schicht im oberen Teil des Bildes (C (FIB)) ist die vor der Lamellenpräparation aufgebraachte C-Schutzschicht.

10.3.2 TEM/STEM-EELS-Charakterisierung der Grenzfläche

Die Beobachtungen werden auf der Nanoskala durch hochauflösende TEM/STEM-Untersuchungen bestätigt. Typische TEM-Aufnahmen der bei 500 °C getemperten nc-NiO_x-Probe sind in Abb. 10.7 aufgeführt. Zwischen dem c-Si-Substrat und den polykristallinen Körnern der nc-NiO_x-Schicht befindet sich eine geschlossene amorphe Zwischenschicht mit einer Dicke von 3 bis 4 nm. Das NiO_x selbst ist ebenfalls geschlossen und hat eine Dicke von 17 bis 20 nm. In der Nähe der amorphen Phase befinden sich feinere Körner, gefolgt von größeren Körnern, die sich bis zur Schichtoberfläche erstrecken. Die Grenzflächenschicht ist im Rastermodus und dem HAADF-Bild noch deutlicher zu erkennen. Der Materialkontrast in diesem Abbildungsmodus deutet darauf hin, dass die Schicht aus einem Material mit einer niedrigeren mittleren Ordnungszahl als Si und NiO besteht.

Die lokalen chemischen Bindungseigenschaften wurden mit EELS im STEM-Modus genauer untersucht. Abb. 10.8a zeigt einen EELS-Linienscan über die Grenzfläche im Energiebereich zwischen 60 eV und 200 eV. Die entsprechenden Messpositionen sind im STEM-HAADF-Bild anhand des farbigen Balkens markiert. Der Farbcode steht hier für verschiedene Bereiche, die sich sowohl spektral als auch mikrostrukturell voneinander unterscheiden. Der Energieverlust an der Si-L_{2,3}-Kante des c-Si-Substrats (grauer Bereich) liegt bei etwa 99 eV mit einem Peak bei 101,6 eV – die Charakteristika für Si – Si-Bindungen. Im Gegensatz dazu stammt der größte Teil der Intensität innerhalb der nc-NiO_x-Schicht (violette Markierung) in diesem Energiebereich von Ni-M_{2,3}-Elektronen mit der Verlustkante bei 63,5 eV. Die Intensität bei Energien über 85 eV ist ausschließlich auf eine angepasste Hintergrundkorrektur zurückzuführen. Im Areal zwischen nc-NiO_x und c-Si (hellblau markiert) ändert die Si-L_{2,3}-ELNES ihre Feinstruktur, was auf eine andere chemische Si-Verbindung hindeutet. Die Daten wurden nach der räumlichen Differenztechnik ausgewertet, indem das elementare Si-L_{2,3}-Verlustspektrum (Position 3 der Messung) von den Spektren im Grenzflächenbereich mit einem geeigneten Gewichtungsfaktor subtrahiert wurde [308–310]. Das resultierende Spektrum (siehe Abb. 10.8) entspricht in den Grundzügen der Form von SiO₂ mit den lokalen Maxima bei 108 eV und 115 eV [279, 280]. Die Verlustkante beginnt jedoch schon bei 101 eV und steigt bis zum ersten Peak an. Solch ein Verhalten ist für

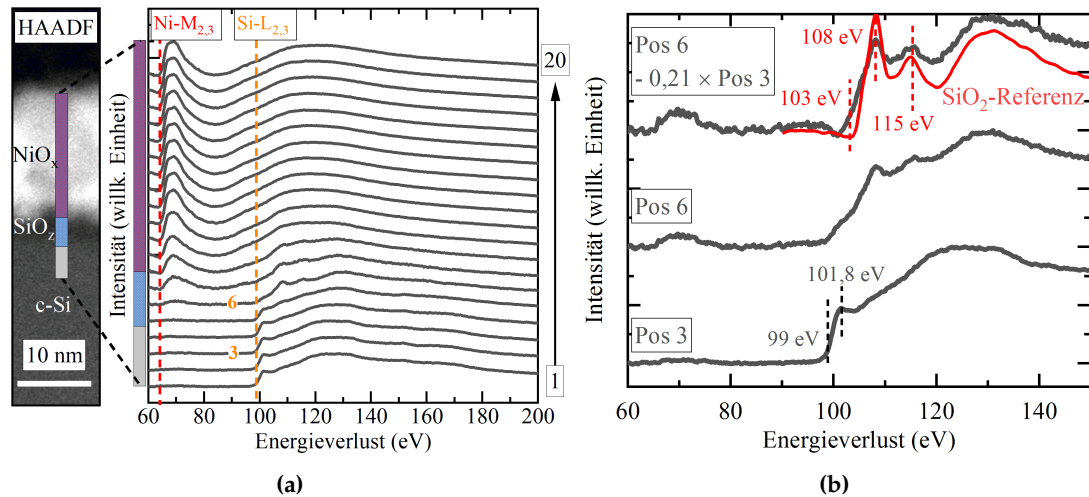


Abbildung 10.8: (a) EELS-Spektren der Ni-M_{2,3}- und Si-L_{2,3}-Verlustkanten entlang der nc-NiO_x/c-Si-Grenzfläche nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C. Die Aufnahmepositionen der Spektren entlang des Linienscans sind durch den farbigen Balken in der STEM-HAADF-Aufnahme markiert. Sie sind von unten nach oben von 1 bis 20 durchnummeriert. Der charakteristische Fingerabdruck der SiO₂-ELNES ist im Grenzflächenbereich zwischen NiO_x und c-Si zu finden, wie anhand des gewichteten Differenzspektrums der Spektren Nr. 6 (an der Grenzfläche) und 3 (c-Si-Volumen) erkannt werden kann (b). Zur Veranschaulichung ist die Si-L_{2,3}-ELNES von SiO₂ (Daten von [279]) in Rot eingezeichnet.

homogenes und unterstöchiometrisches SiO_z mit $z < 2$ bekannt [280].

Die O-K- und Ni-L_{2,3}-Verlustkanten an anderen Messpositionen gemäß Abb. 10.9a (links) sind in Abb. 10.9a (rechts) zu sehen. Die O-K-ELNES innerhalb der nc-NiO_x-Schicht (violetter Bereich auf dem farbigen Balken) weist vier Merkmale auf, die mit 1 bis 4 bezeichnet sind. Ihr Auftreten ist charakteristisch für O in NiO [343]. Bei der Annäherung an das Si-Substrat nimmt die O-K-Intensität zunächst ab (brauner Bereich) und steigt dann wieder an (blauer Bereich auf dem farbigen Balken). Dort unterscheidet sich die O-K-ELNES deutlich von der des NiO und ist eher ein Hinweis auf O in SiO₂ [311]. Innerhalb des c-Si gibt es schließlich keine O-K-Intensität mehr (grauer Bereich). Die Ni-L₃- und Ni-L₂-Verlustkanten im Energiebereich zwischen 840 eV und 880 eV sind ebenfalls in der Abbildung zu sehen. Sie stellen die ELNES dar, die theoretisch und experimentell für Ni²⁺-Ionen in NiO berichtet wurde [343, 344]. Sie unterscheidet sich deutlich von der der $\geq +3$ -Oxidationszustände, da die L₃-Kante steiler ansteigt und sich zwei weniger intensive Merkmale auf der hochenergetischen Seite des Hauptpeaks befinden, was zu einer asymmetrischen Linienverbreiterung bei unzureichender Energieauflösung führt [344]. Die Ni-L_{2,3}-Intensität sinkt im braun-markierten Grenzflächenbereich auf Null und bleibt anschließend auf dem Niveau. Die integrierten Intensitäten der Ni-L_{2,3}-Kante $\tilde{I}_{\text{Ni-L}_{2,3}}$ und der NiO-spezifischen O-K-ELNES (Feature 1) $\tilde{I}_{\text{O-K1}}$ sind in Abb. 10.9b dargestellt. Sie wurden so gewichtet, dass sie im Zentrum des violett-markierten Areals, also innerhalb der nc-NiO_x-Schicht, gleich sind. Anhand dieses Vorgehens können unterschiedliche Steigungen und Anfänge von $\tilde{I}_{\text{O-K1}}$ und $\tilde{I}_{\text{Ni-L}_{2,3}}$ beobachtet werden. Das weist auf einen Überschuss von Ni zwischen SiO_z und nc-NiO_x hin, der nicht an O gebunden ist. Diese Beobachtung harmonisiert mit dem Überschuss von Ni⁰+NiSi_y, der durch die XPS-Tiefenprofile festgestellt wurde.

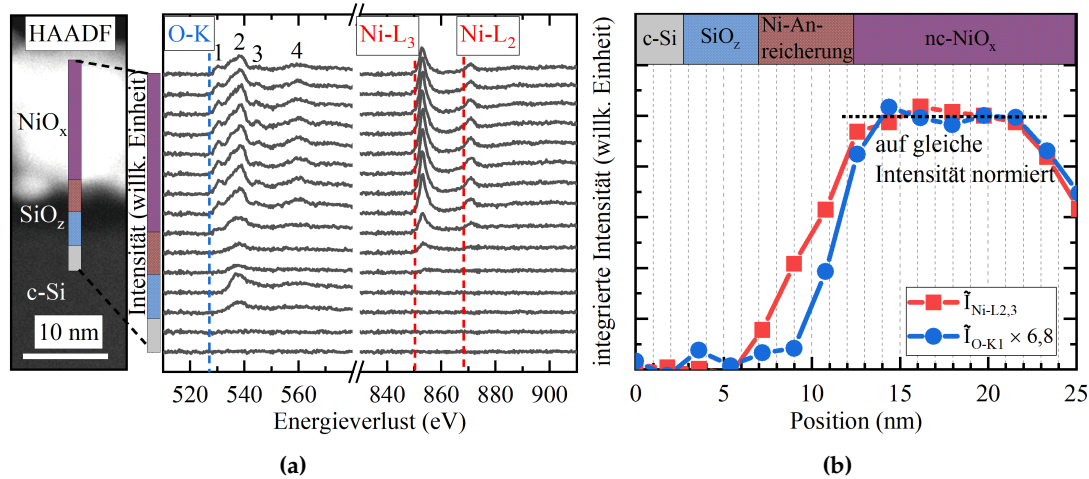


Abbildung 10.9: (a) EELS-Spektren der O-K- und Ni-L₃/L₂-Verlustkanten entlang der nc-NiO_x/c-Si-Grenzfläche nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C. Die Aufnahmepositionen der Spektren entlang des Linienscans sind durch den farbigen Balken in der STEM-HAADF-Aufnahme markiert. (b) Integrierte Intensitäten der Ni-L_{2,3}-Kanten $\bar{I}_{\text{Ni-L}_{2,3}}$ und der NiO-spezifischen O-K-ELNES (Feature 1) $\bar{I}_{\text{O-K1}}$ entlang des Linienscans aus (a). Die integrierten Intensitäten wurden so gewichtet, dass gleiche Werte im Zentrum der NiO_x-Schicht erzielt werden. Der farbige Balken hat in beiden Abbildungen das gleiche Maß.

10.3.3 Fazit und Neuheitswert

Für nc-NiO_x und s-NiO_x wurden unter prozessrelevanten Konditionen parasitäre Siliziumoxide an der NiO_x/c-Si-Grenzfläche nachgewiesen. Erstmals wurde demonstriert, dass es bei höherer Temperaturbehandlung der Proben zu einer weiteren Materialumverteilung kommt und der Anteil an oxidischen Si-Spezies steigt. Am Beispiel von nc-NiO_x wurde gezeigt, dass diese SiO₂-Nanoschicht eine Dicke von 3 bis 4 nm aufweist. Ähnliches ist anhand der XPS-Ergebnisse für s-NiO_x zu erwarten. Aus den vorangegangenen Kapiteln zu AZO/c-Si- bzw. ITO/a-Si-Grenzflächen ist greifbar, dass solch eine dicke SiO₂-Schicht zu einer signifikanten Transportbarriere und damit hohen Kontaktwiderständen führen müsste.

10.4 Einbau von Ni an der NiO_x/c-Si-Grenzfläche

Die parasitäre SiO₂-Bildung könnte durch eine Festkörperreaktion an der NiO_x/Si-Grenzfläche getrieben werden, bei der NiO zu Ni reduziert wird und der freiwerdende Sauerstoff zur Si-Oberfläche diffundiert. Details dazu werden in der Diskussion beleuchtet. Auf diesem Grundgedanken aufbauend, wurde nun untersucht, ob diese mutmaßliche Sauerstoffbewegung durch eine nm-dünne metallische Ni-Opferschicht an der NiO_x/c-Si-Grenzfläche „abgefangen“ werden kann [345]. Informationen zur Probenpräparation sind in Kapitel 6.1 aufgeführt.

10.4.1 XPS-Charakterisierung der Grenzfläche

XPS-Tiefenprofile der NiO_x/Ni/c-Si-Proben für 300 °C und 500 °C Ausheiltemperatur sind in Abb. 10.10 zusammengestellt. Der Einbau von Ni macht sich bei 300 °C für beide NiO_x-Sorten gleichermaßen bemerkbar. Es kommt zu einer Anreicherung von

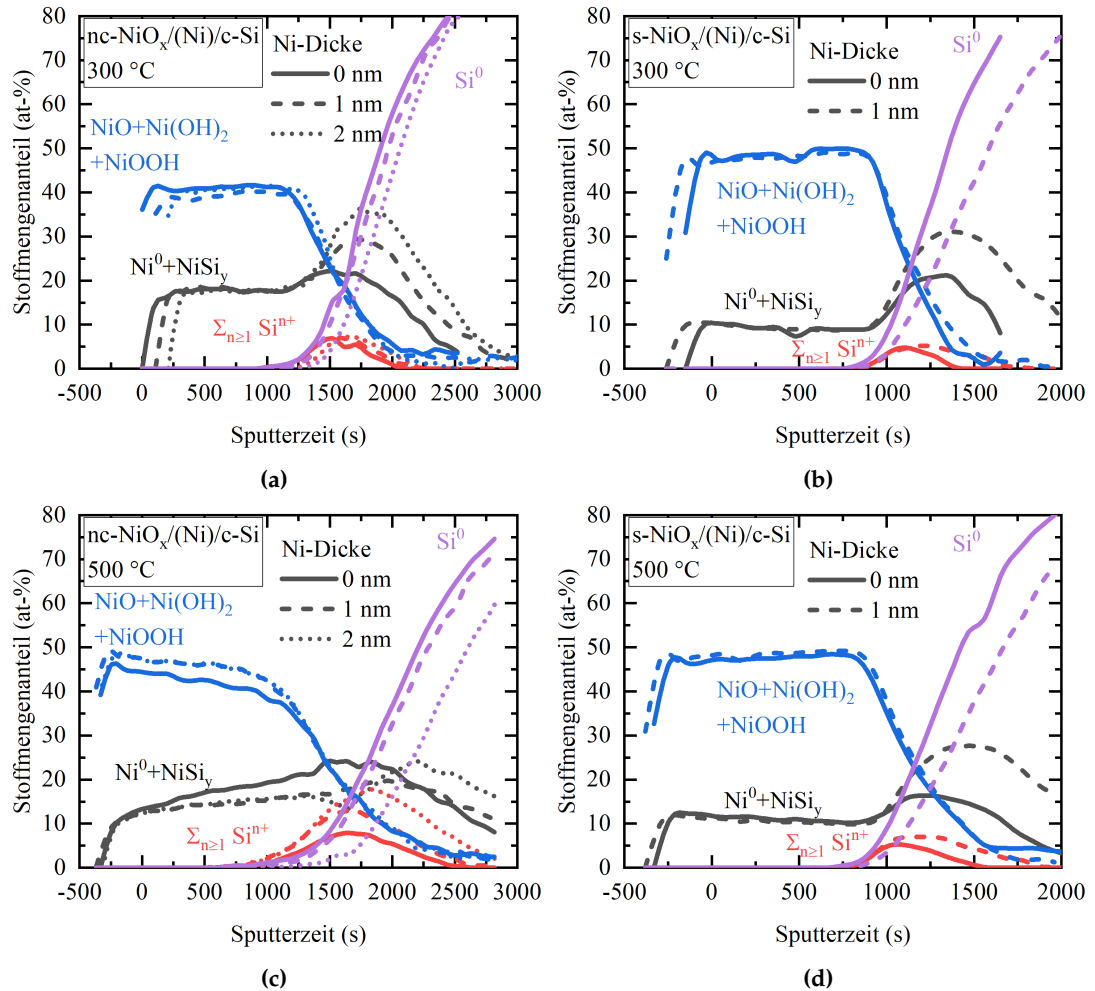


Abbildung 10.10: XPS-Tiefenprofile der NiO_x/(Ni)/c-Si-Proben ((a),(c) für nc-NiO_x bzw. (b),(d) für s-NiO_x) nach dem Tempern bei 300 °C ((a),(b)) und 500 °C ((c),(d)). Aus den Ni 2p- und Si 2p-Detailspektren sowie den quantifizierten Übersichtsspektren wurden die Tiefenprofile nach ihren chemischen Zuständen aufgelöst. Die Profile wurden so entlang der Sputterzeit-Achse ausgerichtet, dass die Halbwerte der NiO+Ni(OH)₂+NiOOH-Stoffmengenanteile der fallenden Flanken übereinander liegen.

Ni⁰+NiSi_y-Spezies an der steigenden Flanke des Si⁰-Signals. Die elementaren und oxidischen Si-Signale sind geringfügig zu größeren Sputterzeiten verschoben und leicht verbreitert. Bei 500 °C gibt es signifikante Unterschiede zwischen nc-NiO_x und s-NiO_x. Bei nc-NiO_x hat eine sichtbare Umverteilung der chemischen Spezies gegenüber 300 °C stattgefunden. Das Maximum der Ni⁰+NiSi_y-Anreicherung verliert an Höhe, wird aber breiter und verschiebt sich weit in das c-Si. Gleichzeitig steigen die oxidischen Si-Signale auf bis zu 20 at-% bei 2 nm Ni und werden ebenfalls breiter. Das Maximum der oxidischen Si-Spezies fällt ungefähr auf ein lokales Minimum von Ni⁰+NiSi_y. Außerdem startet das elementare Si-Signal deutlich hinter dem oxidischen Si-Signal. Dies sind Anhaltspunkte dafür, dass sich hier eine Doppelschicht aus SiO_z und NiSi_y gebildet hat. Bei s-NiO_x geschehen weniger chemische Änderungen. Ni⁰+NiSi_y und $\sum_{n \geq 1} \text{Si}^{n+}$ sind bei 500 °C gegenüber 300 °C lediglich leicht zu höheren Sputterzeiten verbreitert.

Die Summen der oxidischen Si-Signale der Tiefenprofile sind in Abb. 10.11a vergrößert dargestellt. Sie wurden mit Gl. 8.1 angepasst, um deren FWHM in Einheiten der Sputterzeit als Maße der SiO_z-Dicken zu berechnen. Die endliche und verschiedene Informationstiefe der Photoelektronen mit unterschiedlicher E_{kin} wurde dabei vernachlässigt. Die entsprechenden Halbwertsbreiten sind in Abb. 10.11b für nc-NiO_x sowie 10.11c für s-NiO_x in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur und der Ni-Dicke aufgeführt. Die geringsten Oxiddicken werden für die niedrigsten Temperaturen von 300 °C (nc-NiO_x) bzw. 20 °C (s-NiO_x) vorgefunden. Höhere Temperaturen führen in beiden Fällen zu einer Verdickung der SiO_z-Schicht. Der Einbau von Ni begünstigt tendenziell das Wachstum der SiO_z-Schicht.

10.4.2 TEM/STEM-EDX-Charakterisierung der Grenzfläche

Eine TEM-Aufnahme der nc-NiO_x/Ni (2 nm)/c-Si-Grenzfläche, die bei 500 °C getempert wurde, ist in Abb. 10.12 (links) dargestellt. Im unteren Bereich der Abbildung ist das c-Si-Substrat zu sehen. Darüber schließt sich eine Zwischenschicht (IL1) mit zwei unterschiedlichen kristallinen Strukturen (A und B) an. Eine weitere Zwischenschicht (IL2) befindet sich zwischen IL1 und dem nc-NiO_x im oberen Bereich des Bildes. Die Struktur A in IL1 hat die Form von inversen Pyramiden und wird durch Flächen begrenzt, die parallel zu Si{111}-Ebenen verlaufen. Die Pyramiden weisen unterschiedliche Höhen auf, ihre Spitzen reichen bis zu 50 nm in das c-Si hinein. Bei Struktur B handelt es sich eher um eine lange Nanoschicht an der Grenzfläche zwischen IL2 und Si(100). Ihre Dicke ist nicht gleichmäßig. SAED (hier nicht aufgeführt) zeigt die epitaktische Beziehung beider Strukturen zum c-Si. Weder Typ A noch Typ B sind geschlossen, sodass es Bereiche gibt, in denen das c-Si in direktem Kontakt mit IL2 steht. IL2 ist kontinuierlich mit einer Dicke von etwa 10 nm und amorph. An IL2 grenzt das polykristalline nc-NiO_x auf der Oberseite. Es besteht aus Nanokristalliten in einer amorphen Matrix.

Informationen zur elementaren Verteilung wurden über STEM-EDXS-Mappings gewonnen. Die elementspezifischen Röntgenintensitäten und das zugehörige HAADF-Bild sind in Abb. 10.12 (rechts) aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, dass IL1 – wie schon anhand der XPS-Tiefenprofile spekuliert – eine NiSi_y-Verbindung ist. Die Quantifizierung der EDXS-Spektren ergibt ein Verhältnis von $y = \text{Si} : \text{Ni} \approx 2 : 1$ für beide Bereiche. IL2 ist SiO_z mit $z \leq 2$. Mit etwa 10 nm Ausdehnung ist es rund doppelt so dick wie die SiO_z-Schicht in Abb. 10.7. Außerdem fällt bei diesem Vergleich auf, dass die nc-NiO_x-Schicht poröser ist, falls sich vor der Prozessierung Ni auf dem Substrat befand. Aus diesen Erkenntnissen und mit Abb. 10.10 werden zwei Sachverhalte abgeleitet:

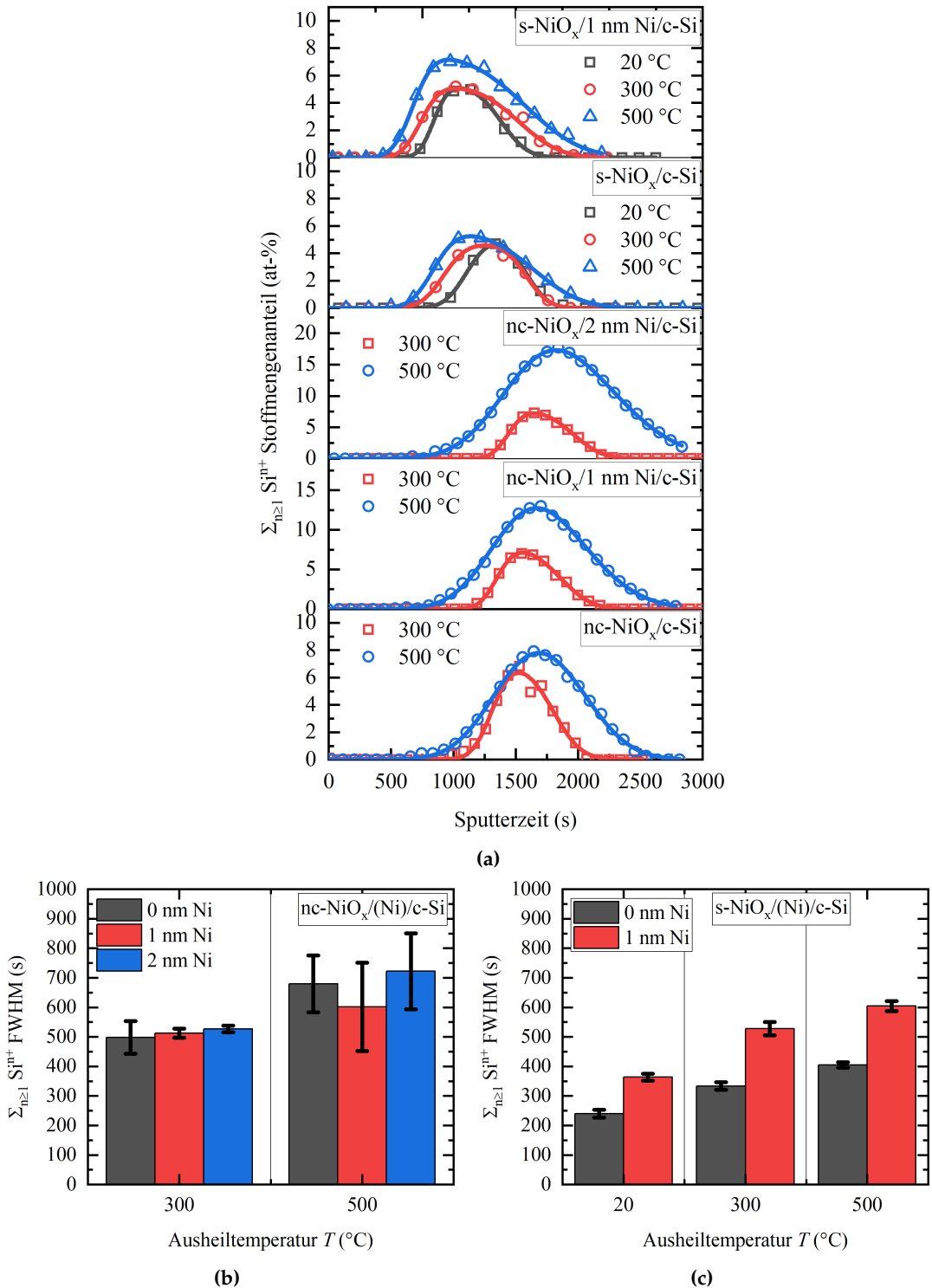


Abbildung 10.11: (a) Vergrößerte Darstellung der oxidischen Si-Signale (Summe aus allen oxidischen Komponenten) an der NiO_x/(Ni)/c-Si-Grenzfläche (Symbole) und Kurvenanpassung gemäß Gl. 8.1 (Linien). (b)(c) Aus (a) berechnete FWHM der oxidischen Si-Signale als Kennzahlen für die SiO₂-Schichtdicken in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur T und der Ni-Dicke für nc-NiO_x und s-NiO_x.

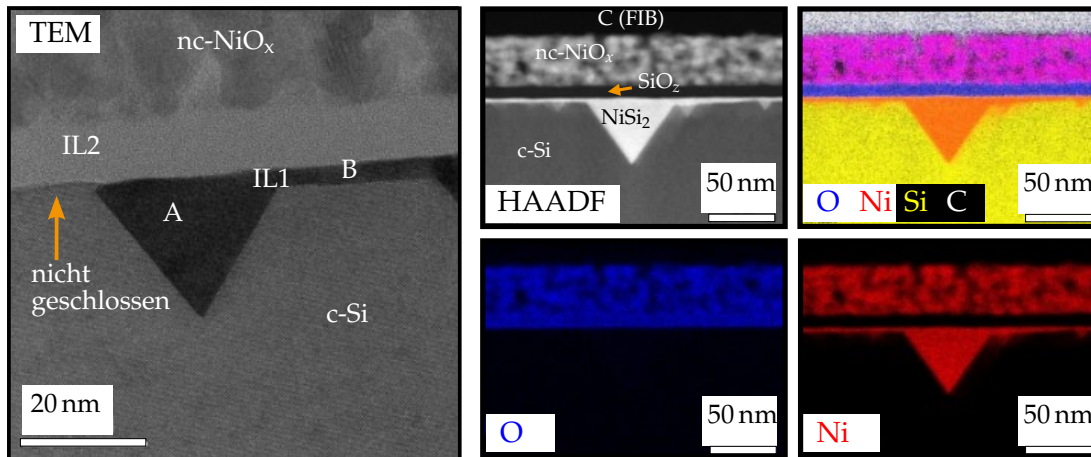


Abbildung 10.12: TEM- und STEM-HAADF-Querschnittaufnahmen sowie EDXS-Mappings der nc-NiO_x/Ni (2 nm)/c-Si-Grenzfläche nach der Wärmebehandlung bei 500 °C. Die Schichten sind gekennzeichnet, die Erklärung dazu erfolgt im Text.

- Beim Erhitzen zwischen 300 °C und 500 °C reichert sich nc-NiO_x zusätzlich mit O an, sodass ein Gradient im oxidischen Ni-Signal sichtbar wird. Das wird für s-NiO_x nicht beobachtet.
- Bei s-NiO_x ist die Grenzflächenreaktion schwächer ausgeprägt als bei nc-NiO_x.

10.5 Einbau von Ni an der NiO_x/poly-Si-Grenzfläche

10.5.1 XPS-Charakterisierung der Grenzfläche

XPS-Tiefenprofile von Ag/NiO_x/(Ni)/poly-Si/c-Si-Proben nach verschiedenen Wärmebehandlungen sind in Abb. 10.13 gegenübergestellt. Für nc-NiO_x bei 300 °C (Abb. 10.13a) ohne Ni-Zwischenschicht sind neben der Durchmischung von Ag und den oxidischen bzw. hydroxidischen Ni-Spezies auch elementare und oxidische Si-Signale für kleine Sputterzeiten sichtbar. Das deutet an, dass es Risse oder Poren in den Schichten über dem Si gibt, die möglicherweise bei der Effusion C – O – H-haltiger Spezies bei der Umwandlung des nc-NiO_x von Ni(OH)₂ zu NiO_x entstehen. Inklusive Ni-Zwischenschicht ist diese Durchmischung weniger stark ausgeprägt und außerdem ist der Ni⁰+NiSi_y-Überschuss an der poly-Si-Grenzfläche zu erfassen. Bei 500 °C (Abb. 10.13c) ist keine Durchdringung der Kontaktmaterialien festzustellen. Durch Hinzufügen von 2 nm Ni an der nc-NiO_x/poly-Si-Grenzfläche sind alle Signale außer Ag auf der Sputterzeit-Skala breiter geworden und Si⁰ fängt später an. Es ist zu beachten, dass die 500 °C-Probe nicht sequentiell aus der 300 °C-Probe hervorgegangen ist. Durch die schlechte Haftung des nc-NiO_x bei der Abscheidung auf den Substraten wurden die Schichtsysteme vor der Ag-Deposition getempert. Daraus ergibt sich, dass nc-NiO_x bei 500 °C kompakter aufgebaut zu sein scheint als bei 300 °C.

Tiefenprofile der Ag/s-NiO_x/(Ni)/poly-Si/c-Si-Proben nach dem Tempern bei 100 °C sind in Abb. 10.13b dargestellt. Qualitativ gleichen sie denen von (c). Bei etwa 1500 s endet Ag und beginnt die NiO_x-Schicht. Gleichzeitig fängt das Ni⁰+NiSi_y-Signal zu steigen an, wobei dessen Maximum gegenüber dem von NiO_x weiter Richtung Si verschoben ist. Bei 2000 s startet Si, wobei auch hier Signale von SiO₂ identifiziert werden. Die 2 nm Ni erhöhen den Ni⁰+NiSi_y-Anteil direkt an der Si-Oberfläche zulasten von Si⁰.

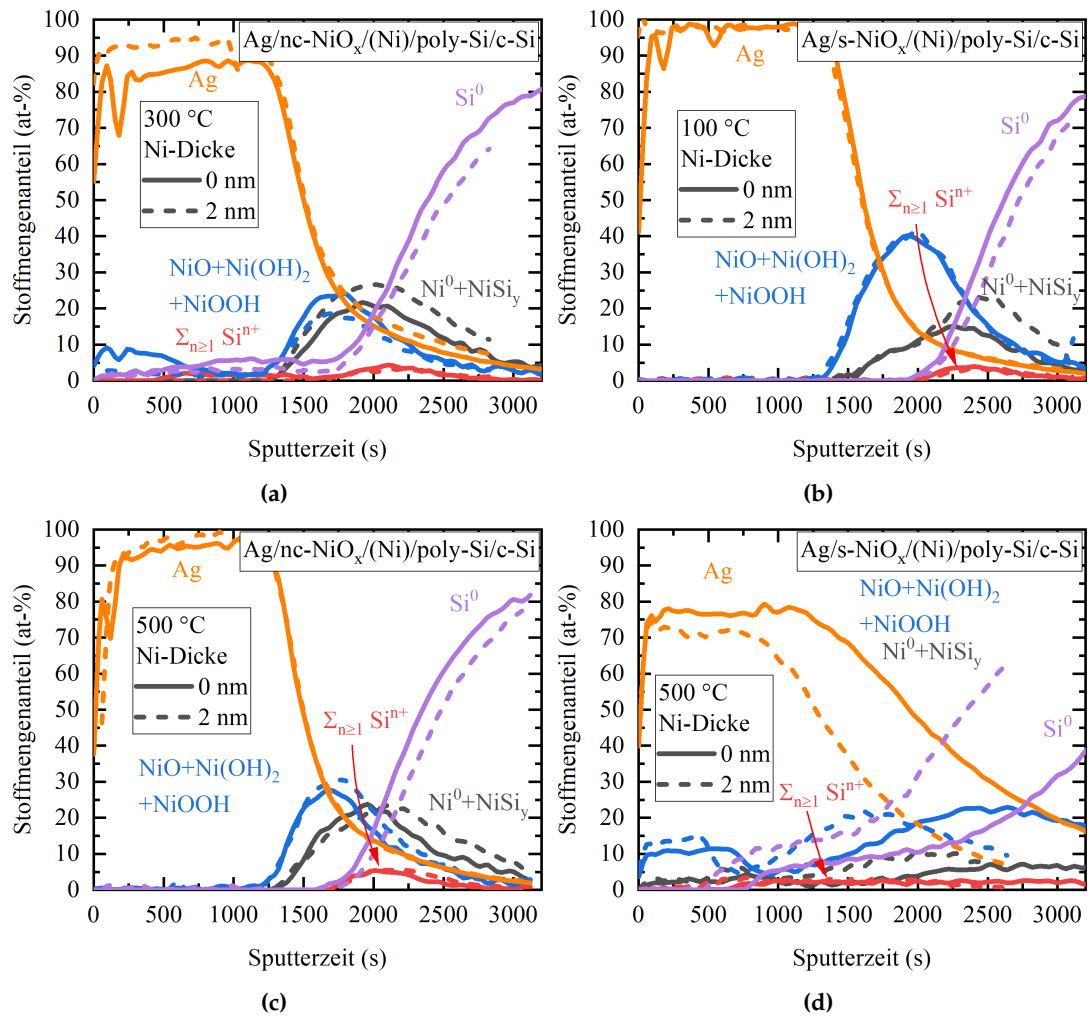


Abbildung 10.13: XPS-Tiefenprofile der Ag/NiO_x/(Ni)/poly-Si/c-Si-Grenzflächen ((a),(c) für nc-NiO_x bzw. (b),(d) für s-NiO_x) nach verschiedenen Wärmebehandlungen. Aus den Ni 2p- und Si 2p-Detailspektren sowie den quantifizierten Übersichtsspektren wurden die Tiefenprofile nach ihren chemischen Zuständen aufgelöst.

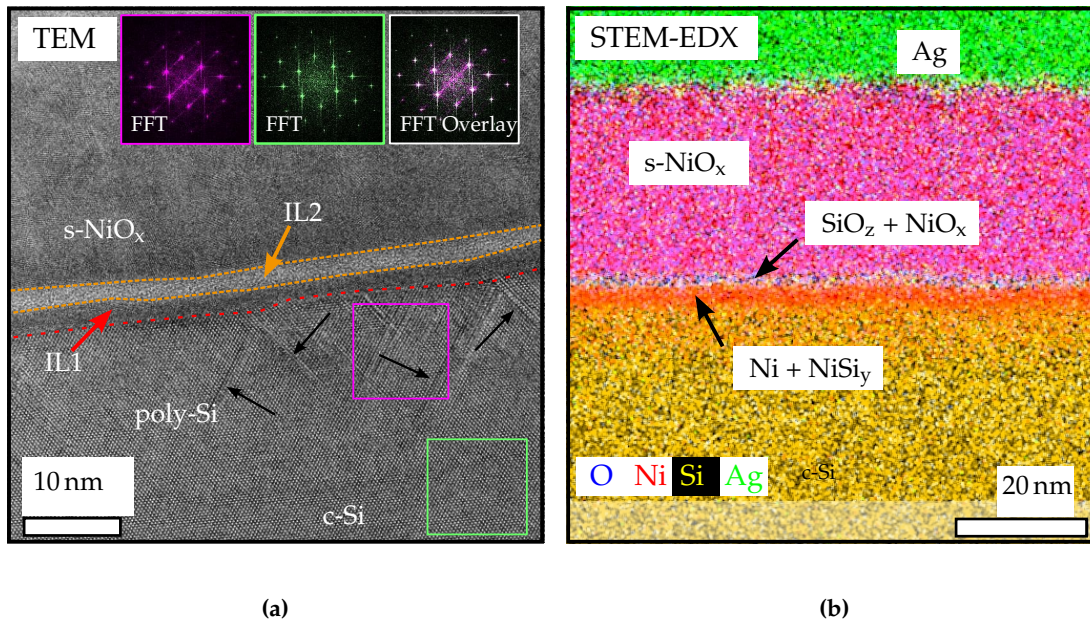


Abbildung 10.14: Eine TEM-Aufnahme (a) und ein STEM-EDXS-Mapping (b) des Ag/s-NiO_x/Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Schichtstapels nach der Wärmebehandlung bei 100 °C. Schwarze Pfeile markieren Planardefekte. Die Inserts in (a) zeigen FFT der grün und violett gekennzeichneten Regionen sowie deren Überlagerung.

Alle anderen Signale sind davon unberührt. Bei 500 °C sieht die Situation vollkommen anders aus. Hierbei ist es zu einer kompletten Durchmischung der Kontaktschichten gekommen – unabhängig davon, ob die metallische Ni-Schicht ursprünglich vorhanden war oder nicht.

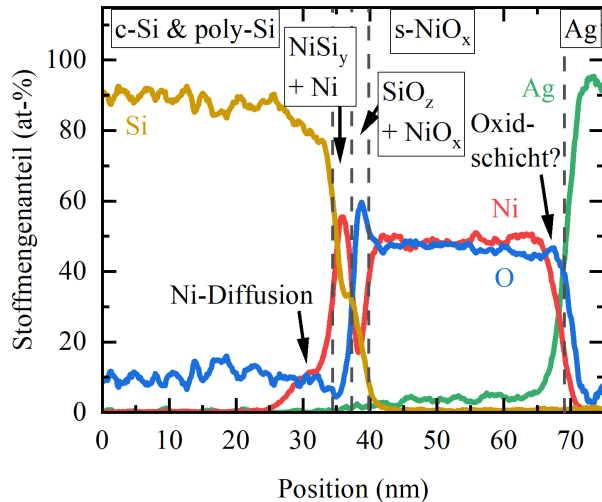
10.5.2 TEM/STEM-EDX-Charakterisierung der Grenzfläche

Eine TEM-Aufnahme und ein STEM-EDXS-Mapping des Ag/s-NiO_x/Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Schichtstapels nach der Wärmebehandlung bei 100 °C sind in Abb. 10.14 aufgeführt. Im poly-Si sind keine individuellen Körner erkennbar. Es ist somit nicht polykristallin, sondern einkristallin¹. Es ist epitaktisch zum c-Si orientiert und weist viele Planardefekte auf {111}-Ebenen auf, wie anhand der deckungsgleichen schnellen Fourier-Transformationen (FFT) der violett- und grün-markierten Bereiche (entspricht Raumfrequenzen der poly-Si-Schicht und des c-Si-Substrats) festzustellen ist. Es gibt eine nanoskopische Doppelschichtstruktur aus zwei Zwischenschichten IL1 und IL2 zwischen Si und s-NiO_x, wobei IL1 mit stärker streuenden Atomen an das Si grenzt. Beide Zwischenschichten sind etwa 1,9 nm bis 2,0 nm dick. IL1 ist teilkristallin und IL2 ist amorph. Die s-NiO_x-Schicht ist geschlossen. Sie besteht aus dichten, säulenartigen Kristalliten, deren Längsausdehnungen lokal Schichtdicke erreichen. Der Durchmesser der Körner ist im oberen Bereich nahe der Grenzfläche zu Ag größer als im unteren Bereich an der Grenzfläche zu IL2, wo sich zusätzlich feine Körner an der Basis der Säulen Kristallite befinden.

Das STEM-EDXS-Mapping in Abb. 10.14b enthüllt, dass IL1 hauptsächlich aus Ni und zu geringerem Anteil aus Si besteht. IL2 weist Intensitäten der Elemente Si, O

¹Der entsprechende Bereich von etwa 20 nm zwischen IL1 und c-Si wird im Weiteren trotzdem als poly-Si bezeichnet.

Abbildung 10.15: Quantifizierter EDXS-Linienscan über den Ag/s-NiO_x/Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Kontakt nach der Wärmebehandlung bei 100 °C entsprechend dem standardlosen Verfahren nach Cliff-Lorimer. Zur Berechnung wurde das EDXS-Mapping aus Abb. 10.14b über eine Breite von 50 nm integriert.



und Ni auf. Beides deckt sich gut mit den XPS-Ergebnissen (Abb. 10.13) und bekräftigt diese.

Ein quantifizierter Linienscan der Daten ist in Abb. 10.15 zu sehen. Es ist erkennbar, dass Ni bis zu einer Tiefe von etwa 8 nm in die poly-Si-Schicht diffundierte. Das Ni/Si-Verhältnis beträgt 1,68 innerhalb von IL1. Zusammen mit der Schulter im Si-Profil deutet das auf Bildung von NiSi_y und Vorhandensein von unreaktiertem Ni hin. Die atomaren Verhältnisse innerhalb von IL2 sind Ni/Si = 0,73, O/Si = 3,75 und O/Ni = 2,73. Diese Werte stimmen gut mit solchen überein, die man für NiO + SiO₂ erwarten würde. Weiterhin signalisiert der Versatz zwischen den fallenden Flanken von O und Ni an der Ag/NiO_x-Grenzfläche die Existenz einer Oxidschicht aus Ag, O und möglicherweise Ni.

Die Situation für den Ag/nc-NiO_x/Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Kontakt nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C ist in Abb. 10.16 dargestellt. In der TEM-Aufnahme (a) ist die Trennung zwischen c-Si und poly-Si durch den Beugungscontrast zu erahnen. Zwischen NiO_x und poly-Si befindet sich wieder eine amorphe SiO₂-Schicht, wie durch STEM-EDXS bestätigt (Abb. 10.16b). Sie weist lokal unterschiedliche Dicken zwischen 5 nm und 6 nm auf. An der Grenzfläche von poly-Si zu SiO₂ ist eine NiSi₂-Schicht ähnlich zu Abb. 10.12 zu finden. Die Stöchiometrie wird durch den quantifizierten EDXS-Linienscan in Abb. 10.17 gerechtfertigt. Die Zusammensetzung des SiO₂ erreicht die von stöchiometrischem SiO₂. Daneben werden aber auch bis zu 5 at-% Ni in der Schicht detektiert. Erwähnenswert ist, dass sich zwischen NiSi₂ und poly-Si amorphe Si-Einlagerungen befinden. Weiterhin gibt es einen markanten Gradienten im O/Ni-Verhältnis des nc-NiO_x, wobei die Ag-Seite sauerstoffreicher als dessen SiO₂-Seite ist. Es wird darauf hingewiesen, dass die nc-NiO_x-Schichten weitaus weniger dicht als die s-NiO_x-Schichten zu sein scheinen. Das könnte mit dem Verlust der organischen Komponenten und des Kristallwassers während der Wärmebehandlung des nc-NiO_x und der dabei stattfindenden Umwandlung von Ni(OH)₂ zu NiO_x bei 200 bis 300 °C zusammenhängen.

Die durchgeführten Experimente lassen keine Rückschlüsse darüber zu, ob die ursprünglichen 1 nm oder 2 nm dicken, gesputterten Ni-Schichten geschlossen waren. Für solch geringe Dicken verläuft das Wachstum bei der Sputterabscheidung ohne vorsätzliches Heizen aber gewöhnlich inselförmig [94].

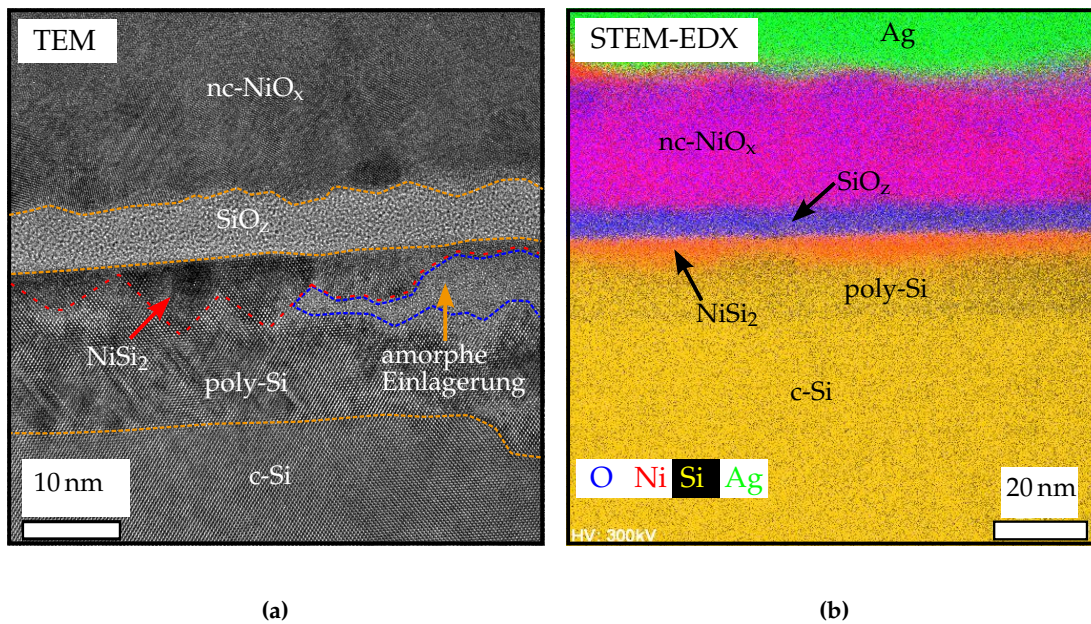


Abbildung 10.16: Eine TEM-Aufnahme (a) und ein STEM-EDXS-Mapping (b) der Ag/nc-NiO_x/Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Grenzfläche nach der Wärmebehandlung bei 500 °C.

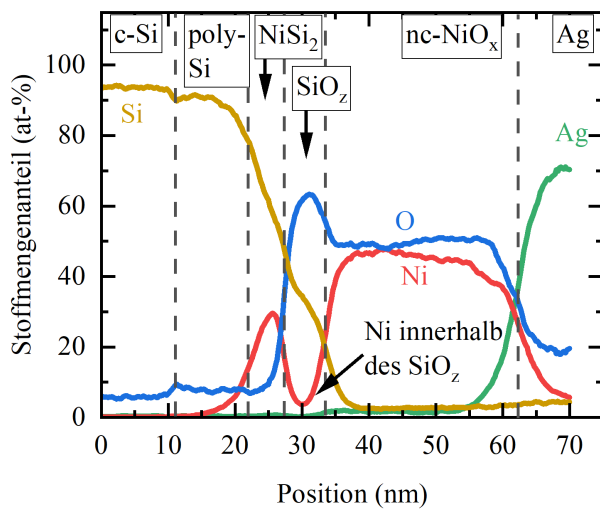


Abbildung 10.17: Quantifizierter EDXS-Linienscan über den Ag/nc-NiO_x/Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Stapel nach der Wärmebehandlung bei 500 °C entsprechend dem standardlosen Verfahren nach Cliff-Lorimer. Zur Berechnung wurde das EDXS-Mapping aus Abb. 10.16b über eine Breite von 50 nm integriert.

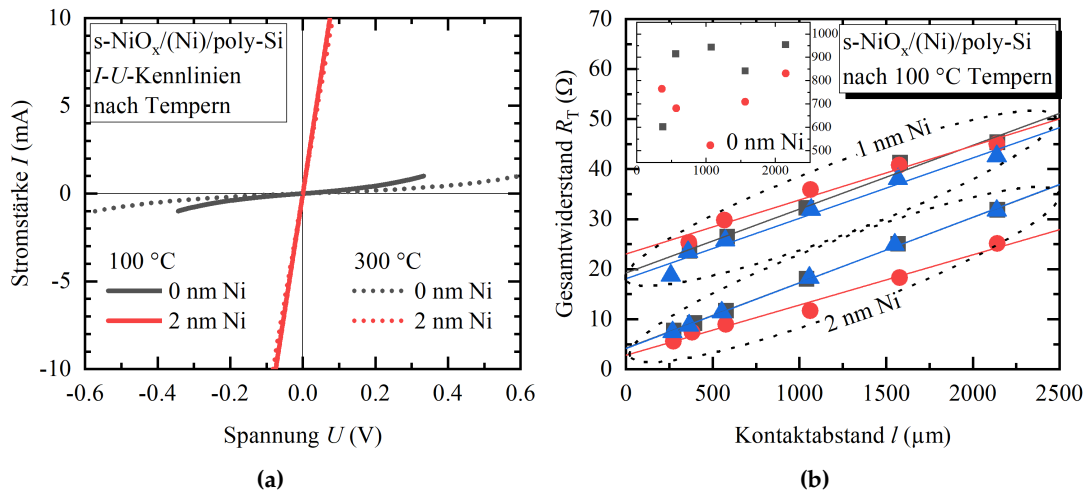


Abbildung 10.18: (a) I - U -Kennlinien von Ag/ $s\text{-NiO}_x\text{/poly-Si/c-Si$ -Kontakten mit und ohne Ni-Zwischenschicht an der $s\text{-NiO}_x\text{/poly-Si}$ -Grenzfläche nach verschiedenen Wärmebehandlungen. (b) $R_T(l)$ -Kurven von μ -TLM-Messungen der $s\text{-NiO}_x$ -Proben nach dem Tempern bei 100 °C. Die größten Widerstände wurden für Proben ohne Ni-Zwischenschicht gefunden, siehe Insert. Unterschiedliche Farben zeigen Daten von verschiedenen μ -TLM-Strukturen gleicher Probensysteme.

10.6 Übergangswiderstände des NiO_x/(Ni)/poly-Si-Kontakts

Nun soll untersucht werden, wie der NiO_x/poly-Si-Übergangswiderstand von der Mikrostruktur und Zusammensetzung der Grenzfläche beeinflusst wird. Dazu wurden Ag/NiO_x/(Ni)/poly-Si/c-Si-Kontaktwiderstände ohne und mit 1 nm bzw. 2 nm Ni-Zwischenschichten bei verschiedenen Ausheiltemperaturen gemessen. Zur Herstellung der Teststrukturen wurde der gleiche adaptierte μ -TLM-Prozess wie in den Kapiteln 8 und 9 mit Kontaktabmessungen von $w \times L \approx 3000 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ bei Abständen zwischen 200 bis 3000 μm genutzt. Erstmals konnte bei diesen Proben auch ein Kantenshunt mikrostrukturell nachgewiesen werden, siehe dazu Anhang C.2. Präventiv wurden alle Kontaktflanken mit einer Plasma-FIB nachbearbeitet, um diesen parallelen Strompfad zu entfernen und so Messartefakte zu verhindern.

I - U -Kennlinien von Ag/ $s\text{-NiO}_x\text{/(Ni)/poly-Si/c-Si$ -Kontakten ohne und mit 2 nm Ni-Zwischenschicht für 100 °C und 300 °C Ausheiltemperatur sind in Abb. 10.18a dargestellt. Ohne Ni sind diese bei allen Temperaturen nichtlinear. Im Gegensatz dazu sind die Kurven über den gesamten untersuchten Strombereich bis zu 10 mA (entspricht Stromdichten von über 1,5 A/cm²) ohmsch, falls Ni eingebaut wurde. Die nc-NiO_x-Proben zeigen qualitativ das gleiche Verhalten für Temperaturen ≥ 300 °C. Geringere Temperaturen für nc-NiO_x/poly-Si konnten aufgrund mangelnder Haftung der Kontaktschichten nicht untersucht werden.

Der Gesamtwiderstand R_T wurde als Kehrwert der Ableitung der $I(U)$ -Kurven bei $U = 0$ ermittelt. Die Widerstands-Abstands-Kurven $R_T(l)$ für eine Vielzahl von μ -TLM-Proben sind beispielhaft in Abb. 10.18b für Ag/ $s\text{-NiO}_x\text{/(Ni)/poly-Si/c-Si$ -Schichtsysteme nach dem Tempern bei 100 °C visualisiert. Es ist zu sehen, dass die Datenpunkte einer linearen Beziehung für 1 nm und 2 nm Ni-Schichtdicke folgen, wobei die 1 nm-Kurven entlang der Widerstandsachse nach oben verschoben sind, aber die gleiche Steigung aufweisen. Der Kontaktwiderstand ρ_c wurde wie in den Kapiteln zuvor aus den Anstiegen und den Schnittpunkten der linearen Regression an die Datenpunkte berechnet. Im Gegensatz zu den 1 nm- und 2 nm-Daten sind die 0 nm-Widerstände

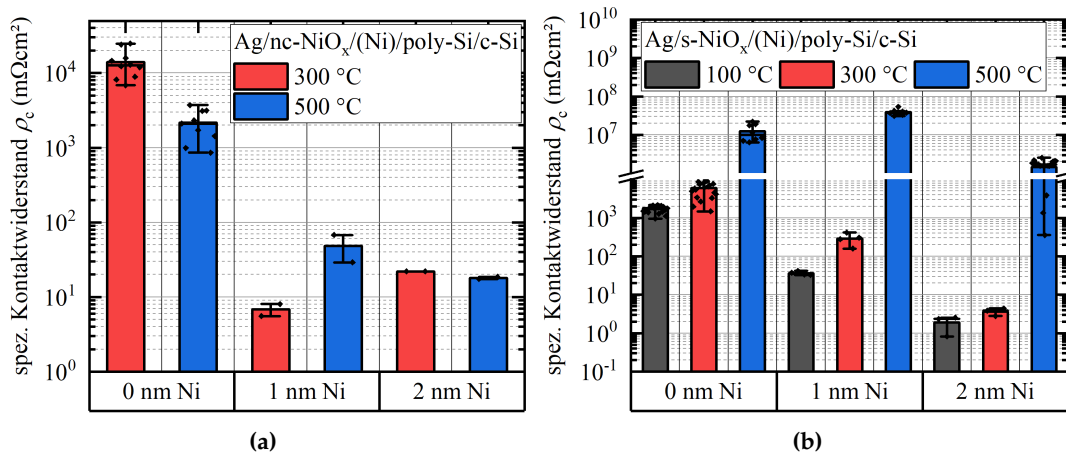


Abbildung 10.19: Spezifische Kontaktwiderstände des Ag/NiO_x/(Ni)/poly-Si(p⁺)/c-Si(p)-Stapels für nc-NiO_x (a) und s-NiO_x (b).

um mehr als eine Größenordnung höher und zeigen keine Abhängigkeit von den Kontaktabständen. Daher muss der Kontaktwiderstand viel höher sein als der laterale Beitrag durch den c-Si-Wafer. Das bedeutet, dass es beinahe keine Stromverdichtung an den innenliegenden Kontaktkanten gibt und die gesamte Kontaktfläche A_c für den Stromtransfer zum Wafer aktiv ist. Insofern kann der Kontaktwiderstand einfach durch $\rho_c = R_T / (2A_c)$ angenähert werden. Die gleichen Tendenzen wurden auch für nc-NiO_x gemessen.

Die spezifischen Kontaktwiderstände sind in Abbildung 10.19a für nc-NiO_x und in 10.19b für s-NiO_x für verschiedene Ni-Zwischenschichten und Glühtemperaturen dargestellt. Es ist zu sehen, dass der spez. Kontaktwiderstand für 0 nm Ni bei nc-NiO_x für 300 °C sowie 500 °C und bei s-NiO_x für $T \leq 300$ °C im Bereich von $1 \Omega \text{cm}^2$ bis $20 \Omega \text{cm}^2$ liegt. Alle angegebenen ρ_c -Werte stellen eine Summe aus Kontaktwiderständen aller Grenzflächen und den Volumenbeiträgen aller Schichten innerhalb des Ag/NiO_x/(Ni)/poly-Si(p⁺)/c-Si(p)-Stapels dar. Für die Ag/NiO_x-Grenzfläche wird ein Beitrag in der Größenordnung von $\sim 35 \text{m}\Omega \text{cm}^2$ erwartet [346] und die poly-Si/c-Si-Grenzfläche macht typischerweise weniger als $5 \text{m}\Omega \text{cm}^2$ aus [59]. Die Volumenwiderstände von Ag und poly-Si können ebenfalls vernachlässigt werden. Der größte Teil des gemessenen Kontaktwiderstands ist damit auf die Transportbarriere an der NiO_x/poly-Si-Grenzfläche – speziell das parasitäre Oxid – und das NiO_x-Volumen zurückzuführen.

Die Auswirkungen der Ni-Zwischenschichten sind ebenfalls in Abb. 10.19 aufgeführt. Bereits 1 nm Ni reduziert den Kontaktwiderstand um zwei (s-NiO_x für $T \leq 300$ °C) bis drei (nc-NiO_x) Größenordnungen. Eine Erhöhung der Dicke auf nominal 2 nm senkt den Kontaktwiderstand des s-NiO_x-Stapels weiter in den Bereich von 1 bis $10 \text{m}\Omega \text{cm}^2$, es hat aber nur einen geringen Einfluss auf die nc-NiO_x-Systeme. Höhere Glühtemperaturen, insbesondere 500 °C, erhöhen den Kontaktwiderstand des s-NiO_x-Stapels, während es bei nc-NiO_x keinen eindeutigen Trend gibt. Beides korreliert insbesondere mit der nachgewiesenen Durchmischung der Kontaktmaterialien in Abb. 10.13, für s-NiO_x bei 500 °C gegenüber geringeren Temperaturen unabhängig

von der ursprünglichen Ni-Dicke und für nc-NiO_x bei 300 °C mit 0 nm Ni-Dicke gegenüber 500 °C². Außerdem kann die uneindeutige Tendenz für nc-NiO_x auf die größere Unsicherheit der Kontaktgeometrien bei diesen μ -TLM-Proben zurückgeführt werden: Die Ag-Schichten hafteten nicht zuverlässig auf dem nc-NiO_x, sodass die effektive Kontaktfläche von Teststruktur zu Teststruktur erheblich variierte.

10.7 Fazit und Neuheitswert

Zum ersten Mal wurde der NiO_x/poly-Si(p⁺)-Kontakt als möglicher Verbindungsstapel der Subzellen für den Einsatz in Perowskit/TOPCon-Tandem-Solarzellen für nasschemisch abgeschiedenes und gesputtertes NiO_x in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse und neuen Erkenntnisse dazu sind:

- Der Kontakt zeigt sowohl für nc-NiO_x als auch s-NiO_x für alle untersuchten Ausheiltemperaturen nichtlineare I - U -Kennlinien. Die entsprechenden Kontaktwiderstände liegen über 1 Ω cm².
- An den NiO_x/c-Si- und NiO_x/poly-Si-Grenzflächen konnten parasitäre SiO₂-Schichten nachgewiesen werden, deren Dicken während der Wärmebehandlung zunehmen.
- Erstmals wurde demonstriert, dass eine ultradünne metallische Ni-Schicht von 1 bis 2 nm an der NiO_x/poly-Si-Grenzfläche vor der NiO_x-Abscheidung zur Entstehung von NiSi₂ an dieser Grenzfläche führt. Infolge dessen wird die $I(U)$ -Charakteristik linear und der Kontaktwiderstand sinkt um mehrere Größenordnungen in den m Ω cm²-Bereich.

10.8 Diskussion

10.8.1 Chemische Umwandlung des nc-NiO_x

In Kapitel 10.2.1 wurde gezeigt, dass abgeschiedenes und bei 200 °C getempertes nc-NiO_x der verwendeten Syntheseroute als Gemisch von Ni(OH)₂ und NiOOH vorliegt und bei etwa 300 °C die Umwandlung zu phasenreinem NiO_x startet. Bei 400 °C ist diese Reaktion größtenteils abgeschlossen. Infrarotspektroskopische Analysen der thermischen Zersetzungsprodukte bestätigten, dass große Mengen CO_x bei 278 °C und 345 °C abgegeben werden, was für die Dekomposition von MEA-Rückständen spricht (ausführliche Ergebnisse sind in [338] zu finden). Kober [347] untersuchte die temperaturinduzierte Zersetzung von hydratisiertem Ni(OH)₂ und stellte fest, dass das Kristallwasser zwischen 50 °C und 160 °C verloren geht, während die eigentliche Zersetzungsreaktion von Ni(OH)₂ zu NiO bei 170 °C beginnt und bei 525 °C abklingt. Li und Liu [348] untersuchten die Umwandlung von hydrothermalen β -Ni(OH)₂-Nanoschichten zu NiO mittels Differenz-Thermoanalyse und berichteten eine Zersetzungstemperatur von 336 °C. Beides stimmt gut mit den vorliegenden Ergebnissen der Transformation von Ni(OH)₂ zu NiO_x überein. Für Temperaturen unter 400 °C wurden geringe Mengen von N in den nc-NiO_x-Schichten nachgewiesen. N wirkt als Akzeptor in NiO_x und kann die p-Leitfähigkeit erhöhen [157, 349]. Während der Untersuchungen

²An dieser Stelle soll erneut erwähnt werden, dass die nc-NiO_x/(Ni)/poly-Si-Kontakte vor der Ag-Abscheidung getempert wurden, während bei den s-NiO_x/(Ni)/poly-Si-Kontakten der gesamte Schichtstapel einschließlich Ag die Wärmebehandlung erfuhr.

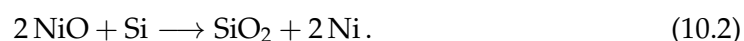
konnten aber keine Dotiereffekte bei unterstützenden Schichtwiderstandsmessungen beobachtet werden. Außerdem zeigt der in das NiO-Gitter eingebaute Stickstoff N 1s-Emission zwischen 396,5 eV und 398,6 eV, während chemisorbiertes N oder N aus N – O-Bindungen bei höheren Bindungsenergien zwischen 399,2 eV und 400,1 eV gefunden wird [168, 349]. Letzteres ist in der vorliegenden Studie der Fall. Daraus ist zu schlussfolgern, dass der entdeckte Stickstoff nicht als elektrisch aktiver Defekt eingebaut, sondern vielmehr Teil der MEA-Rückstände in den nc-NiO_x-Schichten ist.

In diesem Kapitel wurde detailliert begründet, dass eine einfache Zuordnung von spektralen XPS-Features zu spezifischen Oxidationszuständen des Ni nicht zielführend ist. Die konsistenten Ergebnisse verschiedener Methoden geben den Hinweis, dass der hier verwendete Ansatz zur Modellierung des Ni 2p-Übergangs effektiv eingesetzt werden kann, um den chemischen Zustand von nc-NiO_x zu überprüfen. Für nc-NiO_x beim Tempern über 300 °C konnte im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit eine ähnliche Phasenreinheit wie in [169] nachgewiesen werden, obwohl keine Referenzprobe zur Verfügung stand.

In Hinblick auf die Austrittsarbeit und das Ionisierungspotential ist zu berücksichtigen, dass die hier analysierten NiO_x-Schichten *ex-situ* präpariert und unter Luft transportiert wurden und deswegen eine hydroxylierte Oberfläche aufweisen [350]. Die elektronischen Eigenschaften von NiO reagieren sehr sensitiv auf die Oberflächenbeschaffenheit. Für *in-situ* präpariertes NiO_x werden Austrittsarbeiten bis zu 6,7 eV gemessen, aber sobald sich die Proben auch nur 10 min an Luft befinden, nimmt die Austrittsarbeit um 1 eV ab [351]. Bei dreitägiger Luftexposition sinkt der Wert bis auf 4,7 eV [351], was etwa dem Wertebereich entspricht, der hier gemessen wurde.

10.8.2 Bildung von parasitärem SiO_z an der NiO_x/c-Si-Grenzfläche

In Kapitel 10.3 wurden XPS-Tiefenprofile und hochaufgelöste STEM-EELS-Ergebnisse vorgestellt, die belegen, dass parasitäre SiO_z-Schichten für beide Abscheidemethoden bei den jeweiligen minimalen Prozesstemperaturen an der NiO_x/c-Si-Grenzfläche vorliegen und beim nachfolgenden Tempern tendenziell wachsen. Die Umwandlung durch eine Redoxreaktion an der Grenzfläche geschieht entsprechend der Reaktionsgleichung



Die freie Standard-Reaktionsenthalpie für diese Reaktion ist (vgl. Tabelle 4.2)

$$\Delta G^0 = -431,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \Delta S^0 \cdot T. \quad (10.3)$$

Standard-Entropien sind typischerweise viel geringer als Standard-Reaktionsenthalpien, d. h., Reaktion 10.2 wird zumindest bis zu 500 °C freiwillig ablaufen. Wie an den TCO/Si-Grenzflächen in den Kapiteln 8 und 9 sind die Sauerstoffdiffusion durch die wachsende SiO_z-Schicht und die Reaktionsrate an der SiO_z/Si-Grenzfläche vermutlich die bestimmenden kinetischen Faktoren. Bei der Reaktion muss metallisches Ni entstehen. Es kann bei Temperaturen < 800 °C nicht durch SiO₂ mit Dicken über 2 nm diffundieren [352] und kann deswegen wahrscheinlich auch nur beschränkt durch die SiO_z-Schicht migrieren. Es muss sich deshalb an der NiO_x/SiO_z-Grenzfläche anreichern. Dies wurde auch mittels EELS für nc-NiO_x in Abb. 10.9 und mit XPS für beide NiO_x-Sorten (Abb. 10.10) nachgewiesen.

Eine weitere Möglichkeit speziell beim nc-NiO_x ist die temperaturinduzierte Umwandlung von Ni(OH)₂/NiOOH zu NiO_x zwischen 200 °C und 500 °C, wobei ein Teil des freigesetzten Sauerstoffs oder Wassers die Si-Oxidation bewirken würde. Der Autor

schlägt vor, dass eine Kombination beider Mechanismen für die nc-NiO_x/Si-Grenzflächenreaktion verantwortlich ist und damit qualitativ auch die höheren SiO_z-Schichtdicken für nc-NiO_x gegenüber s-NiO_x zu erklären sind. Für nc-NiO_x und $T \leq 300\text{ °C}$ wäre auch eine Redoxreaktion zwischen Ni(OH)₂/NiOOH und Si oder eine Reaktion des Si mit einem der Reaktanden aus dem Ni(OH)₂-Herstellungsprozess denkbar.

10.8.3 Bildung und Oxidation des NiSi₂

Die Bildung von Nickelsiliziden durch eine abgeschiedene Ni-Schicht auf der Oberfläche eines Si-Volumenmaterial geschieht normalerweise sequentiell über folgenden Reaktionsweg [353]:

1. Bei Raumtemperatur liegt Ni auf dem Si-Substrat vor.
2. Bei $T > 200\text{ °C}$ bildet sich nickelreiches Ni₂Si an der Ni/Si-Grenzfläche, bis bei $T \approx 300\text{ °C}$ das gesamte Ni umgesetzt ist.
3. Zwischen 300 °C und 400 °C bildet sich aus dem Ni₂Si und dem Si an der Ni₂Si/Si-Grenzfläche NiSi. Vorerst liegen beide Silizid-Phasen gleichzeitig vor.
4. Bei 500 °C ist nur noch NiSi auf dem Si-Volumen präsent. Es liegt als polykristallines Material vor [354] und ist bis etwa 750 °C stabil [355].

Obige Reaktionskette schreitet nur voran, falls die gerade laufende Teilreaktion vollständig abgeschlossen ist [341]. Für ultradünnes Ni auf Si gibt es jedoch einen völlig anderen Reaktionsweg [356]. Dabei reagiert 1 bis 3 nm dickes Ni auf Si(100) nach Abscheidung bei Raumtemperatur und folgender Wärmebehandlung unter 500 °C zu einer geschlossenen, epitaktischen NiSi₂(100)-Schicht. Für Dicken $< 1\text{ nm}$ oder zwischen 4 bis 5 nm bildet sich auch NiSi₂(100), dieses ist jedoch stark facettiert und nicht geschlossen [356]. Die kritische Grenze für den NiSi₂-Pfad wurde später auf 4,8 nm konkretisiert [354]. Dies ist genau der Mechanismus, der zur Bildung der NiSi₂-Typen A und B in Abb. 10.12 führt. Die keilförmige {111}-Facettierung in Form von inversen Pyramiden geschieht aufgrund der geringen Oberflächenenergie der Si{111}-Oberflächen [357].

Die STEM/TEM- und XPS-Ergebnisse aus Abb. 10.10 und 10.12 demonstrieren, dass bei den NiO_x/(Ni)/c-Si-Modellproben für nc-NiO_x eine unerwartet starke Oxidation der c-Si-Oberfläche eingetreten ist, die bei s-NiO_x nicht beobachtet werden konnte. Die möglichen Vorgänge, die zur Oxidation führen, sollen nun näher diskutiert werden. Dafür werden vorerst nur die Modellproben besprochen, aber wie sich zeigen wird, können die Ergebnisse auch auf die realen Kontaktwiderstandsproben übertragen werden. Abb. 10.20 illustriert die Diffusions- und Wachstumsmechanismen im Schichtsystem. Im Ausgangszustand liegt die Schichtabfolge NiO_x/Ni/c-Si vor. Bereits bei Raumtemperatur bildet sich eine Diffusionszone an der Ni/c-Si-Grenzfläche, in der Ni-Atome Zwischenräume im Si-Gitter besetzen [358]. Es kommt dabei zu einem Ladungstransfer zwischen Si und Ni, sodass die stärkeren, kovalenten Bindungen der Si-Atome zu schwächeren, metallähnlichen Bindungen umgewandelt werden [358]. Die Wärmebehandlung bei etwa 300 °C führt anschließend zur Bildung der Ni – Si-Bindungen und der Entstehung der epitaktischen NiSi₂-Phase [359]. Es wird angenommen, dass bei dieser Temperatur bereits das gesamte Ni zugunsten von NiSi₂ konsumiert wurde. Die dünne SiO_z-Schicht, die auch bei dieser Temperatur schon vorliegt, wird der Einfachheit halber bei der qualitativen Diskussion ignoriert. Bzgl. der Quelle des Sauerstoffs für die Si-Oxidation gibt es zwei Möglichkeiten, die letztendlich in zwei verschiedenen Schichtsequenzen enden:

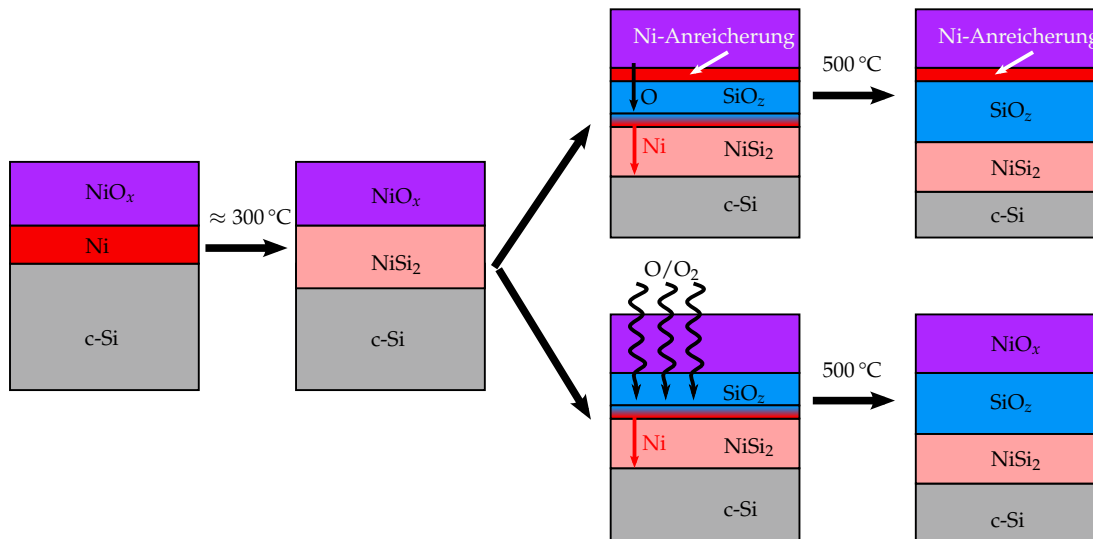


Abbildung 10.20: Modell zur Ausbildung der NiSi_2 -Schichten und deren Oxidation.

1. Sauerstoff aus der Umgebungsluft gelangt bei der weiteren Temperaturbehandlung an die NiSi_2 -Oberfläche (untere Route in Abb. 10.20). Der Transport der Sauerstoffspezies durch das NiO_x könnte beispielsweise durch Poren geschehen. Beim Oxidationsmittel kann es sich im Falle von nc-NiO_x auch um residuales Kristallwasser aus der Umwandlung von Ni(OH)_2 oder NiOOH zu NiO handeln.
2. Es findet die Redoxreaktion Gl. 10.2 in unmittelbarer Nähe der NiSi_2 -Oberfläche statt. Wenn der Sauerstoff durch Reduktion des NiO_x freigesetzt ist, liegt an der $\text{SiO}_z/\text{NiO}_x$ -Grenzfläche anschließend eine Ni-Anreicherung vor. Für unterstöchiometrisches SiO_z ($z < 2$) kann das Ni in begrenztem Maße durch die SiO_z -Schicht diffundieren [360], für stöchiometrisches SiO_2 allerdings nicht [352].

In jedem Fall verbindet sich der Sauerstoff mit den Si-Gitterplätzen, oxidiert aber nur untergeordnet die Ni-Atome [361]. Bei der initialen Reaktion bildet sich ein dünnes SiO_z . Es wächst weiter, indem Sauerstoff durch die SiO_z -Schicht an die Si/SiO_z -Reaktionsfront diffundiert. Dadurch reichert sich im ersten Moment metallisches Ni auf der NiSi_2 -Seite der Grenzfläche an. Es diffundiert durch die Silizidschicht an die c-Si -Grenzfläche und reagiert dort erneut mit Si-Atomen zu NiSi_2 [362]. Die NiSi_2 -Schicht behält also die gleiche Dicke, verschiebt sich aber in das c-Si , wobei ein Teil ihres ursprünglichen Raums vom wachsenden SiO_z eingenommen wird. Die Reaktionskinetik bei der nassen und trockenen Oxidation freiliegender NiSi_2 -Oberflächen ist unabhängig von der NiSi_2 -Dicke, -Struktur und -Stöchiometrie, d. h., einzig und allein von der Diffusionsgeschwindigkeit der Oxidatoren durch die wachsende SiO_z -Schicht und/oder die Reaktionsgeschwindigkeit an der $\text{SiO}_z/\text{NiSi}_2$ -Grenzfläche determiniert [363]. Deswegen behalten die Vorgänge von Proben mit epitaktischem $\text{NiSi}_2/\text{c-Si}$ -Übergang auch ihre Gültigkeit bei den „realen“ Kontaktwiderstands-Proben mit $\text{NiSi}_2/\text{poly-Si}$ -Übergang. Die generell dickeren SiO_z -Schichten bei nc-NiO_x gegenüber s-NiO_x können mit der geringeren Aktivierungsenergie für nasse Oxidation gegenüber trockener Oxidation für NiSi_2 und c-Si erklärt werden [363].

10.8.4 Wie korreliert die Mikrostruktur und die Grenzflächenzusammensetzung mit dem Kontaktwiderstand?

Bei der reaktiven Magnetron-Sputterabscheidung von 30 nm NiO_x auf c-Si(p) konnten Zhang u. a. [56] keine Hinweise auf ein Nickelsilizid finden. Der niedrigste Kontaktwiderstand ihrer Ag/NiO_x/c-Si-Proben betrug 5400 mΩ cm² und bewegte sich damit in der gleichen Größenordnung wie die s-NiO_x/poly-Si- bzw. nc-NiO_x/poly-Si-Kontakte ohne Ni-Zwischenschicht. In einem Artikel, der parallel zur vorliegenden Arbeit entstanden ist, machten Kim u. a. [335] die Entdeckung, dass sich bei aufgedampften NiO_x auf poly-Si (neben SiO₂) durch Ni-Diffusion ein Nickelsilizid bildet, welches vorteilhaft für den Kontaktwiderstand zwischen NiO_x und poly-Si sei. Dafür verglichen sie einen Au/NiO_x/ITO/poly-Si- mit einem Au/NiO_x/poly-Si-Übergang. Im Gegensatz zum ITO von 20 nm Dicke war ihre NiO_x-Schicht jedoch nur 5 nm dick und nach den abgebildeten STEM-Aufnahmen zu urteilen, auch nicht geschlossen. Insofern könnte der niedrigere Kontaktwiderstand im zweiten Fall aber auch vom direkten Kontakt von Au mit poly-Si herrühren.

Das Hinzufügen von Ni an der NiO_x/poly-Si-Grenzfläche führt zum Entstehen von NiSi₂. Bei den niedrigsten Glühtemperaturen korreliert diese Bildung mit der Verringerung des spezifischen Kontaktwiderstand. Nichtsdestotrotz ist eine SiO₂-Schicht von wenigen nm vorhanden, die bei der Wärmebehandlung wächst und zur Kontaktdegradation führen müsste. Eine direkte Verbindung des Ag mit dem poly-Si ist nicht möglich. Der spezifische Kontaktwiderstand zwischen c-Si und NiSi₂ liegt in der Größenordnung von 10⁻⁴ mΩ cm² [357] und deswegen kann der poly-Si/NiSi₂-Kontaktwiderstand im vorliegenden Fall stets vernachlässigt werden. Es stellt sich also die Frage, warum der Kontaktwiderstand dennoch so stark abnimmt, sobald Ni eingebaut wird. Ein detailliertes Verständnis von diesem Mechanismus liegt jenseits des Rahmens der Arbeit. Die Thematik soll deswegen hier nur kurz angerissen werden. Die EDXS-Linienscans in Abb. 10.15 und 10.17 könnten einen ersten Hinweis liefern. Sie zeigen, dass sich Ni innerhalb der SiO₂-Schicht befindet. Eine Hypothese ist, dass das Ni während der Diffusion durch das wachsende Oxid eingeschlossen wurde, weil die kinetische Barriere spontan zu groß für eine weitere Migration wurde. Die Ni-Anreicherungen könnten als leitfähige Filamente vorliegen, die die SiO₂-Schicht überbrücken und einen parallelen Strompfad bieten [364]. Alternativ könnten sie auch zusätzliche Defektzustände in der amorphen SiO₂-Matrix hervorrufen, die in genügend hoher Konzentration defektunterstützten Tunneltransport durch die Bandlücke ermöglichen würden [365].

Der Unterschied in den Temperaturtendenzen der Kontakte zwischen s-NiO_x und nc-NiO_x, insbesondere beim Sprung von 300 °C auf 500 °C, könnte auf die unterschiedliche Wärmebehandlung zurückzuführen sein. Bei den nc-NiO_x-Proben wurde nur der nc-NiO_x/poly-Si/c-Si-Stapel der Temperbehandlung unterzogen, während bei den s-NiO_x-Proben der gesamte Kontaktstapel einschließlich der Ag-Schicht und der Ag/s-NiO_x-Grenzfläche erhitzt wurden. Als Konsequenz wurde bei der bei 100 °C getemperten Ag/s-NiO_x-Grenzfläche in Abb. 10.15 eine zusätzliche dünne Oxidschicht aus Ag, Ni und O festgestellt. Möglich ist, dass sich bei höheren Temperaturen eine dickere Oxidschicht bildet, die als zusätzliche Transportbarriere wirken könnte. Darüber hinaus belegen die XPS-Tiefenprofile in Abb. 10.13, dass die Schichtstruktur bei 100 °C intakt ist, aber bei 500 °C eine vollständige Vermischung der Kontaktmaterialien, unabhängig von der Dicke der Ni-Zwischenschicht, auftritt. Dies könnte für den enormen Anstieg im Ag/s-NiO_x/(Ni)/poly-Si/c-Si-Kontaktwiderstand verantwortlich sein.

Kapitel 11

Zusammenfassung

An Kontaktflächen von Metalloxiden mit Metallen oder Silizium in der Si-PV kann es aufgrund unterschiedlicher Sauerstoffaffinitäten der beteiligten Elemente während der Prozessierung zu Materialumverteilungen und Festkörperreaktionen kommen. Oft sind die entstehenden parasitären Oxide mit erhöhten elektrischen Kontaktwiderständen verbunden, die *ab initio* nicht durch Eigenschaften des entsprechenden Volumenmaterials oder aktuelle theoretische Modelle wie MIGS/IFIGS vorhergesagt werden können.

Ein großer Erfolg der Arbeit war, dass solche parasitären Oxide an der vergrabenen ITO/a-Si-Grenzfläche in SHJ-Solarzellen sowie dem NiO_x/poly-Si-Übergang für Perowskit/TOPCon-Tandems erstmals nachgewiesen und Informationen über ihre Dicke und Kristallinität gewonnen werden konnten. Es stellte sich heraus, dass diese Schichten stets amorph und nur 1 bis 10 nm dick sind. Mit hochauflösenden XPS-, ToF-SIMS- und STEM-EDX/EELS-Untersuchungen konnten chemische Gradienten und lokale Unterschiede in der Bandlücke der parasitären Oxide abgeschätzt werden. Besonders hervorzuheben sind der nanoskopische Nachweis von Si – O-Bindungen und das Auflösen der chemischen Zustände an diesen vergrabenen Grenzflächen, die nur durch spezielle Datenauswertungen möglich waren. Als Beispiele seien die Anwendung der räumlichen Differenztechnik bei STEM-EELS sowie die rigorose Modellierung von insgesamt fünf chemischen Verbindungen innerhalb des Ni 2p-Übergangs in XPS-Spektren genannt, die hier erstmalig auf materialwissenschaftliche Fragestellungen der PV angewendet wurden.

Ein Alleinstellungsmerkmal dieser Forschungsarbeit ist die Korrelation der Eigenschaften der parasitären Oxide mit dem Übergangswiderstand des entsprechenden Kontakts, bei dem von einigen Ω cm² bis in Bereiche von wenigen 10⁻³ mΩ cm² vorgegangen werden konnte. Um das zu erreichen, wurde erstmalig die μ-TLM-Methode für Dünnschicht- sowie waferbasierte Proben entwickelt. Für die Methodenentwicklung wurde eigens ein Multischichtsystem aus Al/AZO/c-Si hergestellt. Es war insofern an die vorliegende Fragestellung angepasst, dass an den beiden immanenten Grenzflächen sowohl niedrige als auch hohe Kontaktwiderstände zu erwarten waren. Weiterhin ermöglichte es die wohldefinierte Grenzfläche zwischen diesen kristallinen Materialien, die amorphen parasitären Oxide AlO_x und SiO₂ im Beugungscontrast des TEM einfacher nachzuweisen. Außerdem konnte gleichzeitig der Einfluss der Prozessparameter (Temperatur *T* und Sauerstoffanteil des Prozessgases *r*_{O2}) auf die parasitären Oxide in Wechselwirkung mit den AZO-Eigenschaften untersucht werden.

Der entwickelte korrelative Workflow und die gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die komplexen Grenzflächensysteme ITO/a-Si und NiO_x/poly-Si übertragen. Erstmals konnte so nachgewiesen werden, dass sich bei beiden Grenzflächen unter den jeweiligen prozessrelevanten Temperaturen parasitäre SiO₂-Schichten bildeten und verdickten, was mit einer Erhöhung des Kontaktwiderstands einherging. In den untersuchten Fällen waren Redoxreaktionen zwischen den Metalloxiden und Si bzw. Al

und Ti thermodynamisch vorteilhaft und die Sauerstoffdiffusion durch die wachsende parasitäre Oxidschicht für die Oxidbildung verantwortlich. Durch das Verständnis sind neue Ideen zur technologischen Anpassung und Vermeidung von parasitärer Oxidbildung entstanden. So konnten bspw. die erlaubten Prozessfenster hinsichtlich Wärmebehandlungen bei erhöhten Temperaturen eingeschränkt werden. Ein besonderes Highlight dieser Forschungsarbeit ist der entwickelte $\text{NiO}_x/\text{NiSi}_2/\text{poly-Si}(\text{p}^+)$ -Kontakt mit geringem Übergangswiderstand, der im nächsten Schritt als Verbindungsschema der Subzellen in Perowskit/TOPCon-Tandems angewendet werden soll.

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse zu den untersuchten Materialsystemen noch einmal detaillierter zusammengefasst und in einen übergeordneten Kontext gesetzt.

Das Al/AZO/c-Si-Modellsystem weist neben c-Si, AZO und Al mit hinreichend bekannten Volumeneigenschaften zwei oxidische Grenzflächen auf, die durch sehr konträre Eigenschaften geprägt sind. In Kapitel 7 konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass sich an der Al/AZO-Grenzfläche bereits ohne weitere Temperaturbehandlung bei $r_{\text{O}_2} = 0\%$ ein parasitäres AlO_x von 2 bis 3 nm Dicke befand, welches beim Tempern bis zu $350\text{ }^\circ\text{C}$ auf eine Dicke von 4 bis 5 nm wuchs. Die parasitäre Schicht entstand durch eine Redoxreaktion zwischen Al und AZO an der vergrabenen Grenzfläche während der Abscheidung und Temperaturbehandlung. Eine Erhöhung von r_{O_2} bewirkte eine Verringerung der Oxiddicke. Dies konnte mit einer Verringerung der Diffusivität von O in AZO qualitativ erklärt werden. Erstmals wurde die μ -TLM-Methode basierend auf Ultrakurzpuls-Laserablation auf dieses Schichtsystem angewendet. Mit ihrer Hilfe konnten spez. Kontaktwiderstände in der Größenordnung von 10^{-4} bis $10^{-1}\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ gemessen werden. Für $r_{\text{O}_2} = 0$ wurde eine positive Korrelation zwischen Oxiddicke und spezifischem Kontaktwiderstand entdeckt. $r_{\text{O}_2} > 0$ führte zur Reduktion der Oxiddicke und damit einhergehend einer Reduktion des spezifischen Kontaktwiderstands.

Bei der Untersuchung des AZO/c-Si-Subsystems in Kapitel 8 wurde eine parasitäre SiO_2 -Schicht von etwa $(1,4 \pm 0,3)$ nm Dicke an der vergrabenen Grenzfläche vorgefunden – im Rahmen der Messunsicherheit unabhängig von r_{O_2} und T . Die μ -TLM-Methode wurde mit einem zweistufigen Laserprozess erstmals auf diesen waferbasierten Probenotyp adaptiert. Der AZO/c-Si-Übergang konnte als MOS-Kontakt verstanden werden. Die Übergangswiderstände des gesamten Al/AZO/c-Si-Kontaktstapels waren $> 10\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ und damit mehrere Größenordnungen über denen des Al/AZO-Kontakts. Ausheiltemperaturen $\geq 200\text{ }^\circ\text{C}$ erhöhten den spez. Kontaktwiderstand um einen Faktor von ~ 10 , obwohl keine mikrostrukturellen Veränderungen an der Grenzfläche nachgewiesen werden konnten. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür ist, dass sich die Oxiddicke um etwa 0,2 bis 0,3 nm erhöht hatte, was im Rahmen der Messunsicherheit aber nicht observiert werden konnte. Als weitere Möglichkeit wurde die Diffusion von Zn in das c-Si unter Bildung tiefer Akzeptorzustände diskutiert.

In Kapitel 9 wurde der industrierelevante ITO/a-Si-Kontakts in SHJ-Solarzellen untersucht, für den die Hypothese von parasitärer Oxidbildung als Ursache für die Kontaktdegradation beim Tempern bestand. Mit μ -TLM wurde bestätigt, dass der minimale spezifische Kontaktwiderstand von $\sim 120\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird und bei noch höheren Temperaturen ungefähr exponentiell ansteigt. Tatsächlich konnte erstmals erfolgreich nachgewiesen werden, dass bereits im Kontaktwiderstandsminimum ein parasitäres SiO_2 an der ITO/a-Si-Grenzfläche existierte, welches diskontinuierlich vorlag. Die Erhöhung des spez. Kontaktwiderstands konnte mit dem lateralen Wachstum dieser Schicht korreliert werden, die bei $240\text{ }^\circ\text{C}$ weitestgehend geschlossen

war. Weiterhin wurde auch an der Grenzfläche von ITO zum Ti der Metallisierung ein parasitäres TiO_x bestätigt, welches nicht nachteilig für die Kontaktqualität war.

Kapitel 10 widmete sich der Grenzfläche von nasschemisch abgeschiedenem und gesputtertem NiO_x zu poly-Si(p^+) als Subsystem einer monolithischen Perowskit/TOPCon-Tandem-Solarzelle mit poly-Si-Tunnelkontakt. In solch einem Bauteil befindet sich das NiO_x zwischen dem poly-Si(p^+) der Tunnelodiode und dem Perowskitabsorber. Es muss daher mindestens drei Kriterien erfüllen, nämlich eine hohe p -Leitfähigkeit und ein zum Perowskit passend liegendes VB, chemische Stabilität der Perowskit-Grenzfläche (keine/geringe Menge von Ni^{3+} -Spezies) und Prozesskompatibilität mit der Si-Bottomzell-Technologie bzw. chemische Stabilität zu den Verbindungsschichten.

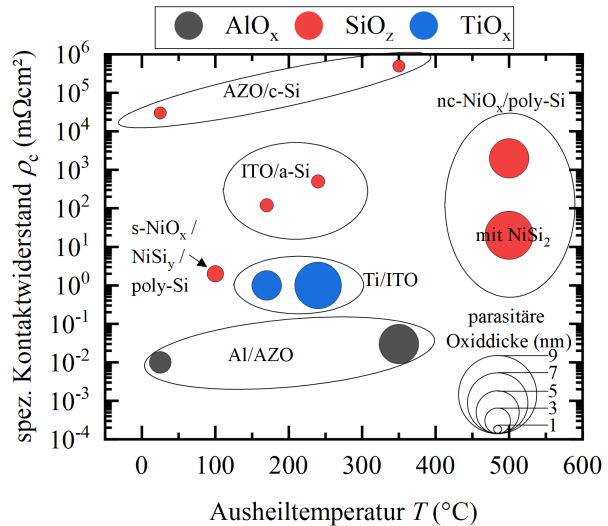
Zur Auswertung von XPS-Messdaten wurde ein spektrales Fit-Modell implementiert, mit dessen Hilfe die chemische Phase und die Oxidationszustände des NiO_x in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur analysiert und Literaturwerte zum Oxidationszustand von nc- NiO_x korrigiert werden konnten. Demzufolge war für nc- NiO_x eine Wärmebehandlung bei mindestens 400°C notwendig, um eine reine NiO_x -Phase mit geringem Anteil von Ni^{3+} -Oberflächenspezies und einem (zum Perowskitabsorber passenden) Ionisierungspotential von 5,3 bis 5,6 eV zu erhalten. Demgegenüber war ein Ausheilprozess bei gesputtertem NiO_x nicht notwendig. Es stellt damit eine Niedertemperaturalternative zum nc- NiO_x dar. Die Grenzfläche zu poly-Si war aber in keinem der Fälle beständig und parasitäre SiO_2 -Schichten konnten zum ersten Mal für beide NiO_x -Typen an der $\text{NiO}_x/\text{poly-Si}(p^+)$ -Grenzfläche nachgewiesen werden. Die I - U -Kennlinien der $\text{Ag}/\text{NiO}_x/\text{poly-Si}(p^+)/c\text{-Si}(p)$ -Kontakte waren nichtlinear und die Übergänge wiesen spezifische Kontaktwiderstände von 1 bis $10\ \Omega\ \text{cm}^2$ auf. Prozesstechnisch innovativ war an dieser Stelle das gezielte Grenzflächen-Engineering der Heterostruktur durch den Einbau von bis zu 2 nm metallischem Ni an der $\text{NiO}_x/\text{poly-Si}$ -Grenzfläche vor der NiO_x -Abscheidung. Dies führte zur Bildung von NiSi_2 an der ursprünglichen Ni/poly-Si-Grenzfläche. Dabei zeigte der Kontakt plötzlich ohmsche Kennlinien und der spez. Kontaktwiderstand konnte um etwa zwei Größenordnungen reduziert werden.

Obwohl sich die in dieser Arbeit betrachteten Materialsysteme strukturell und chemisch voneinander unterscheiden, so gibt es doch gewisse Parallelen zwischen deren Eigenschaften und den vorgeschlagenen Reaktionswegen. Thermodynamische Betrachtungen sagen für alle dieser Materialkombinationen exotherme bzw. sogar exergonische Festkörperreaktionen ($\Delta G^0 < -200\ \text{kJ/mol}$) voraus, die zur Oxidation des Metalls bzw. Si und zur Reduktion des oxidischen Halbleiters führen. Die resultierende Dicke der parasitär entstandenen Oxidverbindung wird jedoch durch die Reaktionskinetik bestimmt.

Abb. 11.1 zeigt den Zusammenhang zwischen dem spezifischen Kontaktwiderstand ρ_c , der parasitären Oxiddicke d_{ox} und der Ausheiltemperatur T für die untersuchten Materialsysteme. Es ist zu erkennen, dass (innerhalb eines Materialsystems) erhöhte Temperaturen tendenziell zu höherer Oxiddicke führten. Alle untersuchten Festkörperreaktionen haben gemeinsam, dass sie durch temperaturaktivierte Vorgänge limitiert werden. Das betrifft die Diffusion von Sauerstoffspezies durch die wachsende Oxidschicht an die Reaktionsfront, die Reaktionsgeschwindigkeit an der neugebildeten Grenzfläche oder die Diffusion von „neuem“ Sauerstoff aus dem oxidischen Halbleiter an die Grenzfläche, um vakante O-Plätze zu besetzen.

Die übermäßige Reaktion an der Al/AZO-Grenzfläche und die verminderte Reaktion an der AZO/ c -Si-Grenzfläche sind qualitativ mit der verallgemeinerten Cabrera-Mott-Theorie vereinbar. Bei Raumtemperatur ist der Transport von Sauerstoff an die

Abbildung 11.1: Zusammenhang zwischen dem spezifischen Kontaktwiderstand von Grenzflächen, an denen die parasitären Oxide AlO_x , SiO_z und TiO_x nachgewiesen werden konnten und der Oxiddicke d_{ox} sowie der Ausheiltemperatur T . Für den nc-NiO_x/poly-Si-Übergang bei 500 °C wurde hier d_{ox} von nc-NiO_x/c-Si eingesetzt. Werte für ρ_c des Ti/TiO_x/ITO-Übergangs wurden auf maximal $\sim 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ abgeschätzt [327, 328].



Reaktionsfront der reaktionslimitierende Faktor. Der „nach unten“ gerichteten Verbiegung der AZO-Energiebänder an der Al/AZO-Grenzfläche liegt ein elektrisches Feld zugrunde, welches die Diffusion von Sauerstoffionen aus dem AZO an die Grenzfläche bzw. die Diffusion von Sauerstoffvakanz von der Grenzfläche weg beschleunigt und damit die Oxidation des Al begünstigt. Andererseits sind an der AZO/c-Si(n)-Grenzfläche die AZO-Bänder (c-Si-Bänder) „nach oben“ („nach unten“) gebogen [366]. Das begünstigt die Diffusion von Zn und Al in Richtung des c-Si, aber hemmt die Bewegung von O^{2-} , sodass weniger Sauerstoff an der Grenzfläche für die parasitäre Oxidbildung zur Verfügung steht. Im ITO gibt es eine Anreicherungszone von 1 bis 2 nm Ausdehnung an der ITO/a-Si(n)-Grenzfläche [12]. Auch hier könnte die Bandverbiegung nach unten die Diffusion von O^{2-} zur Grenzfläche unterstützen und in Verbindung mit mittleren Temperaturen von $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ die Verdichtung und Verdickung der SiO_z -Schicht an der Grenzfläche verursachen.

Für das Verhalten von ρ_c gegenüber d_{ox} gibt es keinen definitiven Trend. Vor allem für die Metall/Oxid-Verbindungen Al/AZO, Ti/ITO und $\text{NiSi}_2/\text{NiO}_x$ wurden verhältnismäßig dicke parasitäre Oxide bei vergleichsweise geringen spezifischen Kontaktwiderständen gefunden. Alle drei Fälle wurden vor dem Hintergrund geringer Transportbarrieren oder Existenz von Defektzuständen diskutiert. Helms und Deal [317] und Irene und Ghez [288] schilderten, dass die Oxidationsrate der SiO_z/Si -Grenzfläche von der Dichte der Elektronen abhängt, die über thermionische Emission in das LB des SiO_z angeregt werden können. Sie hängt damit von der energetischen Barriere (LB-Diskontinuität) und der Elektronenkonzentration des Si selbst ab. Eine Hypothese ist, dass analoge Sachverhalte auch für die vergrabenen AlO_x/Al -, TiO_x/Ti - und $\text{SiO}_z/\text{NiSi}_2$ -Grenzflächen gelten. Das wäre insbesondere bei der feldunterstützten Diffusion von O^{2-} aus AZO, ITO oder NiO_x notwendig, um die Ladungsneutralität aufgrund der zurückbleibenden metallischen Kationen zu gewährleisten. In dem Sinne wäre ein höherer Wert für d_{ox} bezeichnend für eine geringere Transportbarriere und damit einen geringeren spez. Kontaktwiderstand.

Als weiterer begünstigender Faktor kann Wasserstoff – im a-Si und nc-NiO_x intrinsisch aufgrund der Syntheseprozesse enthalten und beim AZO durch die hydroxylierte Oberfläche – an Grenzflächenreaktionen teilhaben. Auf der AZO-Oberfläche führt es zur Entstehung einer Anreicherungsschicht und infolge dessen wiederum zur feldunterstützten Diffusion von Sauerstoffionen während der Kontaktbildung mit Al. Beim ITO/a-Si-Kontakt entweicht es bei der Temperaturbehandlung über $200 \text{ }^\circ\text{C}$ als molekularer Wasserstoff aus dem a-Si und reagiert mit dem ITO an der Grenzfläche zu

metallischem In, Sn und H₂O. Bei der Temperaturbehandlung der nc-NiO_x/poly-Si-Kontakte entweicht Kristallwasser aufgrund der involvierten Stoffumwandlungen, das eine verstärkte Oxidation der Si-Oberfläche bewirkt.

Neben der parasitären Oxidbildung wurde für den Al/AZO/c-Si- und AgPdTi/ITO/a-Si-Kontakt noch ein weiterer Vorgang identifiziert, der mutmaßlich anteilig zur Erhöhung der entsprechenden spez. Kontaktwiderstände führte. Bei beiden Materialsystemen kam es infolge von Temperprozessen bei über 200 °C zur Diffusion von Kationen (Zn bei ersterem und Ag bei letzterem) in das Si(n). Die Kationen induzieren tiefe Akzeptorstörstellen im Si, die zur Kompensation von Donatoren führen und damit die freie Elektronenkonzentration in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche verringern. Dadurch vergrößert sich die RLZ im n-dotierten Si, wodurch der spez. Kontaktwiderstand steigt.

Abschließend ist zu sagen, dass mit der μ -TLM-Methode ein Werkzeug zur Verfügung steht, mit dem flexibel, schnell und präzise die Kontaktwiderstände von Dünnschicht- und Waferproben über eine große Bandbreite hinweg überwacht werden können. Nichtsdestotrotz sind Kantenschunts durch redeponiertes Material aus dem Laserprozess möglich und bestenfalls sollte eine Plasma-FIB-Nachbearbeitung der Kontaktflanken erfolgen, um mögliche Messartefakte zu verhindern. Ein entscheidender Vorteil der Methode ist, dass sie nicht auf spezielle unipolare Testproben angewiesen ist und auf fertig prozessierte Probensätze im Nachhinein angewendet werden kann. Der etablierte korrelative Workflow aus mikroelektrischen Messungen und Mikrostrukturdiagnostik kann relativ simpel und schnell auf neue Materialkombinationen erweitert werden und so maßgeblich bei der Entwicklung, Analytik und dem Grenzflächen-Engineering von Übergangsmetalloxiden als neuartige, ladungsträgerselektive Schichten in der Si-Tandem-PV unterstützen. Potential wird außerdem bei der Ausweitung der Methodik auf andere Anwendungsfelder gesehen, die ebenfalls kritische Oxid/Element-Übergänge beinhalten, wie beispielsweise Grenzflächen von oxidischen Elektrodenmaterialien sowie der fest/flüssig-Grenzfläche in der Wasserstoffelektrolyse, Batterietechnik oder Photokatalyse.

Anhang A

Eigenschaften von gesputterten ZnO:Al-Schichten

A.1 Strukturelle und morphologische Eigenschaften

REM-Oberflächenaufnahmen von AZO0 bei drei verschiedenen Schichtdicken zwischen 150 nm und 1000 nm sind in Abb. A.1 zu sehen. Man kann die polykristalline Struktur in dieser Darstellung bereits leicht erkennen und sehen, dass die laterale Korngröße mit der Schichtdicke zunimmt. Es kann spekuliert werden, dass das AZO-Wachstum womöglich in einer nanokristallinen Phase startet, welche durch einen inselartigen Wachstumsmodus initiiert wird [94]. Eine TEM-Querschnittaufnahme einer etwa 630 nm dicken AZO0-Schicht auf Glas ist in Abb. A.2 zu sehen. Die AZO/Glas-Grenzfläche ist glatt und durch den starken Beugungskontrast zwischen dem amorphen Glas und dem polykristallinen AZO einfach zu identifizieren. AZO streut aufgrund der höheren durchschnittlichen Ordnungszahl Z im Vergleich zu SiO_2 mehr Primärelektronen aus dem Strahlengang und erscheint in Transmission deshalb dunkler. Ab etwa $1/3$ der Schichtdicke sind die stäbchenförmigen Körner mit mehreren 50 bis 100 nm Ausdehnung erkennbar. An den orange-markierten Stellen – d. h. nahe dem Glas-Interface, im mittleren Teil der Schicht sowie im oberen Bereich – wurde Elektronenbeugung ausgewählter Bereiche (engl. *selected area electron diffraction*) (SAED) durchgeführt. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abb. A.2 zu sehen. Selbst ohne anspruchsvolle kristallographische Auswertung der Beugungsmuster können einfache Beobachtungen angestellt werden. Der Punkt im Zentrum symbolisiert die Primärelektronen, die den Kristall ungestreut passieren. An der Glas-Grenzfläche sind vereinzelt hellere Beugungspunkte zu sehen (rot umrandet), welche von schwachen Ringen (in Rot angedeutet) begleitet werden. Diese Punkte entstehen durch Beugung der ankommenden Elektronen an Gitterebenen mit gleicher Orientierung. Die Ringe

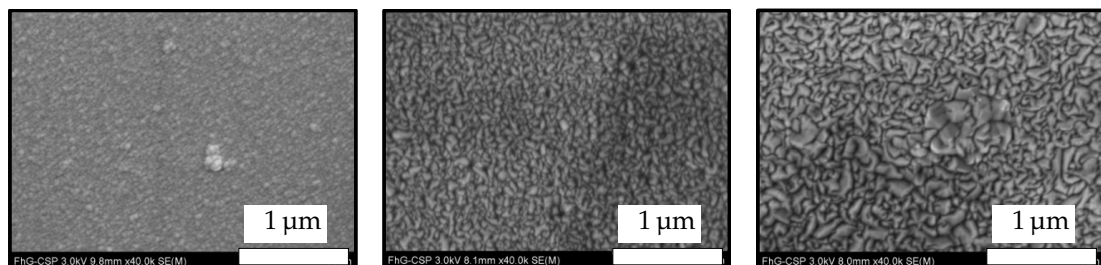


Abbildung A.1: REM-Oberflächenaufnahmen der AZO0-Schichten bei unterschiedlichen Schichtdicken von 153 nm (links), 465 nm (Mitte) und 970 nm (rechts).

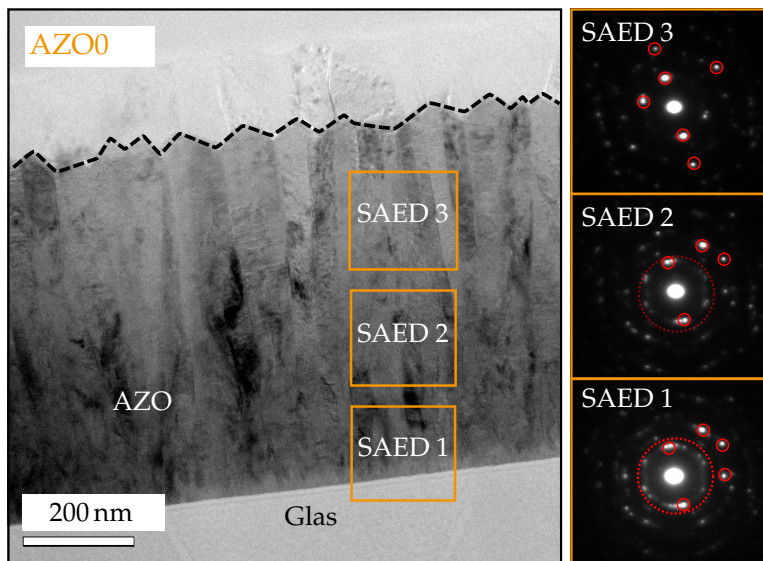


Abbildung A.2: TEM-Querschnittsaufnahme einer etwa 630 nm dicken AZO0-Schicht auf Glas. An den orange markierten Bereichen wurde SAED durchgeführt, die entsprechenden Diffraktogramme sind rechts dargestellt.

bilden sich aus, wenn über viele solche Ebenen mit unterschiedlicher Orientierung zueinander gemittelt wird. Daraus ist zu schlussfolgern, dass das AZO-Wachstum nanokristallin mit schwacher Vorzugsorientierung startet. Mit zunehmender Schichtdicke bildet sich die Vorzugsorientierung weiter heraus, bis schließlich eine vorherrschende Textur entstanden ist. Die kolumnare Kornstruktur deutet dabei auf Wachstum entlang der kristallographischen [001]-Richtung hin [232].

REM-Oberflächenaufnahmen von Proben mit $r_{O_2} \geq 0$ in allen Temperzuständen sind in Abb. A.3 zusammengestellt. Zwei Tendenzen sind zu erkennen:

- Mit steigendem Sauerstoffanteil des Prozessgases werden die Körner lateral kleiner.
- Die Kristallite werden durch das Tempern ein wenig größer, scheinen für $r_{O_2} > 0$ jedoch immer unter dem Niveau von $r_{O_2} = 0$ zu bleiben.

Die REM- und TEM-Befunde werden durch XRD-Untersuchungen untermauert. Θ -2 Θ -Scans der AZO-Proben sind in Abb. A.4 zu sehen. Die Darstellung der 2 Θ -Achse wurde auf $28^\circ < 2\Theta < 38^\circ$ beschränkt, weil außerhalb dieses Bereichs keine Features gefunden wurden. In allen XRD-Messungen kann nur ein einziger Peak bei $2\Theta = 34,4^\circ$ ausgemacht werden, welcher indikativ für (002)-Netzebenen der Wurtzitstruktur ist [112, 124, 367, 368]. Die gesputterten AZO-Schichten sind polykristallin und zeigen eine Vorzugsorientierung in kristallographischer [001]-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche [232, 369]. Das Ausheilen bei 200 °C bzw. 350 °C führt zur Verringerung des Hintergrundsignals und damit zu einem allgemeinen Anstieg der Kristallinität.

A.2 Zusammensetzung und Oberflächenchemie

Ein typisches XPS-Übersichtsspektrum einer AZO-Oberfläche ist in Abb. A.5a illustriert. Das Spektrum wird von den Übergängen der Hauptmatrix-Rumpfelektronen Zn 3p, 3s, 2p, 2s und O 1s dominiert. Der Zn 1s-Übergang ist nicht sichtbar, weil die Energie der Al K_α -Strahlung nicht ausreicht, um ihn anzuregen. Ein kleines Feature bei 285 eV ist zu sehen, welches dem C 1s-Übergang von kohlenstoffhaltiger Oberflächenkontamination entstammt. Diese entsteht durch Adsorption von organischen Verbindungen aufgrund der atmosphärischen Exposition nach der Abscheidung. Weiterhin sind noch der röntgeninduzierte O KLL-Auger-Peak bei etwa 980 eV BE und verschiedenste Zn LMM-

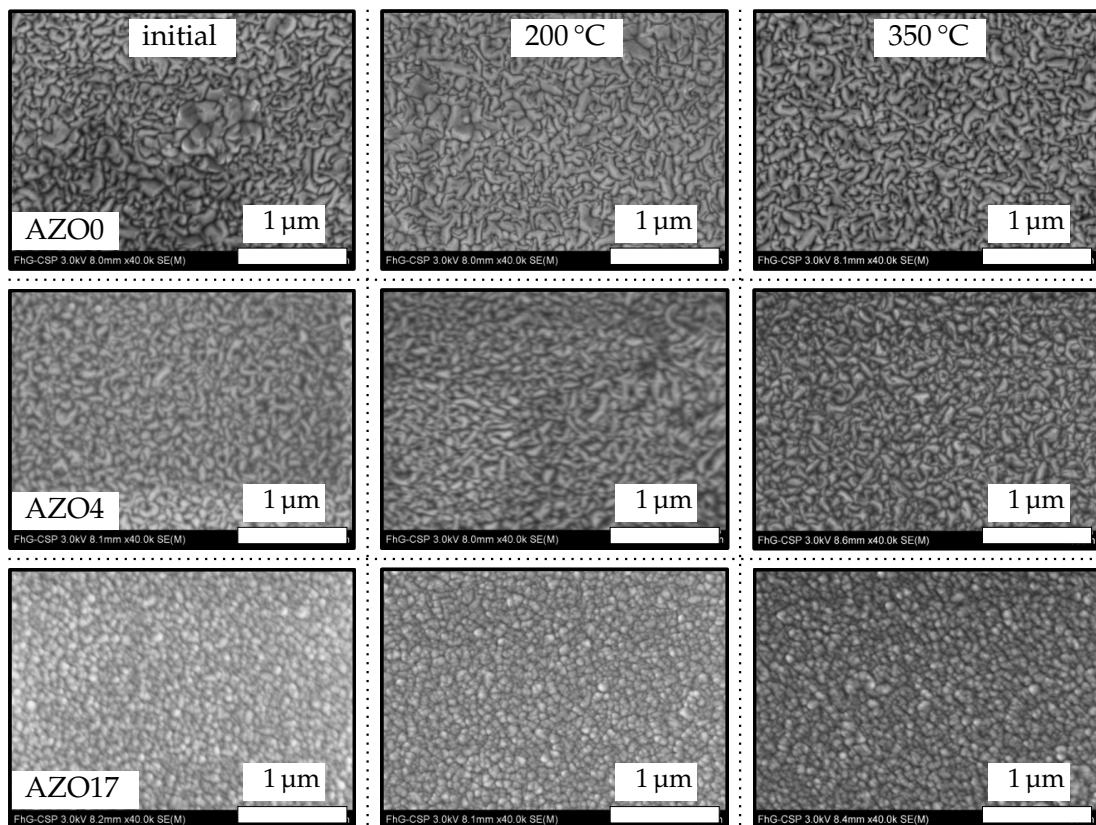


Abbildung A.3: REM-Oberflächenaufnahmen der Proben AZO0 (obere Reihe), AZO4 (mittlere Reihe) und AZO17 (untere Reihe). Die erste Spalte zeigt die Proben im initialen Zustand nach der Abscheidung, die zweite und dritte Spalte zeigt die Proben nach der Wärmebehandlung bei 200 °C und 350 °C.

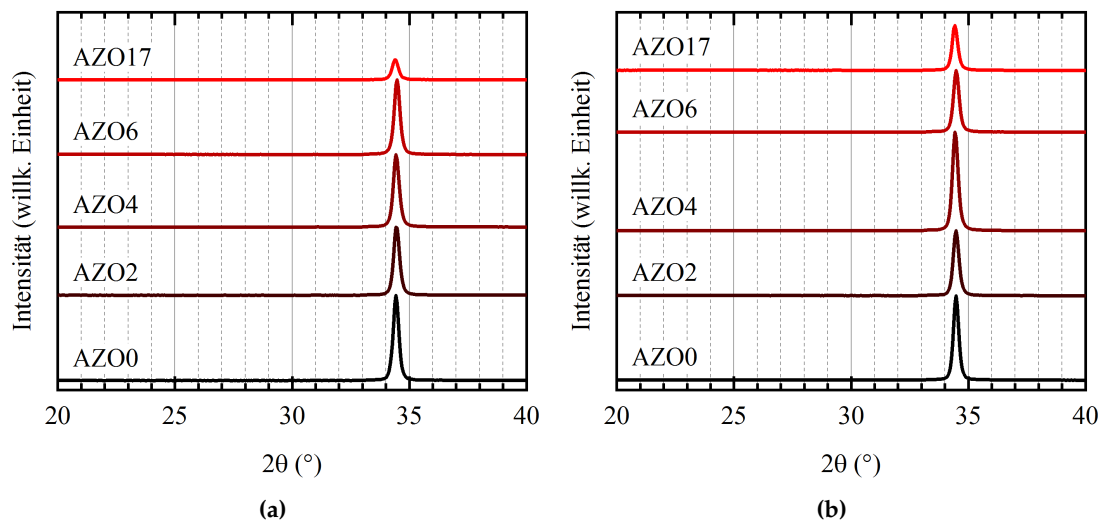


Abbildung A.4: Hintergrundkorrigierte XRD Θ - 2Θ -Scans der AZO-Proben, initial (a) und nach Wärmebehandlung bei 350 °C (b).

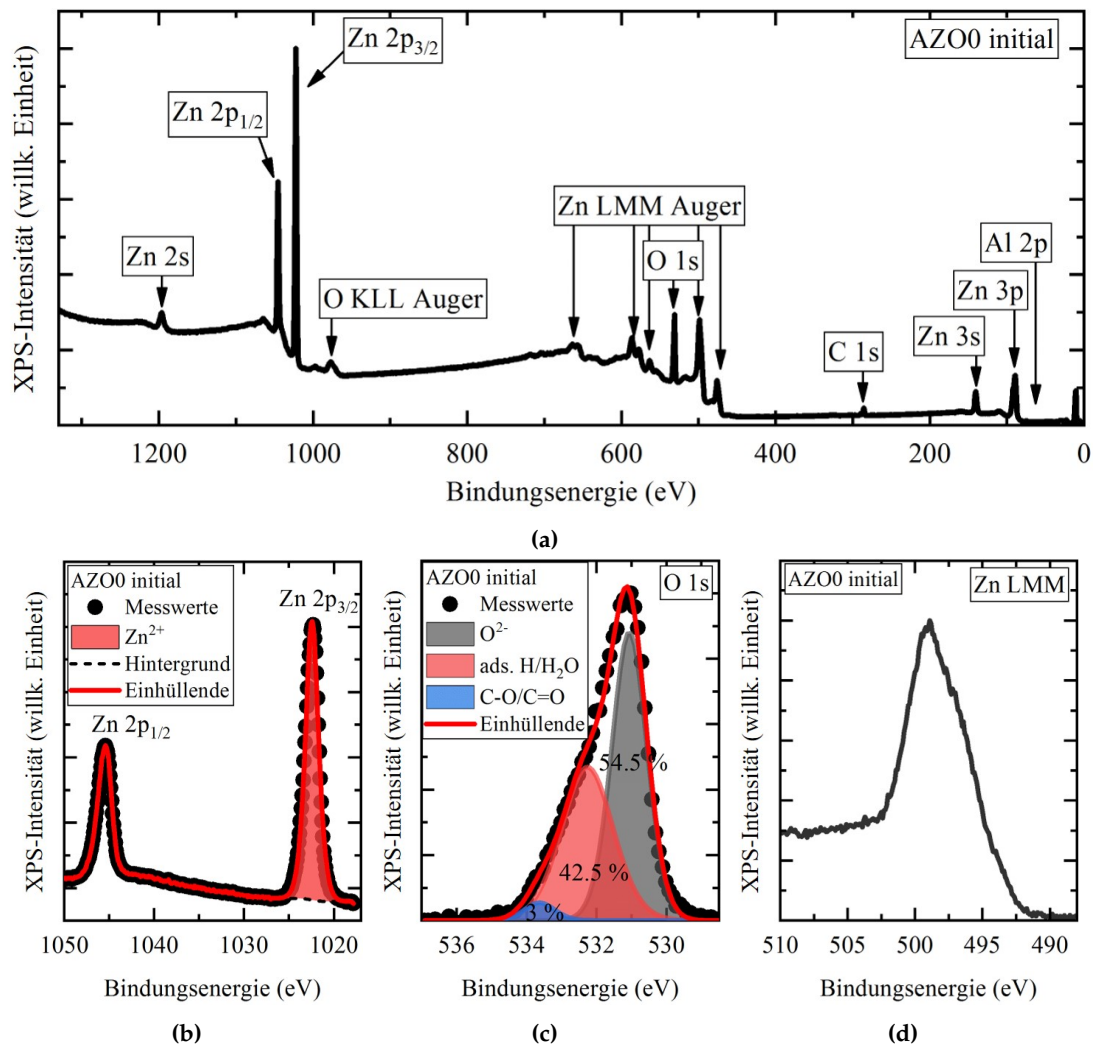


Abbildung A.5: (a) XPS-Übersichtsspektrum der AZO0-Probe und zugehörige Zn 2p- (b), O 1s- (c) sowie Zn LMM-Detailspektren (d).

Übergänge im Bereich von 440 bis 700 eV zu identifizieren. Der Al 2p-Peak bei 74,8 eV ist kaum detektierbar, weil die Al-Dotierkonzentration relativ zur „schweren“ Zn-Matrix so gering ist.

Neben dem Übersichtsspektrum wurden auch die Zn 2p- (b), O 1s- (c) und Zn LMM-Detailspektren (d) aufgenommen. Zn 2p_{3/2} kann mit einem Shirley-Hintergrund und einer GL(30)-Komponente entsprechend dem Zn²⁺-Zustand modelliert werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die chemische Verschiebung in Zn 2p zwischen metallischem Zn und oxidischem ZnO nur etwa 0,3 eV beträgt und deshalb nicht zur Identifizierung des chemischen Zustands genutzt werden kann [370]. Auger-Elektronen-Übergänge zeigen oft weitaus größere chemische Verschiebungen als Photoelektronen-Übergänge [371]. Um dies auszunutzen und gleichzeitig die einfache Quantifizierbarkeit von XPS-Messungen zu erhalten, kann der (modifizierte) Auger-Parameter α' zu Rate gezogen werden. Er wird aus der kinetischen Energie E_{kin} eines röntgeninduzierten Auger-Übergangs und der Bindungsenergie E_{B} eines Photoelektronen-Übergangs des gleichen Elements aus dem XPS-Spektrum berechnet [372]:

$$\alpha' = E_{\text{kin}} + E_{\text{B}}. \quad (\text{A.1})$$

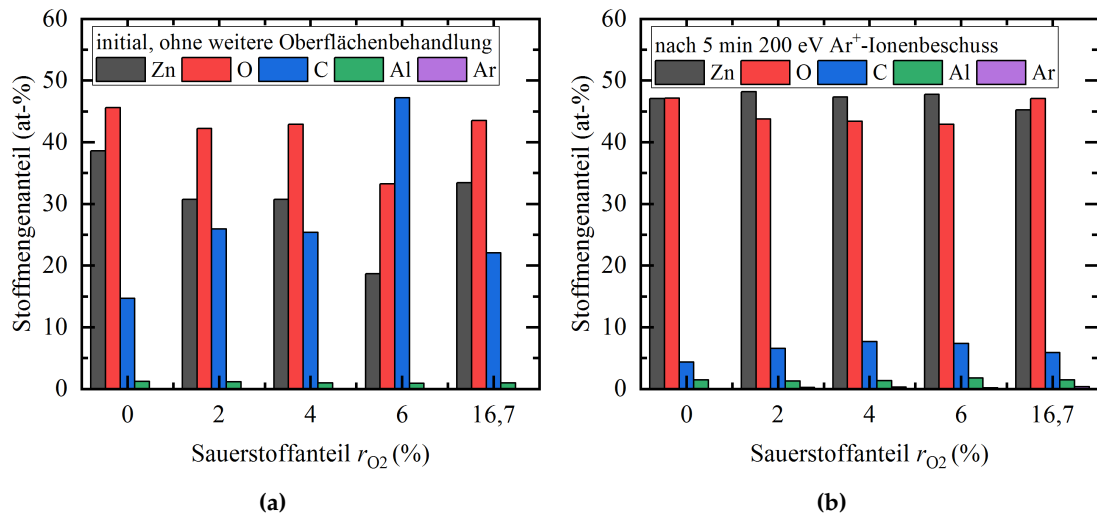


Abbildung A.6: Aus XPS-Peakflächen berechnete Stöchiometrien der gesputterten AZO-Schichten in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Prozessgas r_{O_2} , initial (a) nach der Sputterabscheidung und nach sanfter Oberflächenreinigung mit Ar⁺-Ionen (b).

Korrekturen von Aufladungseffekten und Austrittsarbeiten bei Halbleitern sind bei der Auswertung des Auger-Parameters nicht notwendig, da sich entsprechende Änderungen in Gl. A.1 gegenseitig aufheben. Der Auger-Parameter ist für jeden chemischen Zustand eines Elements einzigartig. Diese Eigenschaft wird benutzt, um chemische Verbindungen mit Hilfe eines Wagner-Diagramms zu identifizieren [372]. Die Auger-Parameter aller in dieser Arbeit abgeschiedenen AZO-Schichten wurden aus den Zn 2p- und Zn LMM-Positionen nach Gl. A.1 berechnet. In allen Fällen ergeben sich Werte zwischen 2009,7 eV und 2010,0 eV. Sie stimmen vollständig mit den Daten von ZnO-Referenzmaterialien überein [373]. Im Vergleich dazu ist der Auger-Parameter von metallischem Zn 2013,8 eV und der von Zn(OH)₂ 2009,2 eV [373].

Im O 1s-Spektrum werden mindestens drei chemische Spezies nachgewiesen:

1. Der O²⁻-Hauptpeak des ZnO-Kristallgitters, der bei etwa 531 eV BE liegt.
2. Einen um etwa 1,2 bis 1,5 eV zu höheren Bindungsenergien verschobenen Peak, welcher adsorbiertem H oder H₂O [239] bzw. Hydroxylgruppen (-OH) [240, 241] zuzuschreiben ist. Dieser Peak ist selbst bei wärmebehandelten und Vakuumtransportierten Proben bzw. bei Deposition und Analyse in integrierten Vakuumsystemen zu finden und wird deshalb auch oft mit Sauerstoff in defektreicher Kristallumgebung assoziiert [96].
3. Einen Anteil bei etwa 534 eV, welcher durch C – O- oder C = O-Bindungen hervorgerufen wird.

Die Stöchiometrie der AZO-Oberflächen wurde mit Gl. 5.5 aus den XPS-Spektren berechnet. Dazu wurden die Peakflächen von Zn 2p, O 1s, C 1s, Al 2p und (für ionenbehandelte Proben) Ar 2p genutzt. Alle Messungen wurden initial sowie nach fünfminütigem Beschuss mit niederenergetischen Ar⁺-Ionen (mit 200 eV kinetischer Energie) zur Entfernung von Oberflächenkontaminationen durchgeführt. Die chemischen Kompositionen sind in Abb. A.6 zusammengefasst.

Ohne weitere Oberflächenbehandlung wird ein hoher Anteil an C zwischen 15 at-% und 25 at-% festgestellt. Alle Proben außer AZO6 wurden direkt nach der Schichtabscheidung in Al-Folie verpackt und innerhalb von 20 min in das XPS eingeschleust.

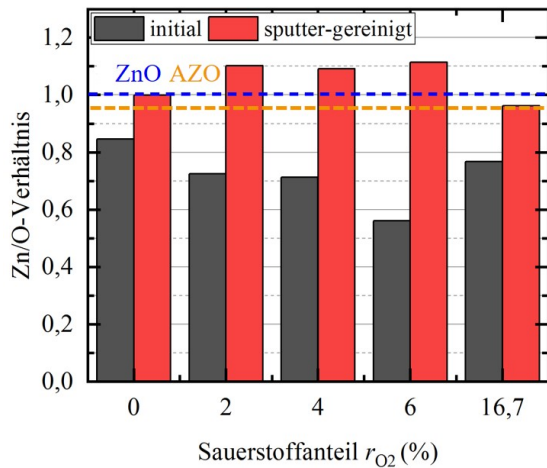


Abbildung A.7: Aus XPS-Übersichtsspektren berechnete Zn/O-Verhältnisse der gesputterten AZO-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils r_{O_2} , initial und nach Sputterreinigung der Oberfläche. Die erwarteten, nominellen Werte für ZnO und AZO sind in Blau und Orange eingezeichnet.

AZO6 konnte erst Tage später untersucht werden und weist vermutlich deshalb eine höhere Oberflächenverunreinigung auf. Die Oberflächenreinigung führt zu einer deutlichen Verringerung der Stoffmengenanteile von C und O. Gleichzeitig werden geringe Mengen $< 0,5$ at-% Ar oberflächennah implantiert. Es zeigte sich, dass höhere Beschleunigungsspannungen zu größeren Eindringtiefen und damit stärkerer Oberflächenmodifikation führen. Bei den höchstmöglichen kinetischen Energien von 4000 eV wurden bis zu 2,5 at-% Ar in den Schichten deponiert. Der Al-Gehalt aller Schichten liegt bei etwa 2 at-%, welcher gut mit den $\approx 1,95$ at-% entsprechend der nominellen Targetzusammensetzung übereinstimmt.

Berechnete Zn/O-Verhältnisse sind in Abb. A.7 zu finden. Für reines ZnO wäre $Zn/O = 1$ zu erwarten, entsprechend der nominellen Targetzusammensetzung durch den Al_2O_3 -Anteil für das vorliegende AZO beträgt dieser jedoch $Zn/O \approx 0,94$. In den initialen Probenzuständen liegen die Verhältnisse bei unter 1, was mit den sauerstoffhaltigen Oberflächenadsorbaten erklärt werden kann. Allen voran sind dies H_2O und CO_2 auf den polaren (001)- und (00 $\bar{1}$)-Oberflächen des ZnO [239]. Die Korrelation zum C-Gehalt aus Abb. A.6a ist dadurch verständlich. Klare Tendenzen mit r_{O_2} können nicht ausgemacht werden. Nach der Oberflächenreinigung ist $Zn/O \approx 1$ für AZO0. Alle anderen Proben weisen hauptsächlich O-Defizienzen auf, nur AZO17 enthält auch nach der Reinigung noch einen leichten Sauerstoffüberschuss. ZnO wird nicht oder kaum durch Beschuss von Edelgasen reduziert [340]. Der Anstieg im Zn/O-Verhältnis ist also nicht artefaktisch durch die Oberflächenpräparation belastet. Jedoch ist keine Korrelation mit dem Sauerstoffanteil festzustellen.

A.3 Elektronische Eigenschaften

VB-XPS-Messungen der AZO-Proben sind in Abb. A.8a vorgestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Spektren mit steigendem r_{O_2} um etwa 0,1 eV zu kleineren Bindungsenergien verschieben. Dies ist gleichbedeutend mit einer Bewegung des Fermi-Niveaus Richtung VB. $E_F - E_{VBM}$ kann als Schnittpunkt der linearen Extrapolation der niederenergetischen Flanke mit dem Rauschlevel ermittelt werden. Die entsprechenden Resultate sind in Abb. A.8b über r_{O_2} aufgetragen. Der Wert für $r_{O_2} = 16,7\%$ konnte nicht ermittelt werden, weil es bei AZO17 zu Aufladungseffekten während der Messung kam. Es ist ersichtlich, dass ein höherer Sauerstoffgehalt im Prozessgas zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus Richtung VB führt. Zuletzt ist anzumerken, dass der Abstand von Fermi-Niveau zu VBM stets größer als 3,4 eV ist, d. h. das Fermi-Niveau liegt innerhalb des AZO LB und diese AZO-Schichten sind somit entartet dotiert.

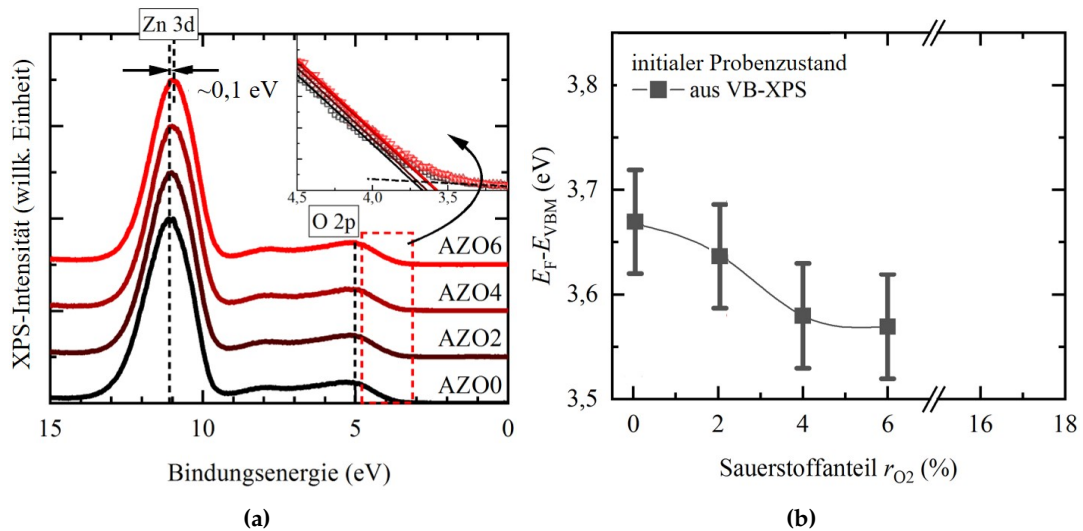


Abbildung A.8: (a) VB-XPS-Messungen der AZO-Proben im initialen Zustand. Der Insert zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der VB-Kante. (b) Abstand von Fermi-Energie und VBM $E_F - E_{VBM}$ aus VB-XPS der AZO-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils am Gesamtprozessgas r_{O_2} . Die Linie dient der optischen Führung.

A.4 Elektrischer Widerstand und optische Eigenschaften

Die AZO-Schichtwiderstände wurden mittels VLM an mehreren Positionen auf jeder Probe bestimmt. Dabei war eine große Streuung der Messwerte, vor allem im Randbereich, sehr auffällig. Durch VLM mit geringem Nadelabstand konnte der Schichtwiderstand um das Probenzentrum herum kartiert werden. Solch ein Mapping ist exemplarisch für AZO2 in Abb. A.9a zu sehen. Vor allem in einem zentralen Bereich von etwa $4\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ um den Mittelpunkt des Substrats wird ein Minimum des Schichtwiderstands erreicht. Zum Rand hin steigen die Werte schnell auf ein Vielfaches dieses Minimums an. Die spezifischen Widerstände ρ wurden aus Schichtwiderständen und den Schichtdicken in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur und des Anteils des Sauerstoffpartialdruck am Gesamtprozessdruck r_{O_2} berechnet. Sie sind in Abb. A.9b dargestellt. Die niedrigste Resistivität von $\approx 0,8\text{ m}\Omega\text{ cm}$ im initialen Zustand findet man für Deposition in reiner Ar-Atmosphäre für AZO0. Sie steigt stetig auf etwa $3,3\text{ m}\Omega\text{ cm}$, $7,4\text{ m}\Omega\text{ cm}$ und $17,0\text{ m}\Omega\text{ cm}$ an, wenn r_{O_2} auf bis zu 6% erhöht wird. Beim höchsten Sauerstoffpartialdruck von AZO17 waren die Schichten nur noch äußerst gering leitfähig mit $\rho \gg 1\text{ }\Omega\text{ cm}$. Alle Daten wurden als Mittelwert aus fünf aufeinanderfolgenden VLM-Messungen an verschiedenen Probenposition berechnet, wobei der Fehlerbalken durch die einfache Standardabweichung gegeben ist.

Das Tempern in N_2 -Atmosphäre hat wenig Einfluss auf den spezifischen Widerstand. Bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Resistivitäten marginal unter ihre anfänglichen Werte gefallen. Mögliche Ursachen sind hier erhöhte Ladungsträgerkonzentrationen oder eine verbesserte Elektronenbeweglichkeit aufgrund besserer Kristallqualität nach der Wärmebehandlung.

Transmissions- und Reflexionsspektren wurden im Wellenlängenbereich von 300 bis 1400 nm aufgenommen. Der Transmissionsgrad \tilde{T} , Reflexionsgrad \tilde{R} und Absorptionsgrad $\tilde{A} = 1 - \tilde{R} - \tilde{T}$ sind in Abb. A.10 für initiale sowie für $350\text{ }^\circ\text{C}$ getemperte Proben zusammengestellt. Für Wellenlängen $\lambda < 400\text{ nm}$ wird die meiste Intensität des ankommenden Lichts absorbiert. Ab etwa 400 nm steigt die Transmission stark an und erreicht für alle Proben Werte zwischen 80% und 90%. Für den gesamten sichtbaren

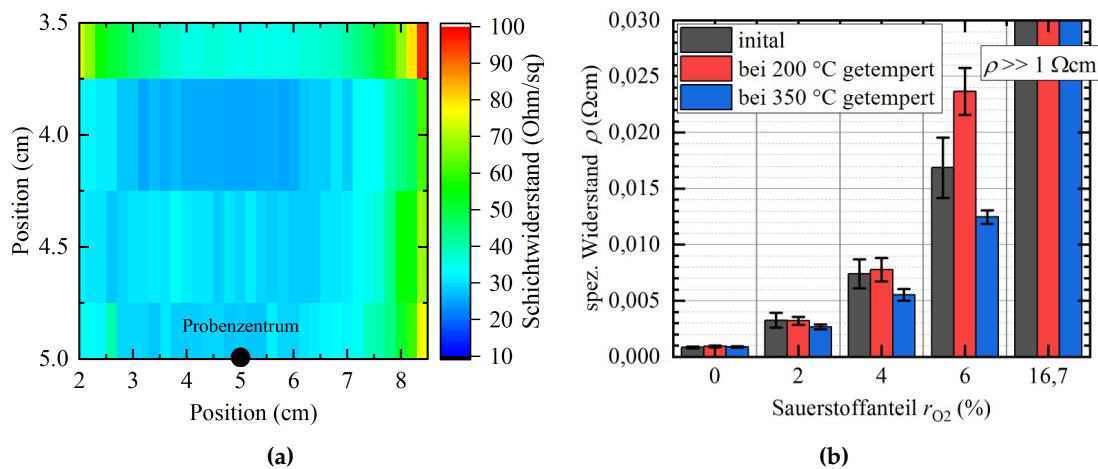


Abbildung A.9: Laterales Schichtwiderstands-Mapping der Probe AZO2 im initialen Zustand (a) und spezifische Widerstände der AZO-Schichten in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur und des Sauerstoffanteils am Gesamtprozessgas (b).

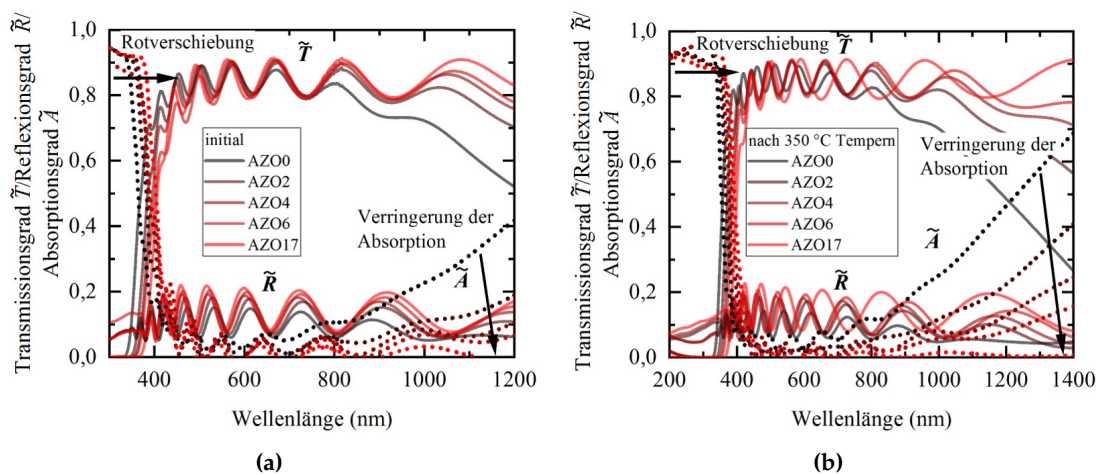


Abbildung A.10: Transmissionsgrad (durchgezogene Linien oben), Reflexionsgrad (durchgezogene Linien unten) und Absorptionsgrad (gepunktete Linien) der AZO-Proben im initialen Zustand (a) und nach Wärmebehandlung bei 350 °C (b).

Spektralbereich bis zu nahinfraroten Wellenlängen bei 900 nm sind Oszillationen in \tilde{R} und \tilde{T} zu beobachten. Diese sind als Dünnschichtinterferenzen bekannt und entstehen durch Vielfachreflexionen der durchlaufenden elektromagnetischen Wellen an den internen Grenzflächen der Dünnschicht [374], genauer der Luft/AZO- und der AZO/Glas-Grenzfläche. Weiterhin gibt es eine Rotverschiebung der Absorptionskante mit zunehmendem r_{O_2} . Außerdem sinkt der Absorptionsgrad im Infrarotbereich ab. Die Erklärung zu beiden Phänomenen wird im nächsten Abschnitt geliefert.

A.5 Berechnung der Lage des Fermi-Levels aus optischen Daten

Der Absorptionskoeffizient α einer Halbleiterschicht mit Dicke d kann aus den \tilde{R} - \tilde{T} -Daten über [375, 376]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - \tilde{R})^2 + \sqrt{(1 - \tilde{R})^4 + 4\tilde{R}^2\tilde{T}^2}}{2\tilde{T}} \right] \quad (\text{A.2})$$

berechnet werden. Von Tauc, Grigorovici und Vancu [377] wurde herausgefunden, dass der Absorptionskoeffizient in Halbleitern mit der Bandlücke E_g folgende Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie $E = h\nu = hc_0/\lambda$ aufweist:

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^m. \quad (\text{A.3})$$

Der Exponent m ist von der Art des elektronischen Übergangs vom VB zum LB abhängig. Im ZnO befinden sich LBM und VBM am Γ -Punkt, beim erlaubten Übergang VB \rightarrow LB handelt es sich also um einen direkten Übergang und $m = 1/2$ [378]. Mit Hilfe von Gl. A.3 kann die optische Bandlücke (nicht zu verwechseln mit der intrinsischen Bandlücke) im sogenannten Tauc-Plot von $(\alpha h\nu)^2$ über $h\nu$ durch Extrapolation des linearen Teils der Absorptionskante zum Energieachsenabschnitt gefunden werden. Dies ist exemplarisch in Abb. A.11a für die bei 350 °C behandelten Proben illustriert.

Aus Tauc-Plot-Auswertungen aller Reflexions- und Transmissions-Messungen wurden so die optischen Bandlücken in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils r_{O_2} und der Ausheiltemperatur ermittelt. Die Werte sind in Abb. A.11b visualisiert. Es kommt zu einer Absenkung der scheinbaren Bandlückenenergie von ursprünglich 3,65 eV bei $r_{O_2} = 0$ auf etwa 3,30 eV bei $r_{O_2} = 16,7\%$. Für intrinsisches ZnO wurden mit dieser Methode stets Werte zwischen 3,243 eV und 3,309 eV gemessen [142, 378]. Der Effekt kann durch eine inverse Burstein-Moss-Verschiebung (BM-Verschiebung) erklärt werden [379, 380]. Es ist aber nachvollziehbarer, die Argumentation mit der direkten BM-Verschiebung anhand des Sprungs von intrinsischem ZnO mit der (intrinsischen) Bandlücke E_{g0} zu AZO0 mit der (optischen) Bandlücke E_{g2} zu beginnen: Die Fermi-Energie des intrinsischen oder schwach-dotierten ZnO liegt innerhalb der Bandlücke mit $E_F > E_{F,i}$ aber $E_F < E_{LBM}$. Diese Situation ist in Abb. A.12(a) dargestellt. Durch den Einbau der Al-Donatoren wird das ZnO so hoch dotiert, dass sich die Fermi-Energie bis in das LB verschiebt und der Halbleiter nun entartet ist. Dies bedeutet, dass Zustände am LBM bereits besetzt sind. Elektronen aus dem VB benötigen die höhere Energie

$$E_{g1} = E_{g0} + \Delta E_{BM}, \quad (\text{A.4})$$

um in unbesetzte Zustände des LB angehoben zu werden (Abb. A.12(b)). Die BM-Verschiebung ΔE_{BM} beschreibt die scheinbare Aufweitung der Bandlücke. Für n-Halbleiter

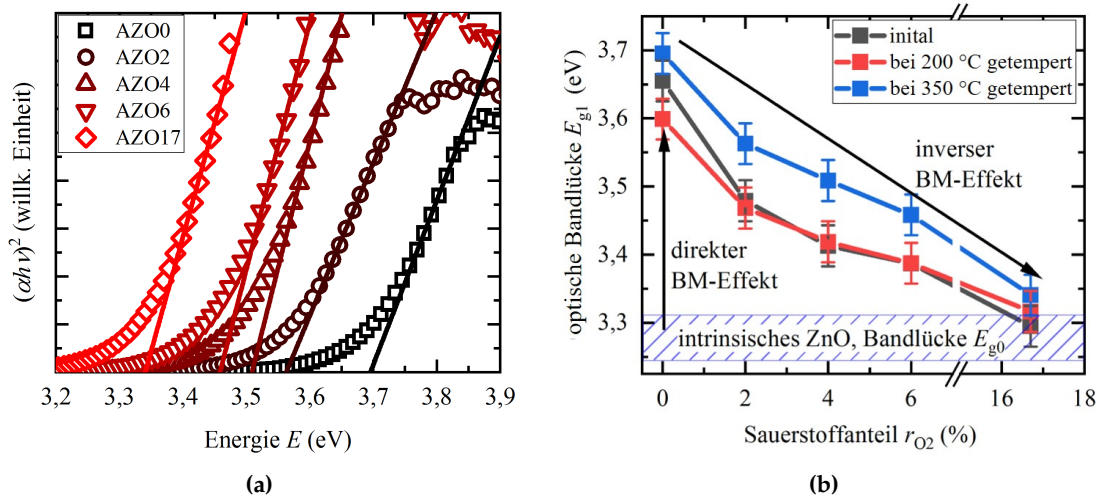


Abbildung A.11: (a) Tauc-Plot der AZO-Proben nach Wärmebehandlung bei 350 °C. Durch die lineare Extrapolation auf den Schnittpunkt mit der Energieachse lässt sich die Bandlückenenergie gemäß Gl. A.3 bestimmen (b). Eine Unsicherheit von 0,03 eV wird als realistisch angesehen [142]. Der Wertebereich für intrinsisches ZnO ist mit eingezeichnet.

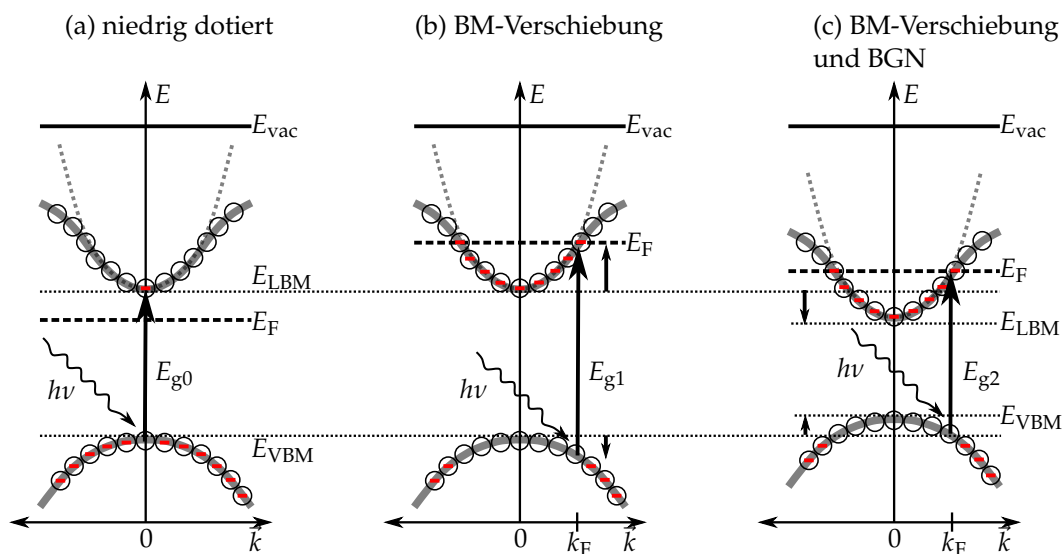


Abbildung A.12: Schematische Darstellung der Bandstruktur für einen direkten n-Halbleiter mit relativ niedriger Dotierung (a), scheinbare Aufweitung der Bandlücke durch die BM-Verschiebung (b) sowie Verengung der Bandlücke durch Vielteilcheneffekte und Ausbildung von Defektbändern (c).

ist sie durch

$$\Delta E_{\text{BM}} = \frac{\hbar^2 k_{\text{F}}^2}{2m^*} \quad (\text{A.5})$$

gegeben [145], wobei der Fermi-Wellenvektor k_{F} bereits in Kapitel 4.2.1 eingeführt wurde. $m^* = (1/m_{\text{e}} + 1/m_{\text{h}})^{-1}$ ist die reduzierte effektive Masse.

Für vergleichsweise schwache Entartung (also immer noch nahe am LBM) kann das LB als parabolisch betrachtet werden und $m_{\text{e}} = m_{\text{e}0}$. Für stärkere Entartung muss auch die Nicht-Parabolizität des LB beachtet werden und m_{e} wird durch Gl. 4.1 beschrieben. Für Ladungsträgerkonzentrationen über dem kritischen Mott-Limit n_{M} kommt es zum Halbleiter-Metall-Übergang [381]. Für ZnO ist $n_{\text{M}} \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [145]. Die Elektronen im Leitungsband können dann nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden und Vielteilcheneffekte gewinnen an Bedeutung. Die Wechselwirkungen der freien Elektronen untereinander und mit den ionisierten Störstellen induzieren eine Absenkung der LBM-Energie und gleichzeitig eine Anhebung der VBM-Energien [382–384]. Der Bandlückenaufweitung durch den BM-Effekt wirkt eine Bandlückenverengung (engl. *band gap narrowing*) (BGN) ΔE_{BGN} entgegen (vgl. Abb. A.12(c)), welche in der Literatur auch oft als Bandlücken-Renormierung bezeichnet wird [385]. Die optisch gemessene Bandlücke ist also demzufolge

$$E_{\text{g}2} = E_{\text{g}1} - \Delta E_{\text{BGN}} = E_{\text{g}0} + \Delta E_{\text{BM}} - \Delta E_{\text{BGN}}. \quad (\text{A.6})$$

Für n-ZnO ist die BGN folgendermaßen von der Elektronendichte n abhängig [145]:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{BGN}} = & n^{1/3} \cdot 6,86 \cdot 10^{-9} \text{ eV cm} + n^{1/4} \cdot 1,60 \cdot 10^{-7} \text{ eV cm}^{3/4} \\ & + n^{1/2} \cdot 7,76 \cdot 10^{-12} \text{ eV cm}^{3/2}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Die effektive scheinbare Bandlückenänderung ist $\Delta E_{\text{g}} = E_{\text{g}2} - E_{\text{g}0} = \Delta E_{\text{BM}} - \Delta E_{\text{BGN}}$ und $\Delta E_{\text{BM}} > \Delta E_{\text{BGN}}$ für entartetes AZO [145]. Mit diesem Wissen kann nun auch Abb. A.11b erklärt werden: wegen $\Delta E_{\text{g}}(\text{AZO0}) > \Delta E_{\text{g}}(\text{AZO2}) > \dots > \Delta E_{\text{g}}(\text{AZO17}) > 0$ und $\Delta E_{\text{BM}} \propto n^{2/3}$ muss also unweigerlich die Konzentration freier Elektronen mit steigendem Sauerstoffanteil $r_{\text{O}2}$ im Prozessgas abnehmen. Dementgegen scheint die Temperaturbehandlung bei 350 °C zu einer leichten Erhöhung der Elektronendichte im LB zu führen. Außerdem kann mit dieser Begründung die Verringerung der Absorption bzw. Erhöhung der Transmission im Infrarotbereich in Abb. A.10 verstanden werden. AZO hat als stark dotierter n-Halbleiter bereits eine hohe Dichte an freien Elektronen bei Raumtemperatur. Die Absorption von Infrarotphotonen durch freie Elektronen im LB mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{FL}} \propto n$ [374] sowie Reflexion des Lichts durch kollektive Anregungen des freien Elektronengases (bekannt als Plasmaoszillationen oder Plasmonen mit Plasmafrequenz $\omega_{\text{p}} \propto \sqrt{n}$) [83] sind möglich. Für sinkende Ladungsträgerdichte mit steigendem $r_{\text{O}2}$ verschiebt sich also die Plasmafrequenz zu niedrigeren Frequenzen bzw. größeren Wellenlängen weiter in den infraroten Spektralbereich und der Koeffizient der freien Ladungsträgerabsorption wird reduziert. Somit sinken Absorptions- und Reflexionsgrad und wegen $\tilde{T} = 1 - \tilde{R} - \tilde{A}$ steigt der Transmissionsgrad.

Durch numerische Lösung von Gl. A.6 mit Gl. A.5 und A.7 kann aus den optischen Bandlücken die Ladungsträgerdichte berechnet werden. Dafür wurden die Werte $E_{\text{g}0} = 3,276 \text{ eV}$, $m_{\text{e}} = 0,247m_0$, $m_{\text{h}} = 0,59m_0$ und $\alpha_{\text{NP}} = 0,33/\text{eV}$ aus Tabelle 4.1 genutzt. Die Nicht-Parabolizität der Valenzbänder wurde hierbei vernachlässigt. Die kalkulierten Elektronenkonzentrationen n in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils und der Ausheiltemperatur sind in Abb. A.13a gezeigt. Für AZO0 liegt n initial bei etwa $1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und fällt sehr stark mit steigendem $r_{\text{O}2}$ ab. Für AZO6 mit $2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

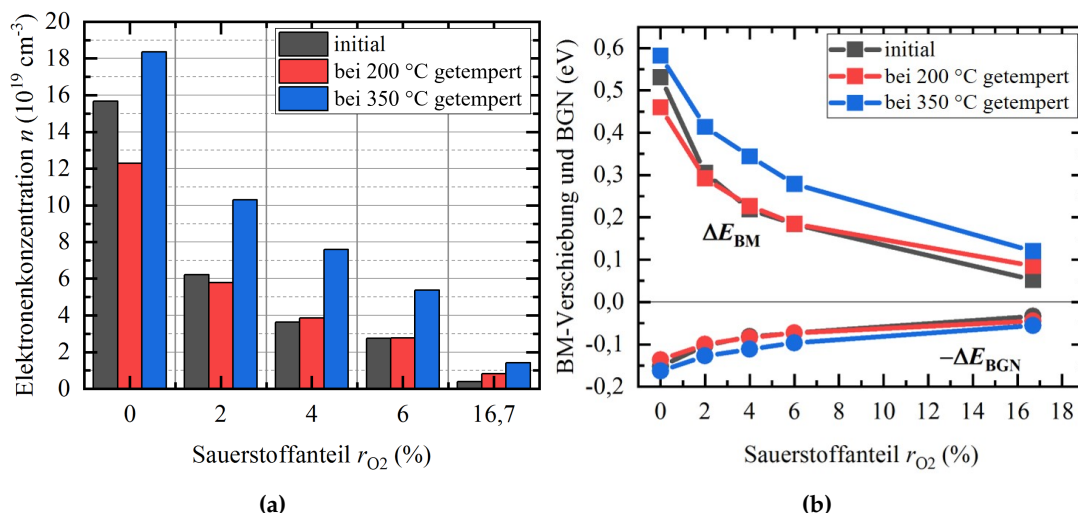


Abbildung A.13: (a) Nach Gl. A.6 berechnete Konzentration freier Elektronen im LB der AZO-Schichten und (b) individuelle Anteile des BM-Effekts und der BGN auf die optischen Bandlücken E_{g2} in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils vom Prozessgas r_{O_2} .

ist sie auf fast 1/10 des Anfangswerts gesunken. Die schlecht-leitfähigen AZO17-Schichten haben eine Ladungsträgerkonzentration von $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Das Tempern bei 200 °C ändert die Elektronenkonzentrationen nur marginal, wobei die weitere Temperaturbehandlung bei 350 °C zu einer Erhöhung um 50 bis 100 % führt. Die Ergebnisse sind konsistent mit den elektrischen Kennwerten aus Abb. A.9, wonach eine geringere Elektronenkonzentration (bei als konstant angenommener Ladungsträgerbeweglichkeit) zu höheren spezifischen Widerständen führt.

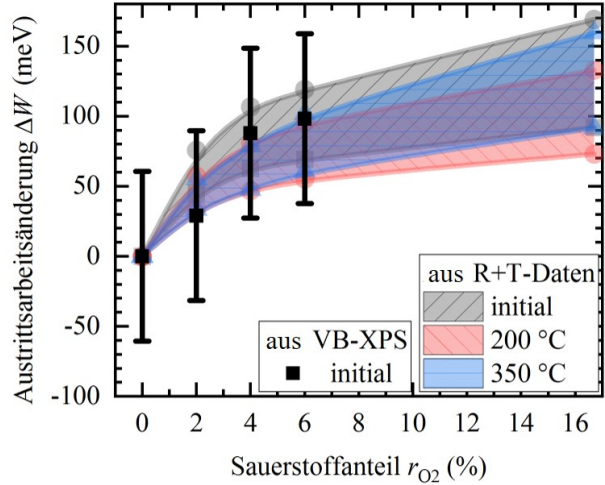
Die individuellen Anteile des BM-Effekts und der BGN auf die optischen Bandlücken E_{g2} sind in Abb. A.13b zu sehen. Sowohl BM-Verschiebung als auch BGN nehmen mit steigendem r_{O_2} ab. Für alle r_{O_2} und Temperschritte ist die Bandlückenaufweitung durch den BM-Effekt um einen Faktor 2 bis 4 höher als die Verringerung durch BGN. Aus Abb. A.12(b) und (c) wird ersichtlich, dass sich bei der Bandlückenrenormierung zwar nicht die relative Lage der Fermi-Energie zum LBM verändert, wohl aber der Abstand zum Vakuum-Level E_{vac} und damit auch die Austrittsarbeit $W = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$. Allerdings ist nach Gl. A.7 nur die relative Bewegung der Bandkanten zueinander bekannt, über die absoluten Positionen auf der Energieskala können keine Aussagen getroffen werden. Die Änderung der Austrittsarbeit zwischen den einzelnen Proben(-zuständen) kann aber abgeschätzt werden. Die Extrema der Approximation ergeben sich einerseits bei Nicht-Berücksichtigung der BGN und andererseits unter der Annahme, dass die gesamte Bandlückenverengung durch das LB getragen wird und sich damit ausschließlich in einer Veränderung der Elektronenaffinität χ niederschlägt. Bei entarteter Dotierung sind wegen der Aufweichung der Fermi-Kante bei endlichen Temperaturen T alle Zustände bis etwa $4k_{\text{B}}T$ unterhalb der Fermi-Energie mit Elektronen besetzt. Die Absorption durch den BM-Effekt startet deswegen bei etwa [83]

$$E_{g1} = E_{g0} + (E_{\text{F}} - 4k_{\text{B}}T - E_{\text{LBM}}) \left(1 + \frac{m_{\text{e}}}{m_{\text{h}}}\right). \quad (\text{A.8})$$

Die Austrittsarbeit ist deshalb

$$W = \chi - 4k_{\text{B}}T - \frac{\Delta E_{\text{g}}}{1 + \frac{m_{\text{e}}}{m_{\text{h}}}} \quad (\text{A.9})$$

Abbildung A.14: Änderung der AZO-Austrittsarbeit in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils des Sputter-Prozessgases aus Reflexions- und Transmissions-Messungen (R+T) nach Gl. A.10 und A.11. Zum Vergleich sind auch die Werte angegeben, die aus VB-XPS-Messungen abgeschätzt wurden. Dafür wurde ein konstantes Ionisierungspotential angenommen.



und die Änderung der Austrittsarbeit zwischen den beiden Prozessen a und b ist

$$\Delta W = W(b) - W(a) = \frac{E_{g2}(a) - E_{g0}}{1 + \frac{m_e(a)}{m_h}} - \frac{E_{g2}(b) - E_{g0}}{1 + \frac{m_e(b)}{m_h}}. \quad (\text{A.10})$$

Die andere Grenze ist

$$\Delta W = \frac{E_{g2}(a) - E_{g0} + \Delta E_{\text{BGN}}(a)}{1 + \frac{m_e(a)}{m_h}} - \frac{E_{g2}(b) - E_{g0} + \Delta E_{\text{BGN}}(b)}{1 + \frac{m_e(b)}{m_h}}. \quad (\text{A.11})$$

Die entstehenden möglichen Wertebereiche sind in Abb. A.14 veranschaulicht. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind auch die Austrittsarbeitänderungen eingetragen, welche aus VB-XPS-Messungen unter der Annahme eines konstanten Ionisierungspotentials berechnet wurden. Die Änderung der Austrittsarbeit wird dann vollständig durch $E_F - E_{\text{VBM}}$ vermittelt. Es ist zu sehen, dass beide Methoden ähnliche Werte ergeben. Für steigenden r_{O_2} verschiebt sich die Fermi-Energie Richtung VB, was mit einer Verringerung der Elektronenkonzentration und einer Erhöhung der Austrittsarbeit einhergeht.

A.6 Fazit

Es wurden gesputterte AZO-Einzelschichten auf Glassubstraten strukturell, elektrisch und elektronisch in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas r_{O_2} und der Ausheiltemperatur T untersucht. Unter allen Bedingungen sind die AZO-Schichten in der Wurzitstruktur kristallisiert und liegen polykristallin mit bevorzugtem Wachstum entlang ihrer [001]-Richtung vor. Die Schichten mit $r_{\text{O}_2} = 0, 2\%, 4\%$ und 6% können stets als entarteter Halbleiter behandelt werden. Mit steigendem r_{O_2}

- werden die AZO-Körner kleiner,
- steigt der spezifische Widerstand ρ und sinkt die Konzentration freier Elektronen n ,
- sinkt die (optische) Bandlücke E_{g2} ,
- bleiben das Ionisierungspotential I_p bzw. die Elektronenaffinität χ annähernd gleich,

- steigt die Austrittsarbeit W . Die Abschätzung der Austrittsarbetsänderung aus optischen Daten stimmt näherungsweise mit XPS-Ergebnissen überein.

Die Wärmebehandlung bei 200 °C unter N₂-Atmosphäre hat wenig Einfluss auf die Schichteigenschaften. Bei 350 °C sinkt der spezifische Widerstand und erhöht sich die Elektronenkonzentration marginal gegenüber dem Ausgangszustand.

Anhang B

Details zu den Kontaktwiderstandsmessmethoden μ -TLM und CS

B.1 Systematische und zufällige Fehler bei μ -TLM-Messungen

Die Abhängigkeit des Gesamtwiderstands R_T vom Kontaktabstand l ist

$$R_T(l) = \frac{R_{sh}}{w} \cdot l + 2R_c = A \cdot l + B \quad (\text{B.1})$$

mit $A = R_{sh}/w$ und $B = 2R_c$. Die wichtigen Materialgrößen R_{sh} und R_c bzw. ρ_c werden aus der linearen Anpassung von Gl. B.1 an die $R_T(l)$ -Messwerte durch eine Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Neben präparativen Abweichungen gibt es bei TLM-Untersuchungen viele Unsicherheiten, die bei der Messung der geometrischen und elektrischen Größen auftreten können. Referenz [386] bietet ein gutes Gerüst zu deren Quantifizierung und der Fehlerfortpflanzung auf R_{sh} und ρ_c für den Grenzfall $L \geq 1,5L_T$. Die Ergebnisse sollen hier nicht wiederholt werden. Stattdessen wird auf dieser Methodik aufbauend der andere Grenzfall $L \leq 0,5L_T$ ergänzt. Für ihn ist

$$\rho_c = R_c w L = \frac{B}{2} w L. \quad (\text{B.2})$$

Der (allgemeine) Größtfehler u von ρ_c gemäß Gl. B.2 berechnet sich zu

$$u(\rho_c) = \left| \frac{\partial \rho_c}{\partial B} \right| u(B) + \left| \frac{\partial \rho_c}{\partial w} \right| u(w) + \left| \frac{\partial \rho_c}{\partial L} \right| u(L) \quad (\text{B.3})$$

und deswegen der relative Größtfehler

$$\frac{u(\rho_c)}{\rho_c} = \frac{u(B)}{B} + \frac{u(w)}{w} + \frac{u(L)}{L}, \quad (\text{B.4})$$

wobei $u(B)$, $u(w)$ und $u(L)$ die entsprechenden Fehler von B , w und L sind.

B.1.1 Grenzfall $L \leq 0,5L_T$, zufälliger Fehler

Der zufällige Fehler von B aufgrund der linearen Regression an die $R_T(l)$ -Messwerte ist [386]

$$u(B) = \frac{2}{\sqrt{N}} \sqrt{A^2 [\sigma(l)]^2 + [\sigma(R_T)]^2}. \quad (\text{B.5})$$

$\sigma(R_T)$ bzw. $\sigma(l)$ sind die Standardabweichungen von R_T bzw. l und N die Anzahl an Datenpunkten. Weiterhin leisten nach Gl. B.2 auch w und L Beiträge zum Fehler von B .

Diese sind

$$u(B) = \left| \frac{\partial B}{\partial w} \right| u(w) = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{B}{w} \sigma(w) \quad (\text{B.6})$$

und

$$u(B) = \left| \frac{\partial B}{\partial L} \right| u(L) = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{B}{L} \sigma(L). \quad (\text{B.7})$$

$\sigma(w)$ und $\sigma(L)$ sind die Standardabweichungen von w und L . Der Gesamtfehler von B folgt damit aus der Addition der Gl. B.5, B.6 und B.7. Insgesamt ist der relative, zufällige Größtfehler von ρ_c nach Gl. B.4 also

$$\frac{u(\rho_c)}{\rho_c} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\frac{wL}{\rho_c} \sqrt{\frac{R_{sh}^2}{w^2} [\sigma(L)]^2 + [\sigma(R_T)]^2} + 2 \left(\frac{\sigma(w)}{w} + \frac{\sigma(L)}{L} \right) \right]. \quad (\text{B.8})$$

B.1.2 Grenzfall $L \leq 0,5L_T$, systematischer Fehler

Systematische Fehler bei der Messung von R_T bzw. l setzen sich direkt und über den Anstieg A in Fehler von B um,

$$u(B) = u(R_T) \quad (\text{B.9})$$

$$u(B) = A \cdot u(l) \quad (\text{B.10})$$

Die Abhängigkeiten von den systematischen Fehlern der Kontaktgeometrien $u(L)$ bzw. $u(w)$ ergeben sich aus den partiellen Ableitungen von Gl. B.2 nach L und w [386]:

$$u(B) = \frac{B}{L} \cdot u(L) \text{ und } u(B) = \frac{B}{w} \cdot u(w). \quad (\text{B.11})$$

Insgesamt ist der relative, systematische Größtfehler von ρ_c nach Gl. B.4 also

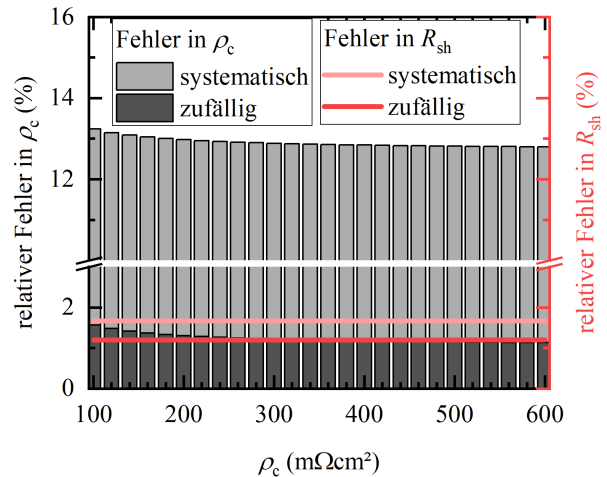
$$\frac{u(\rho_c)}{\rho_c} = \frac{L}{2\rho_c} [w \cdot u(R_T) + R_{sh} \cdot u(l)] + 2 \left[\frac{u(L)}{L} + \frac{u(w)}{w} \right]. \quad (\text{B.12})$$

B.2 Fehler bei μ -TLM-Messungen am Beispiel der SHJ-Proben aus Kapitel 9

Die relativen Größtfehler von R_{sh} und ρ_c bei der Messung der SHJ-Kontakte aus Kapitel 9 sind in Abb. B.1 aufgeführt. Sie resultieren aus folgenden experimentellen Unsicherheiten bzw. Überlegungen:

- Die durchschnittliche Anzahl von $R_T(l)$ -Messwerten für die lineare Regression beträgt 5.
- Die zufälligen Fehler von l , w und L betragen $10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ bzw. $1 \mu\text{m}$, was etwa der Standardabweichung bei wiederholter Messung der Geometrien mit der Mikroskopsoftware entspricht.
- Der zufällige Fehler von R ist $\leq 0,1 \Omega$. Das ist der Bereich, um den Werte üblicherweise schwanken, wenn eine Messung in unmittelbarer Nähe der ursprünglichen Messspitzenpositionen wiederholt wurde.
- Die systematischen Fehler von l , w und L betragen etwa $10 \mu\text{m}$, $25 \mu\text{m}$ bzw. $10 \mu\text{m}$ aufgrund der Unebenheit der Kontaktflanken.

Abbildung B.1: Relative zufällige und systematische Fehler bei der Bestimmung von R_{sh} und ρ_c der SHJ-Proben aus μ -TLM-Messungen.



- Der systematische Fehler von R wird als insignifikant eingeschätzt und auf 0 gesetzt. Er würde bspw. durch den Kabel-/Kontaktwiderstand der Messelektroden oder schlechte/fehlende Kalibrierung der SMU entstehen. Letzteres ist nicht der Fall und Widerstandsbeiträge aufgrund der Elektroden können vernachlässigt werden, weil alle Messungen in Vierleiteranordnung durchgeführt wurden.

Die zufälligen Fehler für ρ_c bei der μ -TLM-Methode liegen im gesamten Wertebereich unter 2,0 %. Weitaus größer sind die systematischen Fehler mit etwa 11 %, die hauptsächlich durch den Fehler in L verursacht werden. Beide Fehlerarten werden kleiner, je größer ρ_c ist. Der Größtfehler für ρ_c liegt somit zwischen 12 % und 14 %. Systematische und zufällige Fehler von R_{sh} sind vergleichsweise gering mit 1,6 % und 1,1 % bei $R_{sh} = 50 \Omega/\square$.

B.3 Die Kontaktwiderstands-Messmethoden im Vergleich

Die Kontaktwiderstände der SHJ-Proben aus Kapitel 9 wurden auf zwei verschiedene Arten bestimmt, mit der μ -TLM-Methode bei lateralem Stromfluss und einer CS-basierten „Durchmessstruktur“ mit vertikalem Stromfluss. Bei der Auswertung der μ -TLM-Daten muss der vertikale Stromfluss im c-Si-Volumen sowie der Spannungsabfall über die Kontaktflächen berücksichtigt werden [314]. C-Si-Schichtwiderstände lassen sich durch die Messungen nur aus der TLM-basierten Methode ableiten und stimmen gut mit den erwarteten Werten entsprechend des spez. Waferwiderstands überein (Daten hier nicht gezeigt). Im Vergleich der spezifischen Kontaktwiderstände ist aufgefallen, dass die initialen Messwerte (Abb. 9.8) beider Methoden enorm voneinander abweichen. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch den Hitzeintrag während der Laserprozessierung der μ -TLM-Strukturen – durch den ps-Abtrag auf der Vorderseite und durch den rückseitigen ns-Trennprozess – partielles Laserglühen betrieben wird, sodass sich die Kontaktwiderstände verringern. Der „initiale“ μ -TLM-Zustand entspräche somit vielmehr einer Temperatur von $25^\circ C < T < 140^\circ C$. Die Tendenz mit der Ausheiltemperatur ist ansonsten bei beiden Methoden gleich. Es gibt einen Versatz von einem Temperaturschritt, der wahrscheinlich in den unterschiedlichen Heizplattenfabrikaten und deren Regelelektronik begründet liegt. Die Streuung in den Messdaten ist bei μ -TLM deutlich geringer als bei CS und μ -TLM bildet den erwarteten Anstieg im Kontaktwiderstand bei SHJ2 durch das ITO2 mit höherem r_{O_2} [15] besser ab.

Bei der ursprünglichen CS-Methode [387] werden zirkulare Metallkontakte mit unterschiedlichen Durchmessern auf der Vorderseite und ein vollflächiger Rückseitenkontakt auf einem gleichmäßig dotierten Substrat mit spezifischem Widerstand ρ und Dicke d aufgebracht. Der gemessene Gesamtwiderstand zwischen Vorder- und Rückseite setzt sich aus dem Frontkontaktwiderstand ρ_c , einem Ausbreitungswiderstand im Substrat und einem Restwiderstand zusammen, der Beiträge von Substrat und Rückkontakt einschließt. Die Messung der Abhängigkeit des Gesamtwiderstands vom Kontaktdurchmesser ermöglicht es, die Beiträge von Substrat und Frontkontakt zu isolieren, falls der Ausbreitungswiderstand geeignet berücksichtigt wurde. In ihrer Originalarbeit merkten Cox und Strack [387] an, dass ihre (rein empirische) Korrektur einen maximalen Fehler von 8 % aufweist. Andere Forscher ergänzten, dass die systematischen Fehler eigentlich weitaus größer sind, das Verhältnis $\rho_c / \rho d$ größer als 0,12 sein sollte, um den Fehler auf unter 10 % zu begrenzen und generell Kontaktdurchmesser von etwa $2d$ notwendig sind, um Kontaktwiderstände präzise zu bestimmen [388]. Im vorliegenden Fall würde dieser Fehler mit unter 0,1 % ins Gewicht fallen. Die hier in Kooperation mit dem Fraunhofer ISE genutzte Abwandlung der CS-Methode verzichtet aber auf unterschiedliche große Frontkontaktflächen und geht von konstanten Rückkontakt- und Waferwiderständen für alle Ausheiltemperaturen aus, ohne den Ausbreitungswiderstand explizit zu berücksichtigen [13]. Das bedeutet unweigerlich, dass die fabrikationsbedingte Streuung der Wafereigenschaften in den systematischen Fehler eingeht. Jede Abweichung des spezifischen Widerstands vom nominellen Wert $\Delta\rho$ manifestiert sich in einer Über- oder Unterschätzung des Kontaktwiderstands von $\Delta\rho \cdot d$. Bei Streuung um $\pm 0,5 \Omega \text{ cm}$ wird damit immerhin schon ein Bereich von etwa $\rho_c \pm 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ um den eigentlichen Kontaktwiderstand aufgespannt! Der Fehler für die höchsten Kontaktwiderstände in [13] bei gleicher Geometrie wird auf etwa 10 % geschätzt. Außerdem sind kleine Kontaktwiderstände in der Größenordnung $\sim 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ nur mit großer Unsicherheit messbar, weil der Gesamtwiderstand durch den Waferwiderstand dominiert wird [13]. Folchert und Brendel [33] merken an, dass ein nicht vernachlässigbarer Rückkontaktwiderstand die Stromausbreitung im Si-Volumen ebenfalls beeinflusst und eine einfache Subtraktion des Ausbreitungswiderstands dann nicht ausreichend ist, um ρ_c zu bestimmen.

Analog zu μ -TLM ist eine inhärente Prämisse bei der Anwendung des Modells, dass die Leitfähigkeit der Metallkontakte unendlich groß ist. Bei endlichem Schichtwiderstand des Metalls und punktförmiger Strominjektion auf der Oberseite ist die Potentialverteilung direkt unter dem Metall nicht mehr homogen, weil es zu lateralen Spannungsabfällen im Metall kommt. Das modifiziert auch den Anteil des Ausbreitungswiderstands und muss entsprechend korrigiert werden [388, 389]. Im vorliegenden Fall wurde die Ag-Schicht der CS-Proben besonders dick gestaltet, damit dieser Effekt trotz der großen Kontaktabmessungen im cm^2 -Bereich vernachlässigt werden kann.

Im Gegensatz zur CS-Methode gibt jede individuelle μ -TLM-Teststruktur neben ρ_c auch den Waferwiderstand $\rho = R_{\text{sh}}d$ aus, und inhomogenen Stromdichteverteilungen (an beiden Kontakten) wird automatisch Rechnung getragen. Streuungen in den Volumeneigenschaften der Wafer haben damit keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Kontaktwiderstandsbestimmung. FEM-Simulationen (Finite-Elemente-Modell) haben längst bewiesen, wie hervorragend die analytischen Gleichungen die realen Strompfade beschreiben [235, 390], wenn Korrekturen für zwei- bzw. dreidimensionalen Stromfluss berücksichtigt werden [84, 234, 391, 392]. Dafür existieren andere Fallstricke, die vermieden werden müssen. Beispielsweise ist die Isolation der TLM-Teststreifen aus dem verbleibenden Wafermaterial von höchster Wichtigkeit. Der Autor zeigt in [235] mit FEM-Simulationen und Messungen an gezielt hergestellten Proben

mit nicht idealer Geometrie, wie die $R_T(l)$ -Kurven zunehmend nichtlinear werden, je schlechter die Randisolation ist. Die Strompfade zwischen den Kontakten sind dann nicht mehr auf die eigentliche Teststruktur beschränkt, was zum „Abknicken“ bei hohen Kontaktabständen führt. Solche Effekte sind in der vorliegenden Arbeit aber nicht aufgetreten.

Zuletzt soll erwähnt werden, dass die Präparation von μ -TLM-Strukturen auch an bipolaren SHJ-Proben mit Laserstrukturierung und nasschemischer Ätze erprobt wurde und ähnliche Ergebnisse erzielt wurden [314]. Die Laserstrukturierung ermöglicht dabei aber einen schnelleren und einfacheren Prozess ohne kritische Chemikalien.

Anhang C

Weiterführende Ergebnisse zum NiO_x/Si -Kontakt

C.1 Weitere XPS-Daten für das nc- NiO_x

Zusätzliche XPS-Spektren des nc- NiO_x nach den Wärmebehandlungen sind in Abb. C.1 aufgeführt.

C.2 Kurzschlusspfad an der Ag/ NiO_x /poly-Si/c-Si-Kontaktflanke

Bei den μ -TLM-Strukturen der Ag/ NiO_x /poly-Si/c-Si-Kontaktwiderstandsproben in Kapitel 10 wurde erstmals ein Kantenshunt an der gelaserten Kontaktflanke entdeckt. Zur Untersuchung wurde ein keilförmiger FIB-Schnitt an der Kontaktkante gesetzt und bei der folgenden REM-Abbildung passend eingekippt. Eine Querschnittaufnahme ist in Abb. C.2a dargestellt. Es ist zu sehen, dass über die gesamte Oberfläche Partikel aus redeponiertem Material (wahrscheinlich Si) verteilt sind. An der Kontaktkante ist es zur partiellen Delamination von Ag und NiO_x gekommen. Viel wichtiger ist aber die Beobachtung, dass genau am Randbereich eine Aufschmelzung der Materialien geschehen ist, sodass sich eine direkte Verbindung von Ag zu poly-Si/c-Si gebildet hat. Dieser mutmaßlich niedrigohmige, parallele Kurzschlusspfad könnte zu einer Unterschätzung der Kontaktwiderstände führen. Deswegen wurden alle Kontaktflanken der Ag/ NiO_x /poly-Si/c-Si- μ -TLM-Strukturen präventiv in einer Plasma-FIB mit einem Xe^+ -Ionenstrahl nachbearbeitet. Das Resultat solch eines Prozesses ist in Abb. C.2b dargestellt. Die direkte Verbindungsstelle von Ag mit poly-Si bzw. c-Si wurde entfernt und der Aufbau der Kontaktflanke ist eher terrassenförmig mit lateralen Abstufungen im Bereich von 100 nm.

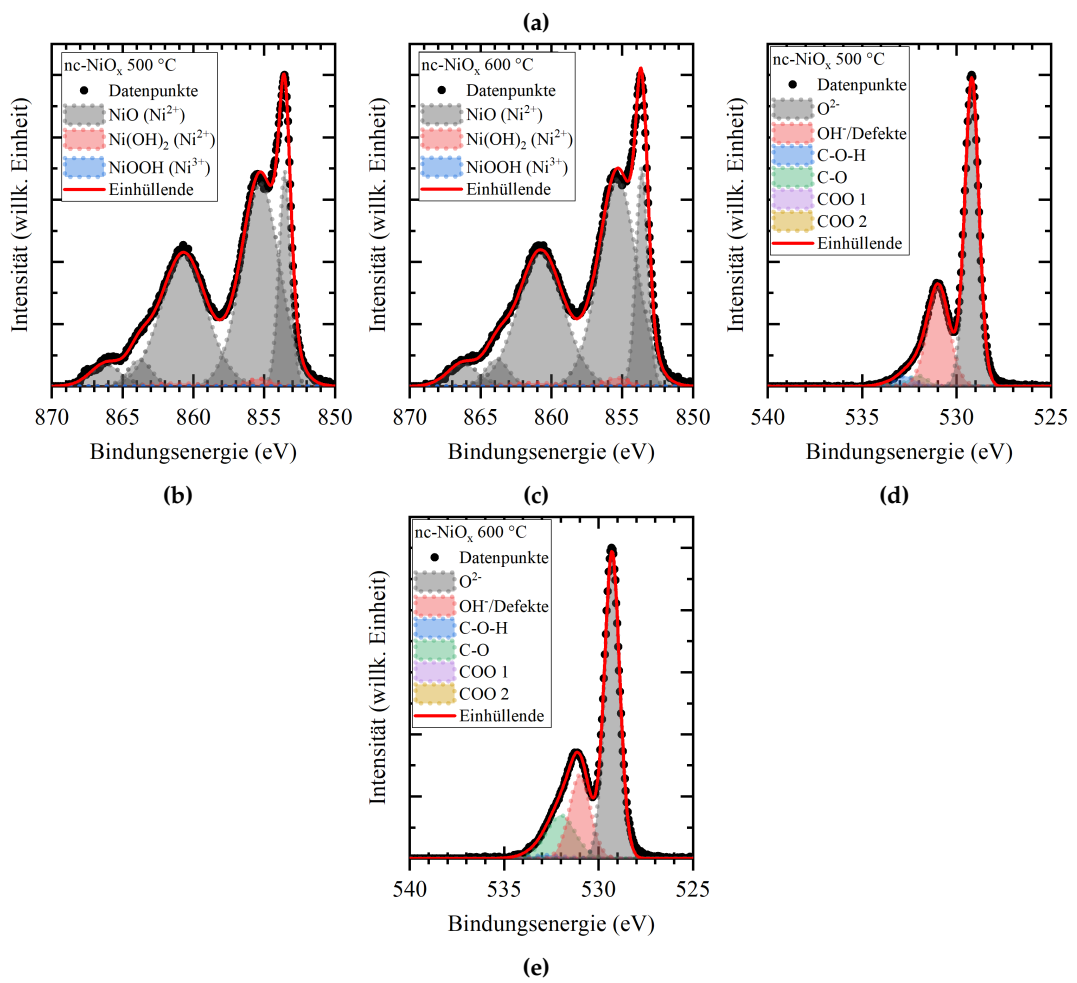
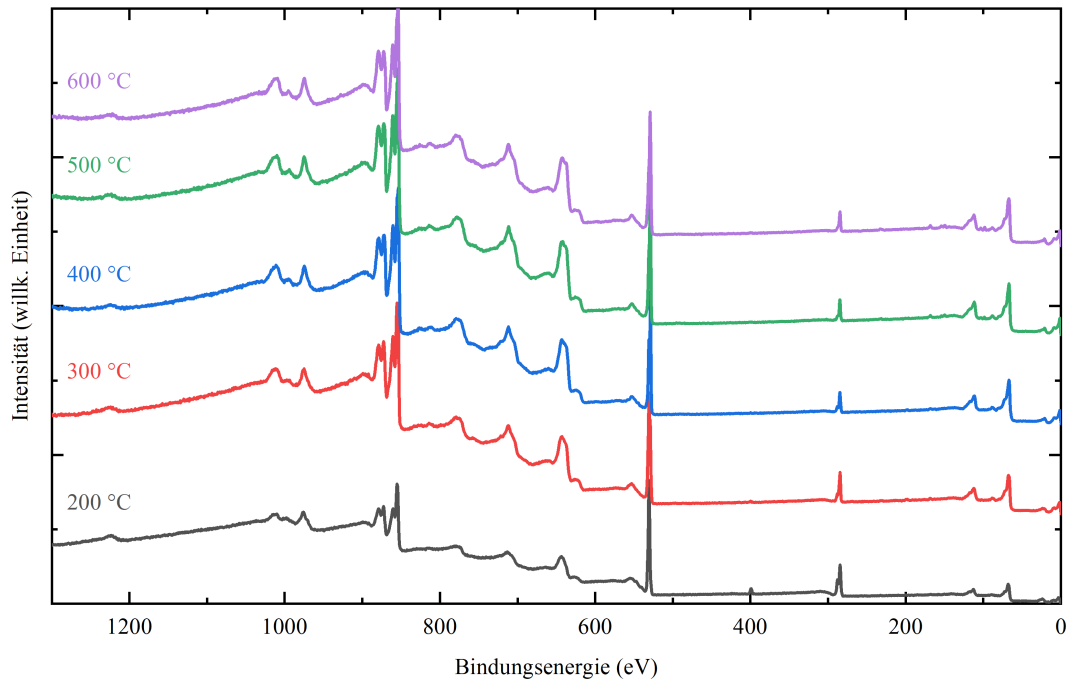
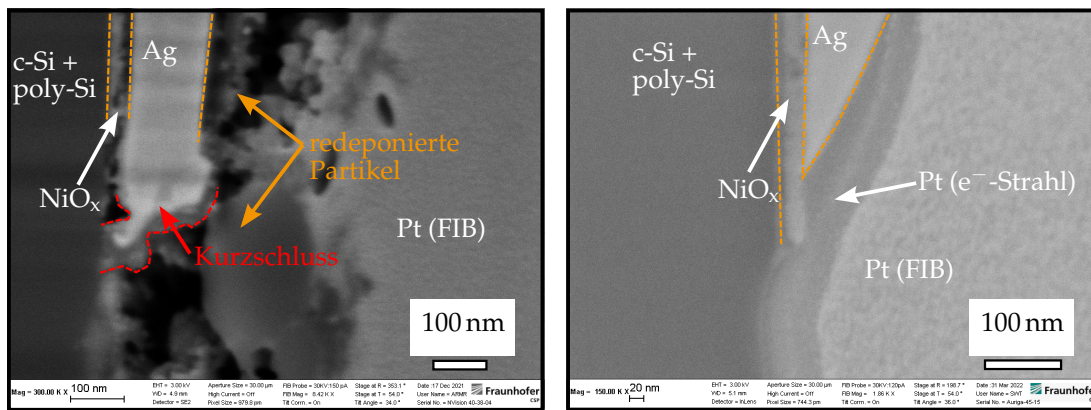


Abbildung C.1: XPS-Übersichtsspektren (a) der nasschemisch abgeschiedenen NiO_xH_y-Schichten bei allen untersuchten Ausheiltemperaturen sowie Ni 2p_{3/2}- ((b), (c)) und O 1s-Detaillspektren ((d), (e)) nach dem Tempern bei 500 °C ((b), (d)) und 600 °C ((c), (e)).



(a) wie gelasert

(b) nach Plasma-FIB-Bearbeitung

Abbildung C.2: Ag/nc-NiO_x/poly-Si/c-Si-Kontaktflanken (a) nach dem Lasern der μ -TLM-Strukturen und (b) nach zusätzlicher Nachbearbeitung der Kontaktflanken mit Xe⁺-Ionen mit einer Plasma-FIB.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer idealen SHJ-Solarzelle und zugehöriges elektronisches Banddiagramm.	7
2.2	Schematischer Aufbau einer idealen TOPCon-Solarzelle und zugehöriges elektronisches Banddiagramm.	9
2.3	Schematischer Aufbau einer monolithischen Perowskit/Si-Tandem-Solarzelle in pin-Konfiguration	10
3.1	Typen der Bandverbiegung an der Oberfläche eines n-Halbleiters	16
3.2	Schematische Darstellung der Bandstruktur eines Metall/Halbleiter-Kontakts ohne Grenzflächenzustände.	17
3.3	Ladungsträger-Transportprozesse über den Metall/Halbleiter-Kontakt	19
3.4	Banddiagramm eines Metall/Oxid/Halbleiter-Kontakts im thermodynamischen Gleichgewicht.	21
4.1	Schematischer Aufbau einer Magnetron-Sputteranlage.	25
4.2	Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten D aus Tabelle 4.3.	31
5.1	Prinzipieller Aufbau eines Photoelektronenspektrometers.	33
5.2	IMFP als Funktion der kinetischen Energie der PES-Elektronen für verschiedene Metalle.	36
5.3	Wechselwirkungsprozesse und sekundäre Signale bei TEM.	37
5.4	Schematischer Aufbau eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers.	40
5.5	Schematische Darstellung von vertikaler und lateraler Metall/Halbleiter/Metall-Kontaktstruktur sowie einer TLM-Teststruktur.	41
6.1	Schematischer Schichtaufbau der SHJ-Kontaktproben.	46
7.1	Ausschnitte der quantifizierten XPS-Tiefenprofile der AlAZO-Proben vor und nach der Temperaturbehandlung.	57
7.2	Al 2p-Detailspektren einer sputter-gereinigten Al-Oberfläche und von Probe AlAZO0 an der Al/AZO-Grenzfläche.	58
7.3	Abhängigkeit der Halbwertsbreite des Al^{3+} -Signals der XPS-Tiefenprofile aus Abb. 7.1 von r_{O_2} und T	59
7.4	TEM-Querschnittaufnahmen der Probe AlAZO0 im ungetemperten Zustand und nach dem Tempern bei 350 °C.	60
7.5	STEM-HAADF-Abbildung und zugehörige EDXS-Elementmappings der Al/AZO-Grenzflächenregion der Probe AlAZO0 nach 350 °C Temperaturbehandlung und quantifizierter EDXS-Linienscan.	60
7.6	Abtragtiefe des ps-Lasers in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Anzahl an Rasterüberfahrten.	62
7.7	Seitenansicht und Aufsicht einer schematischen μ -TLM-Struktur sowie Lichtmikroskopaufnahme einer mit $P = 42\%$ gelaserten μ -TLM-Prüfstruktur.	62

7.8	REM-Aufnahmen des abgetragenen Bereichs nahe der Al-Kontaktfläche für den $P = 42\%$ Laserprozess und entsprechende EDXS-Punktspektren.	63
7.9	μ -TLM-Messungen der AlAZO0-Probe.	64
7.10	Benötigte Kontaktlängen, um bei gegebenem ρ_c/R_{sh} die Bedingung $g = 1$ zu erfüllen.	66
7.11	Lichtmikroskopische Aufnahme eines typischen Arrays aus μ -TLM-Teststrukturen, welches mit $P = 42\%$ gelasert wurde.	67
7.12	I - U -Kennlinien der AlAZO0 Kontaktpaarmessungen einer einzigen μ -TLM-Prüfstruktur und μ -TLM-Graphen von neun Teststrukturen.	68
7.13	Schichtwiderstände aus μ -TLM-Messungen der metallisierten AlAZO-Proben und extrapolierte Achsenabschnitte $R_T(l = 0)$ aus μ -TLM-Messungen mit verschiedenen Kontaktlängen.	68
7.14	Spezifische Kontaktwiderstände des Al/AZO-Übergangs für die AlAZO-Proben in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur sowie deren Abhängigkeit von der parasitären Oxiddicke.	69
7.15	Mikroskopisches Modell zur Entstehung der parasitären α - Al_2O_3 -Schicht durch Reduktion von ZnO und Oxidation von Al.	72
7.16	Bändermodell des defektfreien Al/ AlO_x /AZO-Übergangs und entsprechende Simulation des spezifischen Al/ AlO_x /AZO-Kontaktwiderstands als MOS-Kontakt nach Gl. 3.29.	73
8.1	XPS-Detailspektrum des Si 2p-Peaks von nativem SiO_2 auf der Oberfläche eines unbehandelten c-Si-Wafers und relative Anteile der Si-Oxidationszustände am gesamten Si-Gehalt für behandelte und unbehandelte Wafer-Oberflächen.	81
8.2	TEM-Querschnittaufnahmen der Proben AZOSi0 und AZOSi4.	82
8.3	STEM-EDXS-Linienscans von Probe AZOSi4 im ungetemperten Zustand und von Probe AZOSi0 nach der Wärmebehandlung bei $350^\circ C$.	83
8.4	STEM-HAADF-Aufnahme der AZO/Si-Grenzfläche von Probe AZOSi0 im initialen Zustand und zugehörige Spektren eines EELS-Linienscans.	84
8.5	STEM-HAADF-Aufnahme, welche die Position und Orientierung der parallelen EELS-Linienscans in der Nanoschicht an der AZO/Si-Grenzfläche und im Si-Volumen zeigen sowie die Si- $L_{2,3}$ -ELNES und O-K-Verlustkante der entsprechenden Summenspektren jedes Linienscans.	84
8.6	ToF-SIMS-Tiefenprofile der Matrixelemente des Al/AZO/c-Si-Modellsystems in negativer Sekundärionenpolarität.	86
8.7	Vergrößerte Darstellung der SiO^- -Sekundärionenintensität an der AZO/c-Si-Grenzfläche, Kurvenanpassung gemäß Gl. 8.1 sowie aus den SiO^- -Signalen berechnete SiO_2 -Schichtdicken in Abhängigkeit von r_{O_2} und T .	87
8.8	Quantifiziertes XPS-Tiefenprofil von Probe AZOSi0 im initialen Zustand.	88
8.9	Schematische Darstellung des Ablaufs zur Herstellung von μ -TLM-Teststrukturen aus waferbasierten Proben.	89
8.10	REM-Aufsichtsaufnahme des abgetragenen Bereichs an der Al/AZO/Si-Kontaktflanke und zugehörige EDXS-Mappings.	90
8.11	Exemplarische I - U -Kennlinien der AZOSi μ -TLM-Kontakte und Ersatzschaltbild zur Beschreibung der gemessenen I - U -Kennlinien.	91
8.12	Simulierte I - U -Kennlinien des TLM-Ersatzschaltbilds in Abb. 8.11b bei verschiedenen Sättigungsströmen, Serienwiderständen und Parallelwiderständen.	92

8.13	$R_T(l, U = 0)$ -Kurven von vier μ -TLM-Teststrukturen der Probe AZOSi2 nach Wärmebehandlung bei 100 °C und Mittelwerte der spezifischen Kontaktwiderstände, der Parallelwiderstände und der Sättigungssperrströme der AZO/Si-Übergänge in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils des Prozessgases der AZO-Deposition r_{O_2} und der Glühtemperatur.	93
8.14	Abhängigkeit der Mittelwerte des spezifischen Kontaktwiderstands des AZO/c-Si-Übergangs von der Dicke der parasitären SiO_z -Schicht.	94
8.15	Temperaturabhängigkeit der I - U -Kennlinien der Probe AZOSi2 nach Glühen bei 350 °C sowie Richardson-Plots der spez. Kontaktwiderstände, Parallelwiderstände und Schottky-Barrieren der AZOSi-Proben nach dem Tempern bei 350 °C.	95
8.16	Mikroskopisches Modell zur Entstehung der parasitären amorphen SiO_z -Schicht durch Reduktion von ZnO/AZO und Oxidation von Si.	98
8.17	Simulierter zeitlicher Verlauf der parasitären Oxiddicke an der AZO/c-Si-Grenzfläche für verschiedene Ausheiltemperaturen und d_{ox} nach 30 min simuliertem Tempern bei verschiedenen Temperaturen.	100
8.18	Simulierter zeitlicher Verlauf der parasitären Oxiddicke an der AZO/c-Si-Grenzfläche für verschiedene Aktivierungsenergien der Reaktionsrate und d_{ox} nach 30 min simuliertem Tempern bei verschiedenen Aktivierungsenergien der Reaktionsrate.	101
8.19	Mögliche Shuntpfade über die/an der AZO/ SiO_z /c-Si-Grenzfläche in den μ -TLM-Proben.	102
8.20	Modellierte spezifische Kontaktwiderstandsverhältnisse in Abhängigkeit des Oxidwachstumsparameters für verschiedene Ausgangsoxiddicken und entsprechende experimentelle Werte für die AZOSi-Proben nach dem Tempern bei 350 °C.	104
8.21	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstands und des Parallelwiderstands der AZOSi-Proben nach dem Modell für DUT.	105
9.1	TEM-Aufnahme des SHJ-Schichtstapels von Probe SHJ1 mit ITO1, die bei 170 °C getempert wurde.	110
9.2	Vergleichende TEM-Aufnahmen, STEM-HAADF-Aufnahmen und STEM-EDXS-Mappings von Probe SHJ1 mit ITO1 nach dem Tempern bei 170 °C bzw. 240 °C.	111
9.3	STEM-EDXS-Linienscans von Probe SHJ1, welche bei 170 °C bzw. 240 °C getempert wurde.	112
9.4	Si-L _{2,3} -, Ti-L _{2,3} - und O-K-ELNES verschiedener Schichten innerhalb des SHJ1-Kontaktstapels.	114
9.5	ToF-SIMS-Tiefenprofile der Matrixelemente des SHJ1-Kontaktstapels in negativer Sekundärionenpolarität nach dem Tempern bei 170 °C und 240 °C.	115
9.6	Schematische Probenstruktur und Aufbau der Kontaktwiderstandsmessungen nach der Cox & Strack-Methode und nach der μ -TLM-Methode.	115
9.7	I - U -Kennlinien der μ -TLM-Strukturen von SHJ2 und zugehörige μ -TLM-Graphen von fünf Teststrukturen.	116
9.8	Spezifische Kontaktwiderstände der SHJ-Proben in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T	117
10.1	XPS-Übersichtsspektrum sowie Detailspektren der Übergänge Ni 2p _{3/2} und O 1s der nasschemisch abgeschiedenen NiO _x H _y -Schichten nach dem Tempern bei 200 °C, 300 °C und 400 °C.	126

10.2	Aus XPS-Übersichtsspektren berechnete Oberflächenzusammensetzungen des nc-NiO _x , die zugehörigen $x = \text{O/Ni}$ -Verhältnisse und Komponentenanalysen der Ni 2p _{3/2} -Übergänge.	127
10.3	VB-XPS-Spektren der nc-NiO _x H _y -Schichten nach verschiedenen Temperprozessen sowie O/Ni-Verhältnisse und $E_F - E_{\text{VBM}}$ der nc-NiO _x -Schichten in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur.	129
10.4	Aus XPS-Übersichtsspektren berechnete Oberflächenzusammensetzungen des s-NiO _x , die zugehörigen $x = \text{O/Ni}$ -Verhältnisse und Komponentenanalysen der Ni 2p _{3/2} -Übergänge.	130
10.5	VB-XPS-Spektren der s-NiO _x -Schichten nach verschiedenen Temperprozessen sowie Austrittsarbeit der s-NiO _x -Schichten über den Abstand von Fermi-Energie zu VBM aufgetragen und in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur.	132
10.6	Quantifizierte XPS-Tiefenprofile des nc-NiO _x bzw. s-NiO _x auf c-Si nach verschiedenen Wärmebehandlungen und aufgeschlüsselt nach chemischen Zuständen.	133
10.7	TEM- und STEM-HAADF-Querschnittaufnahmen der nc-NiO _x /c-Si-Grenzfläche nach Wärmebehandlung bei 500 °C.	135
10.8	EELS-Spektren der Ni-M _{2,3} - und Si-L _{2,3} -Verlustkanten entlang der nc-NiO _x /c-Si-Grenzfläche nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C und daraus gebildete Differenzspektren.	136
10.9	EELS-Spektren der O-K- und Ni-L _{2,3} -Verlustkanten entlang der nc-NiO _x /c-Si-Grenzfläche nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C und integrierte Intensitäten der Ni-L _{2,3} -Kanten und der NiO-spezifischen O-K-ELNES.	137
10.10	XPS-Tiefenprofile der NiO _x /(Ni)/c-Si-Proben für nc-NiO _x und s-NiO _x für verschiedene Ni-Dicken und Ausheiltemperaturen.	138
10.11	Vergrößerte Darstellung der oxidischen Si-Signale an der NiO _x /(Ni)/c-Si-Grenzfläche und entsprechende Kurvenanpassungen sowie berechnete FWHM der oxidischen Si-Signale als Kennzahlen für die SiO ₂ -Schichtdicken in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur T und der Ni-Dicke für nc-NiO _x und s-NiO _x	140
10.12	TEM- und STEM-HAADF-Querschnittaufnahmen sowie EDXS-Mappings der nc-NiO _x /Ni (2 nm)/c-Si-Grenzfläche nach der Wärmebehandlung bei 500 °C.	141
10.13	XPS-Tiefenprofile der Ag/NiO _x /(Ni)/poly-Si/c-Si-Grenzflächen für nc-NiO _x und s-NiO _x nach verschiedenen Wärmebehandlungen.	142
10.14	TEM-Aufnahme und STEM-EDXS-Mapping des Ag/s-NiO _x /Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Schichtstapels nach der Wärmebehandlung bei 100 °C.	143
10.15	Quantifizierter EDXS-Linienscan über den Ag/s-NiO _x /Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Kontakt nach der Wärmebehandlung bei 100 °C.	144
10.16	TEM-Aufnahme und STEM-EDXS-Mapping der Ag/nc-NiO _x /Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Grenzfläche nach der Wärmebehandlung bei 500 °C.	145
10.17	Quantifizierter EDXS-Linienscan über den Ag/nc-NiO _x /Ni (2 nm)/poly-Si/c-Si-Stapel nach der Wärmebehandlung bei 500 °C.	145
10.18	I - U -Kennlinien von Ag/s-NiO _x /poly-Si/c-Si-Kontakten mit und ohne Ni-Zwischenschicht an der s-NiO _x /poly-Si-Grenzfläche nach verschiedenen Wärmebehandlungen sowie $R_T(I)$ -Kurven von μ -TLM-Messungen der s-NiO _x -Proben nach dem Tempern bei 100 °C.	146
10.19	Spezifische Kontaktwiderstände des Ag/NiO _x /(Ni)/poly-Si(p ⁺)/c-Si(p)-Stapels für nc-NiO _x und s-NiO _x	147
10.20	Modell zur Ausbildung der NiSi ₂ -Schichten und deren Oxidation.	151

11.1	Zusammenhang zwischen dem spezifischen Kontaktwiderstand von Grenzflächen, an denen die parasitären Oxide AlO_x , SiO_z und TiO_x nachgewiesen werden konnten und der Oxiddicke d_{ox} sowie der Ausheiltemperatur T .	156
A.1	REM-Oberflächenaufnahmen der AZO0-Schichten bei unterschiedlichen Schichtdicken.	158
A.2	TEM-Querschnittaufnahme einer etwa 630 nm dicken AZO0-Schicht auf Glas.	159
A.3	REM-Oberflächenaufnahmen der Proben AZO0, AZO4 und AZO17.	160
A.4	Hintergrundkorrigierte XRD Θ - 2Θ -Scans der AZO-Proben.	160
A.5	XPS-Übersichtsspektrum der AZO0-Probe und zugehörige Zn 2p-, O 1s- sowie Zn LMM-Detailspektren.	161
A.6	Aus XPS-Peakflächen berechnete Stöchiometrien der gesputterten AZO-Schichten in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Prozessgas.	162
A.7	Aus XPS-Übersichtsspektren berechnete Zn/O-Verhältnisse der gesputterten AZO-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils r_{O_2} .	163
A.8	VB-XPS-Messungen der AZO-Proben im initialen Zustand sowie Abstand von Fermi-Energie und VBM $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}$ aus VB-XPS der AZO-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils am Gesamtprozessgas r_{O_2} .	164
A.9	Laterales Schichtwiderstands-Mapping der Probe AZO2 im initialen Zustand und spezifische Widerstände der AZO-Schichten in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur und des Sauerstoffanteils am Gesamtprozessgas.	165
A.10	Transmissionsgrad, Reflexionsgrad und Absorptionsgrad der AZO-Proben im initialen Zustand und nach Wärmebehandlung bei 350 °C.	165
A.11	Tauc-Plot der AZO-Proben nach Wärmebehandlung bei 350 °C und Bandlückenenergie gemäß Gl. A.3.	167
A.12	Schematische Darstellung der Bandstruktur für einen direkten n-Halbleiter unter Wirkung der BM-Verschiebung sowie Verengung der Bandlücke durch Vielteilcheneffekte.	167
A.13	Berechnete Konzentration freier Elektronen im LB der AZO-Schichten und individuelle Anteile des BM-Effekts und der BGN auf die optischen Bandlücken in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils vom Prozessgas r_{O_2} .	169
A.14	Änderung der AZO-Austrittsarbeit in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils des Sputter-Prozessgases aus Reflexions- und Transmissions-Messungen.	170
B.1	Relative zufällige und systematische Fehler bei der Bestimmung von R_{sh} und ρ_c der SHJ-Proben aus μ -TLM-Messungen.	174
C.1	XPS-Übersichtsspektren der nasschemisch abgeschiedenen NiO_xH_y -Schichten bei allen untersuchten Ausheiltemperaturen sowie Ni 2p _{3/2} - und O 1s-Detailspektren nach dem Tempern bei 500 °C und 600 °C.	178
C.2	Ag/ NiO_x /poly-Si/c-Si-Kontaktflanken der μ -TLM-Strukturen vor und nach zusätzlicher Nachbearbeitung mit der Plasma-FIB.	179

Tabellenverzeichnis

4.1	Materialparameter von ZnO.	27
4.2	Standard-Bildungsenthalpien und absolute Standard-Entropien verschiedener Substanzen.	29
4.3	Diffusionskonstanten D verschiedener Spezies in relevanten Festkörpern in Abhängigkeit der Temperatur T	30
5.1	Bahndrehimpulsquantenzahl l , ihre übliche Buchstaben-Notation, Gesamtdrehimpulsquantenzahlen j und das Intensitäts-Flächenverhältnis der damit verbundenen Dublett-Features in XPS.	33
6.1	Übersicht aller Al/AZO/c-Si-Proben, die mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt wurden.	45
7.1	Literaturwerte für LB-Diskontinuitäten zwischen ZnO und kristallinem Al_2O_3 mit genutzten Bandlücken $E_g(\text{Al}_2\text{O}_3)$ zur Berechnung sowie reduzierte Tunnel-Barrieren $e\phi_T$ für amorphes Al_2O_3 nach Gl. 7.7.	75
7.2	Gängige Präparationsmethoden für TLM-Teststrukturen sowie deren Vor- und Nachteile.	76
8.1	Si-Oxidationszustände und die zugehörige oxidische Verbindung sowie der relative Abstand des entsprechenden Photoelektronen-Übergangs zum elementaren Si^0 $2p_{3/2}$ -Peak.	80
10.1	Spektrale Komponenten zur Modellierung des Ni 2p-Übergangs der NiO_x -Schichten.	128

Literatur

- [1] *Klimaschutzgesetz 2021*. URL: www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/klimaschutzgesetz-2021-1913672 (besucht am 23. 04. 2022).
- [2] Harry Wirth. *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland*. Fassung vom 04.02.2022. Hrsg. von Fraunhofer ISE. URL: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland.pdf> (besucht am 23. 04. 2022).
- [3] Arnulf Jäger-Waldau. *PV Status Report 2019*. Bd. 29938. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019. ISBN: 978-92-76-12608-9.
- [4] S. Akhil u. a. „Review on perovskite silicon tandem solar cells: Status and prospects 2T, 3T and 4T for real world conditions“. In: *Materials & Design* 211.2 (2021), S. 110138. ISSN: 02641275. DOI: [10.1016/j.matdes.2021.110138](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110138).
- [5] William Shockley und Hans J. Queisser. „Detailed Balance Limit of Efficiency of p–n Junction Solar Cells“. In: *Journal of Applied Physics* 32.3 (1961), S. 510–519. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.1736034](https://doi.org/10.1063/1.1736034).
- [6] Armin Richter, Martin Hermle und Stefan W. Glunz. „Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 3.4 (2013), S. 1184–1191. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2013.2270351](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2013.2270351).
- [7] Priyaranga Koswatta, Mathieu Boccard und Zachary Holman. „Carrier-selective contacts in silicon solar cells“. In: *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (New Orleans, LA). IEEE, 2015, S. 1–4. ISBN: 978-1-4799-7944-8. DOI: [10.1109/PVSC.2015.7356143](https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7356143).
- [8] Armin Richter u. a. „Design rules for high-efficiency both-sides-contacted silicon solar cells with balanced charge carrier transport and recombination losses“. In: *Nature Energy* 6.4 (2021), S. 429–438. DOI: [10.1038/s41560-021-00805-w](https://doi.org/10.1038/s41560-021-00805-w).
- [9] Yuanhang Cheng und Liming Ding. „Perovskite/Si tandem solar cells: Fundamentals, advances, challenges, and novel applications“. In: *SusMat* 1.3 (2021), S. 324–344. ISSN: 2692-4552. DOI: [10.1002/sus2.25](https://doi.org/10.1002/sus2.25).
- [10] Fan Fu u. a. „Monolithic Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells: From the Lab to Fab?“ In: *Advanced materials* (2022). DOI: [10.1002/adma.202106540](https://doi.org/10.1002/adma.202106540).
- [11] Shuyan Shao und Maria Antonietta Loi. „The Role of the Interfaces in Perovskite Solar Cells“. In: *Advanced Materials Interfaces* 7.1 (2020), S. 1901469. ISSN: 2196-7350. DOI: [10.1002/admi.201901469](https://doi.org/10.1002/admi.201901469).
- [12] Christoph Messmer u. a. „Influence of Interfacial Oxides at TCO/Doped Si Thin Film Contacts on the Charge Carrier Transport of Passivating Contacts“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 10.2 (2020), S. 343–350. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2019.2957672](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2957672).
- [13] Christoph Luderer u. a. „Transport Losses at the TCO/a-Si:H/c-Si Heterojunction: Influence of Different Layers and Annealing“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 10.4 (2020), S. 952–958. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2020.2983989](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2020.2983989).

- [14] S. M. Goodnick, J. F. Wager und C. W. Wilmsen. „Thermal degradation of indium–tin–oxide/p-silicon solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 51.1 (1980), S. 527–531. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.327356](https://doi.org/10.1063/1.327356).
- [15] Christoph Luderer u. a. „Influence of TCO and a-Si:H Doping on SHJ Contact Resistivity“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.2 (2021), S. 329–336. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2021.3051206](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2021.3051206).
- [16] Leonard Tutsch u. a. „Implementing transparent conducting oxides by DC sputtering on ultrathin SiO_x/poly-Si passivating contacts“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200 (2019), S. 109960. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2019.109960](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109960).
- [17] C. Becker u. a. „Contact resistivity measurements of the buried Si–ZnO:Al interface of polycrystalline silicon thin-film solar cells on ZnO:Al“. In: *Thin Solid Films* 520.4 (2011), S. 1268–1273. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/j.tsf.2011.04.197](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.197).
- [18] Tobias F. Wietler u. a. „High Temperature Annealing of ZnO:Al on Passivating POLO Junctions: Impact on Transparency, Conductivity, Junction Passivation, and Interface Stability“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.1 (2019), S. 89–96. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2018.2878337](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2878337).
- [19] James Bullock u. a. „Molybdenum oxide MoO_x: A versatile hole contact for silicon solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 105.23 (2014), S. 232109. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4903467](https://doi.org/10.1063/1.4903467).
- [20] Tian Zhang u. a. „Investigation of the thermal stability of MoO_x as hole-selective contacts for Si solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 124.7 (2018), S. 073106. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.5041774](https://doi.org/10.1063/1.5041774).
- [21] Haider Ali u. a. „Thermal Stability of Hole-Selective Tungsten Oxide: In Situ Transmission Electron Microscopy Study“. In: *Scientific reports* 8.1 (2018), S. 12651. DOI: [10.1038/s41598-018-31053-w](https://doi.org/10.1038/s41598-018-31053-w).
- [22] Michele de Bastiani u. a. „Recombination junctions for efficient monolithic perovskite-based tandem solar cells. Physical principles, properties, processing and prospects“. In: *Materials Horizons* 567.4 (2020), S. 511. ISSN: 2051-6347. DOI: [10.1039/d0mh00990c](https://doi.org/10.1039/d0mh00990c).
- [23] Leonard Tutsch u. a. „Integrating transparent conductive oxides to improve the infrared response of silicon solar cells with passivating rear contacts“. In: *SiliconPV 2018, The 8th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics* (Lausanne, Switzerland). AIP Conference Proceedings. 2018, S. 040023. DOI: [10.1063/1.5049286](https://doi.org/10.1063/1.5049286).
- [24] S. Diplas u. a. „Characterization of thin and ultrathin transparent conducting oxide (TCO) films and TCO-Si interfaces with XPS, TEM and ab initio modeling“. In: *Surface and Interface Analysis* 42 (2010), S. 874–877. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.3355](https://doi.org/10.1002/sia.3355).
- [25] M. H. Rein u. a. „An in situ x-ray photoelectron spectroscopy study of the initial stages of rf magnetron sputter deposition of indium tin oxide on p-type Si substrate“. In: *Applied Physics Letters* 102.2 (2013), S. 021606. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4774404](https://doi.org/10.1063/1.4774404).
- [26] O. M. Løvvik u. a. „Initial stages of ITO/Si interface formation. In situ x-ray photoelectron spectroscopy measurements upon magnetron sputtering and atomistic modelling using density functional theory“. In: *Journal of Applied Physics* 115.8 (2014), S. 083705. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4866991](https://doi.org/10.1063/1.4866991).

- [27] D. Gerlach u. a. „The complex interface chemistry of thin-film silicon/zinc oxide solar cell structures“. In: *Physical chemistry chemical physics* 16.47 (2014), S. 26266–26272. DOI: [10.1039/C4CP03364G](https://doi.org/10.1039/C4CP03364G).
- [28] M. Wimmer u. a. „Hard x-ray photoelectron spectroscopy study of the buried Si/ZnO thin-film solar cell interface. Direct evidence for the formation of Si–O at the expense of Zn–O bonds“. In: *Applied Physics Letters* 99.15 (2011), S. 152104. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.3644084](https://doi.org/10.1063/1.3644084).
- [29] U. Meier und C. Pettenkofer. „Morphology of the Si–ZnO interface“. In: *Applied Surface Science* 252.4 (2005), S. 1139–1146. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2005.02.039](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.039).
- [30] Byung-Hyun Kim u. a. „Effects of suboxide layers on the electronic properties of Si(100)/SiO₂ interfaces: Atomistic multi-scale approach“. In: *Journal of Applied Physics* 113.7 (2013), S. 073705. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4791706](https://doi.org/10.1063/1.4791706).
- [31] Safa Kasap und Peter Capper. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2017. ISBN: 978-3-319-48931-5. DOI: [10.1007/978-3-319-48933-9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9).
- [32] Han-Ki Kim u. a. „Formation of low resistance nonalloyed Al/Pt ohmic contacts on n-type ZnO epitaxial layer“. In: *Applied Physics Letters* 94.6 (2003), S. 4225–4227. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.1604475](https://doi.org/10.1063/1.1604475).
- [33] Nils Folchert und Rolf Brendel. „Extended Cox & Strack analysis for the contact resistance of planar samples with carrier-selective junctions on both sides“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 231.2017 (2021), S. 111304. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2021.111304](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111304).
- [34] N. Folchert u. a. „Temperature-dependent contact resistance of carrier selective Poly-Si on oxide junctions“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 185 (2018). PII: S0927024818302721, S. 425–430. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2018.05.046](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.046).
- [35] M. Liebhaber u. a. „Valence Band Offset and Hole Transport Across a-SiO_x (0<x<2) Passivation Layers in Silicon Heterojunction Solar Cells“. 6 pages / 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition; 770-775. In: (2015). DOI: [10.4229/EUPVSEC20152015-2AV.3.26](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20152015-2AV.3.26).
- [36] S. Miyazaki u. a. „Structure and electronic states of ultrathin SiO₂ thermally grown on Si(100) and Si(111) surfaces“. In: *Applied Surface Science* 113-114 (1997), S. 585–589. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/S0169-4332\(96\)00805-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00805-7).
- [37] Y. Yamashita u. a. „Direct observation of site-specific valence electronic structure at the SiO₂/Si interface“. In: *Journal of microscopy* 73.4 (2006), S. 307. ISSN: 0022-2720. DOI: [10.1103/PhysRevB.73.045336](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045336).
- [38] Stephan Grosser u. a. „Schichtsystem und Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes. DE201410211352“. Pat. DE102014211352 (A1) (DE). Fraunhofer-Gesellschaft. 2015.
- [39] Han-Ki Kim u. a. „Mechanism of Nonalloyed Al Ohmic Contacts to n-Type ZnO:Al Epitaxial Layer“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 43.3 (2004), S. 976–979. ISSN: 0021-4922. DOI: [10.1143/JJAP.43.976](https://doi.org/10.1143/JJAP.43.976).
- [40] H. Sheng u. a. „Nonalloyed Al ohmic contacts to Mg_xZn_{1-x}O“. In: *Journal of Electronic Materials* 31.7 (2002), S. 811–814. ISSN: 0361-5235. DOI: [10.1007/s11664-002-0242-0](https://doi.org/10.1007/s11664-002-0242-0).

- [41] Daniel Meza u. a. „Aluminum-Doped Zinc Oxide as Front Electrode for Rear Emitter Silicon Heterojunction Solar Cells with High Efficiency“. In: *Applied Sciences* 9.5 (2019), S. 862. ISSN: 2076-3417. DOI: [10.3390/app9050862](https://doi.org/10.3390/app9050862).
- [42] Yevgeniya Larionova u. a. „Ultra-Thin Poly-Si Layers. Passivation Quality, Utilization of Charge Carriers Generated in the Poly-Si and Application on Screen-Printed Double-Side Contacted Polycrystalline Si on Oxide Cells“. In: *Solar RRL* 4.10 (2020), S. 2000177. ISSN: 2367-198X. DOI: [10.1002/solr.202000177](https://doi.org/10.1002/solr.202000177).
- [43] Janne-Petteri Niemelä u. a. „Rear-emitter silicon heterojunction solar cells with atomic layer deposited ZnO:Al serving as an alternative transparent conducting oxide to In₂O₃:Sn“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200 (2019), S. 109953. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2019.109953](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109953).
- [44] Sihua Zhong u. a. „Exploring co-sputtering of ZnO:Al and SiO₂ for efficient electron-selective contacts on silicon solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 194 (2019), S. 67–73. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2019.02.005](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.005).
- [45] Bart Macco u. a. „Temporal and spatial atomic layer deposition of Al-doped zinc oxide as a passivating conductive contact for silicon solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 245 (2022), S. 111869. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2022.111869](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111869).
- [46] Jimmy Melskens u. a. „Passivating Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells: From Concepts and Materials to Prospects“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 8.2 (2018), S. 373–388. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2018.2797106](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2797106).
- [47] Raghu V. K. Chavali, Stefaan de Wolf und Muhammad A. Alam. „Device physics underlying silicon heterojunction and passivating-contact solar cells: A topical review“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 26.4 (2018), S. 241–260. ISSN: 10627995. DOI: [10.1002/pip.2959](https://doi.org/10.1002/pip.2959).
- [48] Sándor Kugler und Koichi Shimakawa. *Amorphous semiconductors*. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. 147 S. ISBN: 978-1-107-01934-8.
- [49] Norio Sato. *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. eng. 1. ed., 2. impression. Amsterdam: Elsevier, 2003. 400 S. ISBN: 978-0-444-82806-4.
- [50] F. Feldmann u. a. „Carrier-selective contacts for Si solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 104.18 (2014), S. 181105. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4875904](https://doi.org/10.1063/1.4875904).
- [51] S. W. Glunz u. a. „Passivating and Carrier-selective Contacts - Basic Requirements and Implementation“. In: *44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. IEEE 44th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (Washington, DC). IEEE Photovoltaic Specialists Conference u. a. Piscataway, NJ: IEEE, 2017, S. 2064–2069. ISBN: 978-1-5090-5605-7. DOI: [10.1109/PVSC.2017.8366202](https://doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366202).
- [52] Jan Haschke u. a. „Lateral transport in silicon solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 127.11 (2020), S. 114501. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.5139416](https://doi.org/10.1063/1.5139416).
- [53] Weiyuan Duan u. a. „A route towards high-efficiency silicon heterojunction solar cells“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 30.4 (2022), S. 384–392. ISSN: 10627995. DOI: [10.1002/pip.3493](https://doi.org/10.1002/pip.3493).
- [54] Rachel Woods-Robinson u. a. „Evaluating Materials Design Parameters of Hole-Selective Contacts for Silicon Heterojunction Solar Cells“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.2 (2021), S. 247–258. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2020.3038330](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2020.3038330).

- [55] Christoph Messmer u. a. „Requirements for efficient hole extraction in transition metal oxide-based silicon heterojunction solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 124.8 (2018), S. 085702. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.5045250](https://doi.org/10.1063/1.5045250).
- [56] Wei Zhang u. a. „Heterostructure Silicon Solar Cells with Enhanced Power Conversion Efficiency Based on Si_x/Ni³⁺ Self-Doped NiO_x Passivating Contact“. In: *ACS omega* 7.19 (2022), S. 16494–16501. DOI: [10.1021/acsomega.2c00496](https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00496).
- [57] Mrutyunjay Nayak u. a. „Nickel Oxide Hole-Selective Heterocontact for Silicon Solar Cells: Role of SiO_x Interlayer on Device Performance“. In: *Solar RRL* 3.11 (2019), S. 1900261. ISSN: 2367-198X. DOI: [10.1002/solr.201900261](https://doi.org/10.1002/solr.201900261).
- [58] Xinbo Yang u. a. „Silicon heterojunction solar cells with electron selective TiO_x contact“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 150 (2016), S. 32–38. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2016.01.020](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.020).
- [59] Frank Feldmann u. a. „Charge carrier transport mechanisms of passivating contacts studied by temperature-dependent J-V measurements“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 178 (2018), S. 15–19. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2018.01.008](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.01.008).
- [60] Patricia S. C. Schulze u. a. „25.1% High-Efficiency Monolithic Perovskite Silicon Tandem Solar Cell with a High Bandgap Perovskite Absorber“. In: *Solar RRL* 4.7 (2020), S. 2000152. ISSN: 2367-198X. DOI: [10.1002/solr.202000152](https://doi.org/10.1002/solr.202000152).
- [61] Basita Das u. a. „Defect tolerant device geometries for lead-halide perovskites“. In: *Materials Advances* 2.11 (2021), S. 3655–3670. DOI: [10.1039/D0MA00902D](https://doi.org/10.1039/D0MA00902D).
- [62] Christoph Messmer u. a. „The race for the best silicon bottom cell: Efficiency and cost evaluation of perovskite-silicon tandem solar cells“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 29.7 (2021), S. 744–759. ISSN: 10627995. DOI: [10.1002/pip.3372](https://doi.org/10.1002/pip.3372).
- [63] L. L. Yan u. a. „A review on the crystalline silicon bottom cell for monolithic perovskite/silicon tandem solar cells“. In: *Materials Today Nano* 7.16 (2019), S. 100045. ISSN: 25888420. DOI: [10.1016/j.mtnano.2019.100045](https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100045).
- [64] Zinab H. Bakr u. a. „Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells“. In: *Nano Energy* 34.Part B (2017), S. 271–305. ISSN: 22112855. DOI: [10.1016/j.nanoen.2017.02.025](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.025).
- [65] Martin A. Green, Anita Ho-Baillie und Henry J. Snaith. „The emergence of perovskite solar cells“. In: *Nature Photonics* 8.7 (2014), S. 506–514. ISSN: 1749-4885. DOI: [10.1038/NPHOTON.2014.134](https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2014.134).
- [66] Lukas Schmidt-Mende u. a. „Roadmap on organic-inorganic hybrid perovskite semiconductors and devices“. In: *APL Materials* 9.10 (2021), S. 109202. DOI: [10.1063/5.0047616](https://doi.org/10.1063/5.0047616).
- [67] Wanyi Nie u. a. „Critical Role of Interface and Crystallinity on the Performance and Photostability of Perovskite Solar Cell on Nickel Oxide“. eng. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 30.5 (2018). DOI: [10.1002/adma.201703879](https://doi.org/10.1002/adma.201703879).
- [68] Jiangjian Shi u. a. „Interfaces in perovskite solar cells“. eng. In: *Small* 11.21 (2015), S. 2472–2486. DOI: [10.1002/smll.201403534](https://doi.org/10.1002/smll.201403534).
- [69] K. Xerxes Steirer u. a. „Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics“. In: *Organic Electronics* 11.8 (2010), S. 1414–1418. ISSN: 15661199. DOI: [10.1016/j.orgel.2010.05.008](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.05.008).

- [70] Laura Calió u. a. „Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 55.47 (2016), S. 14522–14545. DOI: [10.1002/anie.201601757](https://doi.org/10.1002/anie.201601757).
- [71] Fei Ma u. a. „Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells“. In: *Journal of Energy Chemistry* 52 (2021), S. 393–411. ISSN: 20954956. DOI: [10.1016/j.jechem.2020.04.027](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.027).
- [72] Juanjuan Sun u. a. „NiO_x-Seeded Self-Assembled Monolayers as Highly Hole-Selective Passivating Contacts for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells“. In: *Solar RRL* 5.11 (2021), S. 2100663. ISSN: 2367-198X. DOI: [10.1002/solr.202100663](https://doi.org/10.1002/solr.202100663).
- [73] Caleb C. Boyd u. a. „Overcoming Redox Reactions at Perovskite-Nickel Oxide Interfaces to Boost Voltages in Perovskite Solar Cells“. In: *Joule* 4.8 (2020), S. 1759–1775. ISSN: 25424351. DOI: [10.1016/j.joule.2020.06.004](https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.06.004).
- [74] Alexander J. Bett u. a. „Low temperature perovskite solar cells with an evaporated TiO₂ compact layer for perovskite silicon tandem solar cells“. In: *Energy Procedia* 124.4 (2017), S. 567–576. ISSN: 18766102. DOI: [10.1016/j.egypro.2017.09.293](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.293).
- [75] Florent Sahli u. a. „Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency“. In: *Nature materials* 17.9 (2018), S. 820–826. ISSN: 1476-1122. DOI: [10.1038/s41563-018-0115-4](https://doi.org/10.1038/s41563-018-0115-4).
- [76] C. Luderer u. a. „Passivating and low-resistive poly-Si tunneling junction enabling high-efficiency monolithic perovskite/silicon tandem solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 115.18 (2019), S. 182105. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.5120552](https://doi.org/10.1063/1.5120552).
- [77] Christoph Luderer u. a. „Controlling Diffusion in Poly-Si Tunneling Junctions for Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.6 (2021), S. 1395–1402. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2021.3101177](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2021.3101177).
- [78] Zhen Zhang und John T. Yates. „Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces“. In: *Chemical reviews* 112.10 (2012), S. 5520–5551. DOI: [10.1021/cr3000626](https://doi.org/10.1021/cr3000626).
- [79] Gerhard Ertl u. a. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Bd. 26. Springer Berlin Heidelberg, 2001. ISBN: 978-3-642-08748-6. DOI: [10.1007/978-3-662-04459-9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-04459-9).
- [80] Hans Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Cham: Springer International Publishing, 2015. ISBN: 978-3-319-10755-4. DOI: [10.1007/978-3-319-10756-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-10756-1).
- [81] Karl Wolfgang Böer. *Survey of Semiconductor Physics. Volume II Barriers, Junctions, Surfaces, and Devices*. New York: Springer Science, 1992. ISBN: 978-94-011-2912-1. DOI: [10.1007/978-94-011-2912-1](https://doi.org/10.1007/978-94-011-2912-1).
- [82] John Bardeen. „Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact“. In: *Physical Review* 71.10 (1947), S. 717–727. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/PhysRev.71.717](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.717).
- [83] Marius Grundmann. *The Physics of Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-642-13883-6. DOI: [10.1007/978-3-642-13884-3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-13884-3).

- [84] Dieter K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. Third edition. Hoboken, New Jersey und Piscataway, New Jersey: IEEE Press Wiley-Interscience und IEEE Xplore, 2006. 779 S. ISBN: 978-0-471-73906-7. DOI: [10.1002/0471749095](https://doi.org/10.1002/0471749095).
- [85] R. H. Fowler und L. Nordheim. „Electron emission in intense electric fields“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 119.781 (1928), S. 173–181. ISSN: 0950-1207. DOI: [10.1098/rspa.1928.0091](https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0091).
- [86] A.Y.C. Yu. „Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers“. In: *Solid-State Electronics* 13.2 (1970), S. 239–247. ISSN: 00381101. DOI: [10.1016/0038-1101\(70\)90056-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(70)90056-0).
- [87] C. R. Crowell und V. L. Rideout. „Normalized thermionic-field (T-F) emission in metal-semiconductor (Schottky) barriers“. In: *Solid-State Electronics* 12.2 (1969), S. 89–105. ISSN: 00381101. DOI: [10.1016/0038-1101\(69\)90117-8](https://doi.org/10.1016/0038-1101(69)90117-8).
- [88] F. A. Padovani und R. Stratton. „Field and thermionic-field emission in Schottky barriers“. In: *Solid-State Electronics* 9.7 (1966), S. 695–707. ISSN: 00381101. DOI: [10.1016/0038-1101\(66\)90097-9](https://doi.org/10.1016/0038-1101(66)90097-9).
- [89] S. M. Sze und Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. 3. ed. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2007. ISBN: 0-471-14323-5. DOI: [10.1002/0470068329](https://doi.org/10.1002/0470068329).
- [90] John G. Simmons. „Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film“. In: *Journal of Applied Physics* 34.9 (1963), S. 2581–2590. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.1729774](https://doi.org/10.1063/1.1729774).
- [91] Shashank Gupta u. a. „Contact resistivity reduction through interfacial layer doping in metal-interfacial layer-semiconductor contacts“. In: *Journal of Applied Physics* 113.23 (2013), S. 234505. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4811340](https://doi.org/10.1063/1.4811340).
- [92] H. C. Card und E. H. Rhoderick. „Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes“. In: *Journal of Applied Physics* 4.10 (1971), S. 1589–1601. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1088/0022-3727/4/10/319](https://doi.org/10.1088/0022-3727/4/10/319).
- [93] Kiyotaka Wasa, Isaku Kanno und Hidetoshi Kotera. *Handbook of sputter deposition technology. Fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS*. 2. ed. Amsterdam u. a.: Elsevier/Andrew, 2012. 644 S. ISBN: 978-1-4377-3483-6.
- [94] Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake und Hideaki Adachi. *Thin film materials technology. Sputtering of compound materials*. eng. Norwich, NY: William Andrew Pub, 2004. 518 S. ISBN: 3-540-21118-7.
- [95] J. T. Gudmundsson. „Physics and technology of magnetron sputtering discharges“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 29.11 (2020), S. 113001. ISSN: 0022-3727. DOI: [10.1088/1361-6595/abb7bd](https://doi.org/10.1088/1361-6595/abb7bd).
- [96] Klaus Ellmer, Andreas Klein und Bernd Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Bd. 104. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. ISBN: 978-3-540-73611-0. DOI: [10.1007/978-3-540-73612-7](https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7).
- [97] Ü. Özgür u. a. „A comprehensive review of ZnO materials and devices“. In: *Journal of Applied Physics* 98.4 (2005), S. 041301. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.1992666](https://doi.org/10.1063/1.1992666).

- [98] Pranav Y. Dave u. a. „Examination of Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering“. In: *Procedia Technology* 23 (2016), S. 328–335. ISSN: 22120173. DOI: [10.1016/j.protcy.2016.03.034](https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.03.034).
- [99] Anderson Janotti und Van de Walle, Chris G. „Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor“. In: *Reports on Progress in Physics* 72.12 (2009), S. 126501. ISSN: 0034-4885. DOI: [10.1088/0034-4885/72/12/126501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501).
- [100] D. C. Reynolds u. a. „Valence-band ordering in ZnO“. In: *Physical Review B* 60.4 (1999), S. 2340–2344. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.60.2340](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2340).
- [101] A. Mang, K. Reimann und St. Rübenacke. „Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure“. In: *Solid State Communications* 94.4 (1995), S. 251–254. ISSN: 00381098. DOI: [10.1016/0038-1098\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00054-2).
- [102] A. Ohtomo u. a. „Mg_xZn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy“. In: *Applied Physics Letters* 72.19 (1998), S. 2466–2468. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.121384](https://doi.org/10.1063/1.121384).
- [103] T. Makino u. a. „Band gap engineering based on Mg_xZn_{1-x}O and Cd_yZn_{1-y}O ternary alloy films“. In: *Applied Physics Letters* 78.9 (2001), S. 1237–1239. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.1350632](https://doi.org/10.1063/1.1350632).
- [104] D. G. Thomas. „The exciton spectrum of zinc oxide“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15.1-2 (1960), S. 86–96. ISSN: 00223697. DOI: [10.1016/0022-3697\(60\)90104-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90104-9).
- [105] T. Ive u. a. „Step-flow growth of ZnO(0001) on GaN(0001) by metalorganic chemical vapor epitaxy“. In: *Journal of Crystal Growth* 310.15 (2008), S. 3407–3412. ISSN: 00220248. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2008.04.032](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.032).
- [106] A. Bedia u. a. „Influence of the Thickness on Optical Properties of Sprayed ZnO Hole-blocking Layers Dedicated to Inverted Organic Solar Cells“. In: *Energy Procedia* 50 (2014), S. 603–609. ISSN: 18766102. DOI: [10.1016/j.egypro.2014.06.074](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.074).
- [107] E. Muchuweni, T.S. Sathiaraj und H. Nyakoty. „Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications“. In: *Heliyon* 3.4 (2017). DOI: [10.1016/j.heliyon.2017.e00285](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00285).
- [108] Md Nurul Islam u. a. „XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films“. In: *Thin Solid Films* 280.1-2 (1996), S. 20–25. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/0040-6090\(95\)08239-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08239-5).
- [109] M. Mekhnache u. a. „Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO:Al) substrates“. In: *Superlattices and Microstructures* 49.5 (2011), S. 510–518. ISSN: 07496036. DOI: [10.1016/j.spmi.2011.02.002](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2011.02.002).
- [110] R. Haarindraprasad u. a. „Low Temperature Annealed Zinc Oxide Nanostructured Thin Film-Based Transducers. Characterization for Sensing Applications“. In: *PloS one* 10.7 (2015), e0132755. DOI: [10.1371/journal.pone.0132755](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0132755).
- [111] Chia-Hsun Hsu u. a. „Air Annealing Effect on Oxygen Vacancy Defects in Al-doped ZnO Films Grown by High-Speed Atmospheric Atomic Layer Deposition“. In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 25.21 (2020). DOI: [10.3390/molecules25215043](https://doi.org/10.3390/molecules25215043).
- [112] Yefan Chen u. a. „Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization“. In: *Journal of Applied Physics* 84.7 (1998), S. 3912–3918. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.368595](https://doi.org/10.1063/1.368595).

- [113] J. D. Ye u. a. „Fermi-level band filling and band-gap renormalization in Ga-doped ZnO“. In: *Thin Solid Films* 86.19 (2005), S. 192111. ISSN: 00406090. DOI: [10.1063/1.1928322](https://doi.org/10.1063/1.1928322).
- [114] Bassam Abdallah, Abdul Kader Jazmati und Raeda Refaai. „Oxygen Effect on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering“. In: *Materials Research* 20.3 (2017), S. 607–612. ISSN: 1980-5373. DOI: [10.1590/1980-5373-mr-2016-0478](https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0478).
- [115] Abdalla A. Alnajjar. „ZnO:Al Grown by Sputtering from Two Different Target Sources: A Comparison Study“. In: *Advances in Condensed Matter Physics* 2012.1-2 (2012), S. 1–8. ISSN: 1687-8108. DOI: [10.1155/2012/682125](https://doi.org/10.1155/2012/682125).
- [116] Hareesh Dondapati, Kevin Santiago und A. K. Pradhan. „Influence of growth temperature on electrical, optical, and plasmonic properties of aluminum:zinc oxide films grown by radio frequency magnetron sputtering“. In: *Journal of Applied Physics* 114.14 (2013), S. 143506. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4824751](https://doi.org/10.1063/1.4824751).
- [117] Joel N. Duenow u. a. „Effects of hydrogen ambient and film thickness on ZnO:Al properties“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 26.4 (2008), S. 692–696. ISSN: 0734-2101. DOI: [10.1116/1.2891261](https://doi.org/10.1116/1.2891261).
- [118] S. Fernández und F. B. Naranjo. „Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94.2 (2010), S. 157–163. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2009.08.012](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.08.012).
- [119] Jürgen Hüpkes u. a. „Chemical etching of zinc oxide for thin-film silicon solar cells“. In: *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 13.1 (2012), S. 66–73. DOI: [10.1002/cphc.201100738](https://doi.org/10.1002/cphc.201100738).
- [120] Abdul Kader Jazmati und Bassam Abdallah. „Optical and Structural Study of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering at Different Thicknesses. A Comparison with Single Crystal“. In: *Materials Research* 21.3 (2018), S. 1149. ISSN: 1980-5373. DOI: [10.1590/1980-5373-MR-2017-0821](https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0821).
- [121] Yumin Kim u. a. „Optical and electronic properties of post-annealed ZnO:Al thin films“. In: *Applied Physics Letters* 96.17 (2010), S. 171902. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.3419859](https://doi.org/10.1063/1.3419859).
- [122] L. N. Li u. a. „Effects of Oxygen Flux on the Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films By Direct Current Magnetron Sputtering“. In: *Physics Procedia* 32 (2012), S. 687–695. ISSN: 18753892. DOI: [10.1016/j.phpro.2012.03.619](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.619).
- [123] Y. M. Lu u. a. „Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering“. In: *Materials Chemistry and Physics* 72.2 (2001), S. 269–272. ISSN: 02540584. DOI: [10.1016/S0254-0584\(01\)00450-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00450-3).
- [124] Sikta Mandal, Arindam Basak und Udai P. Singh. „Effect of post annealing on the properties of aluminium doped Zinc oxide thin films deposited by DC sputtering“. In: *Materials Today: Proceedings* (2020). ISSN: 22147853. DOI: [10.1016/j.matpr.2020.05.029](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.029).
- [125] Martin Mickan u. a. „Room temperature deposition of homogeneous, highly transparent and conductive Al-doped ZnO films by reactive high power impulse magnetron sputtering“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 157 (2016), S. 742–749. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2016.07.020](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.020).

- [126] T. Minami u. a. „Preparations of ZnO:Al transparent conducting films by d.c. magnetron sputtering“. In: *Thin Solid Films* 193-194 (1990), S. 721–729. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/0040-6090\(90\)90224-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90224-2).
- [127] Tadatsugu Minami u. a. „Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 24.Part 2, No. 10 (1985), S. L781–L784. ISSN: 0021-4922. DOI: [10.1143/JJAP.24.L781](https://doi.org/10.1143/JJAP.24.L781).
- [128] Qingtao Pan und Xin Song. „Al-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering. Effect of sputtering parameters on the electrical and optical properties“. In: *Materials Science-Poland* 35.2 (2017), S. 374–381. DOI: [10.1515/msp-2017-0038](https://doi.org/10.1515/msp-2017-0038).
- [129] Ki Cheol Park, Dae Young Ma und Kun Ho Kim. „The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering“. In: *Thin Solid Films* 305.1-2 (1997), S. 201–209. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/S0040-6090\(97\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00215-0).
- [130] Fei Qu u. a. „Electrical and optical properties of ZnO:Al films with different hydrogen contents in sputtering gas“. In: *Rare Metals* 34.3 (2015), S. 173–177. ISSN: 1001-0521. DOI: [10.1007/s12598-014-0435-8](https://doi.org/10.1007/s12598-014-0435-8).
- [131] José César Augusto de Queiroz u. a. „Structural and Optical Properties of ZnO:Al Thin Films Produced by Magnetron Sputtering with Different Oxygen Flow: An Experimental and Ab Initio Study“. In: *physica status solidi (a)* 217.19 (2020), S. 2000167. ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/pssa.202000167](https://doi.org/10.1002/pssa.202000167).
- [132] Fang-Hsing Wang u. a. „Effects of Hydrogen on the Optical and Electrical Characteristics of the Sputter-Deposited Al₂O₃ -Doped ZnO Thin Films“. In: *Journal of Nanomaterials* 2014.1 (2014), S. 1–7. ISSN: 1687-4110. DOI: [10.1155/2014/857614](https://doi.org/10.1155/2014/857614).
- [133] Z. A. Wang u. a. „Growth of ZnO:Al films by RF sputtering at room temperature for solar cell applications“. In: *Solid-State Electronics* 53.11 (2009), S. 1149–1153. ISSN: 00381101. DOI: [10.1016/j.sse.2009.07.006](https://doi.org/10.1016/j.sse.2009.07.006).
- [134] Sol E. Harrison. „Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures“. In: *Physical Review* 93.1 (1954), S. 52–62. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/PhysRev.93.52](https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.52).
- [135] D. G. Thomas. „Interstitial zinc in zinc oxide“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3.3-4 (1957), S. 229–237. ISSN: 00223697. DOI: [10.1016/0022-3697\(57\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90027-6).
- [136] Lishu Liu u. a. „Oxygen vacancies: The origin of n -type conductivity in ZnO“. In: *Physical Review B* 93.23 (2016), S. 588. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.93.235305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235305).
- [137] Anderson Janotti und Chris G. van de Walle. „Oxygen vacancies in ZnO“. In: *Applied Physics Letters* 87.12 (2005), S. 122102. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.2053360](https://doi.org/10.1063/1.2053360).
- [138] Anderson Janotti und Chris G. van de Walle. „New insights into the role of native point defects in ZnO“. In: *Journal of Crystal Growth* 287.1 (2006), S. 58–65. ISSN: 00220248. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2005.10.043](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.043).
- [139] Anderson Janotti und Chris G. van de Walle. „Native point defects in ZnO“. In: *Physical Review B* 76.16 (2007), S. 869. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.76.165202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202).

- [140] J. A. Sans u. a. „Chemical effects on the optical band-gap of heavily doped ZnO:M_{III}(M=Al,Ga,In) : An investigation by means of photoelectron spectroscopy, optical measurements under pressure, and band structure calculations“. In: *Physical Review B* 79.19 (2009), S. 29. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.79.195105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195105).
- [141] W. M. Kim u. a. „Density-of-state effective mass and non-parabolicity parameter of impurity doped ZnO thin films“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.19 (2008), S. 195409. ISSN: 0022-3727. DOI: [10.1088/0022-3727/41/19/195409](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/19/195409).
- [142] Brian D. Viezbicke u. a. „Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system“. In: *physica status solidi (b)* 252.8 (2015), S. 1700–1710. ISSN: 03701972. DOI: [10.1002/pssb.201552007](https://doi.org/10.1002/pssb.201552007).
- [143] N. Ashkenov u. a. „Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films“. In: *physica status solidi (b)* 93.1 (2003), S. 126–133. ISSN: 03701972. DOI: [10.1063/1.1526935](https://doi.org/10.1063/1.1526935).
- [144] D. P. Norton u. a. „ZnO: growth, doping & processing“. In: *Materials Today* 7.6 (2004), S. 34–40. ISSN: 13697021. DOI: [10.1016/S1369-7021\(04\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00287-1).
- [145] J. G. Lu u. a. „Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films“. In: *Thin Solid Films* 101.8 (2007), S. 083705. ISSN: 00406090. DOI: [10.1063/1.2721374](https://doi.org/10.1063/1.2721374).
- [146] K. Jacobi, G. Zwicker und A. Gutmann. „Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces“. In: *Surface Science* 141.1 (1984), S. 109–125. ISSN: 00396028. DOI: [10.1016/0039-6028\(84\)90199-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90199-7).
- [147] Shen u. a. „Electronic structure of NiO: Correlation and band effects“. In: *Physical review. B, Condensed matter* 44.8 (1991), S. 3604–3626. ISSN: 0163-1829. DOI: [10.1103/PhysRevB.44.3604](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.3604).
- [148] Frank Lechermann u. a. „Interplay of charge-transfer and Mott-Hubbard physics approached by an efficient combination of self-interaction correction and dynamical mean-field theory“. In: *Physical Review B* 100.11 (2019). ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.100.115125](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.115125).
- [149] M. D. Irwin u. a. „p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105.8 (2008), S. 2783–2787. ISSN: 1079-7114. DOI: [10.1073/pnas.0711990105](https://doi.org/10.1073/pnas.0711990105).
- [150] S. Hüfner u. a. „Photoemission and inverse photoemission spectroscopy of NiO“. In: *Solid State Communications* 52.9 (1984), S. 793–796. ISSN: 00381098. DOI: [10.1016/0038-1098\(84\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90007-3).
- [151] Guangda Niu u. a. „Oxygen doping in nickel oxide for highly efficient planar perovskite solar cells“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 6.11 (2018), S. 4721–4728. ISSN: 2050-7488. DOI: [10.1039/c8ta00161h](https://doi.org/10.1039/c8ta00161h).
- [152] M. W. Vernon und M. C. Lovell. „Anomalies in the electrical conductivity of nickel oxide above room temperature“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27.6-7 (1966), S. 1125–1131. ISSN: 00223697. DOI: [10.1016/0022-3697\(66\)90087-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90087-4).
- [153] F. J. Morin. „Electrical Properties of NiO“. In: *Physical Review* 93.6 (1954), S. 1199–1204. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/PhysRev.93.1199](https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.1199).

- [154] S. P. Mitoff. „Electrical Conductivity and Thermodynamic Equilibrium in Nickel Oxide“. In: *The Journal of Chemical Physics* 35.3 (1961), S. 882–889. ISSN: 0031-7918. DOI: [10.1063/1.1701231](https://doi.org/10.1063/1.1701231).
- [155] J. Y. Zhang u. a. „Electronic and transport properties of Li-doped NiO epitaxial thin films“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 6.9 (2018), S. 2275–2282. ISSN: 2050-7526. DOI: [10.1039/c7tc05331b](https://doi.org/10.1039/c7tc05331b).
- [156] Ao Liu u. a. „Solution Combustion Synthesis: Low-Temperature Processing for p-Type Cu:NiO Thin Films for Transparent Electronics“. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 29.34 (2017). DOI: [10.1002/adma.201701599](https://doi.org/10.1002/adma.201701599).
- [157] Hoang van Luan u. a. „Three-Dimensional Porous Nitrogen-Doped NiO Nanostructures as Highly Sensitive NO₂ Sensors“. In: *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 7.10 (2017). ISSN: 2079-4991. DOI: [10.3390/nano7100313](https://doi.org/10.3390/nano7100313).
- [158] Tengda Lin, Xiuling Li und Jin Jang. „High performance p-type NiO_x thin-film transistor by Sn doping“. In: *Applied Physics Letters* 108.23 (2016), S. 233503. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4953222](https://doi.org/10.1063/1.4953222).
- [159] M. H. Mamat u. a. „Synthesis, structural and optical properties of mesostructured, X-doped NiO (X = Zn, Sn, Fe) nanoflake network films“. In: *Materials Research Bulletin* 127 (2020), S. 110860. ISSN: 00255408. DOI: [10.1016/j.materresbull.2020.110860](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110860).
- [160] Yukinori Koyama u. a. „Electronic structure of lithium nickel oxides by electron energy loss spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.21 (2005), S. 10749–10755. ISSN: 1520-6106. DOI: [10.1021/jp050486b](https://doi.org/10.1021/jp050486b).
- [161] Sangwook Chu, Konstantinos Gerasopoulos und Reza Ghodssi. „Tobacco mosaic virus-templated hierarchical Ni/NiO with high electrochemical charge storage performances“. In: *Electrochimica Acta* 220 (2016), S. 184–192. ISSN: 00134686. DOI: [10.1016/j.electacta.2016.10.106](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.106).
- [162] Guennadi Evmenenko u. a. „Structural analysis of the initial lithiation of NiO thin film electrodes“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 21.17 (2019), S. 8897–8905. DOI: [10.1039/c9cp01527b](https://doi.org/10.1039/c9cp01527b).
- [163] Zewei Fu u. a. „Quantitative analysis of Ni²⁺/Ni³⁺ in Li[Ni_xMn_yCo_z]O₂ cathode materials: Non-linear least-squares fitting of XPS spectra“. In: *Applied Surface Science* 441.11 (2018), S. 1048–1056. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2018.02.114](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.114).
- [164] Jemee Joe u. a. „Role of Sulfur Incorporation in p-Type Nickel Oxide (p-NiO) on n-Type Silicon (n-Si) Photoelectrodes for Water Oxidation Reactions“. In: *ACS Applied Energy Materials* 3.5 (2020), S. 4255–4264. ISSN: 2574-0962. DOI: [10.1021/acsaem.9b02507](https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02507).
- [165] Carles Ros u. a. „Degradation and regeneration mechanisms of NiO protective layers deposited by ALD on photoanodes“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.38 (2019), S. 21892–21902. ISSN: 2050-7488. DOI: [10.1039/c9ta08638b](https://doi.org/10.1039/c9ta08638b).
- [166] Jesse R. Manders u. a. „Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells“. In: *Advanced Functional Materials* 23.23 (2013), S. 2993–3001. ISSN: 1616301X. DOI: [10.1002/adfm.201202269](https://doi.org/10.1002/adfm.201202269).
- [167] Su-Kyung Kim u. a. „Comparison of NiO_x thin film deposited by spin-coating or thermal evaporation for application as a hole transport layer of perovskite solar cells“. In: *RSC Advances* 10.71 (2020), S. 43847–43852. DOI: [10.1039/d0ra08776a](https://doi.org/10.1039/d0ra08776a).

- [168] Pengcheng Zhou u. a. „Nitrogen–Doped Nickel Oxide as Hole Transport Layer for High–Efficiency Inverted Planar Perovskite Solar Cells“. In: *Solar RRL* 3.10 (2019), S. 1900164. ISSN: 2367-198X. DOI: [10.1002/solr.201900164](https://doi.org/10.1002/solr.201900164).
- [169] M. Fingerle u. a. „Sputtered Nickel Oxide Thin Films on n-Si(100)/SiO₂ Surfaces for Photo-Electrochemical Oxygen Evolution Reaction (OER): Impact of Deposition Temperature on OER Performance and on Composition before and after OER“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.13 (2020), S. 136514. ISSN: 00134651. DOI: [10.1149/1945-7111/abbcdf](https://doi.org/10.1149/1945-7111/abbcdf).
- [170] Raisul Islam, Gautam Shine und Krishna C. Saraswat. „Schottky barrier height reduction for holes by Fermi level depinning using metal/nickel oxide/silicon contacts“. In: *Applied Physics Letters* 105.18 (2014), S. 182103. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4901193](https://doi.org/10.1063/1.4901193).
- [171] Raisul Islam u. a. „Nickel oxide carrier selective contacts for silicon solar cells“. In: *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (New Orleans, LA)*. IEEE, 2015, S. 1–4. ISBN: 978-1-4799-7944-8. DOI: [10.1109/PVSC.2015.7355921](https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7355921).
- [172] Jing Zhao, Anita Ho-Baillie und Stephen P. Bremner. „Pulsed laser deposition nickel oxide on crystalline silicon as hole selective contacts“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 38.1 (2020), S. 014013. ISSN: 2166-2746. DOI: [10.1116/1.5124840](https://doi.org/10.1116/1.5124840).
- [173] Muhammad Imran u. a. „Role of annealing temperature of nickel oxide (NiO_x) as hole transport layer in work function alignment with perovskite“. In: *Applied Physics A* 127.2 (2021), S. 782. ISSN: 0947-8396. DOI: [10.1007/s00339-021-04283-5](https://doi.org/10.1007/s00339-021-04283-5).
- [174] Ke Sun u. a. „Nickel oxide functionalized silicon for efficient photo-oxidation of water“. In: *Energy & Environmental Science* 5.7 (2012), S. 7872. ISSN: 1754-5692. DOI: [10.1039/c2ee21708b](https://doi.org/10.1039/c2ee21708b).
- [175] T. Selvan Ponmudi u. a. „Comparative study on the effect of annealing temperature on sol–gel-derived nickel oxide thin film as hole transport layers for inverted perovskite solar cells“. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32.6 (2021), S. 8157–8166. ISSN: 0957-4522. DOI: [10.1007/s10854-021-05537-x](https://doi.org/10.1007/s10854-021-05537-x).
- [176] Mathias Fingerle u. a. „Water Interaction with Sputter-Deposited Nickel Oxide on n-Si Photoanode: Cryo Photoelectron Spectroscopy on Adsorbed Water in the Frozen Electrolyte Approach“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.4 (2018), H3148–H3153. ISSN: 00134651. DOI: [10.1149/2.0191804jes](https://doi.org/10.1149/2.0191804jes).
- [177] Faiza Mustafa u. a. „Synthesis and characterization of wide band gap nickel oxide (NiO) powder via a facile route“. In: *Optik* 140 (2017), S. 38–44. ISSN: 00304026. DOI: [10.1016/j.ijleo.2017.04.029](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.04.029).
- [178] Mark C. Biesinger u. a. „X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems“. In: *Surface and Interface Analysis* 41.4 (2009), S. 324–332. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.3026](https://doi.org/10.1002/sia.3026).
- [179] Qiang Fu und Thomas Wagner. „Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces“. In: *Surface Science Reports* 62.11 (2007), S. 431–498. ISSN: 01675729. DOI: [10.1016/j.surfrep.2007.07.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.07.001).
- [180] Charles E. Mortimer und Ulrich Müller. *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*. 13. vollständig überarbeitete Auflage. Stuttgart und New York: Georg Thieme Verlag, 2020. 713 S. ISBN: 978-3-13-242274-2. DOI: [10.1055/b-006-163279](https://doi.org/10.1055/b-006-163279).

- [181] Cox, Hrsg. *CODATA key values for thermodynamics. Final report of the CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics*. CODATA series on thermodynamic properties. New York: Hemisphere Publ. Corp, 1989. 271 S. ISBN: 0-89116-758-7.
- [182] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings und W. Ouweltjes. „The standard enthalpy of formation of In_2O_3 “. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 23.5 (1991), S. 451–454. ISSN: 00219614. DOI: [10.1016/S0021-9614\(05\)80132-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80132-6).
- [183] G. R. Newns und J. M. Pelmore. „Thermodynamics of indium oxide from measurements of electromotive force“. In: *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* (1968), S. 360. ISSN: 0022-4944. DOI: [10.1039/J19680000360](https://doi.org/10.1039/J19680000360).
- [184] George L. Humphrey. „The Heats of Formation of TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 and TiO_2 from Combustion Calorimetry“. In: *Journal of the American Chemical Society* 73.4 (1951), S. 1587–1590. ISSN: 0002-7863. DOI: [10.1021/ja01148a051](https://doi.org/10.1021/ja01148a051).
- [185] Thomas C. Allison. *NIST-JANAF Thermochemical Tables - SRD 13*. 2013. DOI: [10.18434/T42S31](https://doi.org/10.18434/T42S31).
- [186] B. J. Boyle, E. G. King und K. C. Conway. „Heats of Formation of Nickel and Cobalt Oxides (NiO and CoO) of Combustion Calorimetry“. In: *Journal of the American Chemical Society* 76.14 (1954), S. 3835–3837. ISSN: 0002-7863. DOI: [10.1021/ja01643a072](https://doi.org/10.1021/ja01643a072).
- [187] D. Mangelinck, T. Luo und C. Girardeaux. „Reactive diffusion in the presence of a diffusion barrier: Experiment and model“. In: *Journal of Applied Physics* 123.18 (2018), S. 185301. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.5023578](https://doi.org/10.1063/1.5023578).
- [188] Hajime Haneda u. a. „Oxygen Diffusion in Single- and Poly-Crystalline Zinc Oxides“. In: *Journal of Electroceramics* 4.S1 (1999), S. 41–48. ISSN: 13853449. DOI: [10.1023/A:1009969600587](https://doi.org/10.1023/A:1009969600587).
- [189] R. M. C. de Almeida u. a. „Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si“. In: *Physical review. B, Condensed matter* 61.19 (2000), S. 12992–12999. ISSN: 0163-1829. DOI: [10.1103/PhysRevB.61.12992](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12992).
- [190] J. C. Mikkelsen. „Self-diffusivity of network oxygen in vitreous SiO_2 “. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 45.11 (1984), S. 1187–1189. ISSN: 00223093. DOI: [10.1063/1.95086](https://doi.org/10.1063/1.95086).
- [191] M. A. Lamkin, F. L. Riley und R. J. Fordham. „Oxygen mobility in silicon dioxide and silicate glasses: a review“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 10.5 (1992), S. 347–367. ISSN: 09552219. DOI: [10.1016/0955-2219\(92\)90010-B](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90010-B).
- [192] D. Tsoukalas, C. Tsamis und P. Normand. „Diffusivity measurements of silicon in silicon dioxide layers using isotopically pure material“. In: *Journal of Applied Physics* 89.12 (2001), S. 7809–7813. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.1371003](https://doi.org/10.1063/1.1371003).
- [193] R. Nakamura u. a. „Diffusion of oxygen in amorphous Al_2O_3 , Ta_2O_5 , and Nb_2O_5 “. In: *Journal of Applied Physics* 116.3 (2014), S. 033504. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4889800](https://doi.org/10.1063/1.4889800).
- [194] J. H. Christian und H. L. Taylor. „Ionic Diffusion at the Aluminum–Aluminum Oxide Interface“. In: *Journal of Applied Physics* 38.10 (1967), S. 3843–3845. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.1709028](https://doi.org/10.1063/1.1709028).
- [195] Qiang Fu und Thomas Wagner. „Metal/oxide interfacial reactions: Oxidation of metals on SrTiO_3 (100) and TiO_2 (110)“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.23 (2005), S. 11697–11705. ISSN: 1520-6106. DOI: [10.1021/jp050601i](https://doi.org/10.1021/jp050601i).

- [196] Friedrich Reinert und Stefan Hüfner. „Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications“. In: *New Journal of Physics* 7 (2005), S. 97. ISSN: 1367-2630. DOI: [10.1088/1367-2630/7/1/097](https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/097).
- [197] Siegfried Hofmann. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Bd. 49. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-27380-3. DOI: [10.1007/978-3-642-27381-0](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0).
- [198] Jin-Han Lin u. a. „Electrical and chemical characteristics of probe-induced two-dimensional SiO_x protrusion layers“. In: *Applied Physics Letters* 102.3 (2013), S. 031603. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4776696](https://doi.org/10.1063/1.4776696).
- [199] Cedric Powell. *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20*. 1989. DOI: [10.18434/T4T88K](https://doi.org/10.18434/T4T88K).
- [200] John F. Moulder u. a., Hrsg. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics, 1995. 261 S. ISBN: 978-0964812413.
- [201] John Wolstenholme. *Auger Electron Spectroscopy. Practical Application to Materials Analysis and Characterization of Surfaces, Interfaces, and Thin Films*. New York: Momentum Press, 2015. 256 S.
- [202] John F. Watts und John Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. ISBN: 9780470867938. DOI: [10.1002/0470867930](https://doi.org/10.1002/0470867930).
- [203] Mark H. Engelhard u. a. „Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 38.6 (2020), S. 063203. ISSN: 0734-2101. DOI: [10.1116/6.0000359](https://doi.org/10.1116/6.0000359).
- [204] Sven Tougaard. „Improved XPS analysis by visual inspection of the survey spectrum“. In: *Surface and Interface Analysis* 50.6 (2018), S. 657–666. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.6456](https://doi.org/10.1002/sia.6456).
- [205] M. P. Seah und W. A. Dench. „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“. In: *Surface and Interface Analysis* 1.1 (1979), S. 2–11. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.740010103](https://doi.org/10.1002/sia.740010103).
- [206] R. F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Boston, MA: Springer US, 2011. ISBN: 978-1-4419-9582-7. DOI: [10.1007/978-1-4419-9583-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4).
- [207] A. Jablonski und C.J Powell. „Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 100.1-3 (1999), S. 137–160. ISSN: 03682048. DOI: [10.1016/S0368-2048\(99\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(99)00044-4).
- [208] David B. Williams und C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. 2. Aufl. SpringerLink Bücher. Boston, MA: Springer US, 2009. 760 S. ISBN: 978-0-387-76501-3. DOI: [10.1007/978-0-387-76501-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3).
- [209] Zhiping Luo. *A practical guide to transmission electron microscopy fundamentals*. 1st edition. New York, NY: Momentum Press, 2016. ISBN: 978-1-60650-704-9. DOI: [10.5643/9781606507049](https://doi.org/10.5643/9781606507049).
- [210] Brent Fultz und James M. Howe. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 3. ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-73885-5. DOI: [10.1007/978-3-540-73886-2](https://doi.org/10.1007/978-3-540-73886-2).

- [211] Paul van der Heide. *Secondary Ion Mass Spectrometry. An Introduction to Principles and Practices*. Hoboken: Wiley, 2014. 823 S. ISBN: 978-1-118-48048-9. DOI: [10.1002/9781118916780](https://doi.org/10.1002/9781118916780).
- [212] Fred A. Stevie. *Secondary ion mass spectrometry. Applications for depth profiling and surface characterization*. 1st published. Materials characterization and analysis collection. New York, NY: Momentum Press, 2016. 1 online resource. ISBN: 978-1-60650-589-2.
- [213] H. Murrmann und D. Widmann. „Current crowding on metal contacts to planar devices“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 16.12 (1969), S. 1022–1024. ISSN: 00189383. DOI: [10.1109/T-ED.1969.16904](https://doi.org/10.1109/T-ED.1969.16904).
- [214] H. Murrmann und D. Widmann. „Messung des Übergangswiderstandes zwischen Metall und Diffusionsschicht in Si-Planarelementen“. In: *Solid-State Electronics* 12.11 (1969), S. 879–886. ISSN: 00381101. DOI: [10.1016/0038-1101\(69\)90045-8](https://doi.org/10.1016/0038-1101(69)90045-8).
- [215] H. H. Berger. „Contact Resistance and Contact Resistivity“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 119.4 (1972), S. 507. ISSN: 00134651. DOI: [10.1149/1.2404240](https://doi.org/10.1149/1.2404240).
- [216] Miroslava Schaffer, Bernhard Schaffer und Quentin Ramasse. „Sample preparation for atomic-resolution STEM at low voltages by FIB“. In: *Ultramicroscopy* 114 (2012), S. 62–71. DOI: [10.1016/j.ultramicro.2012.01.005](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2012.01.005).
- [217] J. Hölzl und F. K. Schulte. „Work function of metals“. In: *Solid Surface Physics*. Hrsg. von Josef Hölzl, Franz K. Schulte und Heribert Wagner. Bd. 85. Springer Tracts in Modern Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1979, S. 1–150. ISBN: 978-3-540-09266-7. DOI: [10.1007/BFb0048919](https://doi.org/10.1007/BFb0048919).
- [218] N. R. D’Amico u. a. „Electronic properties and Schottky barriers at ZnO-metal interfaces from first principles“. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 27.1 (2015), S. 015006. DOI: [10.1088/0953-8984/27/1/015006](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/1/015006).
- [219] C. A. Mead. „Surface barriers on ZnSe and ZnO“. In: *Physics Letters* 18.3 (1965), S. 218. ISSN: 00319163. DOI: [10.1016/0031-9163\(65\)90295-7](https://doi.org/10.1016/0031-9163(65)90295-7).
- [220] L. J. Brillson. „Transition in Schottky Barrier Formation with Chemical Reactivity“. In: *Physical Review Letters* 40.4 (1978), S. 260–263. ISSN: 0031-9007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.40.260](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.260).
- [221] Leonard J. Brillson und Yicheng Lu. „ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts“. In: *Journal of Applied Physics* 109.12 (2011), S. 121301. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.3581173](https://doi.org/10.1063/1.3581173).
- [222] M. W. Allen und S. M. Durbin. „Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO“. In: *Applied Physics Letters* 92.12 (2008), S. 122110. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.2894568](https://doi.org/10.1063/1.2894568).
- [223] Alessandra Catellani, Arrigo Calzolari und Alice Ruini. „Effect of ultrathin gold on the Ohmic-to-Schottky transition in Al/ZnO contacts: A first-principles investigation“. In: *Journal of Applied Physics* 115.4 (2014), S. 043711. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4862954](https://doi.org/10.1063/1.4862954).
- [224] Gang Xiong u. a. „Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO“. In: *Applied Physics Letters* 80.7 (2002), S. 1195–1197. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.1449528](https://doi.org/10.1063/1.1449528).

- [225] S. Liang u. a. „ZnO Schottky ultraviolet photodetectors“. In: *Journal of Crystal Growth* 225.2-4 (2001), S. 110–113. ISSN: 00220248. DOI: [10.1016/S0022-0248\(01\)00830-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00830-2).
- [226] J. H. Kim u. a. „Al/ Au ohmic contact to n-ZnO by dc sputtering“. In: *Materials Science and Engineering: B* 165.1-2 (2009), S. 77–79. ISSN: 09215107. DOI: [10.1016/j.mseb.2008.11.001](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.11.001).
- [227] Y. Yoshino u. a. „Effects of interface micro structure in crystallization of ZnO thin films prepared by radio frequency sputtering“. In: *Vacuum* 51.4 (1998), S. 601–607. ISSN: 0042207X. DOI: [10.1016/S0042-207X\(98\)00257-7](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00257-7).
- [228] Lei Xu u. a. „The different roles of contact materials between oxidation interlayer and doping effect for high performance ZnO thin film transistors“. In: *Applied Physics Letters* 106.5 (2015), S. 051607. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4907680](https://doi.org/10.1063/1.4907680).
- [229] Amitesh Kumar u. a. „Forming-free high-endurance Al/ZnO/Al memristor fabricated by dual ion beam sputtering“. In: *Applied Physics Letters* 110.25 (2017), S. 253509. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4989802](https://doi.org/10.1063/1.4989802).
- [230] Andreas Klein und D. J. Green. „Transparent Conducting Oxides: Electronic Structure-Property Relationship from Photoelectron Spectroscopy with in situ Sample Preparation“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 25.8 (2012). ISSN: 00027820. DOI: [10.1111/jace.12143](https://doi.org/10.1111/jace.12143).
- [231] Andreas Klein u. a. „Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment“. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 3.11 (2010), S. 4892–4914. ISSN: 1996-1944. DOI: [10.3390/ma3114892](https://doi.org/10.3390/ma3114892).
- [232] Junjun Jia u. a. „Experimental observation on the Fermi level shift in polycrystalline Al-doped ZnO films“. In: *Journal of Applied Physics* 112.1 (2012), S. 013718. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4733969](https://doi.org/10.1063/1.4733969).
- [233] M. Watanabe und D. B. Williams. „The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new zeta-factor methods“. In: *Journal of microscopy* 221.Pt 2 (2006), S. 89–109. ISSN: 0022-2720. DOI: [10.1111/j.1365-2818.2006.01549.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01549.x).
- [234] Siyu Guo u. a. „Detailed investigation of TLM contact resistance measurements on crystalline silicon solar cells“. In: *Solar Energy* 151.2 (2017), S. 163–172. ISSN: 0038092X. DOI: [10.1016/j.solener.2017.05.015](https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.015).
- [235] S. Lange u. a. „3D Finite Element Modelling of Micro Transfer Length Measurements in Contact Layers for Silicon Solar Cells Using Multiphysics Simulation“. 5 pages / 38th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition; 224-228. In: (2021). DOI: [10.4229/EUPVSEC20212021-2CV.1.3](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20212021-2CV.1.3).
- [236] M. R. Alexander, G. E. Thompson und G. Beamson. „Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level“. In: *Surface and Interface Analysis* 29.7 (2000), S. 468–477. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/1096-9918\(200007\)29:7<468::AID-SIA890>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200007)29:7<468::AID-SIA890>3.0.CO;2-V).
- [237] Sabine Goldberg, James A. Davis und John D. Hem. „The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides“. In: *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Hrsg. von Garrison Sposito. CRC Press, 2020, S. 271–331. ISBN: 9780138736781. DOI: [10.1201/9780138736781-7](https://doi.org/10.1201/9780138736781-7).

- [238] John B. Miller, Steven L. Bernasek und Jeffrey Schwartz. „Surface Hydroxylation of Single Crystal Aluminum(110) in Ultrahigh Vacuum“. In: *Langmuir* 10.8 (1994), S. 2629–2635. ISSN: 0743-7463. DOI: [10.1021/1a00020a022](https://doi.org/10.1021/1a00020a022).
- [239] C. Wöll. „The chemistry and physics of zinc oxide surfaces“. In: *Progress in Surface Science* 82.2-3 (2007), S. 55–120. ISSN: 00796816. DOI: [10.1016/j.progsurf.2006.12.002](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.12.002).
- [240] M. Kunat u. a. „The Interaction of Water with the Oxygen-Terminated, Polar Surface of ZnO“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.51 (2003), S. 14350–14356. ISSN: 1520-6106. DOI: [10.1021/jp030675z](https://doi.org/10.1021/jp030675z).
- [241] B. J. Coppa u. a. „In situ cleaning and characterization of oxygen- and zinc-terminated, n -type, ZnO(0001) surfaces“. In: *Surface Science* 95.10 (2004), S. 5856–5864. ISSN: 00396028. DOI: [10.1063/1.1695596](https://doi.org/10.1063/1.1695596).
- [242] Konstantinos Kotsis und Volker Staemmler. „Ab initio calculations of the O 1s XPS spectra of ZnO and Zn oxo compounds“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 8.13 (2006), S. 1490–1498. DOI: [10.1039/b515699h](https://doi.org/10.1039/b515699h).
- [243] A. H. Heuer. „Oxygen and aluminum diffusion in α -Al₂O₃: How much do we really understand?“ In: *Journal of the European Ceramic Society* 28.7 (2008), S. 1495–1507. ISSN: 09552219. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.020](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.020).
- [244] Julián D. Osorio u. a. „Diffusion–reaction of aluminum and oxygen in thermally grown Al₂O₃ oxide layers“. In: *Heat and Mass Transfer* 50.4 (2014), S. 483–492. ISSN: 0947-7411. DOI: [10.1007/s00231-013-1249-1](https://doi.org/10.1007/s00231-013-1249-1).
- [245] Jill M. Aaron u. a. „A phenomenological description of the rate of the aluminum/oxygen reaction in the reaction-bonding of alumina“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 25.15 (2005), S. 3413–3425. ISSN: 09552219. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.012](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.012).
- [246] Paul Erhart und Karsten Albe. „First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide“. In: *Physical Review B* 73.11 (2006), S. 869. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.73.115207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115207).
- [247] Arrigo Calzolari, Mirco Bazzani und Alessandra Catellani. „Dipolar and charge transfer effects on the atomic stabilization of ZnO polar surfaces“. In: *Surface Science* 607 (2013), S. 181–186. ISSN: 00396028. DOI: [10.1016/j.susc.2012.09.004](https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.09.004).
- [248] R. Heinhold u. a. „Influence of polarity and hydroxyl termination on the band bending at ZnO surfaces“. In: *Physical Review B* 88.23 (2013), S. 235315. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.88.235315](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.235315).
- [249] Igor Levin und David Brandon. „Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81.8 (1998), S. 1995–2012. ISSN: 00027820. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x).
- [250] Elena O. Filatova und Aleksei S. Konashuk. „Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.35 (2015), S. 20755–20761. ISSN: 1932-7447. DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b06843](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843).
- [251] *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. SpringerLink Bücher. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. 1139 S. ISBN: 9783540304371. DOI: [10.1007/3-540-30437-1](https://doi.org/10.1007/3-540-30437-1).

- [252] A. Hiraiwa und D. Matsumura. „Space-charge-controlled field emission model of current conduction through Al₂O₃ films“. In: *Journal of Applied Physics* 119.6 (2016), S. 064505. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4941547](https://doi.org/10.1063/1.4941547).
- [253] Hong-Liang Lu u. a. „Band alignment and interfacial structure of ZnO/Si heterojunction with Al₂O₃ and HfO₂ as interlayers“. In: *Applied Physics Letters* 104.16 (2014), S. 161602. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4872175](https://doi.org/10.1063/1.4872175).
- [254] Qihao Zhang u. a. „Electrical Properties of Al₂O₃/ZnO Metal–Insulator–Semiconductor Capacitors“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 67.11 (2020), S. 5033–5038. ISSN: 00189383. DOI: [10.1109/TED.2020.3021369](https://doi.org/10.1109/TED.2020.3021369).
- [255] J. W. Liu u. a. „Electrical properties of amorphous-Al₂O₃/single-crystal ZnO heterointerfaces“. In: *Applied Physics Letters* 103.17 (2013), S. 172101. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4826538](https://doi.org/10.1063/1.4826538).
- [256] E. A. Kraut u. a. „Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials“. In: *Physical Review Letters* 44.24 (1980), S. 1620–1623. ISSN: 0031-9007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.44.1620](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.1620).
- [257] S. Toyoda u. a. „Significant increase in conduction band discontinuity due to solid phase epitaxy of Al₂O₃ gate insulator films on GaN semiconductor“. In: *Applied Physics Letters* 101.23 (2012), S. 231607. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4769818](https://doi.org/10.1063/1.4769818).
- [258] Andraž Mavrič u. a. „High-temperature stabilization of bulk amorphous Al₂O₃“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 499.26 (2018), S. 363–370. ISSN: 00223093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.055](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.055).
- [259] I. Costina und R. Franchy. „Band gap of amorphous and well-ordered Al₂O₃ on Ni₃Al(100)“. In: *Applied Physics Letters* 78.26 (2001), S. 4139–4141. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.1380403](https://doi.org/10.1063/1.1380403).
- [260] W. Engelhart u. a. „Deposition of alumina thin film by dual magnetron sputtering: Is it γ -Al₂O₃?“ In: *Acta Materialia* 59.20 (2011), S. 7757–7767. ISSN: 13596454. DOI: [10.1016/j.actamat.2011.08.048](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.048).
- [261] Michael Ulrich Pfeffer. *Pseudo- γ aluminum oxide: A new transparent conductive oxide with outstanding structural properties*. Dissertation. Eberhard Karls Universität Tübingen, 2019.
- [262] Hiroyoshi Momida u. a. „Effect of vacancy-type oxygen deficiency on electronic structure in amorphous alumina“. In: *Applied Physics Letters* 98.4 (2011), S. 042102. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.3548549](https://doi.org/10.1063/1.3548549).
- [263] Jeungwoo Lee u. a. „Structural analysis of anodic porous alumina used for resistive random access memory“. In: *Science and technology of advanced materials* 11.2 (2010), S. 025002. ISSN: 1468-6996. DOI: [10.1088/1468-6996/11/2/025002](https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/2/025002).
- [264] W. Zhu u. a. „Resistive switching in aluminum/anodized aluminum film structure without forming process“. In: *Journal of Applied Physics* 106.9 (2009), S. 093706. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.3253722](https://doi.org/10.1063/1.3253722).
- [265] I. Sieber u. a. „Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels“. In: *Thin Solid Films* 330.2 (1998), S. 108–113. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/S0040-6090\(98\)00608-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00608-7).
- [266] T. H. Breivik u. a. „Nano-structural properties of ZnO films for Si based heterojunction solar cells“. In: *Thin Solid Films* 515.24 (2007), S. 8479–8483. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/j.tsf.2007.03.095](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.095).

- [267] Xiaoliang Xu u. a. „Annealing effect for surface morphology and luminescence of ZnO film on silicon“. In: *Chemical Physics Letters* 364.1-2 (2002), S. 57–63. ISSN: 00092614. DOI: [10.1016/S0009-2614\(02\)01281-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01281-2).
- [268] Xiaoliang Xu u. a. „Formation mechanism of Zn₂SiO₄ crystal and amorphous SiO₂ in ZnO/Si system“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 15.40 (2003), S. 607–613. ISSN: 03682048. DOI: [10.1088/0953-8984/15/40/L01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/40/L01).
- [269] Z. W. Liu u. a. „Epitaxial relationship of ZnO film with Si (001) substrate and its effect on growth and morphology“. In: *Applied Physics Letters* 88.25 (2006), S. 251911. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.2216103](https://doi.org/10.1063/1.2216103).
- [270] Dengyuan Song u. a. „Structure and characteristics of ZnO:Al/n-Si heterojunctions prepared by magnetron sputtering“. In: *Thin Solid Films* 422.1-2 (2002), S. 180–185. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/S0040-6090\(02\)00971-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00971-9).
- [271] R. Romero u. a. „Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis“. In: *Materials Science and Engineering: B* 110.1 (2004). PII: S0921510704001102, S. 87–93. ISSN: 09215107. DOI: [10.1016/j.mseb.2004.03.010](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.03.010).
- [272] R. Jaramillo u. a. „Using Atom-Probe Tomography to Understand ZnO:Al/SiO₂/Si Schottky Diodes“. In: *Physical Review Applied* 6.3 (2016). DOI: [10.1103/PhysRevApplied.6.034016](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.6.034016).
- [273] Olena Fesenko und Leonid Yatsenko, Hrsg. *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. Springer Proceedings in Physics. Cham: Springer International Publishing, 2021. ISBN: 978-3-030-51904-9. DOI: [10.1007/978-3-030-51905-6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6).
- [274] A. Vincze u. a. „Preparation and properties of ZnO layers grown by various methods“. In: *Applied Surface Science* 255.4 (2008), S. 1419–1422. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2008.06.050](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.050).
- [275] Zilei Wang u. a. „Modulation-doped ZnO as high performance electron-selective layer for efficient silicon heterojunction solar cells“. In: *Nano Energy* 54 (2018), S. 99–105. ISSN: 22112855. DOI: [10.1016/j.nanoen.2018.10.010](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.010).
- [276] Shuran Sheng u. a. „XPS depth profiling study of n/TCO interfaces for p-i-n amorphous silicon solar cells“. In: *Applied Surface Science* 253.3 (2006), S. 1677–1682. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2006.03.043](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.043).
- [277] Himpsel u. a. „Microscopic structure of the SiO₂/Si interface“. In: *Physical review. B, Condensed matter* 38.9 (1988), S. 6084–6096. ISSN: 0163-1829. DOI: [10.1103/PhysRevB.38.6084](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.6084).
- [278] Jana-Isabelle Polzin u. a. „Temperature-induced stoichiometric changes in thermally grown interfacial oxide in tunnel-oxide passivating contacts“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 218 (2020), S. 110713. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2020.110713](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110713).
- [279] Philip Ewels u. a. „A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu“. In: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 22.3 (2016), S. 717–724. DOI: [10.1017/S1431927616000179](https://doi.org/10.1017/S1431927616000179).
- [280] Philip Edward Batson. „Current trends for EELS studies in physics“. In: *Microscopy Microanalysis Microstructures* 2.2-3 (1991), S. 395–402. ISSN: 1154-2799. DOI: [10.1051/mmm:0199100202-3039500](https://doi.org/10.1051/mmm:0199100202-3039500).

- [281] Gatan EELS Atlas. *SiO₂ EELS reference spectrum*. URL: <https://eels.info/atlas/silicon> (besucht am 15. 07. 2021).
- [282] Céline Noël u. a. „ToF-SIMS Depth Profiling of Organic Delta Layers with Low-Energy Cesium Ions: Depth Resolution Assessment“. In: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 30.8 (2019), S. 1537–1544. DOI: [10.1007/s13361-019-02224-4](https://doi.org/10.1007/s13361-019-02224-4).
- [283] Sergio Orlandini u. a. „Mechanisms of self-diffusion in stoichiometric and sub-stoichiometric amorphous silicon dioxide“. In: *Physical Review B* 81.1 (2010). ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.81.014203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.014203).
- [284] Deepthi Gopireddy und Christos G. Takoudis. „Diffusion-reaction modeling of silicon oxide interlayer growth during thermal annealing of high dielectric constant materials on silicon“. In: *IEEE Electron Device Letters* 77.20 (2008), S. 141. ISSN: 0741-3106. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.205304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205304).
- [285] B. E. Deal und A. S. Grove. „General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 36.12 (1965), S. 3770–3778. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.1713945](https://doi.org/10.1063/1.1713945).
- [286] Eintrag zu ZnO in der GESTIS-Stoffdatenbank. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=002090> (besucht am 17. 09. 2022).
- [287] N. F. Mott u. a. „Oxidation of silicon“. In: *Philosophical Magazine B* 60.2 (1989), S. 189–212. ISSN: 1364-2812. DOI: [10.1080/13642818908211190](https://doi.org/10.1080/13642818908211190).
- [288] Eugene A. Irene und R. Ghez. „Thermal oxidation of silicon: New experimental results and models“. In: *Applied Surface Science* 30.1-4 (1987), S. 1–16. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/0169-4332\(87\)90067-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(87)90067-5).
- [289] A. M. Stoneham, C. R. M. Grovenor und A. Cerezo. „Oxidation and the structure of the silicon/oxide interface“. In: *Philosophical Magazine B* 55.2 (1987), S. 201–210. ISSN: 1364-2812. DOI: [10.1080/13642818708211203](https://doi.org/10.1080/13642818708211203).
- [290] Sima Dimitrijevic und H. Barry Harrison. „Modeling the growth of thin silicon oxide films on silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 80.4 (1996), S. 2467–2470. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.363050](https://doi.org/10.1063/1.363050).
- [291] A.Y.C. Yu und C. A. Mead. „Characteristics of aluminum-silicon schottky barrier diode“. In: *Solid-State Electronics* 13.2 (1970), S. 97–104. ISSN: 00381101. DOI: [10.1016/0038-1101\(70\)90039-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(70)90039-0).
- [292] J. W. Keister u. a. „Band offsets for ultrathin SiO₂ and Si₃N₄ films on Si(111) and Si(100) from photoemission spectroscopy“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 17.4 (1999), S. 1831. ISSN: 0734211X. DOI: [10.1116/1.590834](https://doi.org/10.1116/1.590834).
- [293] W. Bludau, A. Onton und W. Heinke. „Temperature dependence of the band gap of silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 45.4 (1974), S. 1846–1848. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.1663501](https://doi.org/10.1063/1.1663501).
- [294] E. Schibli und A. G. Milnes. „Deep impurities in silicon“. In: *Materials Science and Engineering* 2.4 (1967), S. 173–180. ISSN: 00255416. DOI: [10.1016/0025-5416\(67\)90056-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(67)90056-0).
- [295] Christiane Becker u. a. „Chemical speciation at buried interfaces in high-temperature processed polycrystalline silicon thin-film solar cells on ZnO:Al“. In: *Journal of Applied Physics* 113.4 (2013), S. 044519. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.4789599](https://doi.org/10.1063/1.4789599).

- [296] H. Kobayashi u. a. „Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium tin oxide/Si junctions“. In: *Journal of Applied Physics* 69.3 (1991), S. 1736–1743. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.347220](https://doi.org/10.1063/1.347220).
- [297] A. R. Riben und D. L. Feucht. „Electrical Transport in nGe-pGaAs Heterojunctions“. In: *International Journal of Electronics* 20.6 (1966), S. 583–599. ISSN: 0020-7217. DOI: [10.1080/00207216608937891](https://doi.org/10.1080/00207216608937891).
- [298] S. Ri u. a. „Amorphous Silicon Image Sensor : Characteristics of an ITO/a-Si:H Junction“. In: *MRS Proceedings* 118 (1988), S. 127. DOI: [10.1557/PROC-118-451](https://doi.org/10.1557/PROC-118-451).
- [299] Damien Lachenal u. a. „Heterojunction and Passivated Contacts: A Simple Method to Extract Both n/tco and p/tco Contacts Resistivity“. In: *Energy Procedia* 92 (2016), S. 932–938. ISSN: 18766102. DOI: [10.1016/j.egypro.2016.07.104](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.104).
- [300] Mehdi Leilaieoun u. a. „TLM measurements varying the intrinsic a-Si:H layer thickness in silicon heterojunction solar cells“. In: *44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. IEEE 44th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (Washington, DC). IEEE Photovoltaic Specialists Conference u. a. Piscataway, NJ: IEEE, 2017, S. 1790–1793. ISBN: 978-1-5090-5605-7. DOI: [10.1109/PVSC.2017.8366487](https://doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366487).
- [301] Pradyumna Muralidharan u. a. „Understanding Transport in Hole Contacts of Silicon Heterojunction Solar Cells by Simulating TLM Structures“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 10.2 (2020), S. 363–371. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2019.2957655](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2957655).
- [302] Jan Haschke u. a. „Annealing of Silicon Heterojunction Solar Cells: Interplay of Solar Cell and Indium Tin Oxide Properties“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.5 (2019), S. 1202–1207. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2019.2924389](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2924389).
- [303] Christoph Messmer u. a. „Numerical Simulation of Silicon Heterojunction Solar Cells Featuring Metal Oxides as Carrier-Selective Contacts“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 8.2 (2018), S. 456–464. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2018.2793762](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2793762).
- [304] Cleva W. Ow-Yang, Yuzo Shigesato und David C. Paine. „Interfacial stability of an indium tin oxide thin film deposited on Si and Si_{0.85}Ge_{0.15}“. In: *Journal of Applied Physics* 88.6 (2000), S. 3717–3724. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.1288694](https://doi.org/10.1063/1.1288694).
- [305] Annett Thøgersen u. a. „Elemental distribution and oxygen deficiency of magnetron sputtered indium tin oxide films“. In: *Journal of Applied Physics* 109.11 (2011), S. 113532. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.3587174](https://doi.org/10.1063/1.3587174).
- [306] J. S. Christensen u. a. „Analysis of thin layers and interfaces in ITO/a-Si:H/c-Si heterojunction solar cell structures by secondary ion mass spectrometry“. In: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), S. 93–97. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/j.tsf.2005.12.007](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.007).
- [307] Yury Smirnov u. a. „Wafer-scale pulsed laser deposition of ITO for solar cells: reduced damage vs. interfacial resistance“. In: *Materials Advances* 3.8 (2022), S. 3469–3478. DOI: [10.1039/d1ma01225h](https://doi.org/10.1039/d1ma01225h).
- [308] J. Bruley, V.J Keast und D.B Williams. „An EELS study of segregation-induced grain-boundary embrittlement of copper“. In: *Acta Materialia* 47.15-16 (1999), S. 4009–4017. ISSN: 13596454. DOI: [10.1016/S1359-6454\(99\)00261-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00261-X).

- [309] John Bruley. „Spatially resolved electron energy-loss near-edge structure analysis of a near $\Sigma = 11$ tilt boundary in sapphire“. In: *Microscopy Microanalysis Microstructures* 4.1 (1993), S. 23–39. ISSN: 1154-2799. DOI: [10.1051/mm:019930040102300](https://doi.org/10.1051/mm:019930040102300).
- [310] C. Scheu. „Electron energy-loss near-edge structure studies at the atomic level: reliability of the spatial difference technique“. In: *Journal of microscopy* 207.Pt 1 (2002), S. 52–57. ISSN: 0022-2720. DOI: [10.1046/j.1365-2818.2002.01036.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2002.01036.x).
- [311] D. A. Muller u. a. „The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides“. In: *Nature* 399.6738 (1999), S. 758–761. ISSN: 0028-0836. DOI: [10.1038/21602](https://doi.org/10.1038/21602).
- [312] E. Stoyanov, F. Langenhorst und G. Steinle-Neumann. „The effect of valence state and site geometry on Ti-L_{3,2} and O-K electron energy-loss spectra of Ti_xO_y phases“. In: *American Mineralogist* 92.4 (2007), S. 577–586. ISSN: 0003-004X. DOI: [10.2138/am.2007.2344](https://doi.org/10.2138/am.2007.2344).
- [313] Shohei Terada u. a. „Chemical shift of electron energy-loss near-edge structure on the nitrogen K-edge and titanium L₃-edge at TiN/Ti interface“. In: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 15.2 (2009), S. 106–113. DOI: [10.1017/S1431927609090175](https://doi.org/10.1017/S1431927609090175).
- [314] Stefan Lange u. a. „Contact and Bulk Resistivity Screening for Advanced Crystalline Silicon Solar Cell Concepts by an Economical and Reliable Transfer Length Measurement Method Based on Laser Micro-Patterning“. In: *physica status solidi (a)* 218.2 (2021), S. 2000520. ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/pssa.202000520](https://doi.org/10.1002/pssa.202000520).
- [315] Bénédicte Demaurex u. a. „Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering“. In: *Applied Physics Letters* 101.17 (2012), S. 171604. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.4764529](https://doi.org/10.1063/1.4764529).
- [316] T. Minami u. a. „Heat treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide films such as ZnO, SnO₂ and indium tin oxide“. In: *Thin Solid Films* 176.2 (1989), S. 277–282. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/0040-6090\(89\)90100-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90100-4).
- [317] C. Robert Helms und Bruce E. Deal. *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*. Boston, MA: Springer US, 1988. ISBN: 978-1-4899-0776-9. DOI: [10.1007/978-1-4899-0774-5](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0774-5).
- [318] Alexander Ulyashin und Anna Sytchkova. „Hydrogen related phenomena at the ITO/a-Si:H/Si heterojunction solar cell interfaces“. In: *physica status solidi (a)* 210.4 (2013), S. 711–716. ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/pssa.201200459](https://doi.org/10.1002/pssa.201200459).
- [319] Stefaan de Wolf und Michio Kondo. „Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination“. In: *Journal of Applied Physics* 105.10 (2009), S. 103707. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.3129578](https://doi.org/10.1063/1.3129578).
- [320] W. Beyer. „Hydrogen effusion: a probe for surface desorption and diffusion“. In: *Physica B: Condensed Matter* 170.1-4 (1991), S. 105–114. ISSN: 09214526. DOI: [10.1016/0921-4526\(91\)90111-Q](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90111-Q).
- [321] Je-Hsiung Lan und Jerzy Kanicki. „ITO surface ball formation induced by atomic hydrogen in PECVD and HW-CVD tools“. In: *Thin Solid Films* 304.1-2 (1997), S. 123–129. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/S0040-6090\(97\)00173-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00173-9).

- [322] Wali Zhang u. a. „Evolution of Si suboxides into Si nanocrystals during rapid thermal annealing as revealed by XPS and Raman studies“. In: *Journal of Crystal Growth* 311.5 (2009), S. 1296–1301. ISSN: 00220248. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2008.12.038](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.12.038).
- [323] J. W. Rogers u. a. „Low temperature diffusion of oxygen in titanium and titanium oxide films“. In: *Applied Surface Science* 35.1 (1988), S. 137–152. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/0169-4332\(88\)90043-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(88)90043-8).
- [324] Kisoo Kim u. a. „Extremely flat metal films implemented by surface roughness transfer for flexible electronics“. In: *RSC Advances* 8.20 (2018), S. 10883–10888. DOI: [10.1039/c8ra00298c](https://doi.org/10.1039/c8ra00298c).
- [325] S. Bartkowski u. a. „Electronic structure of titanium monoxide“. In: *Physical review. B, Condensed matter* 56.16 (1997), S. 10656–10667. ISSN: 0163-1829. DOI: [10.1103/PhysRevB.56.10656](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.10656).
- [326] Yongfeng Ju u. a. „Electrical Properties of Amorphous Titanium Oxide Thin Films for Bolometric Application“. In: *Advances in Condensed Matter Physics* 2013.1 (2013), S. 1–5. ISSN: 1687-8108. DOI: [10.1155/2013/365475](https://doi.org/10.1155/2013/365475).
- [327] J. Ziegler u. a. „Changes in Contact Resistance of Different Metals to Magnetron Sputtered ITO while Annealing“. In: *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 6-10 September 2010, Valencia, Spain* (2010), S. 1740–1743. DOI: [10.4229/25thEUPVSEC2010-2CV.2.6](https://doi.org/10.4229/25thEUPVSEC2010-2CV.2.6).
- [328] B. S. Kang u. a. „ITO/Ti/Au Ohmic contacts on n-type ZnO“. In: *Applied Physics Letters* 88.18 (2006), S. 182101. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.2198513](https://doi.org/10.1063/1.2198513).
- [329] S. J. Pearton und A. J. Tavendale. „Electrical properties of deep silver- and iron-related centres in silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 17.36 (1984), S. 6701–6710. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1088/0022-3719/17/36/023](https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/36/023).
- [330] Sven Tengeler u. a. „The Impact of Different Si Surface Terminations in the (001) n-Si/NiO_x Heterojunction on the Oxygen Evolution Reaction (OER) by XPS and Electrochemical Methods“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.4 (2018), H3122–H3130. ISSN: 00134651. DOI: [10.1149/2.0151804jes](https://doi.org/10.1149/2.0151804jes).
- [331] Yong Hwan Lee u. a. „Investigation of surface reactions in metal oxide on Si for efficient heterojunction Si solar cells“. In: *APL Materials* 7.7 (2019), S. 071106. DOI: [10.1063/1.5100884](https://doi.org/10.1063/1.5100884).
- [332] Andrew P. Grosvenor u. a. „New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides“. In: *Surface Science* 600.9 (2006), S. 1771–1779. ISSN: 00396028. DOI: [10.1016/j.susc.2006.01.041](https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041).
- [333] Md. Anower Hossain u. a. „Doped Nickel Oxide Carrier-Selective Contact for Silicon Solar Cells“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.5 (2021), S. 1176–1187. ISSN: 2156-3381. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2021.3095458](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2021.3095458).
- [334] H. L. Lu u. a. „Atomic Layer Deposition of NiO Films on Si(100) Using Cyclopentadienyl-Type Compounds and Ozone as Precursors“. In: *Journal of Crystal Growth* 155.10 (2008), H807. ISSN: 00220248. DOI: [10.1149/1.2965456](https://doi.org/10.1149/1.2965456).
- [335] Jiryang Kim u. a. „Potential of NiO_x/Nickel Silicide/n+ Poly-Si Contact for Perovskite/TOPCon Tandem Solar Cells“. In: *Energies* 15.3 (2022), S. 870. DOI: [10.3390/en15030870](https://doi.org/10.3390/en15030870).
- [336] Graham Beamson und David Briggs. *High resolution XPS of organic polymers. The Scienta ESCA300 database*. Chichester: Wiley, 1992. 295 S. ISBN: 978-0471935926.

- [337] B. P. Payne, M. C. Biesinger und N. S. McIntyre. „The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 175.1-3 (2009), S. 55–65. ISSN: 03682048. DOI: [10.1016/j.elspec.2009.07.006](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.07.006).
- [338] Stefan Lange u. a. „Thin film formation of wet chemically deposited NiO_x and parasitic oxides at NiO_x/Si interfaces during high-temperature annealing of selective contacts in perovskite/Si tandem solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 240 (2022), S. 111724. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2022.111724](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111724).
- [339] N. S. McIntyre und F. W. Stanchell. „Preferential sputtering in oxides as metals and revealed by x-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 16.2 (1979), S. 798–802. ISSN: 0022-5355. DOI: [10.1116/1.570090](https://doi.org/10.1116/1.570090).
- [340] D. F. Mitchell, G. I. Sproule und M. J. Graham. „Sputter reduction of oxides by ion bombardment during Auger depth profile analysis“. In: *Surface and Interface Analysis* 15.8 (1990), S. 487–497. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.740150808](https://doi.org/10.1002/sia.740150808).
- [341] Yu Cao, Lars Nyborg und Urban Jelvestam. „XPS calibration study of thin-film nickel silicides“. In: *Surface and Interface Analysis* 41.6 (2009), S. 471–483. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.3050](https://doi.org/10.1002/sia.3050).
- [342] P. L. Tam und L. Nyborg. „Sputter deposition and XPS analysis of nickel silicide thin films“. In: *Surface and Coatings Technology* 203.19 (2009), S. 2886–2890. ISSN: 02578972. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.03.001](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.001).
- [343] C. Mitterbauer u. a. „Electron energy-loss near-edge structures of 3d transition metal oxides recorded at high-energy resolution“. In: *Ultramicroscopy* 96.3-4 (2003), S. 469–480. DOI: [10.1016/S0304-3991\(03\)00109-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(03)00109-8).
- [344] Hidekazu Ikeno u. a. „First-principles multielectron calculations of Ni-L_{2,3} NEXAFS and ELNES for LiNiO₂ and related compounds“. In: *Physical Review B* 72.7 (2005), S. 1779. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.72.075123](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075123).
- [345] A. Picone u. a. „Reactive metal–oxide interfaces: A microscopic view“. In: *Surface Science Reports* 71.1 (2016), S. 32–76. ISSN: 01675729. DOI: [10.1016/j.surfrep.2016.01.003](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.003).
- [346] Hamed Abdy u. a. „Investigation of metal-nickel oxide contacts used for perovskite solar cell“. In: *AIP Advances* 9.1 (2019), S. 015216. DOI: [10.1063/1.5063475](https://doi.org/10.1063/1.5063475).
- [347] Frederick P. Kober. „On the Structure of Electrochemically Active Hydrated Nickel-Oxide Electrodes“. In: *Power Sources*. Bd. 112. Elsevier, 1967, S. 257–268. ISBN: 9780080121765. DOI: [10.1016/B978-0-08-012176-5.50023-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-012176-5.50023-2).
- [348] Changyu Li und Shouxin Liu. „Preparation and Characterization of Ni(OH)₂ and NiO Mesoporous Nanosheets“. In: *Journal of Nanomaterials* 2012.6397 (2012), S. 1–6. ISSN: 1687-4110. DOI: [10.1155/2012/648012](https://doi.org/10.1155/2012/648012).
- [349] Feng Lin u. a. „Nitrogen-doped nickel oxide thin films for enhanced electrochromic applications“. In: *Thin Solid Films* 527 (2013), S. 26–30. ISSN: 00406090. DOI: [10.1016/j.tsf.2012.12.031](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.031).
- [350] D. Cappus u. a. „Hydroxyl groups on oxide surfaces: NiO(100), NiO(111) and Cr₂O₃(111)“. In: *Chemical Physics* 177.2 (1993), S. 533–546. ISSN: 03010104. DOI: [10.1016/0301-0104\(93\)80031-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)80031-4).
- [351] Mark T. Greiner u. a. „Effects of Processing Conditions on the Work Function and Energy-Level Alignment of NiO Thin Films“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.46 (2010), S. 19777–19781. ISSN: 1932-7447. DOI: [10.1021/jp108281m](https://doi.org/10.1021/jp108281m).

- [352] P. S. Lee u. a. „On the Ni–Si phase transformation with/without native oxide“. In: *Microelectronic Engineering* 51-52.9 (2000), S. 583–594. ISSN: 01679317. DOI: [10.1016/S0167-9317\(99\)00521-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(99)00521-3).
- [353] E. Bahette u. a. „Progresses in cMUT device fabrication using low temperature processes“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 24.4 (2014), S. 045020. ISSN: 0960-1317. DOI: [10.1088/0960-1317/24/4/045020](https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/4/045020).
- [354] F. A. Geenen u. a. „Controlling the formation and stability of ultra-thin nickel silicides - An alloying strategy for preventing agglomeration“. In: *Journal of Applied Physics* 123.7 (2018), S. 075303. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.5009641](https://doi.org/10.1063/1.5009641).
- [355] M.C Poon u. a. „Thermal stability of cobalt and nickel silicides“. In: *Microelectronics Reliability* 38.9 (1998), S. 1495–1498. ISSN: 00262714. DOI: [10.1016/S0026-2714\(98\)00045-6](https://doi.org/10.1016/S0026-2714(98)00045-6).
- [356] R. T. Tung, J. M. Gibson und J. M. Poate. „Formation of Ultrathin Single-Crystal Silicide Films on Si: Surface and Interfacial Stabilization of Si-NiSi₂ Epitaxial Structures“. In: *Physical Review Letters* 50.6 (1983), S. 429–432. ISSN: 0031-9007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.50.429](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.429).
- [357] L. Knoll u. a. „Ultrathin Ni Silicides With Low Contact Resistance on Strained and Unstrained Silicon“. In: *IEEE Electron Device Letters* 31.4 (2010), S. 350–352. ISSN: 0741-3106. DOI: [10.1109/LED.2010.2041028](https://doi.org/10.1109/LED.2010.2041028).
- [358] Yu-Jeng Chang und J. L. Erskine. „Diffusion-layer microstructure of Ni on Si(100)“. In: *Physical Review B* 26.8 (1982), S. 4766–4769. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.26.4766](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4766).
- [359] Nobuyuki Ikarashi. „Atomic structure of a Ni diffused Si (001) surface layer: Precursor to formation of NiSi₂ at low temperature“. In: *Journal of Applied Physics* 107.3 (2010), S. 033505. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.3294691](https://doi.org/10.1063/1.3294691).
- [360] Andrew M. Thron u. a. „Structural changes during the reaction of Ni thin films with (100) silicon substrates“. In: *Acta Materialia* 60.6-7 (2012), S. 2668–2678. ISSN: 13596454. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.01.033](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.033).
- [361] S. Valeri, U. Del Pennino und P. Sassaroli. „Oxidation behaviour of nickel silicides investigated by AES and XPS“. In: *Surface Science Letters* 134.3 (1983), S. L537–L542. ISSN: 01672584. DOI: [10.1016/0167-2584\(83\)90632-1](https://doi.org/10.1016/0167-2584(83)90632-1).
- [362] G. J. Huang und L. J. Chen. „Investigation of the oxidation kinetics of NiSi₂ on (111)Si by transmission electron microscopy“. In: *Journal of Applied Physics* 74.2 (1993), S. 1001–1007. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.354945](https://doi.org/10.1063/1.354945).
- [363] M. Bartur und M-A. Nicolet. „Thermal oxidation of nickel disilicide“. In: *Applied Physics Letters* 40.2 (1982), S. 175–177. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.93033](https://doi.org/10.1063/1.93033).
- [364] Kyung Rock Son, Byeong Ryong Lee und Tae Geun Kim. „Chromium/Nickel-Doped Silicon Oxide Thin-Film Electrode: Mechanism and Application to Microscale Light-Emitting Diodes“. In: *ACS applied materials & interfaces* 10.48 (2018), S. 40967–40972. DOI: [10.1021/acsami.8b15364](https://doi.org/10.1021/acsami.8b15364).
- [365] Joongoo Kang u. a. „Direct and defect-assisted electron tunneling through ultrathin SiO₂ layers from first principles“. In: *Physical Review B* 77.19 (2008). ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.195321](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195321).
- [366] B. W. H. van de Loo u. a. „Silicon surface passivation by transparent conductive zinc oxide“. In: *Journal of Applied Physics* 125.10 (2019), S. 105305. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.5054166](https://doi.org/10.1063/1.5054166).

- [367] S. H. Lee u. a. „Characteristics of hydrogen co-doped ZnO. Al thin films“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.9 (2008), S. 095303. ISSN: 0022-3727. DOI: [10.1088/0022-3727/41/9/095303](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/9/095303).
- [368] Grant Drewelow u. a. „Work function investigations of Al-doped ZnO for band-alignment in electronic and optoelectronic applications“. In: *Applied Surface Science* 484.8 (2019), S. 990–998. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2019.04.079](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.079).
- [369] A. Nakrela u. a. „Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO. Al thin films“. In: *Results in Physics* 6 (2016), S. 133–138. ISSN: 22113797. DOI: [10.1016/j.rinp.2016.01.010](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.01.010).
- [370] Mark C. Biesinger u. a. „Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides. Sc, Ti, V, Cu and Zn“. In: *Applied Surface Science* 257.3 (2010), S. 887–898. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2010.07.086](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086).
- [371] C. D. Wagner und A. Joshi. „The auger parameter, its utility and advantages: a review“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 47 (1988), S. 283–313. ISSN: 03682048. DOI: [10.1016/0368-2048\(88\)85018-7](https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85018-7).
- [372] Giuliano Moretti. „Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 95.2-3 (1998), S. 95–144. ISSN: 03682048. DOI: [10.1016/S0368-2048\(98\)00249-7](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00249-7).
- [373] L. S. Dake, D. R. Baer und J. M. Zachara. „Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment“. In: *Surface and Interface Analysis* 14.1-2 (1989), S. 71–75. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.740140115](https://doi.org/10.1002/sia.740140115).
- [374] Jacques I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Books on Physics. Newburyport: Dover Publications, 2012. 638 S. ISBN: 0-486-60275-3.
- [375] R. Vahalov u. a. „Far Infrared Spectra and Bonding Arrangement in Some Ge-Sb-S Glasses“. In: *physica status solidi (a)* 181.1 (2000), S. 199–209. ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/1521-396X\(200009\)181:1<199::AID-PSSA199>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200009)181:1<199::AID-PSSA199>3.0.CO;2-X).
- [376] A. R. Zanatta. „Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination“. In: *Scientific reports* 9.1 (2019), S. 11225. DOI: [10.1038/s41598-019-47670-y](https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y).
- [377] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vancu. „Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium“. In: *physica status solidi (b)* 15.2 (1966), S. 627–637. ISSN: 03701972. DOI: [10.1002/pssb.19660150224](https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224).
- [378] Jennifer B. Coulter und Dunbar P. Birnie. „Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZnO Thin Films as a Model System“. In: *physica status solidi (b)* 255.3 (2018), S. 1700393. ISSN: 03701972. DOI: [10.1002/pssb.201700393](https://doi.org/10.1002/pssb.201700393).
- [379] Elias Burstein. „Anomalous Optical Absorption Limit in InSb“. In: *Physical Review* 93.3 (1954), S. 632–633. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/PhysRev.93.632](https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632).
- [380] T. S. Moss. „The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide“. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 67.10 (1954), S. 775–782. ISSN: 0370-1301. DOI: [10.1088/0370-1301/67/10/306](https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306).
- [381] N. F. Mott. „Metal-Insulator Transition“. In: *Reviews of Modern Physics* 40.4 (1968), S. 677–683. ISSN: 0034-6861. DOI: [10.1103/RevModPhys.40.677](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.40.677).

- [382] P. A. Wolff. „Theory of the Band Structure of Very Degenerate Semiconductors“. In: *Physical Review* 126.2 (1962), S. 405–412. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/PhysRev.126.405](https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.405).
- [383] D. Auvergne, J. Camassel und H. Mathieu. „Band-gap shrinkage of semiconductors“. In: *Physical Review B* 11.6 (1975), S. 2251–2259. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.11.2251](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.2251).
- [384] K.-F. Berggren und B. E. Sernelius. „Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors“. In: *Physical Review B* 24.4 (1981), S. 1971–1986. ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.24.1971](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.1971).
- [385] Aron Walsh, Juarez L. F. Da Silva und Su-Huai Wei. „Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors“. In: *Physical Review B* 78.7 (2008). ISSN: 2469-9950. DOI: [10.1103/PhysRevB.78.075211](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075211).
- [386] Haw-Jye Ueng, D. B. Janes und K. J. Webb. „Error analysis leading to design criteria for transmission line model characterization of ohmic contacts“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 48.4 (2001), S. 758–766. ISSN: 00189383. DOI: [10.1109/16.915721](https://doi.org/10.1109/16.915721).
- [387] R. H. Cox und H. Strack. „Ohmic contacts for GaAs devices“. In: *Solid-State Electronics* 10.12 (1967), S. 1213–1218. ISSN: 00381101. DOI: [10.1016/0038-1101\(67\)90063-9](https://doi.org/10.1016/0038-1101(67)90063-9).
- [388] Milou van Rijnbach u. a. „On the Accuracy of the Cox–Strack Equation and Method for Contact Resistivity Determination“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 67.4 (2020), S. 1757–1763. ISSN: 00189383. DOI: [10.1109/TED.2020.2974194](https://doi.org/10.1109/TED.2020.2974194).
- [389] M. Ahmad u. a. „Variations in the Cox and Strack Curve for Non-zero Metal Resistance“. In: *Solid-State Electronics* 42.4 (1998), S. 473–476. ISSN: 00381101. DOI: [10.1016/S0038-1101\(97\)00200-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(97)00200-1).
- [390] A. Scorzoni und U. Lieneweg. „Comparison between analytical models and finite-difference simulations in transmission-line tap resistors and L-type cross-Kelvin resistors“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 37.4 (1990), S. 1099–1103. ISSN: 00189383. DOI: [10.1109/16.52448](https://doi.org/10.1109/16.52448).
- [391] Stefan Eidelloth und Rolf Brendel. „Analytical Theory for Extracting Specific Contact Resistances of Thick Samples From the Transmission Line Method“. In: *IEEE Electron Device Letters* 35.1 (2014), S. 9–11. ISSN: 0741-3106. DOI: [10.1109/LED.2013.2290602](https://doi.org/10.1109/LED.2013.2290602).
- [392] E. F. Chor und J. Lerdworatawee. „Quasi-two-dimensional transmission line model (QTD-TLM) for planar ohmic contact studies“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 49.1 (2002), S. 105–111. ISSN: 00189383. DOI: [10.1109/16.974756](https://doi.org/10.1109/16.974756).
- [393] Stefan Lange u. a. „Exfoliation methods for compositional and electronic characterization of interfacial Mo(Se_xS_y) in Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cells by X-ray and UV photoelectron spectroscopy“. In: *Surface and Interface Analysis* 54.7 (2022), S. 688–697. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.7081](https://doi.org/10.1002/sia.7081).
- [394] Stefan Lange u. a. „Microscopic origins of contact deterioration during annealing of silicon heterojunction solar cell contacts“. In: *Journal of Photovoltaics* (2023). eingereicht.
- [395] Stefan Lange u. a. „Enhancement of NiO_x/poly-Si Contact Performance by Insertion of an Ultrathin Metallic Ni Interlayer“. In: *physica status solidi (a)* (2023). ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/pssa.202200882](https://doi.org/10.1002/pssa.202200882).

- [396] Volker Naumann u. a. „Analyses and Excess Oxygen Investigations by Scanning Transmission Electron Microscopy and Electron Energy Loss Spectroscopy at AlO_x/Si Interfaces in Passivated Emitter and Rear Solar Cells“. In: *physica status solidi (a)* 104 (2021), S. 2100223. ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/pssa.202100223](https://doi.org/10.1002/pssa.202100223).
- [397] Alexander Frebel u. a. „Controlling the Defects of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ by Varied Precursor Compositions“. In: *Advanced Photonics Research* 15 (2022), S. 2200061. ISSN: 2699-9293. DOI: [10.1002/adpr.202200061](https://doi.org/10.1002/adpr.202200061).
- [398] Sijun Luo u. a. „Ultrawide Bandgap Rhombohedral (001) Zn_2GeO_4 Epitaxial Thin Films“. In: *Applied Physics Letters* (2022/2023). eingereicht. ISSN: 0003-6951.
- [399] Stefan Lange u. a. „Nano-Chemical and Contact Resistivity Characterization of Parasitic Oxides at Metal/TCO Interfaces“. In: *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (Fort Lauderdale, FL, USA). IEEE, 20.06.2021 - 25.06.2021, S. 0878–0885. ISBN: 978-1-6654-1922-2. DOI: [10.1109/PVSC43889.2021.9518847](https://doi.org/10.1109/PVSC43889.2021.9518847).
- [400] Stefan Lange u. a. „Interfacial oxides at metal/TCO junctions and ultra-low contact resistivity determination by micro transfer length measurements based on selective laser ablation“. In: *SiliconPV 2021, The 11th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics*. SiliconPV 2021, The 11th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (Hamelin, Germany / Online). AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2022, S. 020010. DOI: [10.1063/5.0090007](https://doi.org/10.1063/5.0090007).
- [401] Stefan Lange u. a. „Ultrathin Parasitic SiO_2 Layer Formation at Annealed Wet-Chemical NiO_x/Si Interfaces in Perovskite/Si in Perovskite/Si Tandem Solar Cells“. In: *SiliconPV 2022, The 12th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics*. SiliconPV 2022, The 12th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics. AIP Conference Proceedings. Poster. AIP Publishing, 2022.

Eidesstattliche Erklärung

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Stefan Lange, dass ich die vorliegende Arbeit zum Thema *Parasitäre Oxide an vergrabenen Grenzflächen in modernen Silizium-Solarzellen* selbständig 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.

Erklärung über Vorstrafen und Ermittlungsverfahren

Ich erkläre hiermit, dass gegen mich keinerlei Vorstrafen vorliegen. Weiter ist kein Ermittlungsverfahren gegen mich eingeleitet.

Erklärung über etwaige frühere Promotionsverfahren

Hiermit erkläre ich, dass ich mich zuvor an keiner anderen Institution um den Doktorgrad beworben und dass ich keinerlei vergebliche Promotionsversuche unternommen habe.

Bad Dürrenberg, den 15. November 2022

Stefan Lange

Eigene Publikationen

Artikel (Peer-Reviewed)

1. **Stefan Lange**, Stephan Hensel, Angelika Hähnel, Volker Naumann, Tobias Urban, Matthias Müller und Christian Hagendorf. „Contact and Bulk Resistivity Screening for Advanced Crystalline Silicon Solar Cell Concepts by an Economical and Reliable Transfer Length Measurement Method Based on Laser Micro-Patterning“. In: *physica status solidi (a)* 218.2 (2021), S. 2000520. ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/pssa.202000520](https://doi.org/10.1002/pssa.202000520)
2. **Stefan Lange**, Florian Giesl, Volker Naumann, Christian Hagendorf und Patrick Eraerds. „Exfoliation methods for compositional and electronic characterization of interfacial Mo(Se_x,S_y) in Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cells by X-ray and UV photoelectron spectroscopy“. In: *Surface and Interface Analysis* 54.7 (2022), S. 688–697. ISSN: 0142-2421. DOI: [10.1002/sia.7081](https://doi.org/10.1002/sia.7081)
3. **Stefan Lange**, Bastian Fett, Angelika Hähnel, Alexander Müller, Bettina Herbig, Volker Naumann, Gerhard Sextl, Karl Mandel und Christian Hagendorf. „Thin film formation of wet chemically deposited NiO_x and parasitic oxides at NiO_x/Si interfaces during high-temperature annealing of selective contacts in perovskite/Si tandem solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 240 (2022), S. 111724. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2022.111724](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111724)
4. **Stefan Lange**, Angelika Hähnel, Christoph Luderer, David Adner, Martin Bivour und Christian Hagendorf. „Microscopic origins of contact deterioration during annealing of silicon heterojunction solar cell contacts“. In: *Journal of Photovoltaics* (2023). eingereicht
5. **Stefan Lange**, Bastian Fett, Özde S. Kabakli, David Adner, Thomas Kroyer, Shankar Bogati, Patricia S. C. Schulze, Bettina Herbig, Christian Hagendorf, Gerhard Sextl und Karl Mandel. „Enhancement of NiO_x/poly-Si Contact Performance by Insertion of an Ultrathin Metallic Ni Interlayer“. In: *physica status solidi (a)* (2023). ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/pssa.202200882](https://doi.org/10.1002/pssa.202200882)
6. Jana-Isabelle Polzin, **Stefan Lange**, Susanne Richter, Anamaria Moldovan, Martin Bivour, Christian Hagendorf, Martin Hermle, Stefan W. Glunz und Frank Feldmann. „Temperature-induced stoichiometric changes in thermally grown interfacial oxide in tunnel-oxide passivating contacts“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 218 (2020), S. 110713. ISSN: 09270248. DOI: [10.1016/j.solmat.2020.110713](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110713)
7. Volker Naumann, Matthias Schütze, Angelika Hähnel, **Stefan Lange**, Alexander Müller und Christian Hagendorf. „Analyses and Excess Oxygen Investigations by Scanning Transmission Electron Microscopy and Electron Energy Loss Spectroscopy at AlO_x/Si Interfaces in Passivated Emitter and Rear Solar Cells“. In: *physica status solidi (a)* 104 (2021), S. 2100223. ISSN: 1862-6300. DOI: [10.1002/pssa.202100223](https://doi.org/10.1002/pssa.202100223)

8. Alexander Frebel, Songhak Yoon, Samuel Meles Neguse, Dennis M. Jöckel, Marc Widenmeyer, **Stefan Lange**, Volker Naumann, Arnulf Rosspeintner, Stefan G. Ebbinghaus, Benjamin Balke und Anke Weidenkaff. „Controlling the Defects of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ by Varied Precursor Compositions“. In: *Advanced Photonics Research* 15 (2022), S. 2200061. ISSN: 2699-9293. DOI: [10.1002/adpr.202200061](https://doi.org/10.1002/adpr.202200061)
9. Sijun Luo, Lukas Trefflich, Susanne Selle, Ron Hildebrandt, Evgeny Krüger, **Stefan Lange**, Jingjing Yu, Chris Sturm, Michael Lorenz, Holger von Wenckstern, Thomas Höche und Marius Grundmann. „Ultrawide Bandgap Rhombohedral (001) Zn_2GeO_4 Epitaxial Thin Films“. In: *Applied Physics Letters* (2022/2023). eingereicht. ISSN: 0003-6951

Konferenzbeiträge und Artikel in Tagungsbänden

1. **Stefan Lange**, Angelika Hahnel, Gao Yiding, Stephan Krause, Mikhail Rumi-antcev, Alexander Muller, Volker Naumann und Christian Hagendorf. „Nano-Chemical and Contact Resistivity Characterization of Parasitic Oxides at Metal/TCO Interfaces“. In: *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (Fort Lauderdale, FL, USA). IEEE, 20.06.2021 - 25.06.2021, S. 0878–0885. ISBN: 978-1-6654-1922-2. DOI: [10.1109/PVSC43889.2021.9518847](https://doi.org/10.1109/PVSC43889.2021.9518847)
2. **S. Lange**, M. Rumiantcev, G. Yiding, G. Batista Caldeira, C. Luderer, A. N. Sprafke, V. Naumann und C. Hagendorf. „3D Finite Element Modelling of Micro Transfer Length Measurements in Contact Layers for Silicon Solar Cells Using Multiphysics Simulation“. 5 pages / 38th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition; 224-228. In: (2021). DOI: [10.4229/EUPVSEC20212021-2CV.1.3](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20212021-2CV.1.3)
3. **Stefan Lange**, Gao Yiding, Stephan Krause, Angelika Hähnel, Volker Naumann und Christian Hagendorf. „Interfacial oxides at metal/TCO junctions and ultra-low contact resistivity determination by micro transfer length measurements based on selective laser ablation“. In: *SiliconPV 2021, The 11th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics*. SiliconPV 2021, The 11th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (Hamelin, Germany / Online). AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2022, S. 020010. DOI: [10.1063/5.0090007](https://doi.org/10.1063/5.0090007)
4. **Stefan Lange**, Bastian Fett, Angelika Hähnel, Alexander Müller, Ozde S. Kabakli, Zachary Newcomb-Hall, Bettina Herbig, Volker Naumann, Gerhard Sextl, Karl Mandel und Christian Hagendorf. „Ultrathin Parasitic SiO_2 Layer Formation at Annealed Wet-Chemical NiO_x/Si Interfaces in Perovskite/Si in Perovskite/Si Tandem Solar Cells“. In: *SiliconPV 2022, The 12th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics*. SiliconPV 2022, The 12th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics. AIP Conference Proceedings. Poster. AIP Publishing, 2022

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Stefan Lange
Geburtsdatum: 12.05.1990
Geburtsort: Merseburg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Werdegang

01.2019 - heute: **Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP**
Halle (Saale)
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

01.2021 - 06.2021: **Hochschule Anhalt HSA**
Köthen
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

09.2012 - 09.2017: **Universität Leipzig**
Studiengang: Physik
Abschluss: Master of Science

09.2009 - 09.2012: **Universität Leipzig**
Studiengang: Physik
Abschluss: Bachelor of Science

2003 - 2009: **Gymnasium „Johann Gottfried Herder“ Merseburg**

Bad Dürrenberg, den 15. November 2022

Stefan Lange

Danksagung

Mit der Abgabe meiner Dissertation endet nun eine lange und oft auch beschwerliche Reise, die im Januar 2019 ihren Anfang nahm. Trotz aller Höhen und Tiefen, aller Widrigkeiten und Steine auf diesem Weg, ist jetzt das Ziel erreicht. Das hätte ich freilich nicht ohne die Hilfe, Unterstützung sowie den Beistand von Betreuern, Kollegen, Freunden, Bekannten und selbstverständlich meiner Familie geschafft.

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn und Prof. Dr. Roland Scheer für die Betreuung meines Promotionsvorhabens sowie die Zusage zur Erstellung der Gutachten bedanken. Der fachliche Input und auch die Anmerkungen zur Strukturierung der Arbeit waren sehr hilfreich.

Besonders bedanke ich mich auch bei Prof. Dr. Christian Hagendorf als meinen Fraunhofer-internen Betreuer für die vielen Diskussionsrunden im Zwei-Wochen-Rhythmus. Gerade während des Endspurts haben mir die Treffen geholfen, um die notwendige Fokussierung und das Herausarbeiten des roten Fadens zu ermöglichen. Ebenso großer Dank gilt Dr. Volker Naumann, der mich in der Anfangszeit meiner Promotion als Teamleiter besonders unter seine Fittiche genommen und mich in die verschiedenen oberflächenanalytischen Methoden eingewiesen hat.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen Dr. Stephan Krause, Stephan Hensel und Dr. Angelika Hähnel für die Durchführung der Laserprozessierung bzw. TEM/STEM-Messungen meiner Proben. Im gleichen Atemzug will ich meinen Dank auch Sina Swatek und Alexander Müller für REM-Untersuchungen und FIB-Lamellenpräparationen aussprechen. Die Diskussionen mit euch und Volker sowie Dr. Susanne Richter haben mir sehr beim methodischen Verständnis und der Dateninterpretation geholfen. Dr. David Adner danke ich für sein offenes Ohr bzgl. aller Fragen, die speziell mit Chemie zu tun hatten sowie für sein Engagement beim Korrekturlesen meiner Dissertation. Dank gebührt auch Gao Yiding, Mikhail Rumiantcev und Gabriel Batista Caldeira, die während ihrer Tätigkeit als studentische Hilfskräfte einen Teil der Arbeitslast von mir genommen haben.

Gewidmet sei die Arbeit schlussendlich meiner Familie und meinen Freunden. Meine Mutter Veronika hat es mit viel Einsatz gekonnt geschafft, in dieser Zeit den Großteil der privaten Arbeit und Last von mir abzufedern – ich weiß wirklich nicht, wie ich das wiedergutmachen soll! Meine Freunde Denny Weidemann, Dr. Dave Ahrens, Uwe Gärtner und Nico Hackel halfen mir, mit spaßigen Touren, witzigen Abenden und spannenden Unternehmungen die Laune zu behalten. Meiner Freundin Annika Siecke danke ich für ihr Verständnis und ihren Rückhalt. Sie hat es stets geschafft, mich auch in den düstersten Zeiten immer wieder aufzumuntern und aufzubauen. Ihr habt mich durch dick und dünn begleitet und standet mir immer zur Seite. Ohne euch hätte ich das wahrlich nicht geschafft!