

Elektrochemische Herstellung
und strukturelle Untersuchung
von Sb_2Te_3 und Sb_xTe_y

Von dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Ing. Gisbert Leimkühler

geboren am 29.09.1971
in Halle/Westf.

2003

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. J.-C. Buhl

Tag der Promotion: 4. Juni 2003

Hiermit versichere ich, diese Arbeit selbständig angefertigt zu haben. Die verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Hannover, den 28.4.2003

Gisbert Leimkühler

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Folgenden Personen möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen:

Prof. Dr. M. Binnewies für die Übernahme des Erstgutachtens dieser Arbeit.

Prof. Dr. J.-Ch. Buhl für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Dr. Rolf Reineke-Koch für eine hervorragende Betreuung am ISFH und zahlreiche Diskussionen, die immer wieder zu neuen Denkanstößen führten.

Marc Köntges, Karsten Oehlstrom, Stephan Ulrich für häufige Erklärungen der Halbleiterphysik und ein sehr angenehmes Büroklima.

Oliver Bartelt für zahlreiche Röntgenstrukturuntersuchungen und mineralogische Diskussionen.

Ingo Kerkamm für seine Innovation und Kreativität bei der Herstellung von Sb_2Te_3 -Schichten.

Ursula Neff für die EDX-Messungen und Rasterelektronenmikroskopaufnahmen.

Juan Rechid für die Einführung in die Elektrochemie und die Überlassung seines Abscheidungsprogramms.

Volker Sittinger, Dr. Andreas Kampmann und Barbara Schöne-Harms für ein angenehmes Arbeitsklima.

Katja Ernst für einen Erfahrungsaustausch über die Elektrodeposition von ZnTe.

Rolf Könenkamp für die Einladung als Gastdotorand am HMI/Berlin.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Halbleiter ZnTe, Sb und Sb_2Te_3 elektrochemisch abgeschieden. Das Ziel war eine verbesserte Langzeitstabilität der CdTe-Dünnschichtsolarzelle unter Verwendung einer dieser Halbleiter als Rückkontaktzweischicht.

Schwerpunkt war es, einen Elektrolyten für Antimontellurid (Sb_2Te_3) zu entwickeln und die Schichten strukturell zu charakterisieren. Die Einflüsse der Abscheidparameter wie pH-Wert, Temperatur, Konvektion, Potential und Badzusammensetzung auf die Stöchiometrie und Struktur der Schicht wurden untersucht. Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie wurden diese Einflüsse auch elektrochemisch charakterisiert.

Den größten Einfluss auf die Stöchiometrie der Antimontelluridschicht hat das Sb/Te-Verhältnis im Elektrolyten. Es zeigte sich eine annähernd lineare Abhängigkeit. Damit konnte der Sb-Gehalt der Schicht beliebig eingestellt werden. Im Bereich zwischen 0% und 40% Sb bildete sich ein Zwei-Phasen-Gemisch aus Te und Sb_2Te_3 . Wird der Sb-Gehalt im Elektrolyten weiter erhöht, ist das Produkt einphasig. Es erfolgt ein kontinuierlicher Einbau von Sb in die Sb_2Te_3 -Kristallstruktur. Dies wird durch die strukturelle Ähnlichkeit von Sb_2Te_3 und Sb (beide sind in der gleichen Raumgruppe) ermöglicht. Es wurde ein Modell vorgestellt, bei dem der Sb-Kristall mit Sb_2Te_3 -Gitterparametern beschrieben werden kann. Die gegenüber reinem Sb_2Te_3 verschobenen Röntgenreflexe wurden mit diesem Modell, bei dem die Gitterparameter a und c verändert werden, erklärt. Strukturell wird diese Sb_xTe_y -Zwischenphase so aufgefaßt, dass sukzessiv die Te-Schichten durch Sb-Schichten ersetzt werden.

Die Langzeitstabilität der Solarzellen mit ZnTe, Sb und Sb_2Te_3 als Zwischenschichtmaterial wurde mit einem Test zur beschleunigten Lebensdauer ermittelt. Solarzellen mit Antimontellurid zeigten hierbei die besten Ergebnisse.

Schlagworte:

Antimontellurid, Elektrodeposition, CdTe-Solarzelle

Abstract

In this work the electrodeposition of the semiconductors ZnTe, Sb and Sb₂Te₃ is discussed. The aim was to improve the long term stability of the CdTe thin film solar cell by utilization of one of these electrodeposited semiconductors as an interlayer at the back contact.

The main task was the development of an electrochemical bath for Antimony Telluride and structural investigation of thin films. The influence of deposition parameters like pH-value, temperature, convection, potential and bath composition on the stoichiometry and structure of the film was discussed. The electrolytes were characterized by means of cyclic voltammetry. The effect of the bath composition is the strongest on the layer stoichiometry. A nearly linear dependence of the Sb/Te-ratio in the bath to the layer stoichiometry is observed. Two phases are observed for Sb-contents lower than 40%. Further increase of the Sb-content led to single phase Sb_xTe_y. A model is suggested which describes the Antimony crystal with slightly altered Sb₂Te₃ lattice parameters. Changes of reflex positions from Sb₂Te₃ to Sb are obtained and explained by gradual shifts of lattice parameters. This is possible due to the evidence that both materials crystallize in the same space group.

The intermediate Sb_xTe_y-phase, with Sb/Te-ratios higher than 0.66, is considered as a layered Sb-Te structure like Sb₂Te₃, but with gradually replaced Te-layers by Sb-layers. The long term stability of CdTe solar cells with ZnTe, Sb or Sb₂Te₃ as interlayer is investigated by an accelerated lifetime test. Solar cells with Antimony telluride showed the best results.

Keywords:

Antimony Telluride, electrodeposition, CdTe solar cell

1	Einleitung	
1.1	Das Cadback Projekt	4
1.2	Wissenschaftliche Bedeutung	4
2	Grundlagen	
2.1	Allgemeine Funktionsweise von Solarzellen	5
2.1.1	Der Frontkontakt	6
2.1.2	Die CdS-Frontkontaktpufferschicht	6
2.1.3	Die CdTe-Absorberschicht und der Rückkontakt	6
2.2	Elektrische Charakterisierung von Solarzellen	8
2.3	Cyclovoltammetrie	9
2.4	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenanalyse	12
2.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	13
2.6	Röntgenmethoden	14
2.7	Der Halbleiter Zinktellurid, ZnTe	15
2.8	Der Halbleiter Antimontellurid, Sb ₂ Te ₃	16
3	Experimentelles	
3.1	Elektrodeposition	19
3.2	Aufbringen des Rückkontaktmetalls	20
3.3	Ritzen der Solarzellen	20
3.4	Beschleunigtes Altern der Solarzellen	20
3.5	Verwendete Apparaturen zur Charakterisierung	21
3.6	Messung von Stromdichte/Spannungskennlinien	21
4	Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von ZnTe-Schichten	
4.1	Der ZnTe-Elektrolyt	22
4.2	Optische Charakterisierung von ZnTe	26
4.3	Strukturelle Charakterisierung von ZnTe	28

5	Charakterisierung von CdTe-Solarzellen mit ZnTe als Zwischenschicht	
5.1	Einfluss von bromhaltigen Ätzlösungen auf die Solarzelle	30
5.2	Einfluss von sauren Ätzlösungen auf die Solarzelle	31
5.3	Einfluss von Alkalihydroxidlösungen auf die Solarzelle	34
6.	Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von Sb₂Te₃-Schichten	
6.1	Der Sb-Elektrolyt	36
6.2	Der Sb ₂ Te ₃ -Elektrolyt	39
6.2.1	Einfluss des pH-Wertes	39
6.2.2	Einfluss von Temperatur und Konvektion	40
6.2.3	Vergleich der Einzelelektrolyte mit dem Sb _x Te _y -Elektrolyten	42
6.2.4	Einfluss von Abscheidpotential und Vorschubgeschwindigkeit	43
6.3	Die Struktur von Sb, Sb ₂ Te ₃ und Sb _x Te _y	45
6.3.1	Modell zum Phasenübergang von Sb ₂ Te ₃ zu Sb	45
6.3.2	Einfluss der Temperatur auf die Struktur	47
6.3.3	Einfluss der Konvektion auf die Struktur	47
6.3.4	Einfluss des pH-Wertes auf die Struktur	48
6.3.5	Einfluss des Abscheidungspotentials auf die Struktur	50
6.3.6	Einfluss des Sb/Te-Verhältnisses im Elektrolyten auf die Struktur	51
7	Charakterisierung von CdTe-Solarzellen mit Antimon oder Antimontellurid als Zwischenschicht	
7.1	Sb als Zwischenschicht	59
7.2	Sb ₂ Te ₃ als Zwischenschicht	59

8	Zusammenfassung	63
9	Literatur	65
10	Anhänge	
	Anhang A: Abbildungsverzeichnis	73
	Anhang B: Tabellenverzeichnis	75
	Anhang C: Abkürzungen, Formelzeichen und Einheiten	76
	Anhang D: Strukturdaten zum Erstellen von Röntgenmustersimulationen ...	78
	Anhang E: Reflexlagen der Strukturverfeinerungen von Sb_xTe_y -Schichten ..	79
	Anhang F: Herstellungsparameter der elektrodeponierten Schichten	82
	Anhang G: Gemessene d-Werte von Sb_xTe_y -Schichten	87
	Anhang H: Nachwort	88

1 Einleitung

1.1 Das Cadback Projekt

Das von der europäischen Union geförderte Projekt “Cadback” verfolgt das Ziel, den Wirkungsgrad der Cadmiumtellurid Dünnschichtsolarzelle durch die Optimierung des Rückkontaktes zu erhöhen. Gleichzeitig soll die Langzeitstabilität verbessert werden. Der Name “Cadback” steht für Cadmium und back contact. In der Laufzeit von drei Jahren wurden neue Rückkontaktmaterialien getestet bzw. bereits bekannte Materialien optimiert. Um die Langzeitstabilität zu verbessern, führte man eine Rückkontaktzwischen-schicht ein. Hierfür wurden Antimon, Antimontellurid, Zinktellurid und Arsen-tellurid ausgewählt. Als Rückkontaktmetall wurden Gold, Nickel und Molybdän erprobt. Wirkungsgrade von 14% für laborgefertigte Solarzellen sollten erreicht werden. An dem Projekt sind die ANTEC (Angewandte Neue Technologien GmbH) Kelkheim, University of Durham, Università degli studi di Parma, Institut für Quantenelektronik der Eidgenössischen technischen Hochschule (ETH) Zürich, European Solar Test Installation (ESTI) Ispra, Universität Gent und das Institut für Solarenergieforschung (ISFH) Hameln beteiligt. Das ISFH war der einzige Projektpartner, der galvanisch Halbleiterschichten herstellen sollte. Zinktellurid wurde als erstes Rückkontaktmaterial am ISFH ausprobiert, da es die Anforderungen an eine Rückkontaktzwischen-schicht am besten erfüllt. Alle anderen Arbeitsgruppen begannen mit Antimon und Antimontellurid. Nach 18 Monaten sollte nur noch ein Zwischenschichtmaterial verwendet werden. Man einigte sich auf Antimontellurid mit Molybdän als Metallrückkontakt, da diese Kombination bis dahin die vielversprechendsten Ergebnisse ergab.

1.2 Wissenschaftliche Bedeutung

Im Rahmen dieser Promotion wurden ZnTe, Sb und Sb_2Te_3 elektrochemisch auf verschiedenen leitfähigen Substraten abgeschieden und charakterisiert. Hierfür standen Energiedispersive Röntgenanalyse und Röntgendiffraktometrie zur Verfügung. Sb_2Te_3 wurde erstmals auf diesem Wege hergestellt und strukturell intensiv untersucht. Es stellte sich heraus, dass ein kontinuierlicher Übergang der Netzebenen vom Sb_2Te_3 -Gitter zum Sb-Gitter existiert. Die Pulverdiffraktogramme der bisher wenig beschriebenen Übergangsphase wurde mit dem Programm WinXPow angepasst und verfeinert. Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Ätzlösungen auf die CdTe-Oberfläche untersucht, um die Kontaktqualität zu dem anschließenden elektrodeponierten Material herauszufinden. Die Langzeitstabilität der fertigen CdTe-Zellen wurde mit Hilfe einer beschleunigten Alterung untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeine Funktionsweise von Solarzellen

Es gibt eine Reihe von Solarzellen, die nach dem Absorbermaterial unterschieden werden, z.B.: Kristalline Siliciumzellen, Dünnschichtzellen aus amorphem Silicium, Kupferindiumdiselenid (CuInSe_2 , CIS) oder Cadmiumtellurid (CdTe) und photoelektrochemische Zellen. Allgemeine Grundlagen der Funktionsweise von Solarzellen sind im Lehrbuch „Physik der Solarzellen“ [Würfel, 95] zu finden. Auf die CdTe -Solarzelle wird in diesem Kapitel genauer eingegangen.

Eine Solarzelle wandelt Licht direkt in elektrischen Strom um. Damit eine Solarzelle arbeiten kann, müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

1. Es müssen unter Lichtabsorption Elektron/Loch-Paare erzeugt werden, d.h. es müssen Lichtquanten mit höherer Energie als die Bandlücke absorbiert werden können.
2. Ein p-n-Übergang trennt die Elektron/Loch-Paare örtlich von einander.
3. Die getrennten Ladungsträger müssen abgeführt werden.

Diese Voraussetzungen legen einen Aufbau der Solarzelle in drei Schichten nahe: Frontkontakt, Absorber, Rückkontakt.

Der am meisten verwendete Aufbau der CdTe -Solarzelle ist in [Abb. 2.1](#) gezeigt. Beginnt die Prozessierung mit dem Frontkontakt wird diese Stapelfolge Superstrat-Konfiguration genannt. Auf die für die CdTe -Solarzelle seltener untersuchte Substrat-Konfiguration [Singh, 99] wird nicht näher eingegangen.

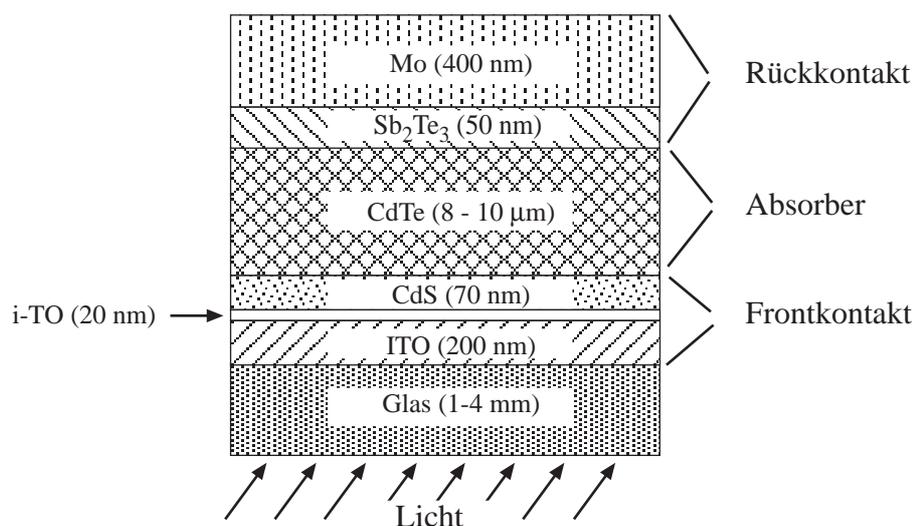


Abb. 2.1: Aufbau der CdTe -Solarzelle (Abkürzungen siehe Text)

2.1.1 Der Frontkontakt

Die erste Schicht des Frontkontaktes, auch Fensterschicht oder TCO-Schicht (transparent conductive oxide) genannt, dient dazu, Elektronen aus der Solarzelle abzuführen. Sie muss für das Licht, welches das CdTe absorbieren kann, transparent sein. Als Materialien kommen hierfür z.B. mit Aluminium-Ionen dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al), Cadmiumzinnoxid (Cd_2SnO_4 , CTO), mit Fluorid-Ionen dotiertes Zinnoxid ($\text{SnO}_2\text{:F}$, FTO) und mit Zinn-Ionen dotiertes Indiumoxid ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, ITO) in Frage. In jedem Fall ist die Fensterschicht n-leitend mit Ladungsträgerkonzentrationen bis zu $10^{21}/\text{cm}^3$. Die intrinsische Zinnoxid-Schicht (i-TO) dient als Diffusionsbarriere für In-Ionen, die in CdTe eine n-Dotierung [Glang, 63] hervorrufen würden.

2.1.2 Die CdS-Frontkontaktpufferschicht

Die Funktion der n-CdS-Pufferschicht, die zwischen der i-TO-Schicht und dem Absorber aufgebracht wird, ist bisher ungeklärt. Theoretisch sollte die CdTe- wie auch die CIS-Solarzelle ohne diese Schicht funktionieren. Jedoch ist es bisher nicht gelungen, gleich hohe Wirkungsgrade zu erreichen wie mit einer CdS-Schicht. Trotz einer Gitterfehlpassung von 9,7% zwischen hexagonalem CdS und kubischem CdTe zeigt dieser Heteroübergang die besten elektronischen Eigenschaften für eine Solarzelle. Eine mögliche Ursache kann die Interdiffusion von Schwefel in CdTe und Tellur in CdS sein [Dobson, 00].

2.1.3 Die CdTe-Absorberschicht und der Rückkontakt

Die p-CdTe-Schicht absorbiert innerhalb weniger μm das gesamte Sonnenlicht bis zu einer Wellenlänge von 840 nm. Diese Wellenlänge entspricht mit 1,48 eV der Bandlücke von CdTe. Am p-n-Übergang werden die Elektron/Loch-Paare getrennt. Die Elektronen werden über das TCO abgeführt, die Löcher über den Rückkontakt. Am Rückkontakt besteht die Schwierigkeit, einen sogenannten Ohm'schen Kontakt zu p-CdTe herzustellen [Fahrenbruch, 87]. CdTe hat eine Elektronenaffinität von 4,5 eV. Mit einer für polykristallines CdTe üblichen Dotierung von etwa $10^{15}/\text{cm}^3$ errechnet sich dann eine Elektronenaustrittsarbeit (Betrag des chemischen Potentials) von etwa 5,8 eV. Es gibt kein Metall mit einer höheren Austrittsarbeit (Pt hat mit 5,3 eV die höchste). Nach [Bardeen, 47] bestimmt der Unterschied der Austrittsarbeiten zwischen dem Metall und dem Halbleiter die Kontaktqualität. Das einfache Modell geht von einem Austausch der beweglichen Ladungsträger aus. Chemische Reaktionen und Grenzflächenzustände werden nicht berücksichtigt. Besitzt der Halbleiter gegenüber dem Metall eine höhere Austrittsarbeit, bildet sich eine Barriere für Löcher aus. Diese Art des Kontaktes wird Schottky-Kontakt genannt. Die Barriere wird als entgegengesetzt zur Hauptdiode (n-CdS/p-CdTe) geschaltete Diode verstanden. Hat das Metall die höhere Austrittsarbeit ist es ein Ohm'scher Kontakt.

Ein Ersatzschaltbild für eine beleuchtete CdTe-Solarzelle wird in **Abb. 2.2** gezeigt.

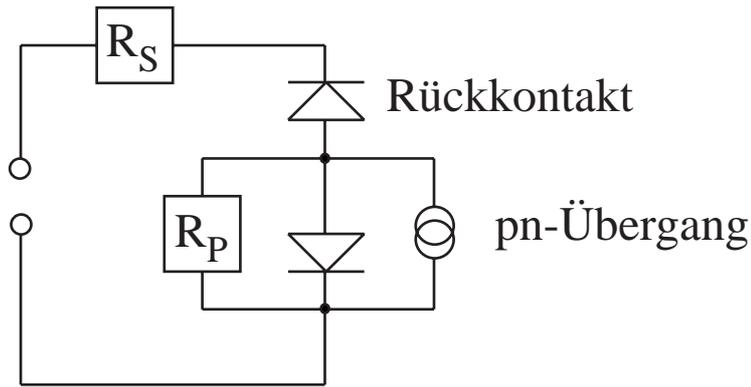


Abb. 2.2: Ersatzschaltbild einer beleuchteten CdTe-Solarzelle

Abb. 2.3 zeigt ein Banddiagramm der CdTe-Solarzelle ohne Rückkontaktzwischen-schicht. Durch die niedrigere Austrittsarbeit des Metalls wandern Elektronen vom Metall ins CdTe. Sie laden das CdTe auf und „verbiegen“ so das Band. Diese Bandverbiegung ist eine Barriere für Löcher. Mit steigender Dotierung des Cadmiumtellurids erhöht sich die Austrittsarbeit und damit die Bandverbiegung. Das heisst, die räumliche Ausdehnung der Bandverbiegung wird geringer.

Wenn die Bandverbiegung auf wenige Nanometer begrenzt ist, kann ein weiterer Transportmechanismus in Kraft treten - das Tunneln. Die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt exponentiell mit der Distanz. Eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration ($>10^{19}$) ist erforderlich, um eine Bandverbiegung von weniger als 10 nm zu erreichen und Tunneln zu ermöglichen. Leider ist dies mit CdTe nicht möglich. Deshalb wird noch eine hoch dotierbare Zwischenschicht eingefügt. ZnTe, Sb und Sb_2Te_3 erfüllen diese Voraussetzung. Zusätzlich soll die Zwischenschicht die Diffusion des Rückkontaktmetalls in das CdTe verhindern, da dieser Prozess verantwortlich für die mangelhafte Langzeitstabilität sein könnte. **Abb. 2.4** zeigt schematisch ein Banddiagramm einer CdTe-Solarzelle mit ZnTe/Au als Rückkontakt.

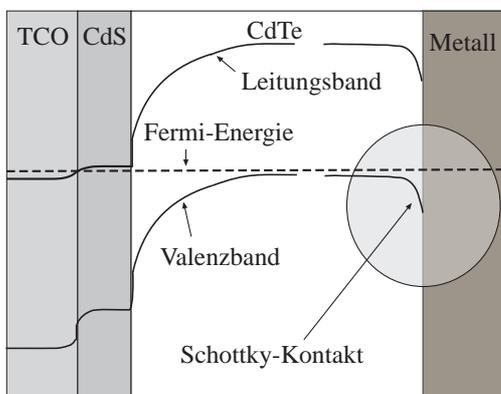


Abb. 2.3: Banddiagramm einer CdTe-Solarzelle ohne Zwischenschicht

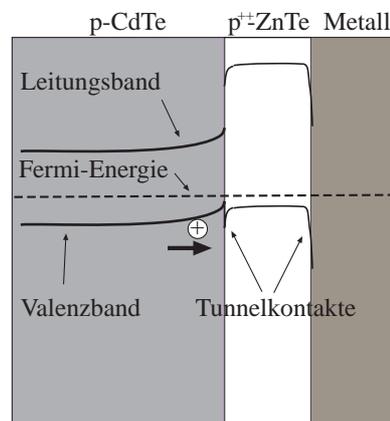


Abb. 2.4: Banddiagramm des Rückkontaktes mit ZnTe-Zwischenschicht

ZnTe ist theoretisch ein ideales Material, um einen Ohm'schen Kontakt auf CdTe herzustellen. Es hat einen sehr geringen Valenzbandversatz, eine geringe Gitterfehlpassung, ist hoch dotierbar und kostengünstig.

Mit elementarem Sb wird ein anderer Weg verfolgt. Durch kurzes Anätzen der CdTe-Oberfläche wird diese tellurreich. Dieses Tellur kann mit dem abgeschiedenen Antimon Sb_2Te_3 bilden. Aus thermodynamischen Gründen sollte diese Reaktion möglich sein ($G^0 = -57,5 \text{ kJ/mol}$). Sb_2Te_3 ist ebenfalls sehr hoch dotierbar. Die monäre Abscheidung von Sb wäre gegenüber Sb_2Te_3 unkomplizierter und kostengünstiger. Sb kristallisiert wie Sb_2Te_3 trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$, ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,3 eV und leitet den Strom nur 27 mal schlechter als Silber.

Alle drei Halbleiter besitzen keine ausreichende Leitfähigkeit, um das Rückkontaktmetall vollständig zu ersetzen. Selbst die Halbmetalle mit sehr kleiner Bandlücke, Sb und Sb_2Te_3 , hätten zu große Ohm'sche Verluste. Deshalb bringt man als letzte Schicht noch ein Metall ausreichender Dicke auf. Hierfür werden Au, Ni und Mo verwendet.

2.2 Elektrische Charakterisierung von Solarzellen

Abb. 2.5 zeigt eine typische Strom/Spannungs-Kennlinie einer CdTe-Solarzelle, an der die wichtigsten Begriffe erläutert werden. Bei einer Hellkennlinie wird die Solarzelle mit 1000 W/m^2 beleuchtet. Diese Leistungsdichte entspricht der terrestrischen Leistungsdichte der solaren Strahlung in Deutschland unter optimalen Bedingungen (Sommer, senkrechter Einfall, keine Abschattung).

Der Kurzschlussstrom (Abb. 2.5) (short circuit current, I_{SC}) ist der Strom der beleuchteten Solarzelle, wenn der Widerstand des äußeren Stromkreises null ist. Er ist hauptsächlich von den Eigenschaften der Hauptdiode abhängig und wird durch den Rückkontakt kaum beeinflusst. Die Leerlaufspannung (open circuit voltage, U_{OC}) ist die Spannung der beleuchteten Solarzelle im Fall eines unendlich hohen Widerstandes des äußeren

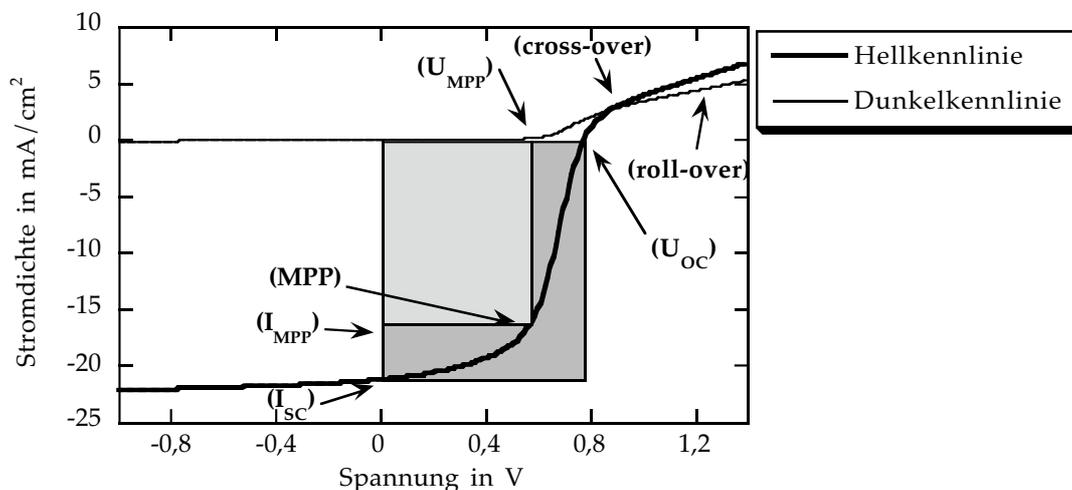


Abb. 2.5: Strom/Spannungs-Kennlinie einer CdTe-Solarzelle (Abkürzungen siehe Text)

Stromkreises (kein Stromfluss). Sie ist ebenfalls abhängig von der Hauptdiode, aber unabhängig vom Serienwiderstand (R_S in Abb. 2.2).

Der Arbeitspunkt maximaler Leistung (maximum power point, MPP) ist durch eine Spannung (U_{MPP}) und einen Strom (I_{MPP}) festgelegt, bei dem der Solarzelle die höchste Leistung entnommen werden kann. Nach Gleichung (2.1) muss das Produkt aus Strom und Spannung maximal werden.

$$MPP = U_{MPP} \cdot I_{MPP} \quad [W] \quad (2.1)$$

Der Füllfaktor (fill factor, ff) ist eine weitere Kenngröße der Solarzellenkennlinie, der angibt, wie gut sich das Rechteck $U_{MPP} \cdot I_{MPP}$ (helle Fläche in Abb. 2.5) der Kennlinie anpasst.

$$ff = (I_{MPP} \cdot U_{MPP}) / (I_{SC} \cdot U_{OC}) \quad (2.2)$$

Der Wirkungsgrad (η) gibt das Verhältnis von elektrischer Leistung zu eingestrahelter Leistung an.

$$\eta = (I_{MPP} \cdot U_{MPP}) / P_{EIN} \quad (2.3)$$

Damit Solarzellen unterschiedlicher Fläche verglichen werden können, bezieht man alle Ströme auf die Fläche und erhält die Stromdichte J [mA/cm^2].

Zwei Besonderheiten der CdTe-Solarzelle werden „roll-over“ und „cross-over“ genannt. Mit cross-over bezeichnet man das Überkreuzen von Hell- und Dunkelkennlinie. Da es sich bei Solarzellen immer um Dioden handelt, spricht man auch von Diodenkennlinien. Roll-over nennt man das „Abknicken“ der Kennlinie im 1. Quadranten. Der roll-over deutet auf einen Schottky-Rückkontakt hin.

2.3 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie ist eine Methode zur elektrochemischen Charakterisierung von Ionen in leitfähigen flüssigen Medien. In dieser Arbeit wird sie verwendet, um Parameter für die galvanische Abscheidung von ZnTe, Sb und Sb_2Te_3 zu ermitteln. Es wird die Drei-Elektroden-Technik angewandt. Als Referenzelektrode wird entweder eine Silberchlorid- oder Silbersulfatelektrode verwendet. Die Gegenelektrode besteht aus einem Pt-Draht. Die Arbeitselektrode ist eine ITO-, Mo- oder ITO/CdS/CdTe-Schicht. Das Potential wird zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode angelegt. Der Strom fließt zwischen dem Pt-Draht und der Arbeitselektrode.

Ein solcher Aufbau, der auch für die Elektrodepositionen verwendet wird, ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt.

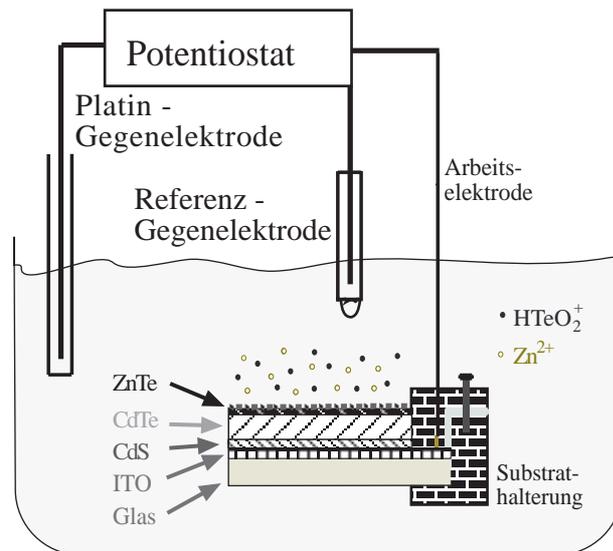


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau für Cyclovoltammetrie und Elektrodeposition von ZnTe auf einer CdTe-Solarzelle

Das Potential der Arbeitselektrode wird mit der Zeit verändert, wobei die Potentialvorschubgeschwindigkeit dE/dt dabei konstant bleibt. Für ein Cyclovoltammogramm werden zwei aufeinanderfolgende Potentialrampen gefahren (Abb. 2.7), die durch ein Startpotential und ein Umkehrpotential bestimmt sind. Das Anfangspotential wird so gewählt, dass noch kein Strom fließt. Für die Untersuchung von reduzierbaren Spezies (meist Kationen) ist dE/dt negativ. Reicht das Potential für die Reduktion des Kations aus, beginnt ein Stromfluss. Dieser ist von zwei verschiedenen Mechanismen abhängig: dem heterogenen Ladungstransfer, beschrieben durch die Butler-Volmer-Gleichung, und dem Massentransport der elektroaktiven Spezies, beschrieben durch das zweite Fick'sche Gesetz. An der Oberfläche der Arbeitselektrode verarmt der Elektrolyt. Der Stromfluss steigt zuerst durch die Erhöhung des Potentials, gleichzeitig verarmt der Elektrolyt. Anschließend dominiert der Massentransport den Stromfluss. Es ist ein Abfall mit $t^{0,5}$ zu beobachten, da sich die Verarmungsschicht mit der Zeit ausdehnt. Durch das Überlappen beider Mechanismen entsteht ein Maximum (Peak). Weitere Potentialerhöhung führt nicht zur Stromerhöhung, sondern zu einem Diffusionsgrenzstrom. Nach Erreichen des Umkehrpotentials sinkt der Strom entsprechend der Verarmungsschicht weiter ab bis die Rückreaktion einsetzt. Die reduzierte Spezies kann sich entweder im Elektrolyten, oder, wie bei den meisten Metallen und Halbmetallen, auf der Elektrodenoberfläche befinden. Im letztgenannten Fall ist die Form der Strom/Potentialkurve der Oxidation verschieden zur Reduktion, weil die Diffusion wegfällt.

Per Computer wird das Anfangspotential, das Umkehrpotential, die Geschwindigkeit der Spannungsrampe und die Anzahl der Wiederholungen kontrolliert. Ein Cyclovoltammogramm (CV) eines sauren Sb-Elektrolyten ist in Abb. 2.8 dargestellt.

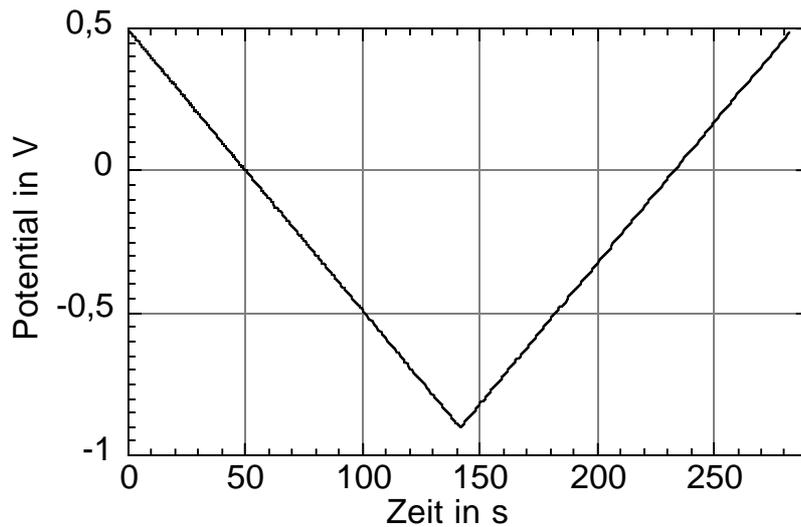


Abb. 2.7: Potentialverlauf eines Cyclovoltammogramms

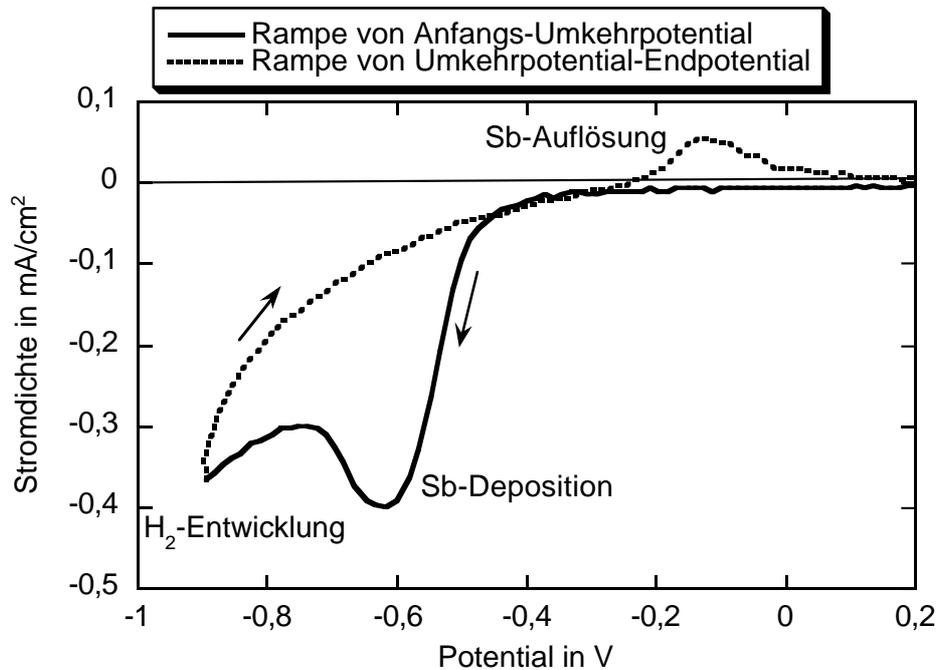


Abb. 2.8: Cyclovoltammogramm eines Sb-Elektrolyten

Es werden drei verschiedene Fälle in Abhängigkeit der Reaktionskinetik des heterogenen Ladungstransfers differenziert: reversibler, quasireversibler und irreversibler Fall. Durch die Größe der Standardgeschwindigkeitskonstante k_0 werden die Fälle definiert. Im reversiblen Fall ($k_0 > 10^{-1}$ cm/s) ist die elektrochemische Durchtrittsreaktion so schnell, dass sich an der Elektrodenoberfläche gemäß der Nernst-Gleichung ein Gleichgewicht zwischen den Ionen des Redoxsystems und den Elektronen der Elektrode ausbildet. Die Oberflächenkonzentration hängt nur vom Potential ab.

Beim irreversiblen Fall ($k_0 < 10^{-5}$ cm/s) ist der Ladungstransfer so langsam, dass oft nur

eine Richtung der Reaktion eine messbare Geschwindigkeit zeigt. Man spricht von kinetisch kontrollierten Prozessen, bei denen die angelegten Potentiale nicht mit den oberflächlichen Nernst'schen Gleichgewichtspotentialen übereinstimmen.

Der häufigste Fall ist der quasireversible ($10^{-1} \text{ cm/s} > k_0 > 10^{-5} \text{ cm/s}$), bei dem der Strom sowohl durch den Massentransport als auch durch den Ladungstransfer bestimmt wird. In diesen Fällen lässt sich durch die Vorschubgeschwindigkeit der Mechanismus zu einem der beiden Extremfälle verschieben. So bietet sich die Möglichkeit, die Reaktion überwiegend diffusions- oder durchtrittskontrolliert ablaufen zu lassen.

In protischen Medien tritt bei zunehmender kathodischer Polarisierung in Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung die Wasserstoffbildung ein. Sie beträgt für die verwendeten Halbleiteroxide ITO und FTO etwa $0,5 \pm 0,1 \text{ V}$ bei pH-Werten um 3,5, für Molybdän erhöht sich der Wert auf etwa $0,6 \pm 0,1 \text{ V}$. Grundlagen der Cyclovoltammetrie sind in den Artikeln von [Heinze, 84] und [Speiser, 81] beschrieben.

2.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse

Um die Oberflächenmorphologie und die Homogenität der hergestellten dünnen Schicht zu charakterisieren, wird häufig die Rasterelektronenmikroskopie (REM) angewendet. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl, der durch Emission von Elektronen aus einer Glühkathode erzeugt wird, mit einer Spannung von bis zu 30 kV im Vakuum auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Die auftreffenden Elektronen induzieren die Emission von Sekundärelektronen, die detektiert werden. Mittels einer schnellen x/y-Ablenkung des Strahles entsteht ein zweidimensionales Bild. Es können so Aussagen über die Kristallitgröße gemacht werden. Bei geneigter Probe lassen sich mit moderneren Geräten auch dreidimensionale Bilder erzeugen.

Zusätzlich entsteht beim Auftreffen dieser energiereichen Elektronen Röntgenstrahlung. Diese ist charakteristisch für das jeweilige Element und ermöglicht somit eine Elementaranalyse. Diese Technik heißt energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis, EDX). Bei konstantem Strahlstrom und konstanter Beschleunigungsspannung ist die Anzahl der Röntgenquanten proportional zur Anzahl angeregter Atome. Im Detektor werden die Röntgenquanten gezählt und einem hinreichend kleinen Energieintervall zugeordnet. Die Anzahl der Quanten wird über die Energie aufgetragen. Damit wird ein EDX-Spektrum erhalten, aus dem qualitativ und halbquantitativ die Elementverteilung bestimmt werden kann.

Mit zunehmender Beschleunigungsspannung dringt der primäre Elektronenstrahl tiefer in die Probe ein. Bei polykristallinen Schichtsystemen, die im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich untersucht wurden, müssen dabei mehrere Fehler berücksichtigt werden. Die zum Mikroskop gehörende EDX-Software der Firma PGT geht von einer homogenen, ebenen Probe aus. Das bedeutet, dass z.B. für das Schichtsystem Glas/ITO/ZnTe mit

jeweils 200 nm Halbleiterschichtdicke die detektierte Strahlung falsch ausgewertet wird, da die Anregungsverteilung nicht linear mit der Eindringtiefe korreliert ist. Es können bei Schichtdicken kleiner der Eindringtiefe also nur relative Aussagen gemacht werden. Der zweite Fehler entsteht durch die raue polykristalline Oberfläche, die teilweise eine ungleichmäßige Abschattung durch benachbarte Kristalle verursacht, da der Detektor in einem Winkel von 27° zur Probenoberfläche steht. Außerdem ist die Röntgenemission ebenfalls abhängig vom Einfallswinkel des Elektronenstrahles auf den Kristall. Für alle von der PGT EDX-Software ermittelten Ergebnisse von Schichten, deren Dicke größer oder gleich der Eindringtiefe ist, wird ein Fehler von 4 % angenommen.

Des Weiteren wird eine standardfreie Auswertung mit ZAF-Korrektur [Bethge, 82] vorgenommen. Ausführliche Grundlagen über EDX sind im Lehrbuch von [Reimer, 98] nachzulesen.

2.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Eine Methode, Oberflächen zu untersuchen, bietet XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), auch ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) genannt. Bei dieser Methode wird die kinetische Energie der beim Beschuss mit monochromatischen Röntgenstrahlen aus der Oberfläche austretenden Elektronen gemessen. Röntgenquanten mit Energien im keV-Bereich können Elektronen aus dem Atomorbital stoßen. Ein Teil der Energie wird zur Ionisierung benötigt, der überschüssige Teil wird fast vollständig als kinetische Energie auf das Elektron übertragen.

Es gilt folgende vereinfachte Gleichung :

$$E_I = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (2.4)$$

Die eingestrahlte Energie $h\nu$ der Röntgenstrahlung ist bekannt, die kinetische Energie E_{kin} wird gemessen. Folglich kann leicht die für ein Element charakteristische Ionisierungsenergie E_I berechnet werden. Bei genügend hoher Auflösung des Detektors können die Oxidationsstufe und der Bindungspartner ermittelt werden.

Darüber hinaus tritt der Auger-Effekt auf. Hierbei besetzt z.B. ein Elektron der L-Schale, die durch den Röntgenquant entstandene Lücke der K-Schale. Dadurch wird soviel Energie frei, dass ein zweites Elektron der L-Schale emittiert wird. Die Energie des Auger-Elektrons ist ebenfalls charakteristisch für das jeweilige Element. Die mittlere Weglänge von Photo- oder Auger-Elektronen beträgt in Materie maximal 3 nm, deshalb lässt sich mit Sicherheit sagen, dass nur die Oberfläche analysiert wird.

2.6 Röntgenmethoden

Um die Kristallstruktur charakterisieren zu können, bedient man sich der Röntgenbeugung.

Röntgenstrahlung wird an einem Kristallgitter gebeugt, wenn die Wellenlänge in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstante ist. Die Röntgenstrahlen verursachen beim Eindringen in den Kristall erzwungene Schwingungen der im Gitter befindlichen Elektronen. Diese geben ihre Energie wieder in Form von Sekundärwellen gleicher Wellenlänge ab, die sich zu Beugungsphänomenen überlagern. Der größte Teil der Sekundärstrahlung interferiert destruktiv. Trifft kohärente monochromatische Röntgenstrahlung unter dem sogenannten *Braggwinkel* auf eine Netzebenenschar eines Kristalls, interferiert nur der Sekundärstrahl mit dem gleichen Winkel wie der Primärstrahl konstruktiv. Der einfallende Strahl wird wie an einem Spiegel unter gleichem Winkel reflektiert. Aufgrund des Gangunterschiedes von $2d \sin \vartheta$ zwischen zwei parallel einfallenden Strahlen auf zwei Netzebenen, lässt sich nach der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 2.5) der Netzebenenabstand berechnen.

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (2.5)$$

n ist die Ordnung der Interferenz, d der Netzebenenabstand, ϑ der Einfallswinkel, λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls.

Es gibt unterschiedliche röntgenographische Verfahren: Bei einer gegebenen Netzebenenschar kann entweder die Wellenlänge λ variiert und der Braggwinkel ϑ fixiert werden (Laue-Methode), oder es wird ϑ variiert und monochromatisches Licht benutzt. Die Variation von ϑ erfolgt entweder durch Drehen des Kristalls (Drehkristallmethode) oder durch eine große Anzahl kleiner Kristalle in beliebiger Orientierung (Pulvermethode, z.B. Debye-Scherrer), die zusätzlich rotiert werden. Ein reflektierter Strahl erscheint um den Winkel 2ϑ abgebeugt. Bei der Guinier-Methode werden die abgebeugten Strahlen fokussiert, um besonders scharfe Linien zu erhalten. Registriert werden die gebeugten Röntgenstrahlen bei den genannten Methoden mit einem fotografischen Film, bei dem über die Schwärzung die Intensität ermittelt wird. Einfacher zu handhaben, allerdings mit höherem apparativem Aufwand verbunden, sind Zählrohr- oder Szintillationszähler-Diffraktometerverfahren (XRD-Aufnahmen). Szintillationszähler bestehen aus einem Detektorkristall, einer Photokathode und einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Der Detektorkristall absorbiert Röntgenquanten, deren Energie teilweise in Fluoreszenzstrahlung umgewandelt wird. Dieses Licht erzeugt in der Photokathode Photoelektronen, die im SEV bis zu einem Faktor 10^6 vervielfacht werden. Der Photostrom ist proportional zur Intensität der Röntgenstrahlung. Während der Aufnahme bewegt sich der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit

kreisförmig um das Präparat. Diese Anordnung wird Bragg-Brentano-Fokussierung genannt. Im Gegensatz zu den Filmaufnahmen werden hierbei die Reflexe nacheinander aufgenommen und können somit einzeln quantifiziert werden. Wenn dünne Schichten mit Dicken von nur wenigen 10 nm gemessen werden sollen, lässt man den Primärstrahl in einem konstanten, flachen Winkel von etwa $0,1^\circ$ bis 2° auf die Probe einfallen. Der Detektor wird wie in der Bragg-Brentano-Anordnung bewegt. Diese Methode wird „streifender Einfall“ (grazing incidence, GI-XRD) genannt.

2.7 Der Halbleiter Zinktellurid, ZnTe

Eine bei Raumtemperatur stabile Modifikation des Zinktellurids ist die kubische Zinkblende-Struktur mit der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Wie alle Kombinationen von Zn, Cd oder Hg mit O, S, Se oder Te gehört ZnTe zu der Gruppe der II-VI-Halbleiter. Durch eine Bandlücke von 2,26 - 2,35 eV [Landolt, 17B] erscheint es bräunlich-rot. Die Eigen-dotierung durch Störstellen führt immer zum p-Halbleiter, weshalb sich ZnTe für einen Ohm'schen Kontakt auf CdTe eignet. Die Elektronenaffinität beträgt 3,53 eV [Schwank, 67] womit sich die Elektronenaustrittsarbeit bei genügend hoher Dotierung, die ohne Fremdatome bis zu $10^{19}/\text{cm}^3$ [Desnica, 98] und mit 6% Cu dotiert bis über $10^{20}/\text{cm}^3$ [Gessert, 96] betragen kann, auf eine höhere als die von CdTe einstellen ließe. Nach [Wei, 98] beträgt der Valenzbandversatz zum CdTe weniger als 50 meV, welcher sich nicht als Barriere bemerkbar machen würde. Der daraus folgende Leitungsbandversatz von etwa 0,6 eV verhindert die Rekombination der Minoritäts-Ladungsträger am Rückkontakt. Durch die hohe Ladungsträgerkonzentration bildet sich für Löcher ein Tunnelkontakt zum jeweiligen Metall.

Elektrochemisch wurde ZnTe zum ersten Mal von [Mondal, 92] hergestellt, der es als dünne Schicht auf Glas/ITO/CdS/CdTe-Substraten mit Cu dotiert aufbrachte. Der Wirkungsgrad dieser Solarzellen, die mit Ni, Au oder Cu als Rückkontakt beschichtet wurden, betrug maximal 8,7% mit bis zu 766 mV Leerlaufspannung. Langzeittests wurden von den Autoren nicht durchgeführt. Da sich später herausstellte, dass Cu ein schnell diffundierendes Metall in CdTe ist [Dobson, 00] und einen Einfluss auf die Hauptdiode haben kann [Durose, 99], wird im Rahmen dieser Arbeit keine Cu-Dotierung verwendet. Der Mechanismus der Zinktelluridabscheidung ist ebenfalls bekannt [Neumann-Spallart, 95], [Königstein, 98].

2.8 Der Halbleiter Antimontellurid, Sb_2Te_3

Antimontellurid ist ein V-VI-Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,3 eV [Landolt,17F]. Die meisten Verbindungen mit Elementen der Stickstoffgruppe mit Chalkogeniden zeigen mit der Stöchiometrie V_2VI_3 Halbleitereigenschaften. Elektronisch und strukturell ist Antimontellurid zu Wismuttellurid sehr ähnlich.

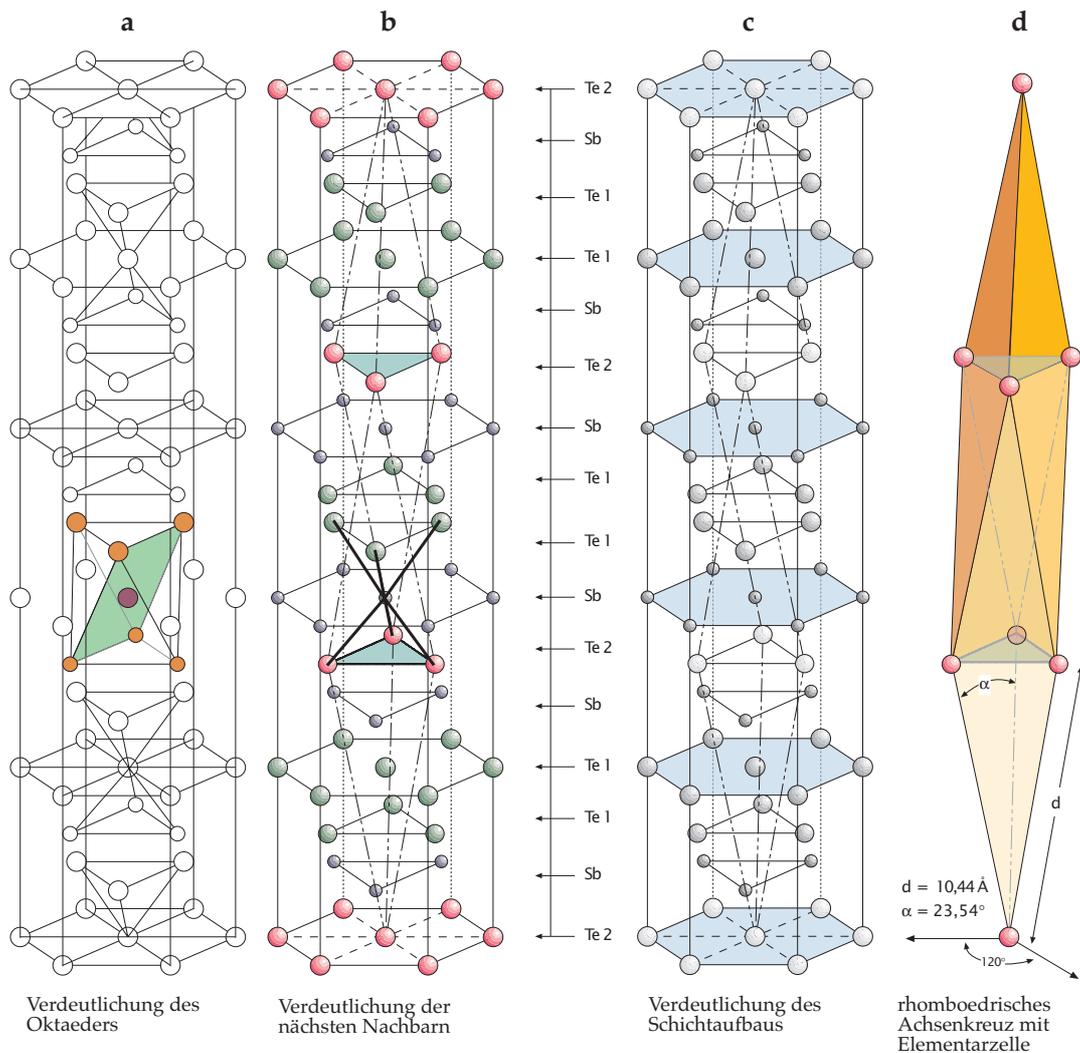
Technische Anwendung findet Sb_2Te_3 seit mehreren Jahrzehnten als Peltier-Element aufgrund seiner guten thermoelektrischen Eigenschaften. Eine weitere Eigenschaft ist die Fähigkeit, mittels Laserimpulsen reversibel zwischen einer amorphen und einer kristallinen Struktur hin und her zu springen [Watanabe, 82], [Fujimori, 88]. Seit wenigen Jahren findet Sb_2Te_3 deshalb industrielle Verwendung als Speichermedium in wiederbeschreibbaren CDs und DVDs. Seit 1999 wird es in der Forschung als Rückkontaktmaterial von CdTe-Solarzellen verwendet, um die Langzeitstabilität zu verbessern [Romeo, 99]. Sb_2Te_3 ist wie ZnTe immer p-Typ ebenfalls mit Ladungsträgerkonzentrationen bis $10^{20}/\text{cm}^3$ [Unkelbach, 73]. Im Jahr 2001 fand [Venkatasubramanian, 01] eine erhebliche Effizienzsteigerung des Peltier-Effekts mit $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichtstapeln, die das Potential besitzen, einen Wärmestrom bis $700 \text{ W}/\text{cm}^2$ zu fördern.

Folgende Herstellungsmethoden für Sb_2Te_3 sind bekannt: Ausfällung aus wässriger Lösung [Bruckl, 25], Zusammenschmelzen der Elemente [Oppenheim, 57]. Dünne Schichten wurden hergestellt durch Kathodenzerstäubung [Romeo, 99], organometallische chemische Dampfabcheidung (metal organic chemical vapour deposition, MOCVD) [Giani, 99], Blitzverdampfung (flash evaporation) [Patel, 84] und Sublimation (closed space sublimation, CSS) [Romeo, 01].

Sb_2Te_3 kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ und kann als hexagonale (Abb. 2.9 a, b, c) oder rhomboedrische (Abb. 2.9 d) Einheitszelle dargestellt werden [Stegherr, 69]. Es besteht in c-Richtung aus einem $\text{Te}^1\text{-Sb-Te}^2\text{-Sb-Te}^1$ -Schichtsystem wobei die Indizes 1 und 2 jeweils andere chemische Umgebungen für Te symbolisieren [Unkelbach, 73], [Drope, 75] [Krost, 81]. Bleiben die Atomsorten unberücksichtigt entspricht der Aufbau der kubisch dichtesten Kugelpackung ABCABC. Zwischen den aufeinanderfolgenden Te^1 -Schichten wirken nur van der Waals-Kräfte, während die Sb- Te^2 - bzw. Sb- Te^1 -Bindungen kovalenten bzw. kovalent-ionogenen Charakter haben. Die Bindungsabstände zwischen Atomen der gleichen Schicht sind deutlich größer (Tabelle 2.1) als zur benachbarten Schicht.

Tabelle 2.1: Kristallparameter von Sb_2Te_3 [Unkelbach, 73]

	Schichtabstand	Bindungsabstand	Bindungswinkel
Sb-Te(1)	1,78 Å	3,06 Å	88 °
Sb-Te(2)	1,94 Å	3,16 Å	84,5 °
Te(1)-Te(1)	2,62 Å	3,64 Å	71,4 °
Te-Te		4,25 Å	60 °


 Abb. 2.9: Die Sb_2Te_3 -Kristallstruktur

Jedes Atom ist oktaedrisch von jeweils drei nächsten Nachbarn der oberen und unteren Schicht umgeben (Abb. 2.9 a). Nur bei den Te^{2+} -Atomen ist der Oktaeder symmetrisch, da diese jeweils von sechs Sb umgeben sind. Bei der Te^{1+} - und den Sb-Atomen ist er durch verschiedene Bindungsabstände und Winkel verzerrt.

Die in der Literatur zu findenden Phasendiagramme des Sb-Te-Systems sind widersprüchlich. Nach [Abrikosov, 59] liegen zwischen Sb (α -Phase) und Sb_2Te_3 (δ -Phase) zwei Phasen mit breitem Existenzbereich (Abb. 2.10). Eine γ -Phase von 42% bis 55% Te und eine β -Phase von 18% bis 38% Te. Nach [Brown, 62] gibt es eine große Zwischenphase, die Brown δ -Phase nennt, mit einem Te-Anteil von 11% bis 60% (Abb 2.11). Zwischen 0% und 11% Te liegen die δ -Phase und Sb gemeinsam vor. Nach [Stegher, 69] existiert das $\text{Sb}/\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -Gemisch von 0% bis 20% Te, er lässt aber offen, ob es sich bei dem Bereich von 20% bis 60% Te um eine Mischkristallreihe oder eine Aufeinanderfolge von mehreren Phasen handelt. Nach [Endo, 27] existiert zwischen 3% und 55% Te ein Zwei-Phasen-Gemisch aus Sb_2Te_3 und Sb.

In dieser Arbeit wird der Bereich von 0% bis 60% Telluranteil vereinfacht Sb_xTe_y -Zwischenphase genannt. Alle Prozentangaben sind in Atomprozent. Alle Autoren geben im Bereich von 60% bis 100% Te ein Phasengemisch aus Te und der δ -Phase an.

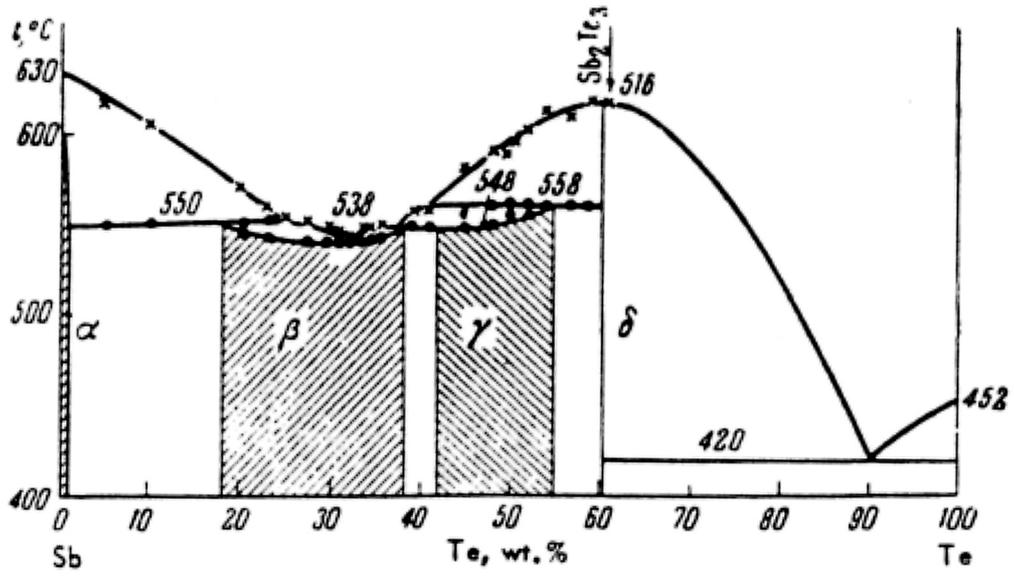


Abb. 2.10: Sb-Te-Phasendiagramm nach [Abrikosov, 59]

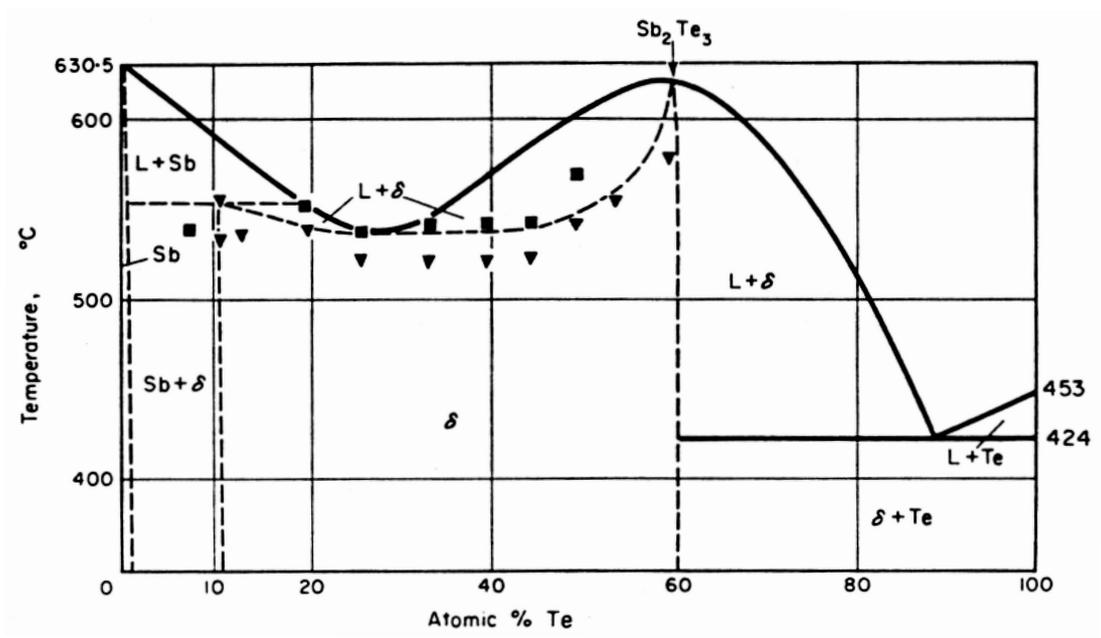


Abb. 2.11: Sb-Te-Phasendiagramm nach [Brown, 62]

3 Experimentelles

3.1 Elektrodeposition

Als Substrate für elektrochemische Abscheidungen oder Cyclovoltammogramme wurden vier verschiedene Materialien auf Sodalime-Glas als Substrat verwendet. Am häufigsten wurde Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO), 200 nm dick, mit einem Flächenwiderstand von $10 \Omega_{\square}$ von der Firma Merck-Balzers verwendet. Dieses Material ist trotz seiner Transparenz von 85% bis 92% im sichtbaren Wellenlängenbereich ausreichend leitfähig, so dass der Spannungsabfall innerhalb der Schicht bei den erhaltenen Stromdichten vernachlässigt werden kann. ITO zeichnet sich vor allem aus durch hohe chemische Resistenz gegenüber Säuren, ausreichende kathodische Belastbarkeit und hohe Wasserstoffüberspannung. Als weiteres TCO-Substrat wurde Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO) verwendet. Im Gegensatz zu ITO ist es chemisch noch stabiler gegen Säuren, jedoch kathodisch etwas weniger belastbar. Wenn auf TCO-Substraten Haftungsprobleme auftraten, wurde Glas/Mo (200 nm) verwendet. Die Substratgröße betrug $2,5 \cdot 5 \text{ cm}^2$.

Alle verwendeten Chemikalien hatten „p.a.-Reinheit“, soweit nicht anders vermerkt. Es wurde ausschließlich entionisiertes Wasser einer Millipore Anlage mit einem spezifischen Widerstand von $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ verwendet. Zur Deposition von Schichten wurde eine Phthalat-Lösung pH 4 der Firma Dr. Lange GmbH eingesetzt. Von TeO_2 und SbCl_3 wurden stark salz- und schwefelsaure 0,1 mol/L Stammlösungen angesetzt, die über den verwendeten Zeitraum keine Ausfällungsreaktionen zeigten.

Die Glas/ITO/CdS/CdTe-Substratgröße betrug $2,5 \cdot 2,5 \text{ cm}^2$, wobei eine Hälfte mit „Scotch-Tape #63“ abgeklebt wurde, um die Solarzellen bei sonst gleicher Prozessierung mit und ohne ZnTe vergleichen zu können. Auch alle anderen, in dieser Arbeit gezeigten Substrate wurden mit diesem Klebeband zur Hälfte abgedeckt. Damit keine Klebereste auf der CdTe-Oberfläche haften blieben, wurde eine Fläche von etwa $2,2 \cdot 1 \text{ cm}^2$ mit der nichtklebenden Seite auf das CdTe gelegt, bevor ein größeres Stück Klebeband auf das Substrat geklebt wurde.

Es wurde die Drei-Elektroden-Technik mittels eines Solartron 1287 Potentiostaten angewandt. Soweit nicht anders angegeben wurde die Silberchlorid-Elektrode ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}$, gesättigt, $E = 0,198 \text{ V}$ gegen Normalwasserstoffelektrode NHE) als Referenz verwendet. Soweit nicht anders angegeben beträgt die Vorschubgeschwindigkeit der Spannungsrampen von Cyclovoltammogrammen 10 mV/s .

Die Elektrolyte, in denen Tellurverbindungen bzw. Antimonverbindungen gelöst sind, werden im Folgenden Tellur- bzw. Antimonelektrolyte genannt. Die Summen der Konzentrationen der im Elektrolyten existierenden Te- bzw. Sb-enthaltenden Ionen werden vereinfacht Te-Konzentration bzw. Sb-Konzentration genannt.

3.2 Aufbringen des Rückkontaktmetalls

Nach der Abscheidung von ZnTe wurden 20 nm Nickel und 200 nm Gold aufgedampft. Nickel legierte während des Aufdampfens sehr schnell mit Wolfram, woraus die Wendel besteht. Nachdem ein Teil des Nickels verdampft war, schmolz die Ni/W-Legierung, welches den Aufdampfprozess sofort stoppte. Um eine ausreichende Leitfähigkeit zu bekommen, wurden deshalb noch 200 nm Gold aufgedampft.

Mit Sb_2Te_3 als Zwischenschicht wurde ausschließlich Molybdän als Rückkontaktmetall verwendet. Da sich Molybdän aufgrund des hohen Schmelz- und Siedepunktes nicht aufdampfen lässt, wurde es mittels Kathodenzerstäubung (Sputtering) aufgebracht. Die Schichtdicke betrug 350 nm bis 400 nm.

3.3 Ritzen der Solarzellen

Die fertige Solarzelle wird mit einer Stahlnadel in kleine Zellen unterteilt. Hierbei darf zum einen das ITO nicht beschädigt werden und zum anderen muss das CdTe glatt, ohne Flitter, aber vollständig durchgeritzt werden. Ein unsauberer Schnitt, bei dem ein Ni/Au-Flitter über die Ritzkante zum Rückkontakt der benachbarten Zelle reicht, lässt die Photostromdichte doppelt so hoch erscheinen wie ohne Flitter. Häufiger passierte es, dass diese Flitter in Kontakt mit dem ITO kamen. Hierdurch entsteht ein Kurzschluss, der im Extremfall den Photostrom auf Null reduziert. Die Diodenkennlinie wird in dem Fall zu einer Ohm'schen Gerade.

3.4 Beschleunigtes Altern der Solarzellen

Die übliche Arbeitstemperatur von CdTe-Solarzellen bei 1000 W/cm^2 solarer Einstrahlung beträgt etwa 65°C [Bonnet, 99]. Es wird vermutet, dass für das mit der Zeit auftretende Degradieren der Solarzelle vor allem Diffusionsprozesse verantwortlich sind. Da diese nach dem Fick'schen Gesetz exponentiell von der Temperatur abhängig sind, kann man von einem stark beschleunigten Alterungsprozess von Solarzellen unter Temperaturerhöhung ausgehen. Unter V_{OC} , bei 1000 W/m^2 und 80°C wird der Beschleunigungsfaktor auf 200, bei 100°C auf 1000 geschätzt [Hiltner, 99]. Unter N_2 -Atmosphäre wurden die Solarzellen mit einer 100 W Halogenlampe bestrahlt. Der Abstand wurde so gewählt, dass sich die gewünschte Temperatur, die mit einem Thermoelement permanent überwacht wurde, in der Solarzelle einstellte.

3.5 Verwendete Apparaturen zur Charakterisierung

Die Röntgendiffraktogramme (Bragg-Brentano-Geometrie) wurden mit einem Philips Diffraktometer PW 1800 im Institut für Mineralogie der Universität Hannover durchgeführt. Von den ZnTe- und Sb₂Te₃-Schichten wurden XRD-Aufnahmen oder Guinier-Aufnahmen erstellt. Für die XRD-Aufnahmen wurden die Schichten auf eine Größe von 2,5 • 2,5 cm² geschnitten. Diese wurden auf einen rotierenden Probenhalter geschraubt. Es wurde im Winkelbereich (2 θ) zwischen 20° und 70° mit einer Wellenlänge von CuK α = 1,5406 Å gemessen. Mit dieser Technik ist es möglich, die Orientierung der Schicht auf eine eventuell bevorzugte Wachstumsrichtung zu untersuchen. GI-XRD-Messungen an ZnTe-Schichten wurden am Hahn-Meitner-Institut Berlin an einem Diffraktometer der Firma Bruker aufgenommen.

XPS-Messungen an CdTe wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg mit einem Escalab 5 der Firma Vacuum Generators erstellt.

Transmissionsspektren wurden mit einem UV-VIS-IR-Spektrometer der Firma Bruins am ISFH aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen wurden mit einem Philips 525M am ISFH durchgeführt.

Die Schichtdickenmessungen wurden an einem Tencor Alphastep Profilometer ermittelt.

3.6 Messung von Stromdichte/Spannungskennlinien

Die Stromdichte/Spannungs-Kennlinien (J/U-Kennlinien) der Solarzellen wurden mit einem am ISFH gebauten Sonnensimulator erstellt. Hierbei entstanden einige Ungenauigkeiten beim Ermitteln des Wirkungsgrades:

1. Die verwendete Halogenlampe simuliert nur näherungsweise das Sonnenspektrum.
2. Die Kalibrierung erfolgte anfänglich mit einer Siliciumsolarzelle, dessen spektrale Empfindlichkeit unterschiedlich zu der einer CdTe-Solarzelle ist.
3. In den ersten 18 Monaten dieser Arbeit, solange mit ZnTe gearbeitet wurde, gelang es nicht, die Intensität örtlich homogen und zeitlich konstant zu halten. Die Intensitätsinhomogenität betrug etwa 10%.

Erst größerer apparativer Aufwand und die Verwendung einer CdTe-Referenzsolarzelle im Jahr 2000 lieferten Wirkungsgrade, die mit denen unserer Projektpartner verglichen werden konnten.

Ein absoluter Vergleich der Wirkungsgrade unterschiedlich prozessierter Zellen wurde aus diesen Gründen unterlassen. Weitgehend unabhängig von der Intensität sind der Füllfaktor und die Leerlaufspannung U_{OC} .

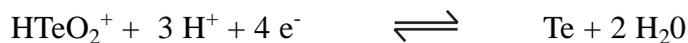
4 Die elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von ZnTe-Schichten

4.1 Der ZnTe-Elektrolyt

Die elektrochemische Abscheidung von dünnen ZnTe-Schichten wurde erstmals von [Mondal, 92] veröffentlicht. Die Autoren verwendeten Glas/ITO/CdS/CdTe als Substrat. Ziel war, wie in dieser Arbeit, einen Ohm'schen Kontakt auf CdTe herzustellen. Sie erreichten einen Wirkungsgrad von 8,7%, indem sie ZnTe zusätzlich mit Cu dotierten. Weder der Mechanismus der Elektrodeposition noch Untersuchungen zur Langzeitstabilität der CdTe-Solarzelle wurden von Mondal veröffentlicht.

Den Mechanismus hierzu untersuchten [Königstein, 98] und [Neumann-Spallart, 95]. Ein wichtiges Modell für die Elektrodeposition von Halbleitern und Legierungen entwickelten [Kröger, 78] und [Panicker, 78]. Dieses Modell erlaubt Berechnungen des Potentialbereichs zur Elektrodeposition. Da das Modell zum weiteren Verständnis der beobachteten Phänomene essentiell ist, wird es am Beispiel von ZnTe erläutert.

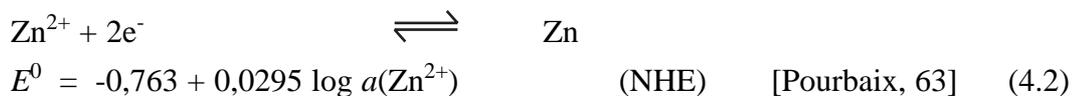
Es wird angenommen, dass Te in wässrigen, schwefelsauren Elektrolyten in Form des Tellurylkations HTeO_2^+ elektrochemisch aktiv ist. Das Redoxpotential für die Reaktion



errechnet sich nach Gleichung (4.1).

$$E^0 = 0,551 - 0,443 \cdot \text{pH} + \log a(\text{HTeO}_2^+) \quad (\text{NHE}) \quad [\text{Pourbaix, 63}] \quad (4.1)$$

Für Zn/Zn^{2+} errechnet sich das Potential nach Gleichung (4.2).



Die Reaktion



ist, verglichen mit anderen II-VI-Halbleitern, mäßig exotherm ($H^0 = -104,25 \text{ kJ/mol}$, $S^0 = 125,3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$). Der Energiegewinn (G^0 ist die freie Standard-Bildungsenthalpie) dieser Reaktion unterstützt die Elektrodeposition, weil das anzulegende Potential vermindert werden kann. Wie aus Gleichung (4.2) ersichtlich, lässt sich Zn bei einer Aktivität von $a = 1$ erst bei Potentialen unterhalb (negativer) $-0,763 \text{ V}$ abscheiden. Durch die Reaktionsenthalpie von ZnTe kann die Reaktion auch oberhalb

dieses Potentials stattfinden. Dieser Bereich der Elektrodeposition wird als Unterpotentialabscheidung bezeichnet. Das theoretische Potentialfenster lässt sich durch Krögers Modell berechnen:

$$E = | G / r \cdot m \cdot F | \quad (4.4)$$

mit:

E = Verschiebung des Standardredoxpotentials des Metalls

G = Gibbs Energie

r = Anzahl der Metallatome pro Molekül

m = Oxidationszahl des Metalls

F = Faradaykonstante

Für ZnTe ergibt sich daraus

$$E = 141600 \text{ Jmol}^{-1} / 1 \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,734 \text{ V}$$

ZnTe kann hiernach bei $a(\text{Zn}^{2+}) = 1$ zwischen $E_0 = -0,763 \text{ V}$ und $E_0 + E = -0,029 \text{ V}$ abgeschieden werden (gegen NHE).

Kröger unterteilt zwei Klassen von Verbindungen mit der allgemeinen Formel M_rN_s :

Klasse 1 $(E_{NO} - E_{MO}) > | G / r \cdot m \cdot F |$

Klasse 2 $(E_{NO} - E_{MO}) < | G / r \cdot m \cdot F |$

E_{NO} und E_{MO} sind die Standardredoxpotentiale des Nichtmetalls bzw. des Metalls.

Für ZnTe ergibt sich : **1,314 V > 0,734 V**

Klasse 1: Wenn die Aktivität des Metallions viel größer ist als die des Nichtmetallions ($aM^{m+} \gg aN^{n+}$), dann ist das Metall über den ganzen Potentialbereich, für den die stöchiometrische Abscheidung möglich ist, potentialbestimmend.

Klasse 2: Das Nichtmetall ist potentialbestimmend für $aM^{m+} \ll aN^{n+}$.

ZnTe gehört hiernach zu Klasse 1, da die Löslichkeit von TeO_2 ohne komplexierende Gruppen bei pH 3 und 20°C bei etwa 10^{-5} mol/L liegt. Die Löslichkeit von ZnSO_4 beträgt $0,187 \text{ mol/L}$. In der Literatur [Neumann-Spallart, 95] sind Verhältnisse der Ionenkonzentrationen $c\text{HTeO}_2^+ / c\text{Zn}^{2+}$ von 10^{-4} bis 10^{-6} veröffentlicht.

Um das Verhalten des Elektrolyten und der ITO-Elektrode zu studieren, wurde bei den ersten Cyclovoltammogrammen (CV) noch kein Te zugefügt. **Abb. 4.1** zeigt drei Cyclovoltammogramme. Im ersten CV (durchgezogene dicke Linie) besteht der Elektrolyt nur aus dem Leitsalz K_2SO_4 und einer geringen Menge Schwefelsäure, die zum Einstellen des pH-Wertes von 2,7 nötig ist. Man beobachtet einen kathodischen

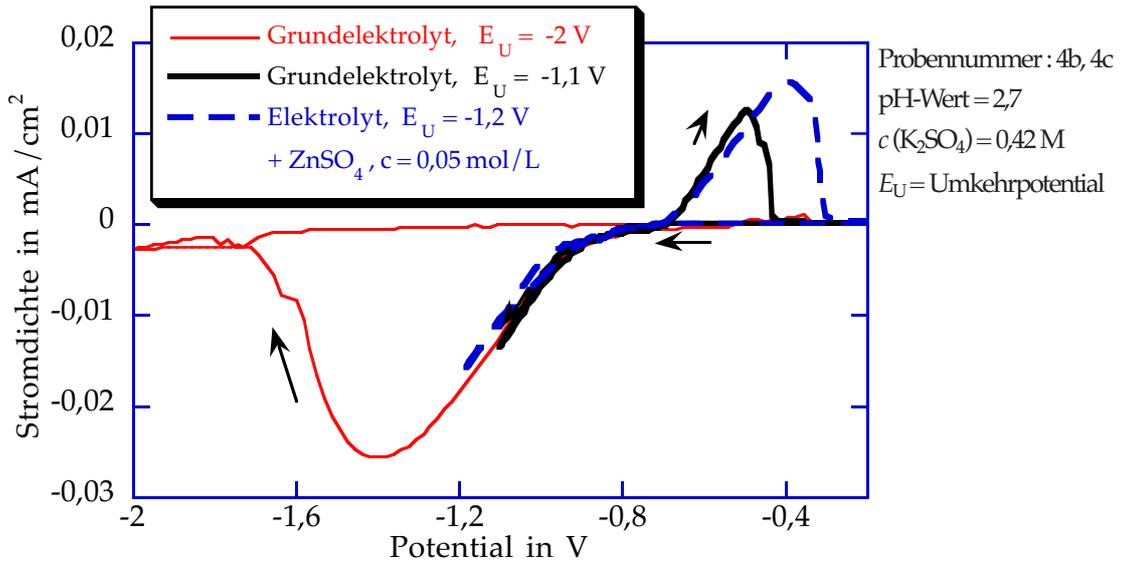


Abb. 4.1: Cyclovoltammogramme zur Untersuchung von Elektrolyt und Arbeitselektrode

Stromfluss ab -0,9 V. Dieser setzt sich zusammen aus der Reduktion von In_2O_3 (Gleichung 4.5) und der Wasserstoffentwicklung (Gleichung 4.6).



Der anodische Peak der Rückspannungsrampe resultiert aus der Auflösung des vorher entstandenen Indiums (Gleichung 4.7).



Bei einem negativeren Umkehrpotential (dünne Linie) löst sich die ITO-Schicht nach Gleichung (4.5) nahezu vollständig auf. Das restliche In leitet den Strom nicht wie das vorher geschlossene ITO, weshalb der Strom fast gegen Null geht. Bei einem Elektrolyten ohne ein deponierbares Metall tritt diese Reaktion in Abhängigkeit vom pH-Wert schon bei Potentialen um -1 V ein. Bei negativeren Potentialen ist sie beschleunigt. Scheidet sich ein Metall auf dem ITO ab und bedeckt es vollständig, kann eine geringe anfängliche ITO-Auflösung akzeptiert werden. Wie aus dem gestrichelt dargestellten Cyclovoltammogramm, bei dem der Elektrolyt Zn^{2+} enthält, ersichtlich ist, kann Zink nicht unter diesen Bedingungen auf ITO abgeschieden werden. Der höhere anodische Peak resultiert aus der bei negativerem Umkehrpotential größeren Menge reduzierten Indiums.

In **Abb. 4.2** ist ein Cyclovoltammogramm eines Elektrolyten für die ZnTe-Abscheidung gezeigt. Der mit „1“ gekennzeichnete kathodische Strom zeigt die Te-Abscheidung. Mit

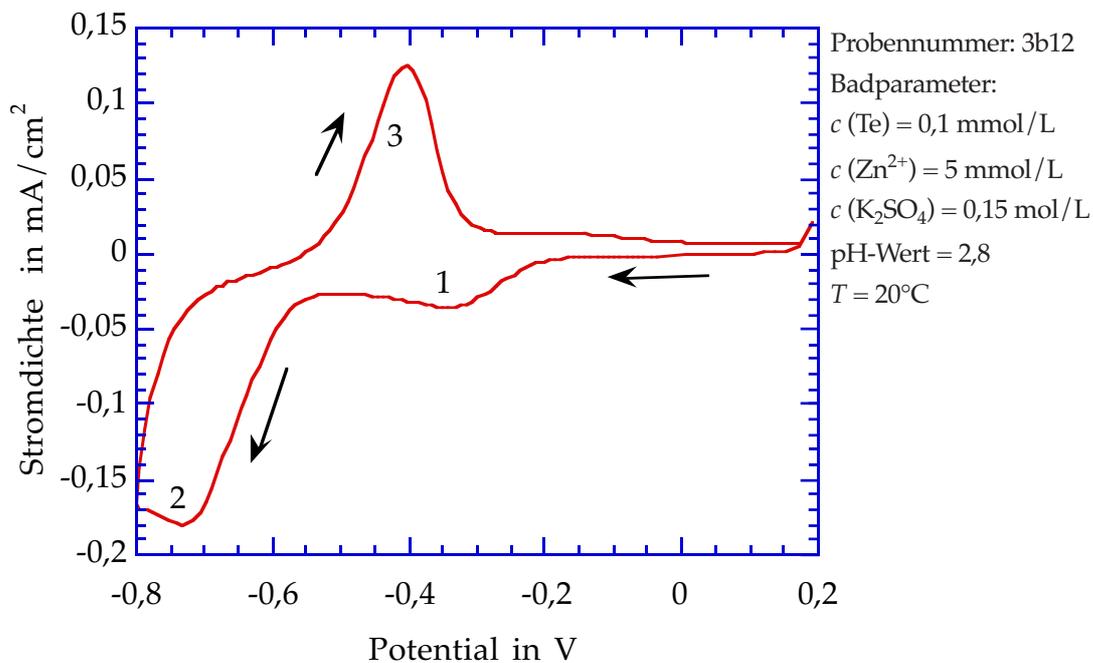


Abb. 4.2: Cyclovoltammogramm eines zur Abscheidung von ZnTe geeigneten Elektrolyten

einem pH-Wert von 3,2 und einer Te-Konzentration von 0,4 mmol/L ergibt sich aus Gleichung (4.1) ein Redoxpotential von 0,16 V gegen Ag/AgCl. Die tatsächliche Abscheidung tritt erst bei -0,2 V auf, woraus sich eine Te-Überspannung von 0,36 V ergibt. Diese ist auf eine kinetische Hemmung des heterogenen Ladungstransfers zurückzuführen.

Ab etwa -0,55 V wird eine weitere Stromerhöhung beobachtet, die auf die Abscheidung von Zn als ZnTe (Gleichung 4.8) zurückzuführen ist.



Der Peakstrom dieser Reaktion ist mit „2“ markiert. Da das Umkehrpotential bei -0,8 V liegt, setzt noch keine ITO-Reduktion ein. Deshalb kann der anodische Peak, der bei -0,4 V sein Maximum hat, eindeutig der Umkehrreaktion von Gleichung (4.8), der Auflösung von Zn aus ZnTe, zugeordnet werden. Die Auflösung von Te kann erst bei positiveren Potentialen als 0,16 V stattfinden. Sie setzt bei etwa 0,2 V ein, welches jedoch nicht in Abb. 4.2 gezeigt ist.

4.2 Optische Charakterisierung von ZnTe

Zur Charakterisierung der ZnTe-Schichten wurden Transmissionsspektren aufgenommen. Es wurde nur die direkte Transmission gemessen, diffus transmittierte Strahlung bleibt unberücksichtigt. [Abb. 4.3](#) zeigt Transmissionsspektren von drei ZnTe-Schichten, die bei unterschiedlichen Potentialen hergestellt wurden.

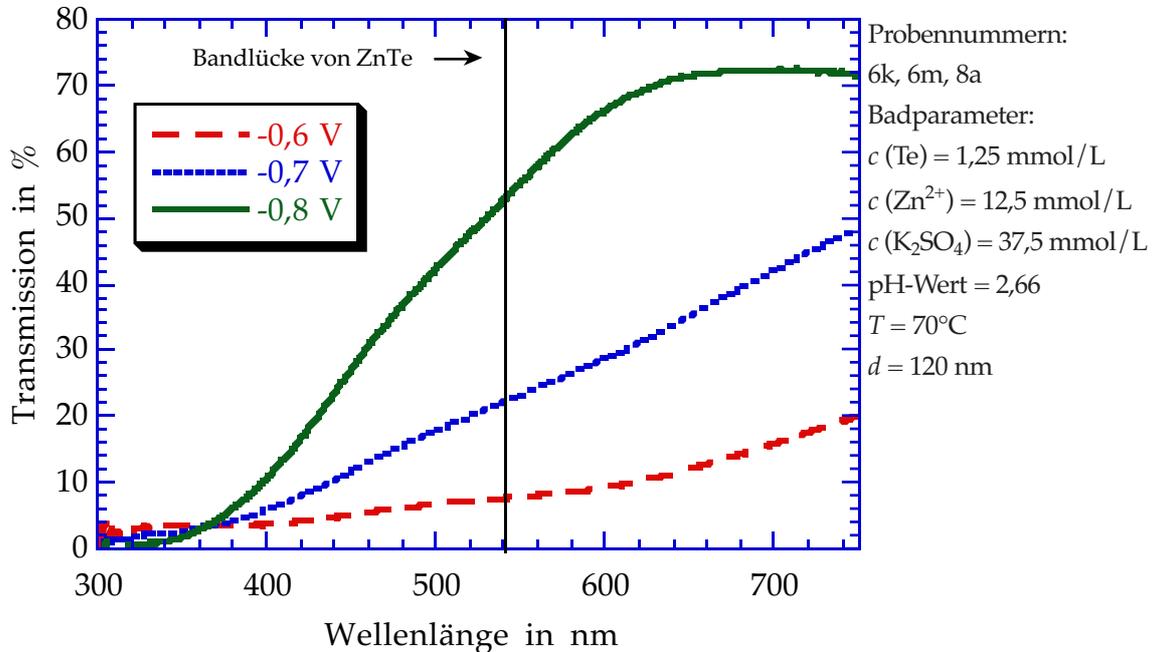


Abb. 4.3: Transmissionsspektren von ZnTe/Te-Schichten mit unterschiedlichem Zn-Anteil

Die senkrechte Linie bei 540 nm entspricht der Bandlücke (2,3 eV) von reinem kristallinem ZnTe. Wie aus dem Cyclovoltammogramm in [Abb. 4.2](#) zu erwarten, wird bei einem Potential von -0,6 V überwiegend Tellur abgeschieden, welches mit einer Bandlücke von 0,33 eV [Landolt, 17E] im gezeigten Wellenlängenbereich undurchlässig ist.

Mit negativerem Potential erhöht sich der Zink-Anteil bis zu stöchiometrischem ZnTe (durchgezogene Linie). ZnTe ist rötlich durchsichtig, während Tellur entweder mattschwarz (amorph) oder metallisch glänzend (kristallin) ist. Aufgrund der geringen Schichtdicke wird auch energiereicheres Licht, als der Bandlücke von ZnTe entsprechend, noch transmittiert.

Ein am ISFH gemessenes Spektrum von elektrodeponiertem ZnTe und ein Spektrum aus der Literatur [Kashyout, 97] ist in [Abb. 4.4](#) gezeigt. Kashyout gibt für ZnTe, das bei 400°C getempert wurde, eine Bandlücke von 2,3 eV an. Für das publizierte Transmissionsspektrum ist dieser Wert nicht möglich, da bei einer Schichtdicke von 700 nm unterhalb einer Wellenlänge von 540 nm kaum Licht transmittiert werden sollte. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem Literaturspektrum um ZnO, das beim Tempern bei O₂-Anwesenheit sehr leicht entsteht.

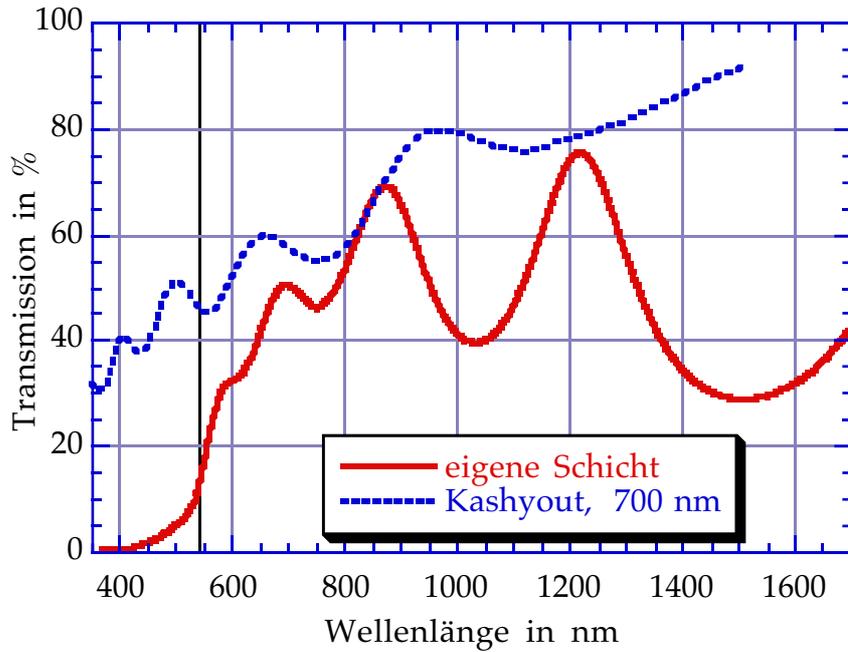


Abb. 4.4: Vergleich von ZnTe-Transmissionsspektren (Probennummer 81f)

Abb. 4.5 zeigt den Unterschied in der Transmission von frisch deponiertem und getempertem ZnTe. Zum Tempern wurde Stickstoff mit einer Reinheit von 99,999% verwendet. Es wurde dieselbe Schicht vermessen. Anhand des steileren Anstiegs der getemperten Schicht kann man auf größere Kristallite schließen. Grund hierfür kann die kleinere Bandlückenverteilung sein, da beim Tempern weniger aber dafür perfektere Kristalle entstehen.

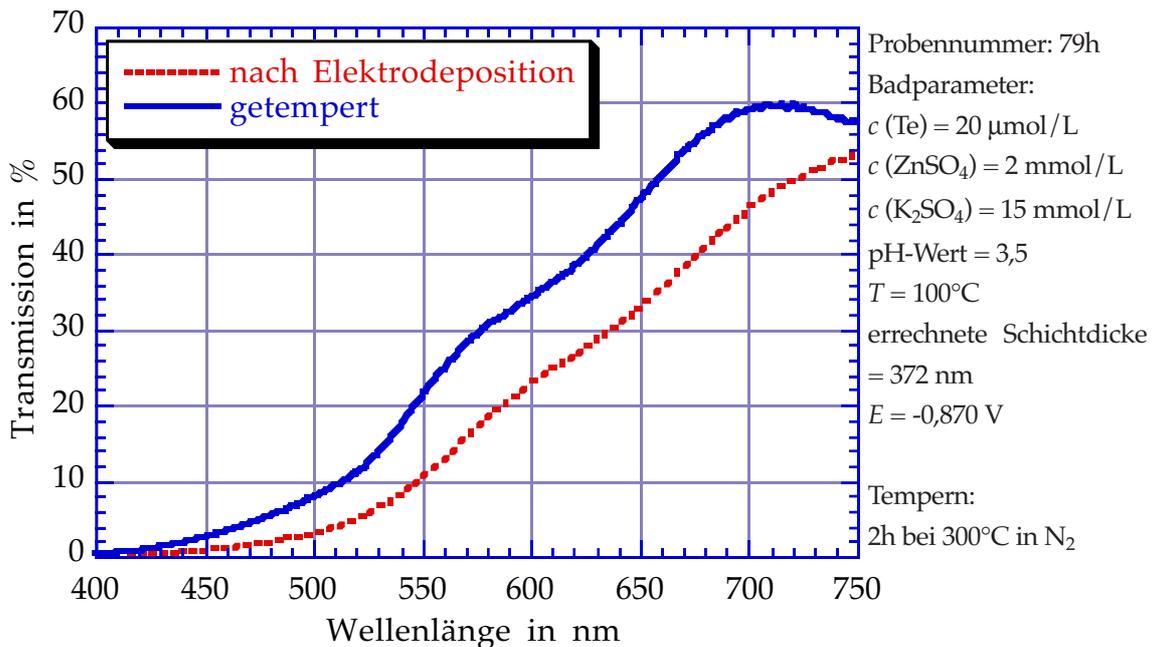


Abb. 4.5: Transmission von getempertem und frisch deponiertem ZnTe

4.3 Strukturelle Charakterisierung von ZnTe

Zur strukturellen Charakterisierung wurden die Schichten mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Die Schichten sind in der Bragg-Brentano-Anordnung oder mit streifendem Einfall vermessen worden. **Abb. 4.6** zeigt phasenreines ZnTe auf CdTe (unteres Muster) und auf ITO (oberes Muster). Auf CdTe wurde eine Ladungsmenge von 3,24 C auf 5,25 cm² abgeschieden. Mit einer Stromausbeute von 74% berechnet sich die ZnTe-Schichtdicke auf 250 nm. Die 10 µm dicke CdTe-Schicht ergibt mehr als zehnmal so viele Zählimpulse, weshalb eine logarithmische Darstellung gewählt wurde. Messungen mit streifendem Einfall waren nur einmalig am Hahn-Meitner-Institut Berlin möglich und ergaben keine zusätzlichen Informationen. Bei Schichtdicken kleiner als 50 nm kann auf diese Messmethode jedoch nicht verzichtet werden.

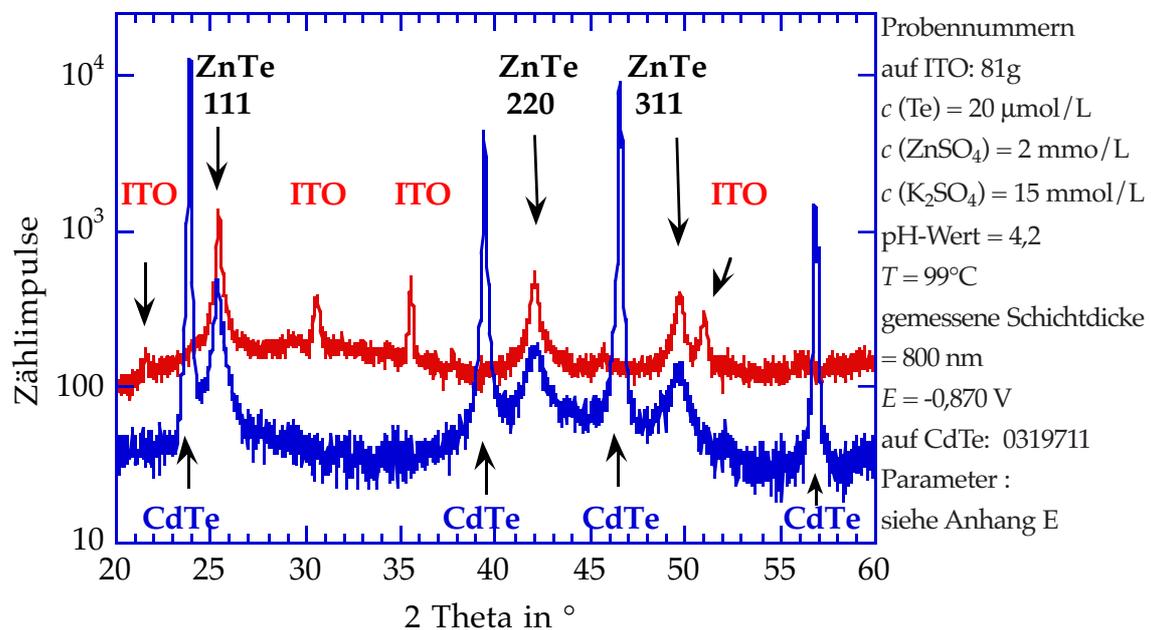


Abb. 4.6: Röntgendiffraktogramme von ZnTe auf ITO (oben) und CdTe

Die ZnTe-Schicht auf CdTe in **Abb. 4.6** wurde galvanostatisch mit einer Stromdichte von 38 µA/cm² hergestellt. Diese Stromdichte wurde zuvor aus ZnTe-Abscheidungen auf ITO als für stöchiometrisches ZnTe optimal ermittelt. Da die CdTe-Schicht einen Widerstand darstellt und damit einen Potentialabfall verursacht, konnte nur auf diese Weise das für ZnTe richtige Potential ermittelt werden. Das Potential bei dieser Abscheidung stellte sich bei gleicher Stromdichte etwa 100 mV negativer ein als bei den ITO-Substraten.

Abb. 4.7 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von ZnTe auf CdTe (links) und ZnTe auf ITO (rechts). Ein deutlicher Unterschied im Kristallwachstum ist erkennbar. Die Agglomerate von ZnTe auf ITO sind kugelähnlich, wodurch sich die Schicht leichter schließt als bei stäbchenförmigem Wachstum auf CdTe. Bei einer solch lückenhaften Struktur des ZnTe kommt das Rückkontaktmetall (Ni, Mo oder Au) immer noch in direkten Kontakt mit CdTe und kann somit nicht als Diffusionsbarriere dienen. Dieses wird im nächsten Kapitel näher erläutert.

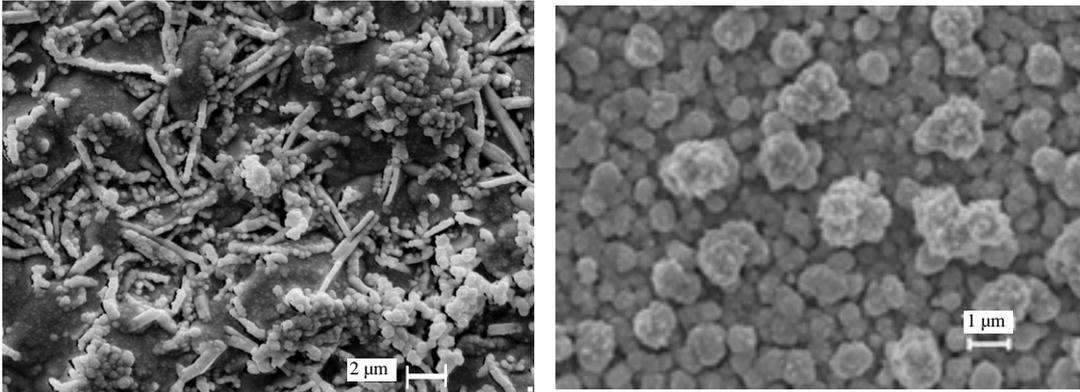


Abb. 4.7: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von ZnTe auf CdTe (links, Nr. 0325609) und auf ITO (Nr. 81g)

5 Charakterisierung von CdTe-Solarzellen mit ZnTe als Zwischenschicht

Bringt man ein Metall auf eine unbehandelte CdTe-Oberfläche auf, entsteht immer eine Barriere für Löcher (Kapitel 2). Um das zu vermeiden, gibt es zwei Methoden einen Ohm'schen Kontakt herzustellen. Entweder wird eine Zwischenschicht eingebracht oder die CdTe-Oberfläche wird chemisch behandelt. Auch eine Kombination von beidem ist denkbar. Über Ohm'sche Kontakte gibt es bereits zahlreiche Veröffentlichungen. Eine umfassende Übersicht gibt [Ponpon, 85]. Die bekanntesten Ätzlösungen zur Behandlung der CdTe-Oberfläche sind Br_2 /Methanol [Siponmaa, 95], Chromschwefelsäure [Anthony, 82] und $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemische [Siponmaa, 95]. Als Rückkontaktmaterial wird häufig Cu-haltige Graphitpaste [Uda, 83], Cu, Ni, Au oder Mo verwendet. Einen Ohm'schen Kontakt wurde auch mit HgTe [Chu, 91], ZnTe/Ni [Meyers, 88] oder $\text{Cu}_2\text{Te}/\text{Au}$ [Uda, 98] als Zwischenschicht erreicht. Teilweise wurden diese Kontakte auf einkristallinem CdTe hergestellt. Keiner dieser Autoren äusserte sich über die Langzeitstabilität des Kontaktes.

Da sich innerhalb weniger Stunden an der Luft auf der CdTe-Oberfläche TeO_2 bildet (s. Kapitel 5.3), muss vor dem Aufbringen einer Schicht in jedem Fall die Oberfläche behandelt werden. Die CdTe-Schichten, die mir zur Verfügung gestellt wurden, wurden von der Firma ANTEC GmbH in Kelkheim hergestellt. Allein durch den Transport unter Luftatmosphäre wiesen sie eine deutliche Oberflächenoxidation auf.

5.1 Einfluss von bromhaltigen Ätzlösungen auf die Solarzelle

Es wurde eine Methanollösung mit einem Br_2 -Gehalt von 0,05% angesetzt. In diese Lösung wurde bei Raumtemperatur die CdTe-Schicht für 30 s getaucht und anschließend mit Methanol gespült. Diese Ätzlösung entfernt oberflächlich gebundenes S, Cl, O, aber nicht C [Iller, 98]. Außerdem löst es auf den ersten 5 nm selektiv etwas Cd aus CdTe heraus, wobei Te^0 entsteht [Anthony, 82].

Abb. 5.1 zeigt vier Stromdichte/Spannungskennlinien (J/U-Kennlinien) einer CdTe/ZnTe/Ni/Au-Solarzelle, die mit Br_2 /Methanollösung, wie oben beschrieben, behandelt wurde. Die Kennlinienparameter dieser Solarzellen sind in **Tabelle 5.1** dargestellt. Es werden zwei Solarzellen, mit und ohne ZnTe, miteinander verglichen. Auffällig ist, dass die Solarzelle mit ZnTe anfänglich nur einen schwachen roll-over und den höchsten Wirkungsgrad zeigt. Die Solarzelle ohne ZnTe zeigt einen deutlichen roll-over, dessen „Abknicken“ schon im Arbeitsbereich (2. Quadrant) beginnt. Während des Alterns bildete sich auch bei der Solarzelle mit ZnTe eine Rückdiode. Die Schlussfolgerung ist, dass obwohl der aus der Literatur bekannte Ohm'sche Kontakt auf CdTe/Ni/Au reproduziert werden konnte, die Kombination CdTe/ZnTe/Ni/Au mit dieser Vorbehandlung der CdTe-Oberfläche aufgrund schneller Alterung ungeeignet ist.

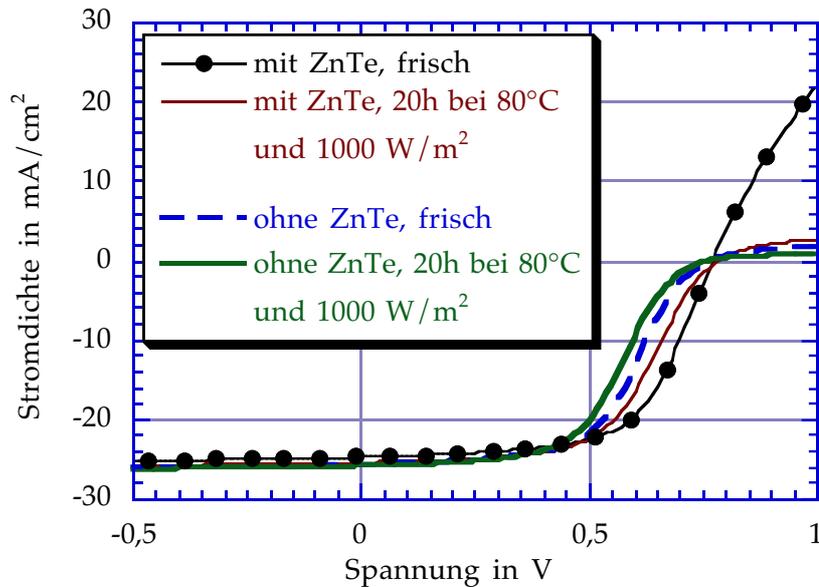


Abb. 5.1: J/U-Kennlinien des Alterungstests von einer mit Br₂/Methanol geätzten CdTe-Solarzelle (Nr. 0315805)

Tabelle 5.1: Parameter der in Abb. 5.1 dargestellten Kennlinien

	η in %	FF in %	U_{oc} in mV	I_{sc} in mA/cm ²
+ZnTe frisch	11,9	62,4	770	24,7
+ZnTe, 20h 80°C	11,2	56,9	781	25,4
ohne ZnTe frisch	10,9	54,8	774	25,7
ohne ZnTe 20h 80°C	10,3	51,9	768	25,9

5.2 Einfluss von sauren Ätzlösungen auf die Solarzelle

Die aus der Literatur bekannten Säuregemische lösen nicht nur das Oxid, sondern auch das CdTe auf. Die publizierten Ätzlösungen mit Chromschwefelsäure wurden an CdTe-Einkristallen untersucht. Polykristallines CdTe löst sich in stark oxidierenden Säuren wie Chromschwefelsäure oder Königswasser innerhalb von wenigen Sekunden vollständig auf. Für dünne Schichten von 5-10 μm sind diese Ätzlösungen nicht geeignet. Verdünntes Königswasser, bestehend aus 13% HNO₃, 15% HCl und 72% Wasser, wurde dennoch als Ätzlösung ausprobiert, da es nicht in der Literatur gefunden wurde. Der Wirkungsgrad der Solarzellen ist mit ZnTe-Schicht sogar niedriger als ohne. Die Langzeitstabilität ist ähnlich wie bei der Behandlung mit Br₂/Methanol: eine starke Degradation unabhängig von der ZnTe-Schicht (siehe [Tabelle 5.2](#)). Die J/U-Kennlinie ([Abb. 5.2](#)) der frischen Solarzelle mit ZnTe zeigt zusätzlich zum roll-over noch einen Parallelwiderstand, der ebenfalls den Füllfaktor verringert.

Die von den Cadback-Projektpartnern am häufigsten verwendete Ätzlösung ist eine

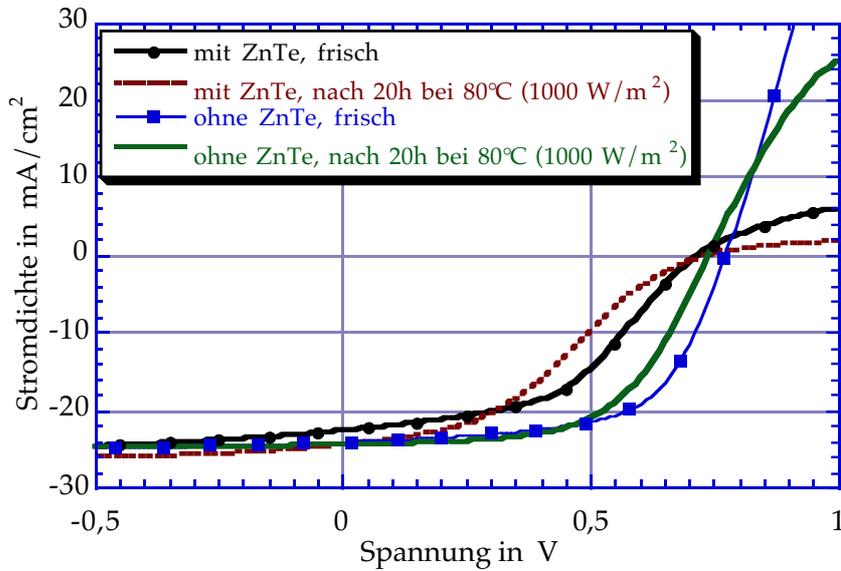
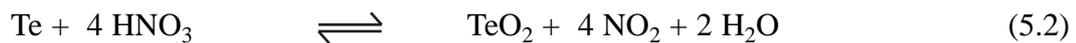


Abb. 5.2: J/U-Kennlinien des Alterungstests von einer mit HCl/HNO₃-geätzten CdTe-Solarzelle (Nr. 0319716)

Tabelle 5.2: Parameter der in Abb. 5.2 dargestellten Kennlinien

	η in %	FF in %	U_{oc} in mV	I_{sc} in mA/cm ²
+ZnTe frisch	7,7	47,4	720	22,7
+ZnTe, 20h 80°C	6,5	36,0	740	24,5
ohne ZnTe frisch	11,5	62,1	771	24,1
ohne ZnTe 20h 80°C	10,6	58,5	740	24,5

Mischung aus H₃PO₄ (34%) und HNO₃ (7%) in Wasser. Kurz nach dem Eintauchen in diese Lösung entstehen NO₂-Bläschen an der Oberfläche. Nach 7 s Stickoxidentwicklung wird die CdTe-Schicht mit VE-Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Durch das Ätzen wird die sonst hydrophobe CdTe-Oberfläche hydrophil. Der Einfluss dieser Ätzlösung wurde in der Literatur mittels XPS untersucht [Stratieva, 98]. Die Oberfläche wurde Tellur-reich und bestand aus Te⁰ und TeO₂. Folgende Reaktionen wurden vorgeschlagen:



Eine Strukturanalyse (Abb. 5.3) unterstützt diese These und zeigt, dass sich das Cadmium aus dem CdTe-Gitter herauslöst und sich ein Te-Gitter (JCPDS Nr. 36-1452) bildet. Dass sich schon bei Raumtemperatur aus kubischem CdTe trigonales Tellur bildet, ist sehr überraschend. Im Gegensatz hierzu ist bei Raumtemperatur elektrochemisch abgeschiedenes Tellur amorph. Da diese Messung in der Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt wurde, muss die Tellur-Schicht mindestens 100 nm dick sein.

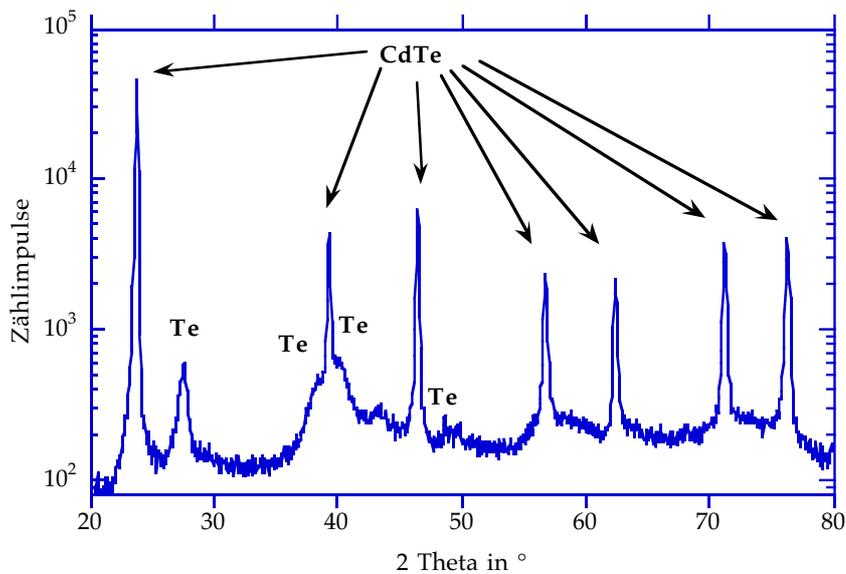


Abb. 5.3: Diffraktogramm einer $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{HNO}_3$ geätzten CdTe-Schicht
(Probennummer: 455_2bb_1)

In **Abb. 5.4** ist die Auswirkung des Alterungstests einer mit $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ geätzten Solarzelle gezeigt. Anhand der Kennlinie der Solarzelle ohne ZnTe ist zu sehen, dass ein hoher Füllfaktor (**Tabelle 5.3**) trotz roll-over erreichbar ist. Die in **Tabelle 5.3** dargestellten Stromdichten und Wirkungsgrade sind etwa 15% zu hoch. Aufgrund der anfänglich fehlenden Möglichkeit der Kalibrierung des Sonnensimulators konnte zu der Zeit die Lichtintensität des Sonnensimulators nicht bestimmt werden. Die Messungen sind trotzdem untereinander vergleichbar. Üblicherweise betragen die Stromdichten der CdTe-Solarzellen von der Firma ANTEC zwischen 21 mA/cm^2 und 24 mA/cm^2 . Da auch bei dieser Vorbehandlung mit ZnTe ein schlechteres Ergebnis erzielt wurde, wurden neue Ätzlösungen untersucht.

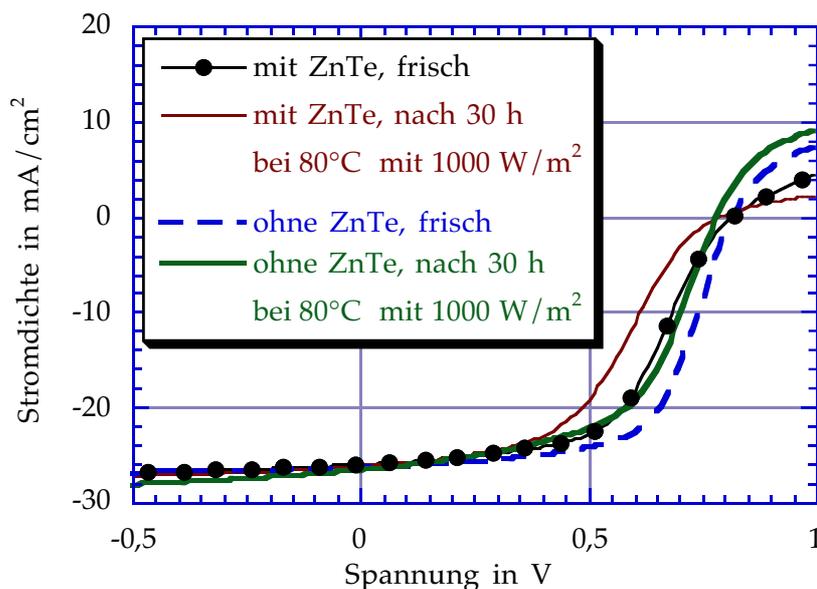


Abb. 5.4: J/U-Kennlinien des Alterungstest von einer mit $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ geätzten CdTe-Solarzelle (Nr. 0319710)

Tabelle 5.3: Parameter der in Abb. 5.4 dargestellten Kennlinien

	η in %	FF in %	U_{oc} in mV	I_{sc} in mA/cm ²
+ZnTe frisch	11,7	55,3	813	25,9
+ZnTe, 20h 80°C	9,7	47,2	787	26,6
ohne ZnTe frisch	13,6	63,2	819	26,4
ohne ZnTe 20h 80°C	11,7	56,2	783	26,6

5.3 Einfluss von Alkalihydroxidlösungen auf die Solarzelle

Die Ätzlösungen enthielten jeweils 1M LiOH, NaOH oder KOH in einem Methanol/Wasser-Gemisch (25 Vol% Methanol). Methanol wurde zugegeben, um eine bessere Benetzung der hydrophoben CdTe-Oberfläche zu erreichen. Nur die Behandlung mit LiOH-Lösung ergab in Kombination mit ZnTe einen guten Wirkungsgrad (>12%) der Solarzelle. Die J/U-Kennlinien der besten mit LiOH geätzten Solarzelle sind in [Abb. 5.5](#) dargestellt, die entsprechenden Parameter sind in [Tabelle 5.4](#) aufgeführt. Unter allen am ISFH hergestellten CdTe-Solarzellen mit ZnTe hatte diese den höchsten Wirkungsgrad. Die CdTe-Schicht wurde 20 s in eine 40°C warme LiOH-Lösung getaucht, mit Wasser gespült und mit N₂ trocken geblasen. Bei diesem Experiment löste sich das Klebeband nach einigen Minuten, so dass auch dort, wo abgeklebt war, ZnTe abgeschieden wurde. Gerade diese, vermutlich mit Klebstoff behafteten Bereiche mit verminderter ZnTe-Schichtdicke, ergaben die höchsten Anfangswirkungsgrade. Die ZnTe-Schicht wurde

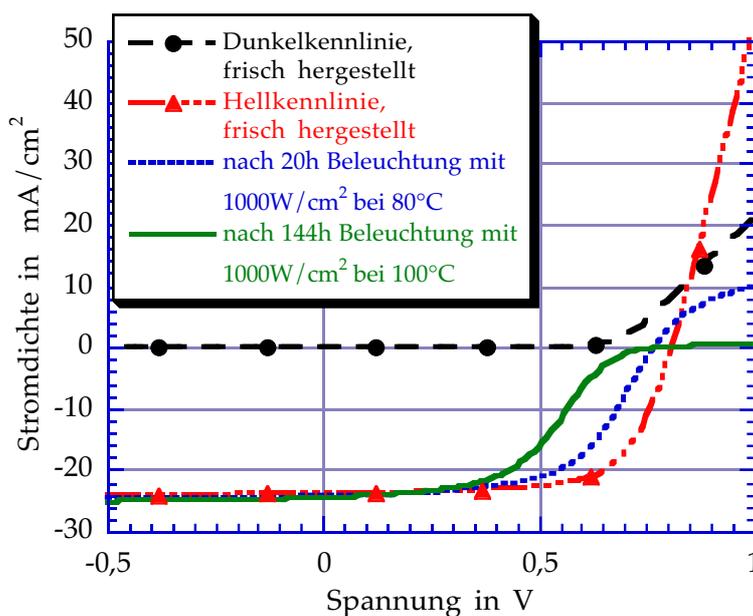


Abb. 5.5: J/U-Kennlinien des Alterungstests von einer mit LiOH-geätzten CdTe-Solarzelle (Nr. 0319712)

Tabelle 5.4: Parameter der in Abb. 5.5 dargestellten Kennlinien

	η in %	FF in %	U_{OC} in mV	I_{SC} in mA/cm ²
frisch	13,1	68,1	808	23,8
20h 80°C	10,9	58,9	767	24,2
6d 100°C	8,7	45,5	780	24,5

potentiostatisch bei -1,42 V gegen Ag/Ag₂SO₄ (-663 mV gegen NHE) und in 100°C heißer Lösung abgeschieden. Anschließend wurden 10 nm Ni und 250 nm Au aufgedampft. Die frisch hergestellte Solarzelle zeigt keinen roll-over und einen Wirkungsgrad über 13%. Die in **Tabelle 5.4** dargestellten Parameter sind mit einem kalibrierten Sonnensimulator vermessen. Nach 144 h Beleuchtung mit 1000 W/m² bei 100°C, welches einem tatsächlichen Alter von 16,7 Jahren entspricht (Kapitel 3), verringerte sich der Wirkungsgrad von 13,1% auf 8,7%. Der Grund dieser Degradation ist immer noch nicht vollständig geklärt. Da aber die ZnTe-Schicht nicht deckend ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass, wie schon bei Projektbeginn vermutet, die Diffusion vom Rückkontaktmetall dafür verantwortlich ist.

Der Einfluss der LiOH-Ätzlösung wurde mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. **Abb. 5.6** zeigt XPS-Spektren einer CdTe-Oberfläche vor und nach dem Ätzen mit LiOH-Lösung. Der a-Peak (Te3d_{3/2}) der Doublets 1a/1b und 2a/2b wird zur Identifikation [Perkin-Elmer, 78] verwendet. Der Peak 1a bei 572,5 eV zeigt die Anwesenheit von Te im CdTe, der Peak bei 575,9 eV die von Te in TeO₂. Man beobachtet vollständiges Weglösen des oberflächlichen Oxids, wobei kein elementares Te gebildet wird (Gleichung 5.3).

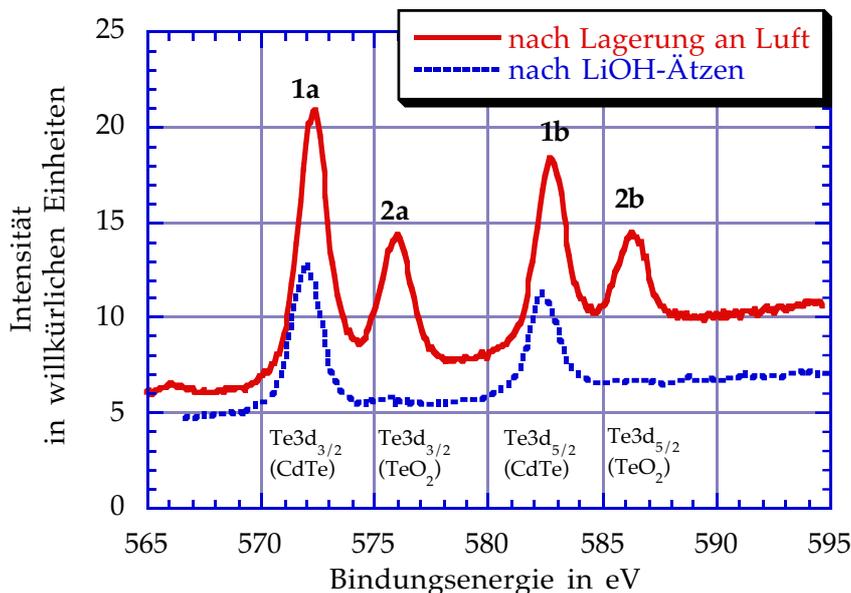


Abb. 5.6: XPS-Spektren von CdTe-Oberflächen (Probennummer: 03272)

6. Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von Sb₂Te₃-Schichten

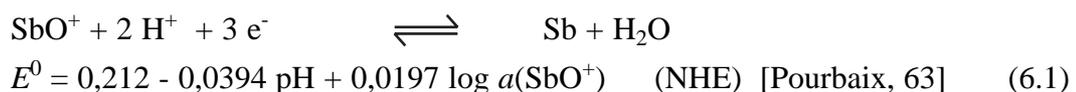
6.1 Der Sb-Elektrolyt

Das Verhalten von Te-haltigen Elektrolyten war aus den Arbeiten mit ZnTe hinreichend bekannt. Über die Elektrodeposition von Sb ist bisher wenig veröffentlicht. Eine der ersten Veröffentlichungen erschien von [Ghosh, 24]. Den Einfluss von diversen Komplexbildnern untersuchte [Fouda, 90]. [Stickney, 01] untersuchte die Elektrodeposition von Sb auf Cu-Einkristallen. Sb₂Se₃ wurde erstmals von [Fernández, 00] mittels Elektrodeposition hergestellt, welches als Absorbermaterial für Solarzellen eingesetzt werden sollte.

Da die Oberfläche von CdTe einfach Te-reich zu ätzen ist (Kapitel 5), sollte zunächst elementares Sb auf CdTe abgeschieden werden. Wenn in der großtechnischen Umsetzung der CdTe-Solarzellenproduktion Kathodenzerstäubung zum Einsatz kommt, würden durch die Verwendung von Sb anstelle von Sb₂Te₃ Kosten minimiert werden. Bei der Elektrodeposition ist dieser Kostenfaktor nicht relevant. Dennoch sollten die Eigenschaften von CdTe-Solarzellen mit galvanisch abgeschiedenem Sb untersucht werden. Der Wirkungsgrad dieser Solarzellen mit Sb/Mo-Rückkontakt war jedoch so schlecht, dass nur wenig Zeit hierfür investiert wurde. Andere Cadback-Partner, die diesen Rückkontakt untersuchten, erreichten zwar gute Leerlaufspannungen, jedoch degradierten diese Solarzellen sehr schnell.

Im Hinblick auf die anschließende Sb/Te-Galvanik ist die elektrochemische Untersuchung von Antimon-Elektrolyten jedoch zum weiteren Verständnis hilfreich. Zuerst wurden Cyclovoltammogramme von Elektrolyten, die nur Antimonverbindungen und Leitsalz enthielten, bei verschiedenen pH-Werten erstellt (Abb. 6.1).

Für Lösungen, die keine komplexierenden Ionen enthalten, ist das Gleichgewicht zwischen der antimonigen Säure und dem Antimonyl-Kation zu betrachten, um eine pH-Wert-Abhängigkeit zu erklären. Diese errechnet sich nach Gleichung 6.1. Bei einem pH-Wert von 4,04 und einer SbO⁺-Konzentration von 2 • 10⁻⁵ mol/L ergibt sich ein Redoxpotential von -0,238 V gegen Ag/AgCl.



$$E^0 = 0,014 - 0,0394 \cdot 4,04 + 0,0197 \cdot \log(2 \cdot 10^{-5}) = -0,238 \quad (\text{Ag/AgCl})$$

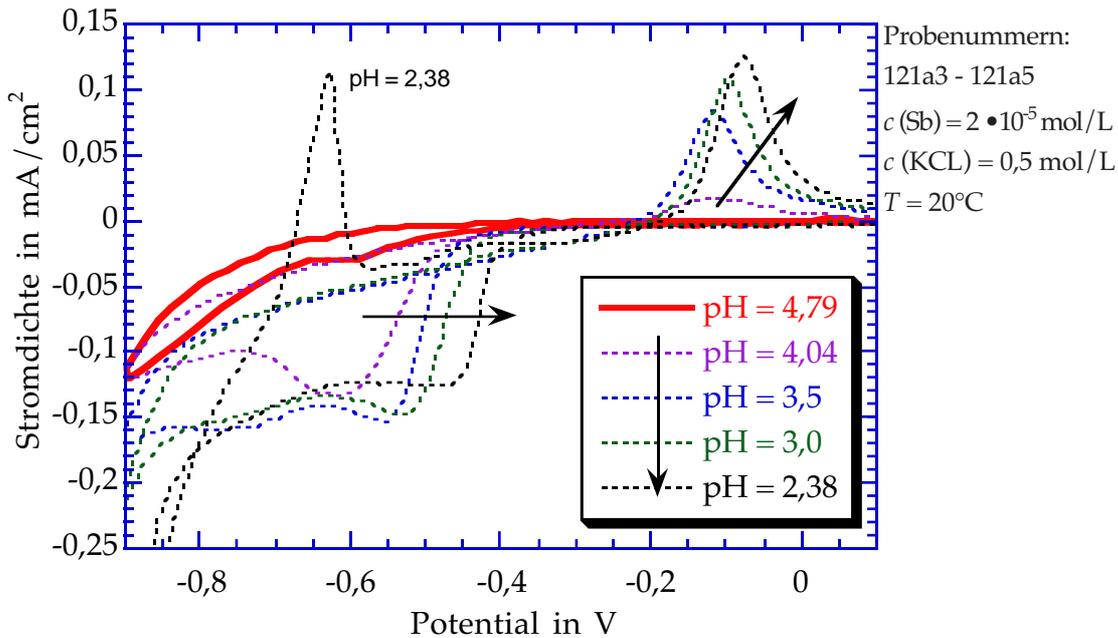


Abb. 6.1: Cyclovoltammogramm eines Antimon-Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten

Im Bereich zwischen $\text{pH} = 0,87$ und $\text{pH} = 11,0$ dominiert die undissoziierte Säure (Gleichung 6.2) [Pourbaix, 63].



In Lösungen mit einem höheren pH-Wert als $\text{pH} = 11$ dominiert das Anion SbO_2^- .

In stark salzsaurer Lösung liegt Sb als $[\text{SbCl}_4]^-$ -Ion oder als SbO^+ -Ion vor. Die entsprechende Gleichgewichtsreaktion ist Gleichung (6.3).



Das Experiment (Abb. 6.1) zeigt, dass die Deposition von Sb mit niedrigerem pH-Wert erleichtert wird. Zwischen einem pH-Wert von 2,38 und 4,04 wird eine lineare Abhängigkeit des Depositionsbeginns fast in Übereinstimmung mit Gleichung (6.1) beobachtet.

Aus einer Kombination der Gleichungen (6.1) und (6.3) folgt Gleichung (6.4).



Würde überwiegend die Reaktion (6.4) ablaufen, wäre keine pH-Abhängigkeit zu erwarten. Es ist also davon auszugehen, dass das SbO^+ -Kation die elektrochemisch aktive Spezies darstellt.

Die theoretische Berechnung (Gleichung 6.1) ergibt eine Verschiebung des Potentials um 39,4 mV pro pH-Wert-Änderung von eins. Zwischen $\text{pH} = 2,38$ und $\text{pH} = 4,04$ ergibt sich eine durchschnittliche Verschiebung der Abscheidung von 59 mV/pH bei einer Stromdichte von $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Das bedeutet, dass die Überspannung für die Antimon-Abscheidung auf ITO mit sinkendem pH-Wert abnimmt.

Der Peak im Cyclovoltammogramm von $\text{pH} = 2,38$ bei $-0,65 \text{ V}$ entspricht der Auflösung von Indium (Abb. 4.1). Die Auflösung von Antimon ist bei einer Stromdichte von $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nur um 24 mV/pH verschoben.

Bei $\text{pH} = 4,79$ scheidet sich kein Antimon mehr ab. Grund hierfür ist die Dominanz der undissoziierten Säure, die elektrochemisch nicht aktiv ist. Das erklärt auch den niedrigeren Diffusionsgrenzstrom bei $\text{pH} = 4,04$ im Gegensatz zu den saureren Elektrolyten, da dann die Aktivität von SbO^+ erniedrigt ist.

Im pH-Bereich von 2,38 bis 3,5 sind die Diffusionsgrenzströme gleich, d. h. die Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies SbO^+ ist konstant. Daraus würde im Gegensatz zu Gleichung (6.2) folgen, dass bereits ab $\text{pH} = 3,5$ kaum noch undissoziierte Säure vorliegt. Zu erklären ist dies mit der Interaktion der Gleichungen (6.2) und (6.3). Hohe Cl^- - und H^+ -Ionen-Konzentrationen führen zur vollständigen Dissoziation von HSbO_2 .

6.2 Der Sb_2Te_3 -Elektrolyt

In diesem Kapitel wird der Einfluss verschiedener Badparameter auf das elektrochemische Verhalten der Elektrolyte mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Aus diesen Elektrolyten konnte entweder phasenreines Sb_2Te_3 oder die Sb_xTe_y -Zwischenphase abgeschieden werden. Der Begriff Phase wird in dieser Arbeit nur für Festkörper verwendet und muss an dieser Stelle näher erläutert werden. Solange sich stetig die Beträge der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ändern, die Raumgruppe aber erhalten bleibt, wird von einer Phase gesprochen. Der Bereich von 40% bis 100% Sb-Anteil wird Sb_xTe_y -Zwischenphase genannt.

6.2.1 Einfluss des pH-Wertes

Das in Abb. 6.1 zu Grunde liegende Experiment wurde nach Zugabe einer TeO_2 -Lösung wiederholt (Abb 6.2). Es zeigte sich im Gegensatz zum Antimon-Elektrolyten ein Einfluss des pH-Wertes gleichen Ausmaßes bei Abscheidung und Auflösung. Da zur Abscheidung von Sb_2Te_3 geeignete Elektrolyte eine so hohe Te-Konzentration haben, dass bei Raumtemperatur TeO_2 ausfällt, können Cyclovoltammogramme nur bei erhöhter Temperatur erstellt werden. Um Störungen durch ungleichmäßige, örtlich schwankende thermische Konvektion zu vermeiden, wurde zusätzlich mit einem Magnetrührfisch gerührt. Dadurch konnte die Reproduzierbarkeit von Cyclovoltammogrammen gesteigert werden.

Bei einer Stromdichte von $-0,16 \text{ mA/cm}^2$ in der Rückspannungsrampe sind die Potentialdifferenzen konstant bei 67 mV pro pH-Wert-Änderung um eins. Die theoretischen Potentialdifferenzen für ein pH-Wert-Intervall von eins betragen $39,4 \text{ mV}$ für Antimon und $44,4 \text{ mV}$ für Tellur. Innerhalb des pH-Wert-Bereichs von 3,5 bis 5,0 ist im

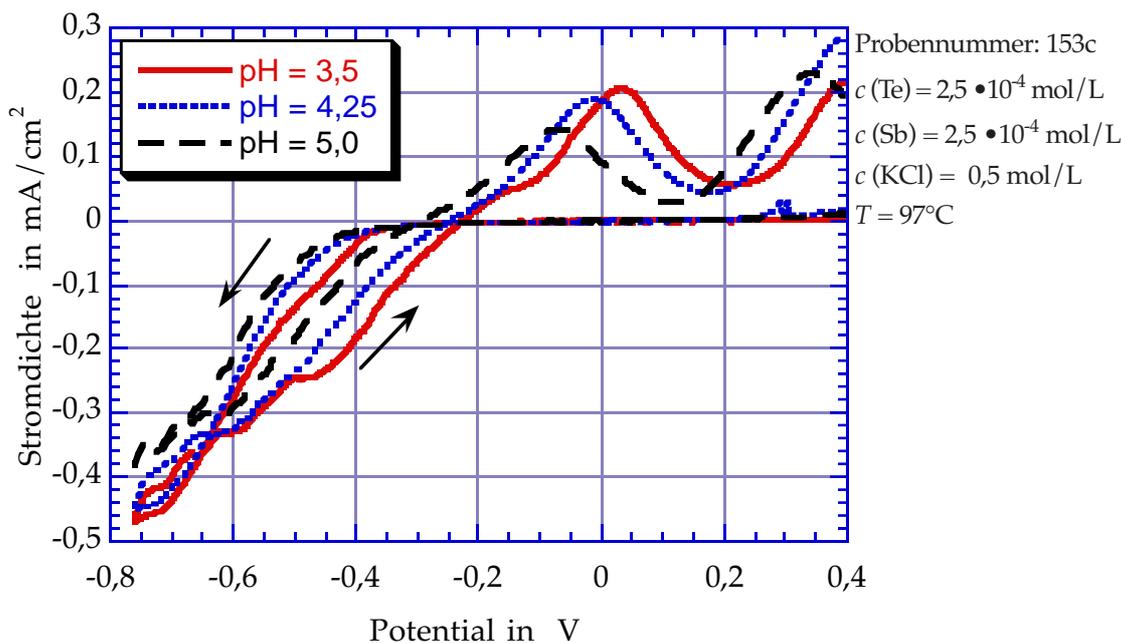


Abb. 6.2: Cyclovoltammogramm von Sb/Te-Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten

Gegensatz zum reinen Sb-Elektrolyten keine Änderung der Wasserstoffüberspannung zu beobachten.

6.2.2 Einfluss von Temperatur und Konvektion

Eine höhere Badtemperatur hat wegen der kälteren Umgebung eine erhöhte thermische Konvektion zur Folge. Diese stellt sich durch eine Erhöhung des Diffusionsgrenzstroms dar. Eine weitere, noch deutlichere Erhöhung der Stromdichte tritt im siedenden Elektrolyten auf, da der aufsteigende Wasserdampf zusätzliche Konvektion hervorruft.

Abb. 6.3 zeigt den Einfluss zusätzlicher Konvektion auf einen Elektrolyten der Temperatur von 97°C. Im Cyclovoltammogramm des gerührten Elektrolyten erkennt man im Diffusionsgrenzstrombereich einen gelegentlichen sprunghaften Anstieg der Stromdichte, der schon in Kapitel 6.2.1 beschrieben wurde. Im ungerührten Elektrolyten ist die Stromdichte der Rückspannungsrampe wie erwartet geringer als die der Hinspannungsrampe. Ausserdem treten die beiden Auflösungspeaks von Sb (-0,1 V) und Te (0,45 V) auf. Im gerührten Elektrolyten ist der Diffusionsgrenzstrom im Vergleich zum ungerührten verdreifacht. Zwischen -0,8 V und -0,5 V ist die Stromdichte von Hin- und Rückspannungsrampe identisch. Von -0,5 V bis -0,2 V ist die Stromdichte der Rückspannungsrampe höher. Damit dieser Effekt auftritt, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

- Die kinetische Hemmung (Kristallisationsüberspannung) der Te- bzw. Sb-Deposition ist auf der bereits gebildeten Sb_xTe_y-Schicht in Vergleich zur ITO-Unterlage herabgesetzt.
- Die hohe Durchmischung durch das Rühren verhindert eine Verarmung von Telluryl- und Antimonyl-Ionen.

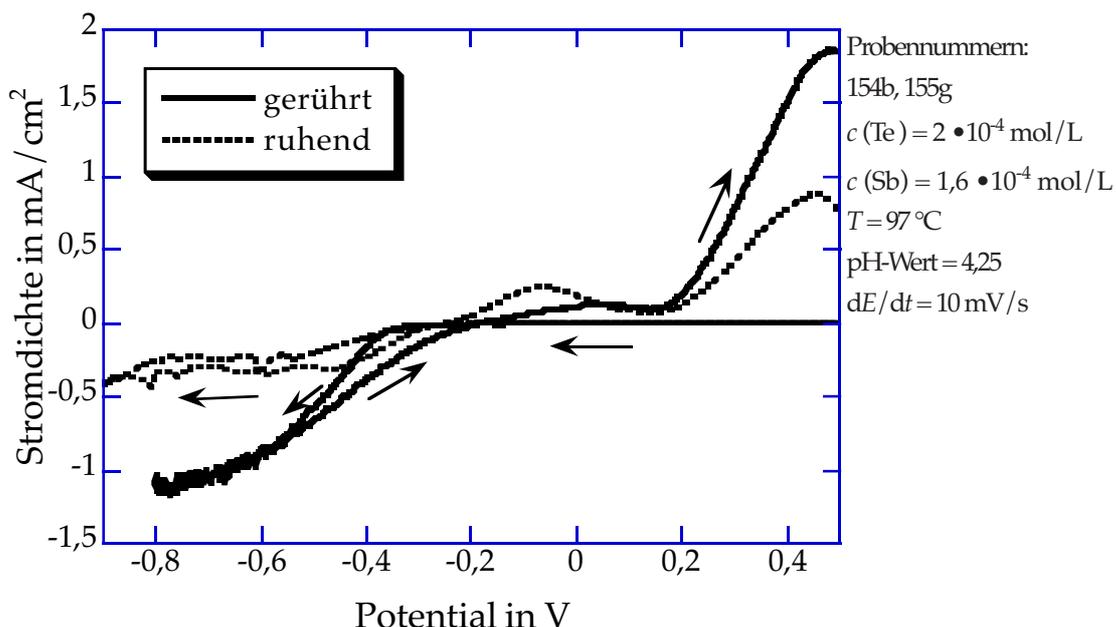
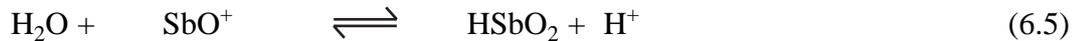


Abb. 6.3: Einfluss von Konvektion auf den Sb/Te-Elektrolyten

Obwohl der kathodische Stromfluss im gerührten Elektrolyten wesentlich höher ist und deshalb auch größere Stoffmengen von Antimon und Tellur abgeschieden wurden, ist der Auflösungspeak von Sb kleiner als im ungerührten Elektrolyten. Die Ursache hierfür liegt darin, dass sich im Potentialbereich zwischen -0,3 V und 0 V die konvektionskontrollierte Tellur-Abscheidung und die Antimon-Auflösung als anodische und kathodische Teilströme aufheben. Das bedeutet, dass gleichzeitig Tellur abgeschieden und Antimon aufgelöst wird.

Des weiteren verbessert eine Temperaturerhöhung die Kristallinität. Eine Abscheidung bei Raumtemperatur ergab eine silberglänzende, röntgenamorphe Schicht. Nach dieser Erkenntnis wurde nur noch im Temperaturbereich von 80°C bis 101°C gearbeitet, welches drei wichtige Vorteile bringt: höhere Löslichkeit der Te-Spezies, röntgenographisch charakterisierbare Schichten und höhere Stromdichten, die schnelleres Schichtwachstum verursachen.

Abb. 6.4 verdeutlicht im stark gerührten Elektrolyten, dass auch im Diffusionsgrenzstrom die Stromdichte und damit die Wachstumsgeschwindigkeit mit niedrigeren pH-Werten steigt. Ausschlaggebend hierfür ist die Verschiebung des Gleichgewichtes entsprechend den Gleichungen (6.5) und (6.6).



Bei saureren Elektrolyten ist der Diffusionsgrenzstrom nicht vom pH-Wert abhängig, weil tellurige Säure bzw. antimonige Säure dann vollständig dissoziiert ist.

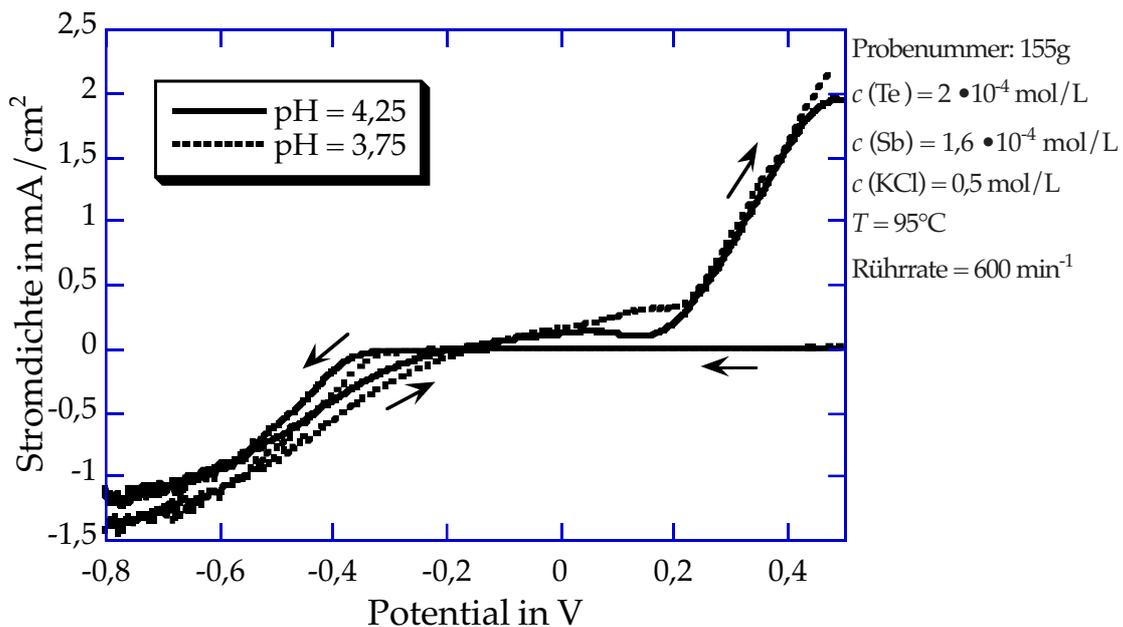


Abb. 6.4: pH-Wert-Einfluss auf gerührte Sb/Te-Elektrolyte

6.2.3 Vergleich der Einzelelektrolyte mit dem Sb_xTe_y -Elektrolyten

Abb. 6.5 zeigt eine Übersicht über die wichtigsten Elektrolyte. Die dünne Linie stellt ein Cyclovoltammogramm eines monären Te-Elektrolyten dar. Die Tellur-Abscheidung, beginnend bei $-0,3$ V, ist mit (1) gekennzeichnet, die Tellur-Auflösung mit (2). Die Tellur-Abscheidung unterliegt unter diesen Bedingungen einer Überspannung von ca. $0,4$ V bei $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf ITO, denn das berechnete Redoxpotential für Tellur liegt bei $0,114$ V, bei der auch die Auflösung beginnt.

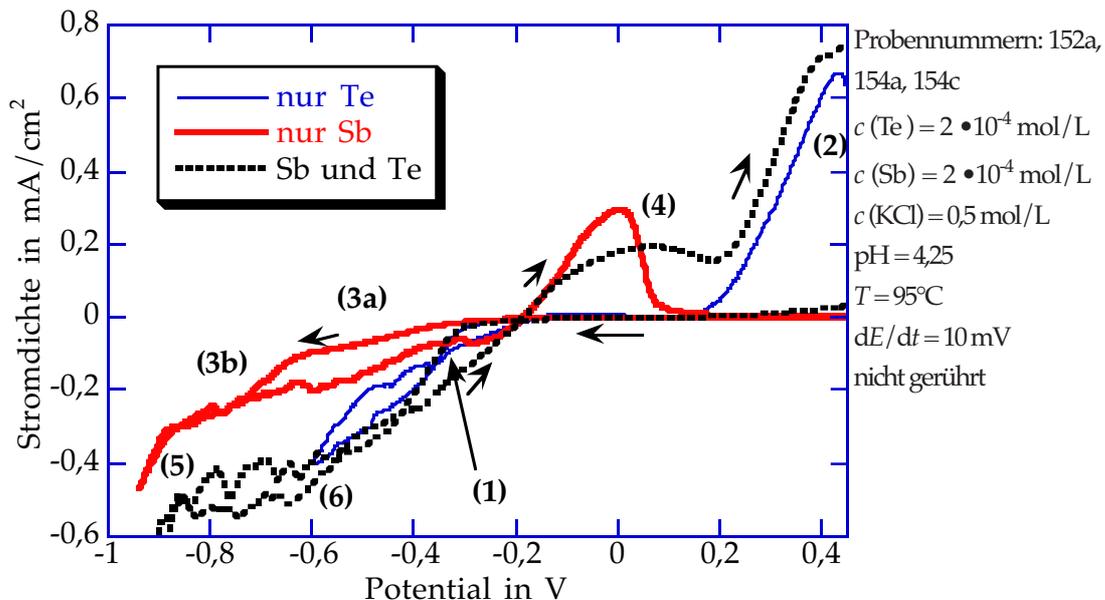


Abb. 6.5: Cyclovoltammogramme verschiedener Elektrolyte

Die dicke durchgezogene Linie stellt ein Cyclovoltammogramm von einem monären Sb-Elektrolyten dar. Die Antimon-Abscheidung beginnt bei etwa $-0,3$ V mit einer geringen Überspannung von 80 mV (Redoxpotential = $-0,22$ V). Im Bereich zwischen $-0,3$ V und $-0,65$ V (3a) ist der Stromdichteverlauf flacher als im Bereich zwischen $-0,65$ V und $-0,9$ V (3b). Dies kann durch unterschiedliche Kristallisationsüberspannungen von Sb auf ITO (3a) bzw. auf der soeben gebildeten Sb-Schicht (3b) verursacht werden. Die verschiedenen Steigungen zeigen eine unterschiedliche Kinetik im heterogenen Elektronentransfer. Der deutliche Anstieg ab $-0,9$ V (5) ist durch Wasserstoffentwicklung verursacht.

Besonders auffällig sind die verschiedenen Formen der Antimon-Auflösungspeaks (4) der Sb- und Sb/Te-Elektrolyte. Die Verbreiterung dieses Peaks beim Sb/Te-Elektrolyten (gestrichelte Linie) resultiert daraus, dass während der Abscheidung zwischen $-0,3$ V und $-0,9$ V (6) Sb_2Te_3 und andere Sb_xTe_y -Verbindungen gebildet wurden. Nach Krögers Theorie muss deshalb eine Verschiebung gemäß Gleichung (4.4) auftreten. Da während der Spannungsrampe sich die Zusammensetzung der deponierten Verbindung ändert, darf sich der Peak nicht verschieben, sondern muss sich verbreitern, weil die freie Enthalpie der abgeschiedenen Sb/Te-Phase von ihrer Zusammensetzung abhängt.

6.2.4 Einfluss von Abscheidopotential und Vorschubgeschwindigkeit

In **Abb. 6.6** sind vier verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten eines Sb/Te-Elektrolyten gezeigt. Zur besseren Übersicht wurden die Hinspannungsrampen, die keine signifikanten Unterschiede aufweisen, weggelassen. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten wird das Ruhepotential negativer, da der Elektrolyt an der Elektrodenoberfläche während der Abscheidung an Antimonyl-Ionen und Telluryl-Ionen verarmt und diese verarmte Grenzfläche beim Rücklauf teilweise noch erhalten bleibt. Da bei 50 mV/s und bei 100 mV/s das gleiche Ruhepotential gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass die Sb- und die Te-Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche gleich null sind. Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten ist sie fast gleich der angegebenen Konzentration. Hier ist der Massentransport an die Oberfläche oder von ihr weg wesentlich schneller als der heterogene Ladungstransfer. Die Peakverbreiterung der Antimon-Auflösung lässt sich am besten bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten erkennen, da hier die Grenzfläche noch am stärksten von Tellur verarmt ist.

Wie schon zu **Abb. 6.5** erläutert, bestätigt dieses Experiment die Vermutung auf das Vorhandensein von elementarem Antimon und Sb_xTe_y .

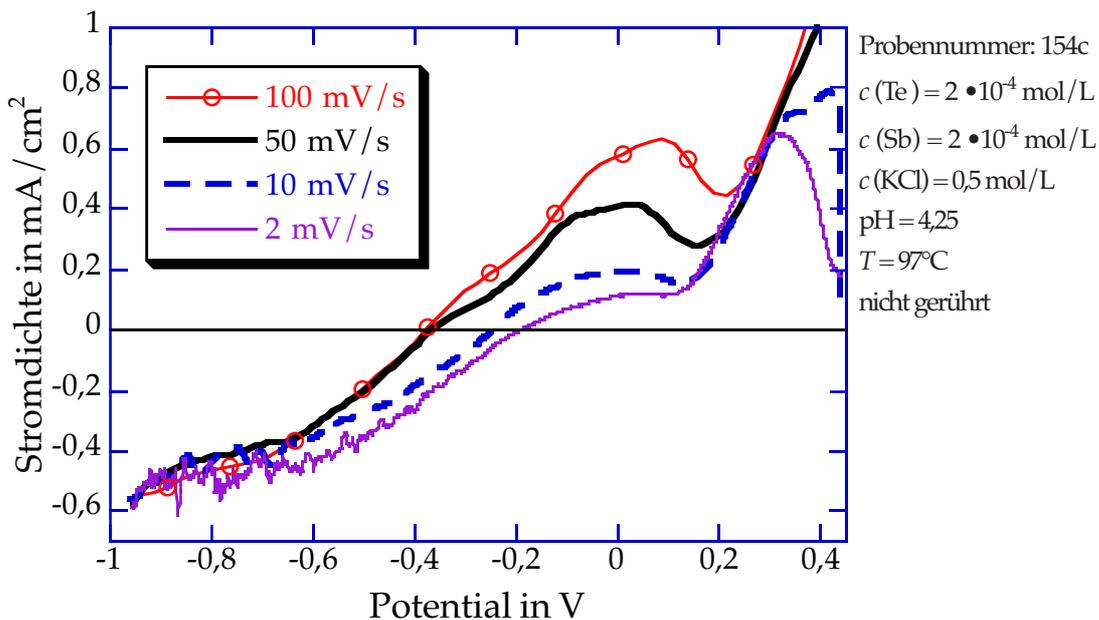


Abb. 6.6: Rückspannungsrampen von Cyclovoltammogrammen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Im folgenden Experiment (Abb. 6.7) wurde jeweils 100 s beim angegebenen Potential abgeschieden, auf -0,4 V gesprungen und bis 0,5 V die Rückspannungsrampe gefahren. Dadurch wird erkennbar, ab welchem Potential sich Sb_xTe_y bildet. Bei $E = -0,4$ V scheidet sich noch kein Antimon sondern nur Tellur ab.

Bei Abscheidepotentialen zwischen -0,5 V und -0,7 V sind die Formen der Antimon-Auflösungspeaks sehr ähnlich und breit. In diesem Bereich wird Antimon in gleichem Maße elementar wie auch als Sb_2Te_3 abgeschieden. Ab einem Abscheidepotential von -0,75 V bildet sich ein deutliches Maximum bei 0,12 V. Diese Maximum deutet auf Antimon aus Sb_2Te_3 hin, welches nun überwiegend abgeschieden wurde. Es ist damit im Vergleich zu elementarem Sb (Abb. 6.5) um ca. 0,2 V in positiver Richtung verschoben, welches gut mit Krögers Theorie übereinstimmt (Gleichung 6.7).

$$E = 57500 \text{ J/mol} / (Z \cdot 96495 \text{ C/mol}) = 0,2 \text{ V} \quad (6.7)$$

Für die Oxidationsstufe (Z) von Antimon wird drei angenommen.

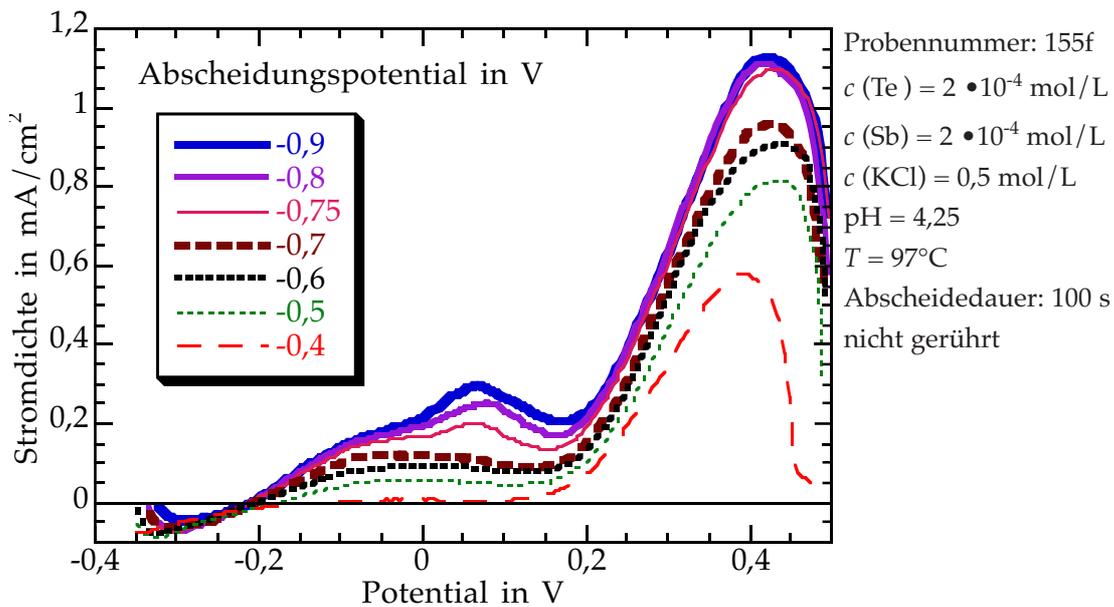


Abb. 6.7: Einfluss unterschiedlicher Abscheidepotentiale auf die Rückspannungsrampe

6.3 Die Struktur von Sb, Sb_2Te_3 und Sb_xTe_y

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der Badparameter auf die Struktur der abgeschiedenen Dünnschicht beschrieben. Neben den unter Kapitel 6.1 untersuchten Parametern Temperatur, pH-Wert, Konvektion und Potential hat das Sb/Te-Verhältnis im Elektrolyten besonders großen Einfluss auf die Zusammensetzung und damit auch auf die Struktur der Schicht.

Mit dem Programm WinXPow wurden zum einen Beugungsmuster unter Kenntnis der Raumgruppe und der Gitterparameter simuliert. Des weiteren war es mit dem Programm möglich, gemessene Beugungsmuster anzupassen (pattern fitting) und anschliessend mit diesen Reflexlagen eine Strukturverfeinerung (refinement) vorzunehmen. Bei der Verfeinerung werden die Raumgruppe und die geschätzten Anfangswerte der Gitterparameter vorgegeben. Das Programm errechnet hiermit Gitterparameter, deren Reflexlagen die kleinste Abweichung zum gemessenen Beugungsmuster ergeben.

6.3.1 Modell zum Phasenübergang von Sb_2Te_3 zu Sb

Antimon kristallisiert in den Raumgruppen $P6_3/mmc$ (hexagonal), $Pm\bar{3}m$ (kubisch), $P21/m$ (monoklin) und $R\bar{3}m$ (trigonal). Die ersten drei Modifikationen sind nur bei Drücken über mindestens 7 GPa stabil. Durch Elektrodeposition erhält man ausschließlich die trigonale Struktur, die der Struktur des Sb_2Te_3 sehr ähnlich ist. Sie unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Gitterparameter.

Mittels Elektrodeposition gelang es nicht nur Antimon und Sb_2Te_3 , sondern auch eine Sb_xTe_y -Zwischenphase mit großem Existenzbereich herzustellen. Um die Struktur dieser Zwischenphase erklären zu können, wird elementares Antimon mit den Gitterparametern von Antimontellurid beschrieben. Es wird angenommen, dass jedes Telluratom durch ein Antimonatom ersetzt wurde. Der Antimonkristall lässt sich dann mit von Antimontellurid geringfügig abweichenden Gitterparametern beschreiben. Dabei verringert sich der c-Gitterparameter um 7,8% von $c = 30,458 \text{ \AA}$ (Sb_2Te_3) auf $c = 28,08 \text{ \AA}$ (Sb), welches dem 2,5-fachen Wert des c-Gitterparameters entspricht, mit dem Antimon üblicherweise beschrieben wird. Der l-Wert der Miller'schen Indizes muss deshalb mit 2,5 multipliziert werden, um den gleichen Reflex darzustellen.

Die a-Gitterparameter ($a(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 4,264 \text{ \AA}$; $a(\text{Sb}) = 4,301 \text{ \AA}$) sind fast gleich groß. Die Reflexe des Antimonkristalls, deren l-Wert der Miller'schen Indizes mit 2,5 multipliziert keine ganze Zahl ergibt, sind symmetrieverboten und tauchen deshalb in dem Modell nicht auf. Bei allen Hauptreflexen ($I > 10\% I_{\max}$) lässt sich die Umwandlung durchführen. Für reines Antimon ist die Konvertierung weder notwendig noch sinnvoll, da in dem Sb_2Te_3 -Modell nicht alle tatsächlich vorhandenen Reflexe vorkommen. Dennoch ist es mit diesem Modell durch geringfügige Variation von a und c möglich, alle elektrochemisch abgeschiedenen Schichten mit Sb-Anteilen zwischen 40% und 100% zu beschreiben. In dieser Zwischenphase verschieben sich kontinuierlich die Röntgenreflexe in Abhängigkeit vom Te-Anteil.

In **Abb. 6.8** ist eine XRD-Aufnahme von Antimon auf Molybdän gezeigt. Die senkrechten Linien geben die Positionen und Intensitäten der Antimon-Reflexe aus der JCPDS-Datenbank (Nr. 35-734) an. In **Tabelle 6.1** sind die simulierten Antimon-Reflexe als Antimon- und als Sb₂Te₃-Reflexe aufgeführt. Diese Reflexe stimmen mit denen aus der JCPDS-Kartei bzw. mit der in **Abb. 6.8** gezeigten XRD-Aufnahme sehr gut überein. Die zur Simulation verwendeten Daten sind im **Anhang D** aufgeführt.

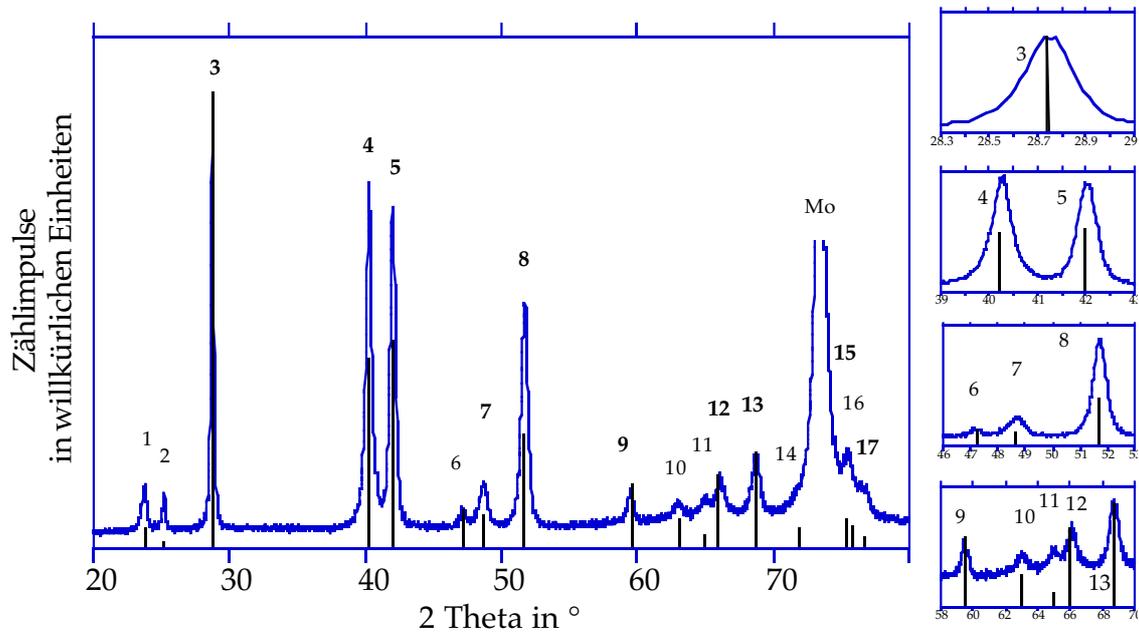


Abb. 6.8: XRD-Aufnahme einer Sb-Schicht auf Mo-Substrat mit vergrößerten Ausschnitten

Tabelle 6.1: Sb-Reflexindizierungsmodell mit 11,2 Å und 2,5-facher *c*-Translationsperiode

Reflexnummer in Abb. 6.8	Indizierung mit $c = 11,232 \text{ \AA}$	Indizierung mit $c = 28,080 \text{ \AA}$	Intensität ($c = 11,232 \text{ \AA}$) I / I_{\max} in %	d-Wert in Å
1	0 0 3	nicht möglich	4,3	3,744
2	1 0 1	nicht möglich	1,4	3,5354
3	0 1 2	0 1 5	100	3,1041
4	1 0 4	1 0 10	46,1	2,2422
5	1 1 0	1 1 0	50	2,1505
6	0 1 5	nicht möglich	9,2	1,9236
7	0 0 6 / 1 1 3	0 0 15 / nicht möglich	8 / 6,5	1,8720 / 1,8648
8	2 0 2	2 0 5	29,6	1,7677
9	0 2 4	0 2 10	18,1	1,5521
10	1 0 7	nicht möglich	8	1,4737
11	2 0 5	nicht möglich	4,1	1,4337
12	1 1 6	1 1 15	21,7	1,412
13	1 2 2	1 2 5	28,2	1,3656
14	0 1 8	1 0 20	6,1	1,3138
15	2 1 4	2 1 10	19,3	1,2585
16	0 0 9	nicht möglich	2,3	1,248
17	3 0 0	3 0 0	11	1,2416

Bis auf die Reflexe 0 1 5 und 1 0 7 des Sb-Kristalls sind alle übrigen Reflexe über 5% der maximalen Intensität in die Sb₂Te₃-Indizierung konvertierbar.

Die Reflexe der Netzebenenscharen mit $l = 0$ (1 1 0) und (3 0 0) verschieben sich allerdings nur sehr wenig, da der Unterschied der Gitterkonstante a von Sb zu Sb₂Te₃ nur 1% beträgt (Tabelle 6.2). Der Unterschied der c -Gitterparameter innerhalb der Sb _{x} Te _{y} -Phase verursacht Verschiebungen von Reflexen bis zu mehreren Grad auf der 2-Theta-Skala. Dieses Modell wird benötigt, um die Phasen Sb, Sb _{x} Te _{y} und Sb₂Te₃ in den Ergebnissen der folgenden Experimente unterscheiden zu können. Für die weitere Indizierung der Antimon-Reflexe wird der Kristall analog zur Antimontellurid-Zelle ($c = 28,08 \text{ \AA}$) beschrieben, d.h. mit 2,5-facher Translationsperiode (Tabelle 6.1).

Tabelle 6.2: Gitterparameter von Sb [Barret, 63] und Sb₂Te₃ (JCPDS Nr. 15-874)

Gitterparameter	Sb	Sb als Sb ₂ Te ₃ -Modell	Sb ₂ Te ₃
a	4,3010	4,3010	4,262
c	11,232	28,080	30,450

6.3.2 Einfluss der Temperatur auf die Struktur

Aus einem Bad, aus welchem sich bei über 90°C kristallines Sb₂Te₃ zusammen mit kristallinem Tellur abscheiden lässt, wurde eine Schicht bei Raumtemperatur hergestellt (Probennummer 119e). Die Badzusammensetzung und die Abscheideparameter sind im Anhang E aufgeführt. Zur Herstellung des Elektrolyten wurde das Bad vorher erwärmt, um TeO₂-Niederschlag bei Zugabe der sauren Stammlösung zu verhindern. Zu Beginn der Abscheidung bei 20°C war die Lösung übersättigt, welches zu allmählichem Niederschlag von TeO₂ führte. Die Schicht wurde metallisch glänzend. Die Abscheidung dauerte trotz Rühren, was die Stromdichte von 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ steigerte, 4,5 Stunden. Die anschließende XRD-Aufnahme ergab nur Reflexe von ITO. Dies bedeutet, dass die abgeschiedene Schicht amorph war. Da die Leitfähigkeit von amorphen Materialien prinzipiell schlechter als die kristalliner ist, wurden alle weiteren Schichten bei höheren Temperaturen hergestellt. Eine Messung der Leitfähigkeit der abgeschiedenen Schicht konnte nicht durchgeführt werden, da durch das ebenfalls leitfähige Substrat ein falsches Ergebnis gemessen worden wäre.

6.3.3 Einfluss der Konvektion auf die Struktur

Sb₂Te₃-Schichten, die zwischen 90°C und 100°C hergestellt wurden, waren bis etwa 100 nm metallisch glänzend. Bei weiterem Schichtwachstum wurden sie matt und grau. Mit einem siedenden Elektrolyten (101°C) konnten glänzende Schichten bis zu einer Dicke von etwa 200 nm abgeschieden werden. Zusätzliche Konvektion durch Rühren mit einem Magnetrührer führte zu ca. 500 nm dicken glänzenden Schichten. Der einzige Unterschied mit und ohne Konvektion war die Wachstumsgeschwindigkeit der

Schicht. Ein schnelles Schichtwachstum führt zu vielen kleinen Kristallen. Je kleiner die Kristalle, desto glänzender wurde die Schicht bzw. desto länger blieb die Schicht während der Abscheidung glänzend. Mittels XRD-Messungen konnte kein Unterschied der Kristallinität festgestellt werden.

6.3.4 Einfluss des pH-Wertes auf die Struktur

In Abb. 6.9 ist ein Ausschnitt zweier XRD-Aufnahmen von Sb_xTe_y -Schichten dargestellt, die aus dem gleichen Bad bei unterschiedlichem pH-Wert abgeschieden wurden. Dieser Ausschnitt zeigt den 1 0 10 Reflex der abgeschiedenen Sb_xTe_y -Schichten. Die senkrechten Linien sind die 1 0 10 Reflexe von Sb und Sb_2Te_3 . Die Verschiebung ist bei diesem Reflex am deutlichsten. Bei der Schicht 123a, die bei $\text{pH} = 3,5$ abgeschieden wurde, ist der Reflex ($39,30^\circ$) näher am Sb ($40,186^\circ$) als der Reflex ($39,05^\circ$) der Schicht 123b ($\text{pH} = 3,95$). Eine EDX-Analyse bestätigte die Sb-Anreicherung von 43% (Probe Nr. 123b) auf 48% (Probe Nr. 123a).

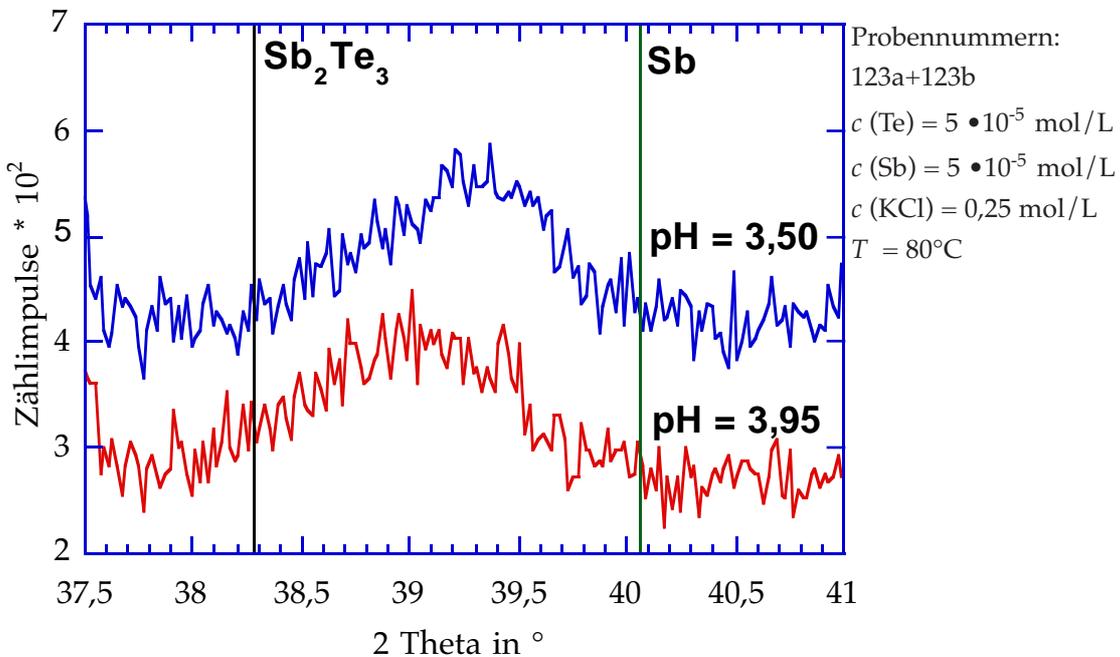


Abb. 6.9: Ausschnitte aus XRD-Diagrammen von Sb_xTe_y : Lage des 1 0 10-Reflexes in Abhängigkeit des pH-Wertes

Bei einem ähnlichen Experiment (Probennummern 129d und 129e) mit $2,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L Te, $6,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L Sb und einer pH-Wert-Änderung von 4,08 auf 3,75, bei dem also die Te-Konzentration höher als die Wasserstoffionenkonzentration ist, bildet sich beim niedrigeren pH-Wert ein Sb_2Te_3 /Te-Phasengemisch mit einem hohen Te-Anteil. Bei $\text{pH} = 4,08$ ist die Te-Phase kaum noch vorhanden.

Diese beiden Experimente (123a+b und 129d+e) ergeben widersprüchliche Resultate: beim ersten eine Sb-Anreicherung und beim zweiten eine Te-Anreicherung.

Wenn die Wasserstoffionenkonzentration höher als die Te- bzw. Sb-Konzentration ist, wird durch weiteres Absenken des pH-Wertes die Sb-Abscheidung geringfügig mehr gefördert als die Tellur-Abscheidung. Ist die Wasserstoffionenkonzentration niedriger als die Te- und höher als die Sb-Konzentration, wird durch pH-Wert-Senkung die Tellur-Abscheidung mehr unterstützt. Eine mögliche Erklärung wäre im pH-Bereich um 4,0 eine deutlich stärkere pH-Wert-Abhängigkeit des Dissoziationsgrades der tellurigen Säure als der antimonigen Säure.

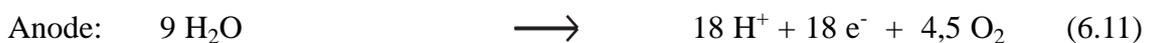
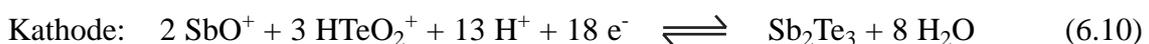
Eine andere mögliche Erklärung ist das komplexe Zusammenspiel von HTeO₂⁺ mit anderen Te-Spezies. Hiervon sind eine Reihe von Verbindungen im chlorid-haltigen Elektrolyten bekannt, die eine qualitative Abschätzung der pH-Wert-Abhängigkeit erschweren:

TeCl₆²⁻, TeOCl₄²⁻, TeOCl₃⁻, HTeO₂Cl, HTeO₃⁻, TeO₃²⁻, HTeO₂⁺ und H₂TeO₃ [Nabivanets, 68].

Die Gleichung (6.8) würde zum Beispiel für Tellur eine stärkere pH-Wert-Abhängigkeit, Gleichung (6.9) eine schwächere als für Antimon in Gleichung (6.3) voraussagen.



In einem dritten Experiment zum pH-Wert-Einfluss wurde mit einer anderen Badzusammensetzung ($c(\text{Te}) = 1,75 \cdot 10^{-4}$ mol/L und $c(\text{Sb}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) der pH-Wert zwischen 4,4 und 7,6 variiert. Es zeigten sich hierbei keine signifikanten strukturellen Änderungen. Wenn also die Wasserstoffionenkonzentration um Größenordnungen kleiner ist als die von Antimon- und Tellurverbindungen, hat sie keinen Einfluss auf die Struktur. Die Sb- und Te-Ionen sind in gleichem Ausmaß von der pH-Wert-Änderung betroffen. An der Kathode werden weniger Wasserstoffionen verbraucht als an der Anode gebildet werden. Deshalb wird der Elektrolyt während der Elektrodeposition saurer, wenn er nicht gepuffert wird. Wie aus den Gleichungen (6.10) und (6.11) hervorgeht, werden pro Mol Sb₂Te₃ 5 Mol H⁺-Ionen freigesetzt.



Während der Abscheidung wurde eine schwache kontinuierliche pH-Wert-Erniedrigung beobachtet, welches mit einem Phthalat-Puffer verhindert werden konnte.

6.3.5 Einfluss des Abscheidungspotentials auf die Struktur

Um den Einfluss des Potentials zu untersuchen, wurde eine Serie von Schichten hergestellt, die anschließend mittels Guinier-Aufnahmen charakterisiert wurden. Der Elektrolyt wird durch die folgenden Parameter beschrieben:

$c(\text{Te}) = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{Sb}) = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH-Wert = 4,2, 250 mL Pufferlösung (Phthalat, pH = 4,0), $c(\text{KCl}) = 0,35 \text{ mol/L}$, $T = 100^\circ\text{C}$.

Die Substratgröße betrug 30 cm^2 . Die Schichten wurden mechanisch entfernt und mit Quarz als Referenz vermessen. Das Potential wurde von -0,5 V bis -0,9 V in 0,1 V-Schritten eingestellt. Das Resultat ist in **Tabelle 6.3** dargestellt. In Übereinstimmung mit den Cyclovoltammogrammen (**Abb. 6.5**) dominiert bei -0,5 V und -0,6 V die Te-Abscheidung aufgrund des edleren Charakters von Te. Der Unterschied in der Struktur der im Bereich von -0,7 V bis -0,9 V abgeschiedenen Schichten ist weitaus weniger deutlich. Die Haftung der Schicht auf ITO nimmt mit zunehmender Stromdichte, mit zunehmendem Sb-Anteil und mit negativerem Potential ab. Auf kleineren Substraten von $6,25 \text{ cm}^2$ Größe konnten keine haftenden Schichten bei -0,8 V abgeschieden werden. Sie blätterten schon beim Spülen mit VE-Wasser ab. Grund dafür ist die erhöhte Konvektion, die bei großen Substraten vermindert ist. Hierdurch erhöht sich zwangsläufig die Wachstumsgeschwindigkeit.

Das Experiment wurde auf kleineren ITO-Substraten wiederholt, die mittels XRD (**Abb. 6.10**) vermessen werden konnten. Hierbei war das Sb/Te-Verhältnis im Elektrolyten 1:7. Es wurde in beiden Fällen ein Zwei-Phasen-Gemisch aus Te und Sb_2Te_3 abgeschieden. Bei -0,6 V sind die Hauptreflexe von Sb_2Te_3 und Te etwa gleich intensiv, während bei -0,7 V nur noch eine Schulter des Sb_2Te_3 -Reflexes auf eine Te-Phase hindeutet.

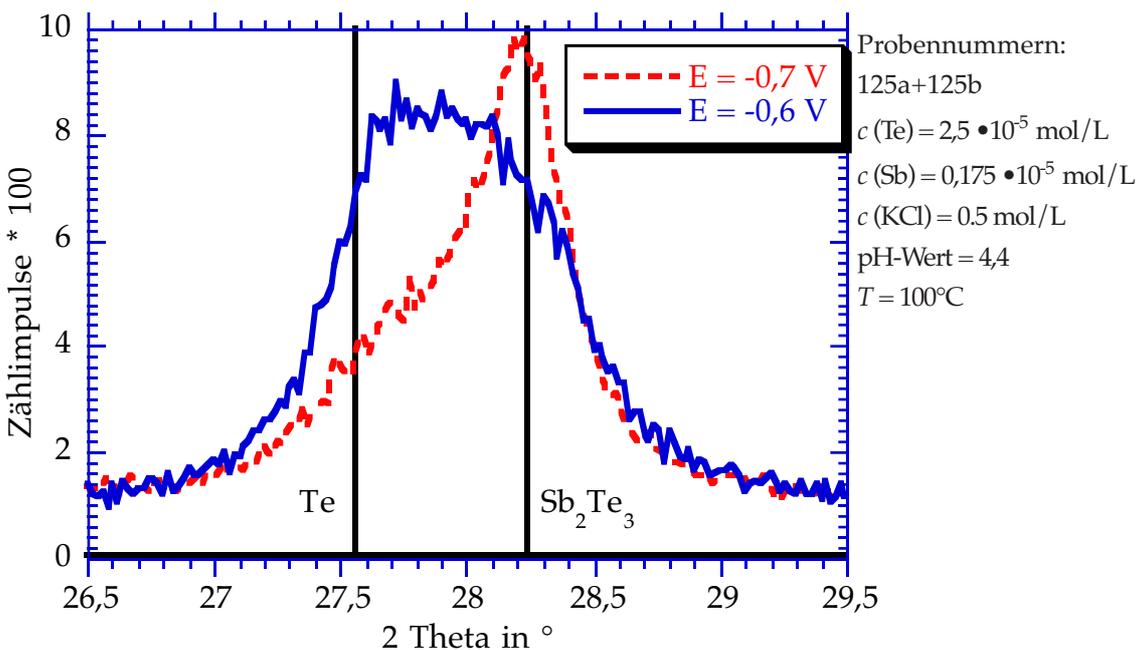


Abb. 6.10: Ausschnitte aus XRD-Diagrammen von Sb_xTe_y : Lage der Hauptreflexe (0 1 2) in Abhängigkeit vom Abscheidpotential

Auf dem Guinier-Film von Probe Nummer 131a (Tabelle 6.3) wäre die möglicherweise in ähnlicher Intensität vorhandene Te-Phase wegen des intensiven angrenzenden Sb₂Te₃-Reflexes nicht erkennbar.

Tabelle 6.3: Potentialeinfluss auf die Schichtstruktur

Probennummer	Potential	Phase
131c	-0,5 V	Te
131b	-0,6 V	Te / Sb ₂ Te ₃
131a	-0,7 V	Sb ₂ Te ₃
131d	-0,8 V	Sb ₂ Te ₃ , dessen Reflexe leicht zu Sb verschoben sind
131e	-0,9 V	identisch zu 131d

6.3.6 Einfluss des Sb/Te-Verhältnisses im Elektrolyten auf die Struktur

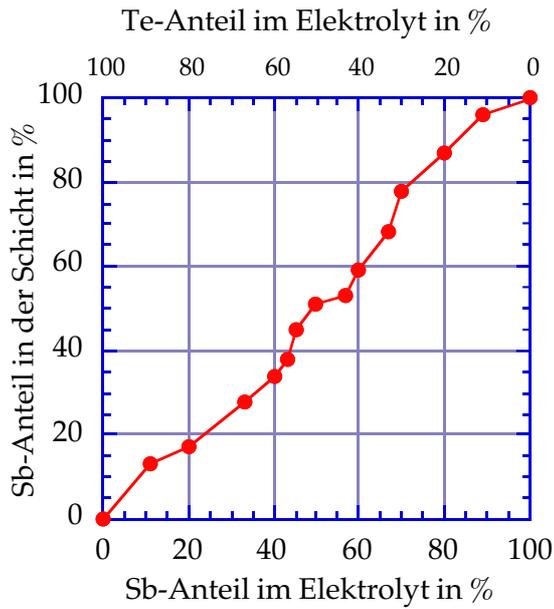
Die in den Abschnitten 6.3.4 und 6.3.5 gezeigten Experimente verdeutlichen zusätzlich auch noch einen wesentlichen Unterschied bei der Struktur von Sb/Te-Gemischen:

Wird, ausgehend von einem Elektrolyten, der bei einem Sb/Te-Verhältnis von 3:4 und einem bestimmten Potential Sb₂Te₃ bildet, Te zugefügt, so bilden sich z.B. bei einem Sb/Te-Verhältnis von 1:7 zwei Phasen: Te und Sb₂Te₃. Wird Sb zugeführt (Sb/Te-Verhältnis = 1:1), bildet sich eine Sb_xTe_y-Phase mit Gitterparametern, die von Sb₂Te₃ abweichen.

Wie in Kapitel 2.8 schon diskutiert, kamen alle Wissenschaftler, die diesen Bereich untersucht haben, zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die Präparation ihrer Sb/Te-Gemische war jedoch immer gleich: Sie temperten Antimon und Tellur gemeinsam über einen längeren Zeitraum bei konstanter Temperatur. Nach einer Abschätzung von [Stegherr, 69] braucht eine Gleichgewichtseinstellung bei 500°C 12 Tage und bei 350°C mindestens 82 Tage. Noch tiefere Temperaturen würden einen inakzeptablen Zeitrahmen erfordern. Kein publiziertes Phasendiagramm geht deshalb bis auf 100°C herunter.

In der folgenden Serie (Tabelle 6.4) wurde das Sb/Te-Verhältnis geändert. Eine graphische Auftragung dieser Ergebnisse ist in Abb 6.11 dargestellt.

Berücksichtigt man den Fehler der EDX-Messung (Kapitel 2.4), ist eine lineare Abhängigkeit des Antimon-Anteils der Lösung zu dem der Schicht mit einer Steigung von 1 zu beobachten. Es wird näherungsweise der gleiche Antimon-Anteil in der Schicht erhalten, wie er im Elektrolyten eingestellt ist. Mit der Variation von pH-Wert und Potential kann, wie zuvor gezeigt, von der 1:1-Übertragung auch abgewichen werden. Tellur-reich kann auch bei hohem Sb-Überschuss immer bei relativ positiven Potentialen abgeschieden werden (z.B.: $E = -0.5$ V). Ausgehend von einem Potential von $E = -0,65$ V und pH = 4,5 lässt sich bei konstantem Sb/Te-Badverhältnis nur eine geringfügige Antimon-Anreicherung durch pH- und Potentialvariation erreichen.



Der Grundelektrolyt mit 3L Gesamtvolumen enthielt:

$c(\text{KCl}) = 0,4 \text{ mol/L}$

300 mL Pufferlösung

pH-Wert = $4,5 \pm 0,15$

$T = 90\text{-}100^\circ\text{C}$

$E = -650 \text{ mV}$

Abb. 6.11: Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die Stöchiometrie der Schicht

Tabelle 6.4: Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die Stöchiometrie der Schicht

Probennummer	Sb-Anteil im Bad in %	Sb-Anteil in der Schicht in %	Schichtwachstum nm/min	Stromausbeute in %
145e	0	0	11	68
145f	11	13	12	87
145g	20	17	13	73
145h	33	28	12	84
145i	40	34	14	75
147i	43	38	37	83
148a	45	45	23	82
148b	50	51	23	84
147h	57	53	27	81
145k	60	59	20	79
147g	67	68	20	85
156a	70	78	>28	>80
147f	80	87	7	77
147e	89	96	4	64
mo2b	100	100	9	18

Die Sb_xTe_y -Schichten im Bereich zwischen 40% und 100% sind von besonderem Interesse, da sich zum einen die veröffentlichten Phasendiagramme widersprechen, und zum anderen - mit einer Ausnahme - noch nie bei so niedriger Temperatur kristallines Sb_xTe_y hergestellt wurde. Diese Ausnahme beobachteten gemeinsam Köntges und Bartelt, die Sb_2Te_3 bei Raumtemperatur sputterten und eine bisher unbekannte Phase mit sehr wenig Reflexen erhielten [Köntges, 02], [Bartelt, 03].

Die elektrodeponierten Schichten der Zwischenphase zeigten kontinuierlich verschobene Hauptreflexe zwischen den Reflexen von Sb und Sb_2Te_3 . Die Beugungsmuster wurden mit dem Programm WinXPow angepasst. Der Fehler der Anpassung betrug bei allen Beugungsmustern zwischen 4% und 7%. Das Diffraktogramm von Sb_2Te_3 ist in **Abb. 6.12** dargestellt. Die Reflexe der Verfeinerung stimmen gut mit denen der JCPDS-Datenbank Nr. 15-874 und mit den Reflexlagen der Aufnahme von **Abb. 6.12** überein. Die Intensitäten müssen nicht zwingend analog der JCPDS-Kartei sein, da es bei der Elektrodeposition häufig zu bevorzugten Orientierungen der Kristallite kommen kann. Zum Beispiel ist elektrodeponiertes CdTe ausschließlich in der (1 1 1)-Ebene orientiert [Johnson, 00]. Die Sb_2Te_3 -Schicht zeigt eine geringe Vorzugsrichtung in der (1 1 0)-Ebene, wobei die (1 0 10)-Ebene kaum ausgeprägt ist.

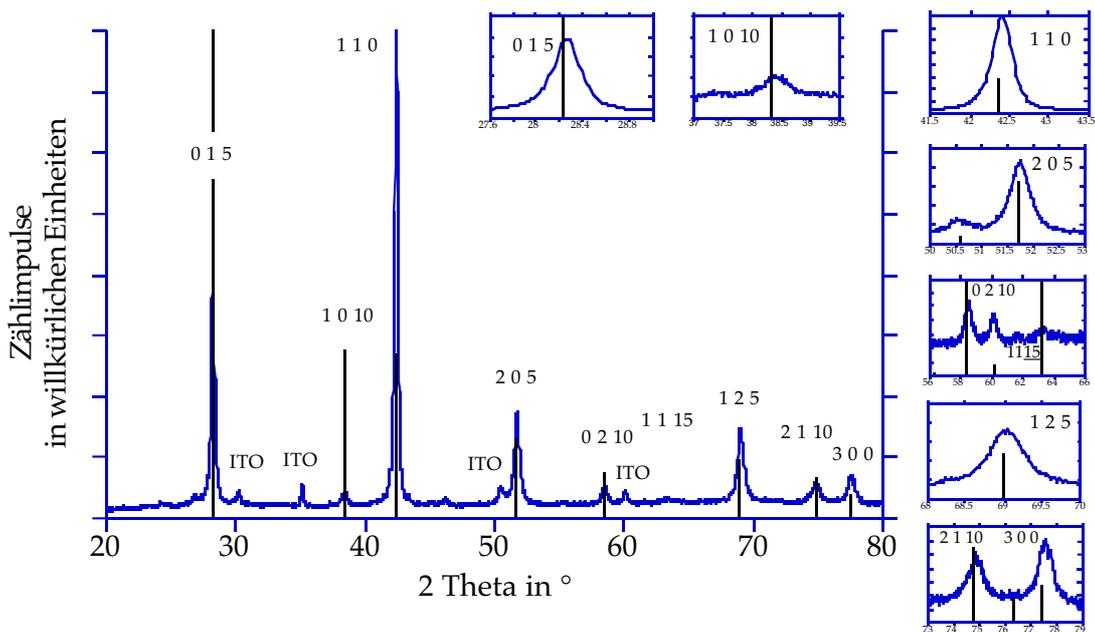


Abb. 6.12: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem Sb_2Te_3 und Reflexlagen von Sb_2Te_3 aus der JCPDS-Datenbank, Nr. 15-874 (senkrechte Linien), Probe 147i

Die Abscheidungsbedingungen von Probe 147i waren:

$c(\text{Te})$	$= 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$	Gesamtvolumen	$= 3 \text{ L}$
$c(\text{Sb})$	$= 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$	$V_{\text{Pufferlösung}}$	$= 300 \text{ mL}$
$c(\text{KCl})$	$= 0,42 \text{ mol/L}$	Potential	$= -0,65 \text{ V}$
pH-Wert	$= 4,5$	T	$= 93^\circ\text{C}$
Schichtdicke	$= 1,05 \mu\text{m}$		

Abb. 6.13 zeigt REM-Aufnahmen von Sb_2Te_3 (links) und von reinem Sb. Nur bei Sb_2Te_3 wurde diese nadelförmige Kristallitform erhalten. Alle anderen untersuchten Schichten der Zwischenphase waren den wie Schmirgelpapier aussehenden Antimon-Kristalliten ähnlich.

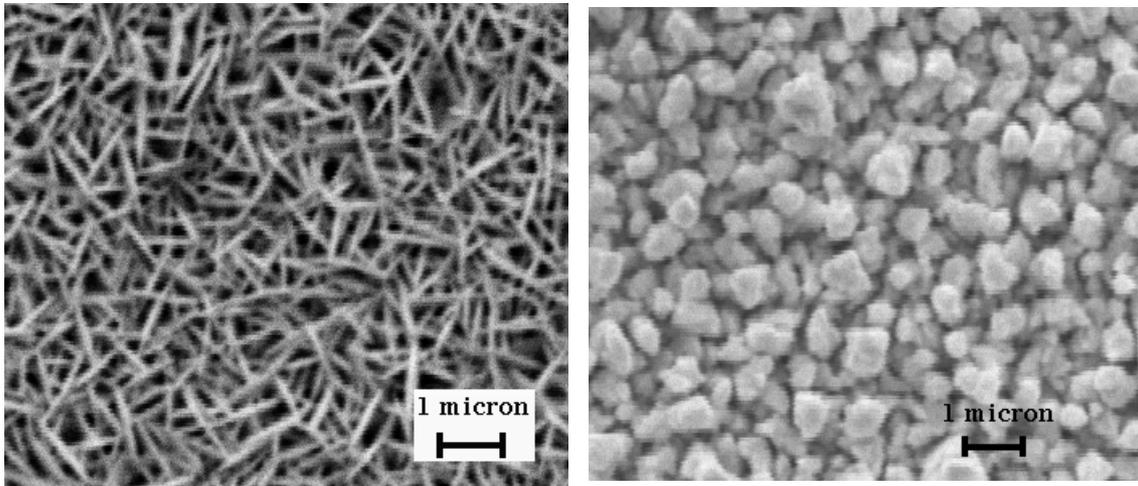


Abb. 6.13: REM-Aufnahmen von Probe 147i - Sb_2Te_3 (links) und Probe mo2b - Sb (rechts)

Als Beispiele für die Sb_xTe_y -Zwischenphase sind zwei XRD-Aufnahmen in den Abb. 6.14 und Abb. 6.15 gezeigt. Die Probe Nr. 148b hat laut EDX-Analyse einen Sb-Anteil von 51%, die Stöchiometrie ist also SbTe. Neben den FTO-Reflexen und den indizierten SbTe-Reflexen tritt kein Peak auf, der sich nicht zuordnen lässt. Wie in den vergrößerten Ausschnitten verdeutlicht, stimmt die Verfeinerung ($a = 4,289 \text{ \AA}$, $c = 29,22 \text{ \AA}$) mit dem gemessenen XRD exakt überein. Der (2 0 5)-Reflex ist nur als Schulter eines intensiveren FTO-Reflex erkennbar.

Nicht mehr zu 100% phasenrein ist die Schicht 147g (Abb 6.15). In den Ausschnittvergrößerungen sind neben der Sb_2Te -Verfeinerung zusätzlich noch die Sb-Reflexlagen angegeben. Letztere sind immer zu etwas größeren Winkeln verschoben. Die Intensitäten der Sb-Reflexe sind deutlich geringer als die von Sb_2Te . Es kann deshalb immer noch von Sb_2Te gesprochen werden, da der geringe Sb-Anteil innerhalb des Fehlers der EDX-Messung liegt. Von den Reflexpaaren ist immer der rechte der Antimon-Reflex. Ohne die Antimon-Reflexe ist dieses Beugungsmuster nicht vollständig erklärbar. Die Reflexe der Ebenen (0 1 5), (1 0 10), (0 2 10), (1 1 15) stimmen mit der Sb_2Te -Verfeinerung mit den Werten $a = 4,299 \text{ \AA}$ und $c = 28,62 \text{ \AA}$ überein, während die Reflexe der Ebenen (1 1 0), (2 0 5), (1 2 5) und (2 1 10) mit den Sb-Reflexen übereinstimmen. Es gelang nicht, Gitterparameter zu finden, die dieses Beugungsmuster mit einer einzigen Phase erklären können. Folglich muss es sich neben Sb_2Te auch noch um einen geringen Anteil einer Antimon-Phase handeln, die aber nur mit vier Reflexen identifizierbar ist. Die anderen für Sb typischen Hauptreflexe sind nicht vorhanden.

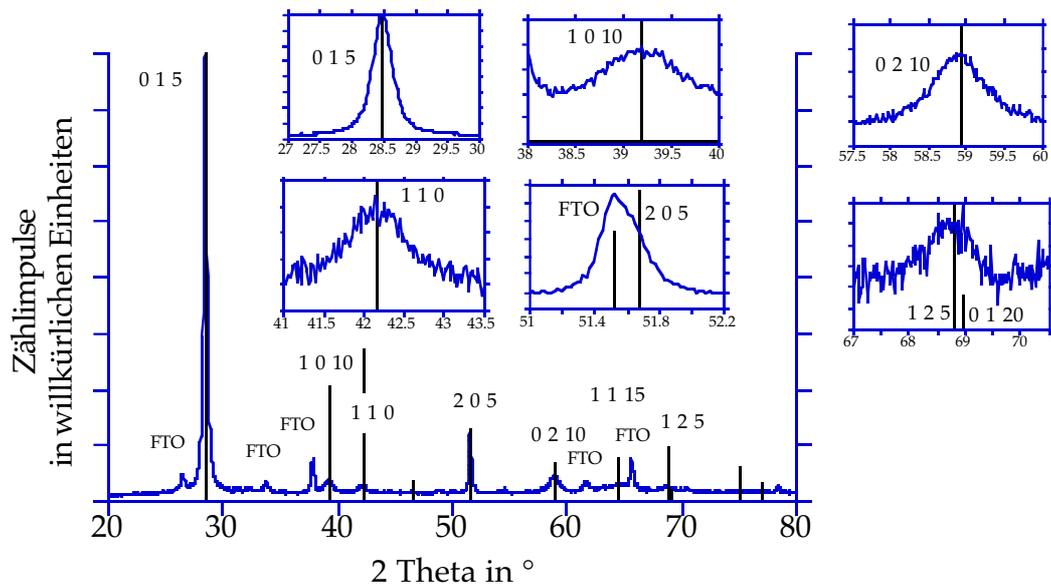


Abb. 6.14: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem SbTe und Reflexlagen von verfeinertem SbTe (senkrechte Linien), Probe 148b

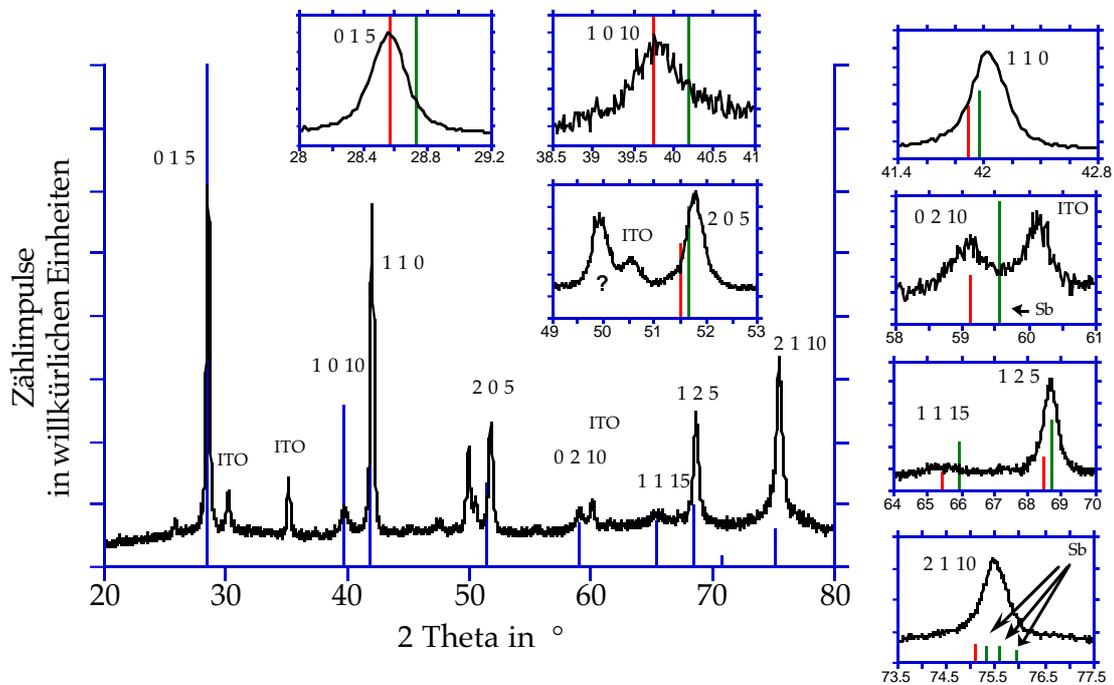


Abb. 6.15: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem Sb_2Te und Reflexlagen von verfeinertem Sb_2Te (senkrechte Linien), Probe 147g
(In den Ausschnitten ist die rechte Linie jeweils eine Sb-Reflexlage)

Eine Besonderheit der Proben 147g (Abb. 6.15) und 145k (Anhang E) ist der Reflex bei 49,92° bzw. 50,02°, der keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnte. Kein Reflex der Sb_xTe_y-Verfeinerungen, Sb, Te, TeO₂, Sb₂O₃ oder Sb₂TeO₇, auch von geringer Intensität, liegt um 50°, welches einem d-Wert von 1,82 Å entspricht. Bei allen anderen Schichten ist dieser Reflex nicht vorhanden.

Vom Antimontellurid mit der Zusammensetzung Sb₂Te ist auch eine trigonale Struktur mit anderen Gitterparametern veröffentlicht [Agafonov, 91]. Es wurde die Raumgruppe P-3ml mit den Gitterkonstanten $a = 4,272 \text{ \AA}$ und $c = 17,633 \text{ \AA}$ angegeben. Die Simulation mit diesen Werten stimmt nicht mit den Hauptreflexen überein, jedoch ergibt die (1 1 5)-Ebenenschar einen Reflex bei 49,87°. Das Auftreten eines einzelnen Peaks und die sehr schwache Intensität von 3% in der Simulation lassen aber nicht zwingend auf diese zusätzliche Phase schließen.

Sb₂Te₃, Sb₂Te und Sb kristallisieren alle mit der in Kapitel 2 beschriebenen Schichtstruktur. Die einzelnen Schichten bestehen jeweils zu 100% aus Antimon bzw. 100% Tellur. Aus diesem Grund wird angenommen, dass auch bei der Sb_xTe_y-Zwischenphase die einzelnen Schichten aus jeweils einem Element bestehen.

Die Elemente Antimon und Tellur besitzen sehr ähnliche Strukturparameter, was die Bestimmung der exakten Besetzung der Atompositionen und damit auch der Schichtfolge fast unmöglich macht.

Es gibt mehrere Möglichkeiten in der Stapelfolge:

1. Die Antimon- und Tellur-Schichten sind statistisch angeordnet und entsprechen keinem regelmäßigem Aufbau. z.B.:
....Sb-Sb-Te-Sb-Sb-Sb-Sb-Te-Sb-Te-Te-Sb-Sb-Sb-Te-....
2. Eine Tellur-Schicht ist immer von zwei Antimon-Schichten umgeben. Die Antimon-Schichten stapeln sich entsprechend der Zusammensetzung. z.B.:
....Sb-Sb-Te-Sb-Sb-Te-Sb-Sb-Te-Sb-Sb-Te-Sb-....
3. Der Aufbau aus einer Sb₂Te₃-Schicht mit einer bestimmten Anzahl Antimon-Schichten dazwischen. z.B.:
....Sb-Sb-Te-Te-Sb-Te-Sb-Sb-Sb-Sb-Sb-Te-Te-Sb-Te-Sb-Sb-Sb-Sb-Sb-Te-Te-Sb-Te-....

Mit der dritten Möglichkeit könnten auch die bei hohen Antimon-Anteilen zusätzlich auftretenden Sb-Reflexe erklärt werden, indem die Antimon-Sequenz ein *Untergitter* ausbildet. Bei den strukturell ähnlichen Systemen Bi-Te [Yamana, 79] und Bi-Se [Stasova, 67] wurde diese Stapelfolge nachgewiesen.

In Abb. 6.16 ist die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Sb-Anteil dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die Gitterparameter manueller Anpassungen. Im Gegensatz zu den berechneten Gitterparametern (WinXPow, durchgezogene dicke Linien) ist die Intensität des jeweiligen Reflexes gewichtet worden. Die Abweichung der Reflexlagen intensiver Reflexe von gemessenem Beugungsmuster zur Simulation fällt geringer aus als bei schwächeren. Da speziell bei dickeren Schichten eine starke bevorzugte

Orientierung auftritt, erscheint diese zusätzliche Betrachtung sinnvoll. Der Verlauf der c -Gitterparameter ist bei beiden Darstellungen sehr ähnlich, der a -Gitterparameter zeigt leichte Abweichungen. Die Tendenzen sind jeweils gleich.

Bei Mischphasen mit großem Homogenitätsgebiet, wie sie bei metallischen Legierungen häufig auftreten, lassen sich die Gitterkonstanten mit der Vegard'schen Regel beschreiben. Diese sagt eine lineare Beziehung zwischen Gitterkonstante und Zusammensetzung voraus. Sie ist in Abb. 6.16 durch die dünnen Geraden dargestellt ist. Bei einer negativen Abweichung von dieser Geraden, wie sie hier im c -Gitterparameter auftritt, sind die Bindungskräfte zwischen verschiedenen Atomen stärker als zwischen gleichen. Eine Abweichung zu größeren Werten (a -Gitterkonstante) deutet auf schwächere Bindungskräfte zwischen verschiedenen Atomen hin als zwischen gleichen.

Im Gegensatz hierzu folgt das $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ -Kristallsystem für $x < 1$ im weiten Bereich der Vegard'schen Regel [Karamazov, 96],[Anderson, 74].

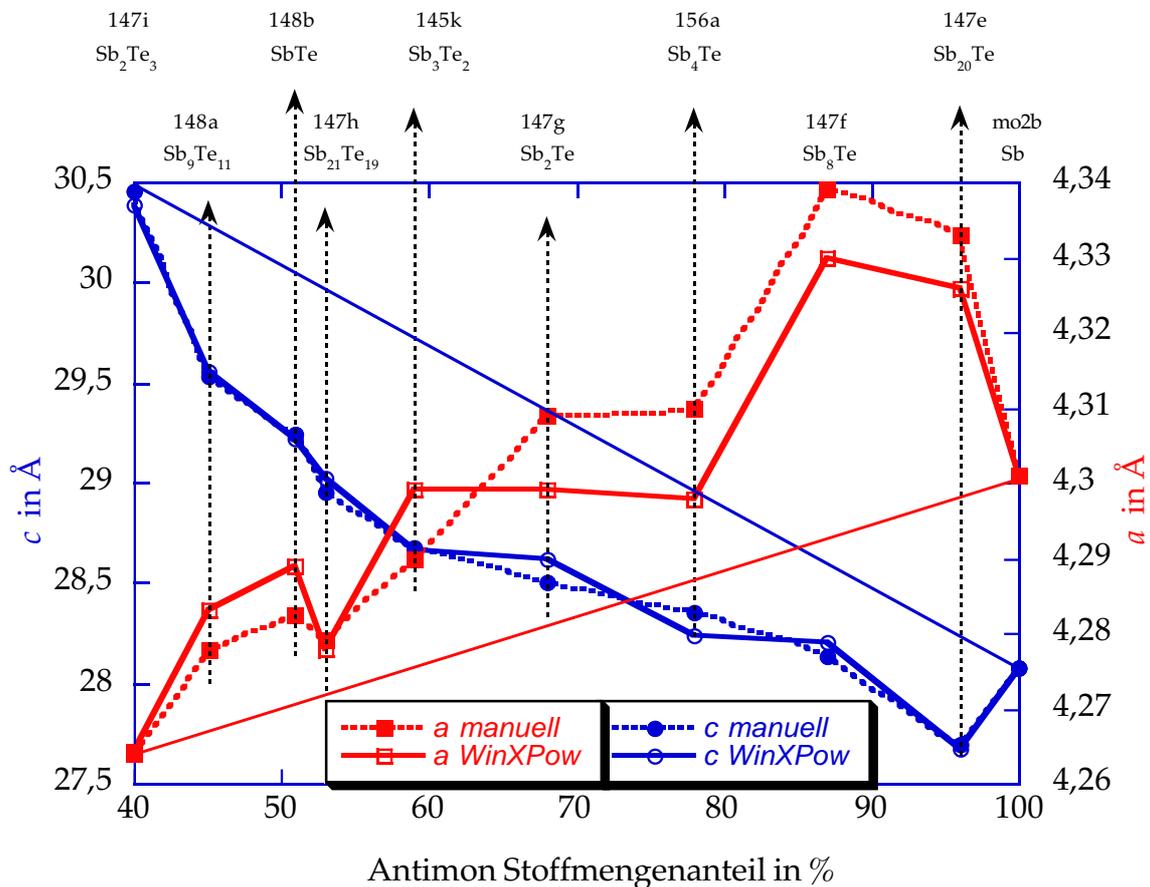


Abb. 6.16: Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit des Sb-Anteils. Die Quadrate zeigen die a -Gitterkonstante (rechte Skala), die Kreise die c -Gitterkonstante (linke Skala) (Werte der Grafik siehe Anhang G)

Bei den Proben 147f und 147e fällt ein besonders hoher Wert für den a -Gitterparameter der Zelle auf, der sogar den Wert von reinem Sb deutlich übersteigt. Bei einem so geringen Tellur-Anteil im Elektrolyt (20% bzw. 10%) ist es unwahrscheinlich, dass es immer noch zum Aufbau von reinen Te-Schichten kommt. Viel wahrscheinlicher ist es, dass im

Sb-Gitter statistisch verteilt Te eingebaut wird. Beim Einbau von ca. 4% Te in das Sb-Gitter wird ausserdem der c-Parameter im Gegensatz zum reinen Sb verringert. Das Schichtenmodell der Sb_xTe_y -Phase kann also erst bei Sb-Anteilen von $< 87\%$ angewendet werden.

Unter den vielen unterschiedlichen veröffentlichten Phasendiagrammen hat das von [Brown, 62] (Abb. 2.11) am meisten Ähnlichkeit mit den beobachteten Verhältnissen von elektrodeponiertem Sb_xTe_y , da es das einzige mit nur einer Zwischenphase ist. Diese Phase hat einen Existenzbereich von 40% bis 89% Sb. Innerhalb dieses Bereichs ermittelte Brown für den c-Parameter Werte, die mit der Vegard'schen Regel übereinstimmen. Für den a-Parameter stellte er eine leichte negative Abweichung fest.

Um festzustellen, ob die Sb_xTe_y -Zwischenphase thermodynamisch stabil ist, wurde versucht, die hergestellten Schichten einige Stunden bei $300^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ zu tempern. Mit den apparativen Möglichkeiten waren diese Versuche leider nicht unter absolut sauerstofffreier Atmosphäre möglich. Bei einem Versuch, eine SbTe-Schicht 2,5 Stunden bei 300°C in einem leichten N_2 -Strom (99,999%) zu tempern, entstand Sb_2O_3 . Das heisst, dass der Sauerstoffanteil von 10 ppm ausreichend für die vollständige Te-Oxidation war. Das entstandene TeO_2 wurde im N_2 -Strom mitgerissen.

Bei einem ähnlichen Experiment wurde die Probe in einer abgeschmolzenen Glasampulle über 12 Stunden bei 350°C getempert. Die Schicht sublimierte an die Glaswandung, wo sich Zwillingskristalle bildeten. Diese wurden entfernt und mittels eines Guinier-Verfahrens röntgenographisch untersucht. Aufgrund der geringen Probenmenge waren die Reflexe nur schwer auszuwerten. Die wenigen erkennbaren Reflexe lassen auf keine Änderung der Gitterparameter schließen.

7 Charakterisierung von CdTe-Solarzellen mit Antimon oder Antimontellurid als Zwischenschicht

7.1 Sb als Zwischenschicht

Bei allen CdTe-Solarzellen, auf denen Antimon abgeschieden wurde, zeigte sich im Gegensatz zu den Zellen mit ZnTe eine geringere Leerlaufspannung. Da die Parameter bei der Elektrodeposition, wie Temperatur, pH-Wert und Potential wenig Einfluss auf die Spannung haben, konnte hierdurch nur wenig optimiert werden. Auch mit galvanisch hergestelltem Antimon ist der Ätzschritt der wichtigste. Von den getesteten Ätzlösungen ergab das Gemisch aus HNO_3 und H_3PO_4 die besten Ergebnisse. Die offene Klemmenspannung überstieg jedoch nie 730 mV. Da auch andere Cadback-Partner ähnlich schlechte Werte von Solarzellen mit gesputtertem Antimon erhielten, wurde nach kurzer Zeit auf Sb_2Te_3 übergegangen.

Die J/U-Kennlinie der besten Solarzelle mit Antimon ist in [Abb. 7.1](#) gezeigt. Die Parameter der Solarzelle sind in [Tabelle 7.1](#) aufgeführt.

7.2 Sb_2Te_3 als Zwischenschicht

Die ersten Schichten mit Sb_2Te_3 waren nicht phasenrein, sondern enthielten zudem noch einen deutlichen Anteil von kristallinem Tellur. Aufgrund technischer Probleme der Firma ANTEC Solar in Kelkheim konnten gegen Projektende, als der Elektrolyt für phasenreines Sb_2Te_3 entwickelt war, keine CdTe-Substrate mehr geliefert werden. Ersatzweise wurden CdTe-Substrate aus der ANTEC-Produktionslinie aus Arnstadt (Thüringen) verwendet, die aufgrund anderer Prozessierung einen deutlich geringeren Wirkungsgrad aufwiesen. Folglich sind die J/U-Kennlinien der Solarzellen aus Arnstadt nicht mit denen aus Kelkheim vergleichbar. In [Abb. 7.1](#) sind Kennlinien von Solarzellen mit Antimon und mit $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Te}$ als Zwischenschicht abgebildet. Die dazugehörigen Parameter finden sich in [Tabelle 7.1](#). Aus dem gleichen Elektrolyten wie die $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Te}$ -Schicht wurde unter gleichen Bedingungen eine Schicht auf ITO abgeschieden, um den Antimon-Anteil mittels EDX zu bestimmen. Unter der Annahme, dass sich die Zusammensetzung der $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Te}$ -Schicht auf ITO und CdTe gleich einstellt, enthält die Zwischenschicht der Solarzelle 15% Antimon.

Die Solarzelle mit $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Te}$ (Probennummer 0327311) zeigt keinen roll-over, der Rückkontakt stellt also keine entgegengerichtete Diode dar. Eine andere Solarzelle (Probennummer 0327316) mit einer Antimontellurid-Schicht, die nur noch einen geringen Tellur-Überschuss enthält ($\text{Sb}/\text{Te} = 36/64$) zeigte einen roll-over. Auch der Füllfaktor, die offene Klemmenspannung, der Kurzschlussstrom und damit auch der Wirkungsgrad sind geringer.

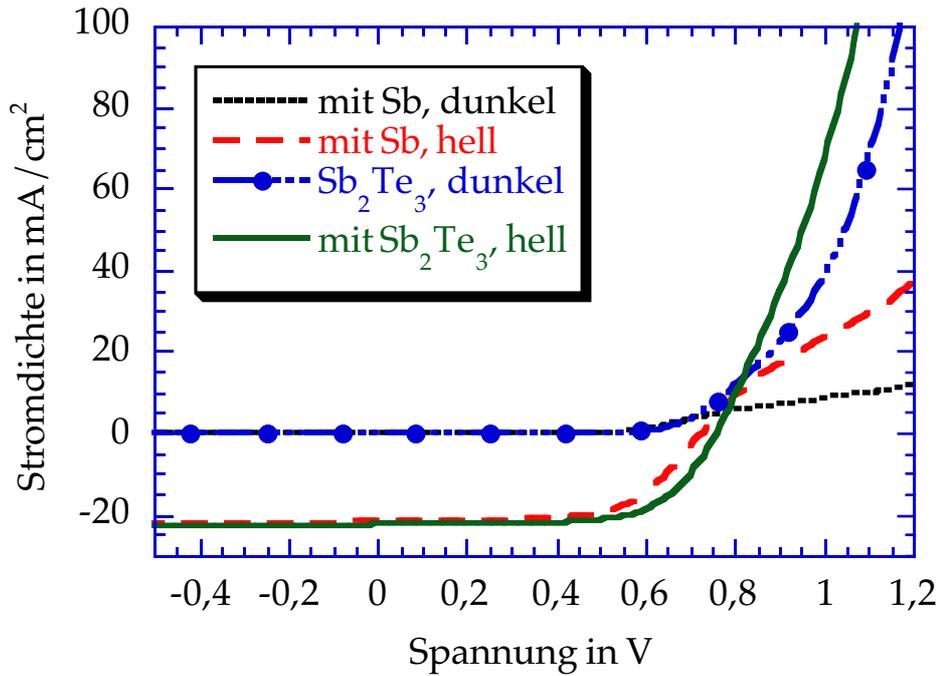


Abb. 7.1: J/U-Kennlinien von Solarzellen mit Sb/Mo- und mit Sb₂Te₃/Mo-Rückkontakt
(Probennummern: mit Sb₂Te₃ 0327311, mit Sb 0420605)

Tabelle 7.1: Parameter der in Abb. 7.1 dargestellten Kennlinien

	FF in %	η in %	U_{OC} in mV	J_{SC} in mA/cm ²
Sb	62,3	9,9	726	21,8
Sb ₂ Te ₃	66,6	11,4	759	22,5

Obwohl so viele Parameter wie möglich bei der Prozessierung konstant gehalten wurden, ist ein Vergleich der beiden Solarzellen nur schwer möglich. Wie in Kapitel 5 erwähnt, ist der wichtigste Schritt, der am ISFH ausgeführt wurde, das Ätzen: Die CdTe-Schicht wurde in das Gemisch aus H₃PO₄ und HNO₃ bei Raumtemperatur getaucht. Das Einsetzen der Gasentwicklung, als Indiz für den Ablauf der Reaktionen (5.1) und (5.2), geschah meist ungleichmäßig und nach unterschiedlichen Tauchzeiten. Exakt reproduzierbares Ätzen, welches die Untersuchung des Einflusses anderer Variationen ermöglichen würde, war nicht machbar.

Diverse Solarzellen wurden einem Alterungstest unterzogen, wie er in Kapitel 3 beschrieben ist. Der Wirkungsgrad von vier Solarzellen mit unterschiedlichen Rückkontakten ist in Abb. 7.2 gegen das hochgerechnete Betriebsjahr aufgetragen. Die Werte sind über die drei besten Zellen des jeweiligen Solarzellentyps gemittelt.

Die Solarzelle mit der Probennummer 0327302 wurde mechanisch poliert und geteilt. Die Idee war, die Diffusion an Korngrenzen zu minimieren, indem man eine glatte spiegelglänzende Oberfläche erzeugt. Durch die Unebenheit des Glassubstrates wurde die Schicht ungleichmäßig abgetragen. Die Schichtdicke der vermessenen Zellen lag daher ca. zwischen 2 µm und 5 µm.

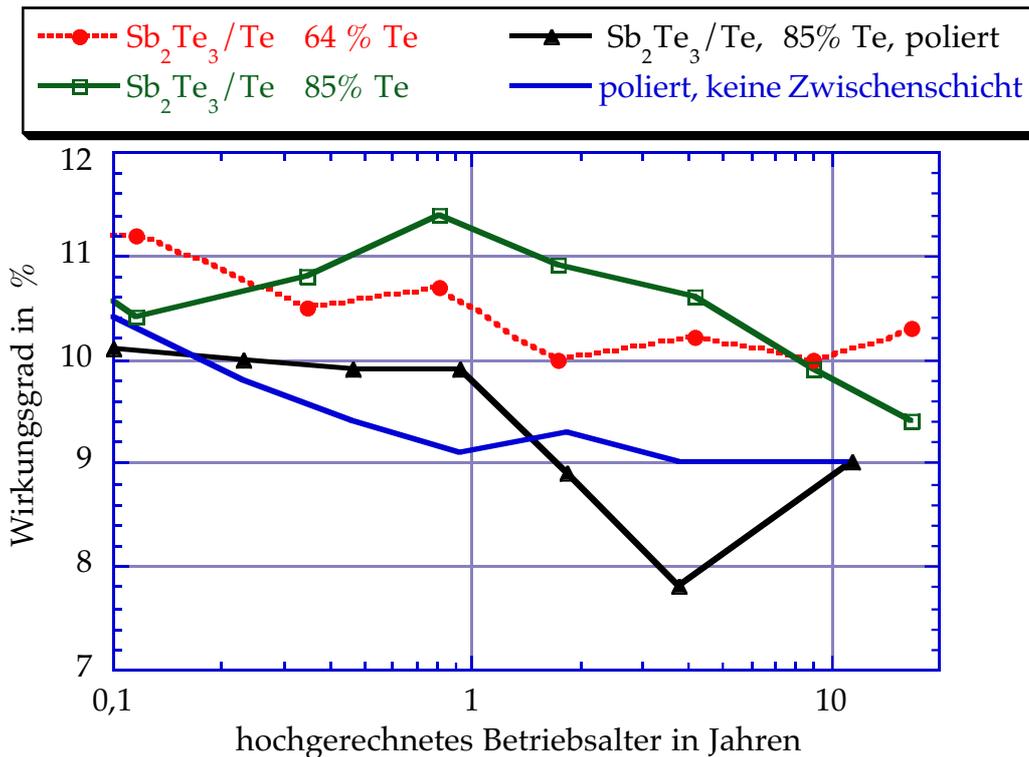


Abb. 7.2: Alterungstest von CdTe-Solarzellen: Wirkungsgrad gegen hochgerechnetes Betriebsjahr (Probennummern: 0327316 64% Te, poliert 0327302 85% Te, 0327311 85 % Te, 0327302 poliert kein Sb₂Te₃)

Nach hochgerechneten 12 Jahren hatten beide Teile der Solarzelle, mit und ohne Zwischenschicht, einen Wirkungsgrad von 9%.

Die Probe Nummer 0327311 wird nach Erreichen eines maximalen Wirkungsgrades von 11,4% nach etwa 10 Monaten kontinuierlich schlechter und endet nach 16 Jahren mit 9,4%. Die stabilste Solarzelle (Nr. 0327316) bleibt 12 Jahre lang annähernd konstant bei knapp über 10% Wirkungsgrad.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [Romeo, 99] kann geschlossen werden, dass Sb₂Te₃ als Rückkontakt auf CdTe-Solarzellen die Leistungsstabilität erhöht. Zuletzt wurde stöchiometrisches Sb₂Te₃ auf einer in Arnstadt prozessierten Solarzelle abgeschieden.

Die Kennlinienparameter sind in **Tabelle 7.2** aufgeführt.

Tabelle 7.2: Kennlinienparameter einer CdTe-Solarzelle mit Sb₂Te₃ (Probennummer 403-12-5)

Zellgröße: 14,44 mm ²	frische Solarzelle	gealterte Solarzelle
Wirkungsgrad in %	8,0	7,8
Füll-Faktor in %	63,0	62,1
J_{SC} in mA/cm²	-19,4	-19,2
V_{oc} in mV	659	659

Bei ca. 1000 W/m² Einstrahlung und 100°C sank der Wirkungsgrad nach 110 Stunden, welches etwa 12,5 hochgerechneten Betriebsjahren entspricht, von 8,0% auf 7,8%. Allerdings degradieren Solarzellen mit niedrigeren Wirkungsgraden generell weniger als solche mit hohen Wirkungsgraden. Es darf daher nicht die Annahme getroffen werden, dass mit diesem Rückkontakt eine „12%-Zelle“ eine ebenso geringe Alterung zeigen muss.

8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mittels Elektrodeposition einen stabilen Rückkontakt für die CdTe-Dünnschichtsolarzelle zu entwickeln. Hierzu wurden die Halbleiter Zinktellurid und Antimontellurid untersucht, die als Rückkontaktzwischen-schicht am erfolgversprechendsten waren.

Diese Arbeit lässt sich in vier Schwerpunkte unterteilen:

1. Die elektrochemische Abscheidung von ZnTe auf Glas/ITO- und Glas/ITO/CdS/CdTe-Substraten mit anschliessender Charakterisierung der ZnTe-Schicht oder der Solarzelle.
2. Die elektrochemische Abscheidung von Sb_2Te_3 und Sb_xTe_y mit einem x/y-Verhältnis $> 2:3$ und die Charakterisierung des zur Antimontelluridabscheidung verwendeten Elektrolyten mittels Cyclovoltammetrie.
3. Die strukturelle Untersuchung der Antimontelluridschichten.
4. Die Elektrodeposition von Sb_2Te_3 auf CdTe-Substraten und die Charakterisierung der Solarzellen.

Die Punkte zwei und drei stellen die wissenschaftlichen Schwerpunkte dieser Arbeit dar.

Für ZnTe wurde ein aus der Literatur bekannter Elektrolyt leicht modifiziert. In einem Potentialbereich von $-0,8\text{ V}$ bis $-0,87\text{ V}$ gelang es, phasenreines kubisches ZnTe auf ITO abzuscheiden. Auf CdTe musste aufgrund des höheren Widerstandes der Substrat-schichten ein um 100 mV negativeres Potential angelegt werden, um ebenfalls phasen-reines ZnTe zu erhalten. Mit dem Ziel, einen Ohm'schen Kontakt herzustellen, wurde der Einfluss verschiedener Ätzlösungen auf die CdTe-Oberfläche untersucht. CdTe-Solarzellen mit einer ZnTe-Zwischenschicht zeigten den besten Wirkungsgrad ($13,1\%$), wenn sie vor der Elektrodeposition mit 40°C warmer LiOH-Lauge behandelt wurden. Jedoch zeigten alle Solarzellen mit ZnTe nach künstlich beschleunigter Alterung eine starke Degradation. Der Wirkungsgrad sank von $13,1\%$ auf $8,7\%$. Das Ziel dieser Arbeit konnte mit ZnTe nicht erreicht werden.

Vorübergehend wurde auch elementares elektrodeponiertes Antimon als Rückkontakt-zwischenschicht untersucht. Da die Leerlaufspannung bei diesen Zellen etwa 100 mV geringer war und damit der Wirkungsgrad 10% nicht überstieg, wurde rasch dazu über-gegangen, einen Elektrolyten für Sb_2Te_3 zu entwickeln.

Die Einflüsse der Abscheideparameter wie pH-Wert, Temperatur, Konvektion, Potential und Badzusammensetzung auf die Stöchiometrie und Struktur der Schicht wurden unter-sucht. Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie wurden diese Einflüsse auch elektrochemisch charakterisiert. Es gelang, Krögers Modell zur Unterpotentialabscheidung von Halbleitern auf das Sb-Te-System anzuwenden.

Das Sb/Te-Verhältnis im Elektrolyten hat den größten Einfluss, es zeigte sich eine annähernd lineare Abhängigkeit des Sb/Te-Verhältnisses im Elektrolyten auf die Stöchiometrie der Antimontelluridschicht. Damit konnte der Sb-Gehalt der Schicht beliebig eingestellt werden. Im Bereich zwischen 0% und 40% Sb bildete sich ein Zwei-Phasen-Gemisch aus Te und Sb_2Te_3 . Wird der Sb-Gehalt im Elektrolyten weiter erhöht, ist das Produkt einphasig. Es erfolgt ein kontinuierlicher Einbau von Sb in die Sb_2Te_3 -Struktur. Dies wird durch die strukturelle Ähnlichkeit von Sb_2Te_3 und Sb (beide sind in der gleichen Raumgruppe) ermöglicht. Sb_2Te_3 besteht aus einer $\text{Te}^1\text{-Te}^1\text{-Sb-Te}^2\text{-Sb}$ -Schichtfolge, wobei die Indizes für unterschiedliche chemische Umgebungen stehen.

Es wurde ein Modell vorgestellt, bei dem der Sb-Kristall mit Sb_2Te_3 -Kristallparametern beschrieben werden kann. Die gegenüber reinem Sb_2Te_3 verschobenen Röntgenreflexe wurden mit diesem Modell, bei dem die Gitterparameter a und c verändert werden, erklärt. Strukturell wird diese Sb_xTe_y -Zwischenphase so aufgefasst, dass sukzessiv die Te-Schichten durch Sb-Schichten ersetzt werden.

Die Anwendung der Vegard'schen Regel auf das vorliegende System wurde diskutiert. Im Gegensatz zu Metallegierungen wurde eine starke Abweichung dieser Regel vorgefunden.

Abschliessend wurden Solarzellen mit Sb_2Te_3 /Te-Phasengemischen und mit phasenreinem Sb_2Te_3 als Zwischenschicht charakterisiert. Diese Solarzellen zeigten zwar nicht so hohe Anfangswirkungsgrade wie die mit ZnTe-Zwischenschicht, sie degradierten jedoch nur um wenige Prozent und behielten einen Wirkungsgrad von über 10%. Das Ziel dieser Arbeit konnte mit Sb_2Te_3 erreicht werden.

9 Literaturverzeichnis

[Abken, 02] A. E. Abken

Electrodeposition of Sb_xTe_y layers and chemical stability of Mo/ Sb_2Te_3 systems

Journal of Materials Science Letters, **2002**, *21*, 845-847

[Abrikosov, 59] N. K. Abrikosov, L. V. Poretskaya, I. P. Ivanova

The Antimony-Tellurium system

Russ. J. Inorg. Chem., **1959**, *4*, No. 11, 1163-1166

[Anderson, 74] T. L. Anderson, H. B. Krause

Refinement of the Sb_2Te_3 and Sb_2Te_2Se structures and their relationship to nonstoichiometric $Sb_2Te_{3-y}Se_y$ compounds

Acta Cryst., **1974**, *B30*, 1307-1310

[Anthony, 82] T. C. Anthony, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube

Low resistance contacts to p-type CdTe

J. Electr. Mat., **1982**, *11*, 1, 89-108

[Agafonov, 91] V. Agafonov, N. Rodier, R. Ceolin, R. Bellissent, C. Bergman, J. P. Gaspard

Structure of Sb_2Te

Acta Cryst. **1991**, *C47*, 1141-1143

[Bardeen, 47] J. Bardeen

Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact

Physical Review, **1947**, *10*, 717

[Barret, 63] C. S. Barret, P. Cucka, K. Haefner

The crystal structure of Antimony at 4.2, 78 and 298 K

Acta Cryst. B, **1963**, 1948 - 2B

[Bartelt, 03] O. Bartelt

Strukturuntersuchungen am System Sb-Te

Universität Hannover, Dissertation, 2003 in Vorbereitung

[Bethge, 82] H. Bethge, J. Heydenreich

Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1982**, ISBN 3-540-11361-4

[Bonnet, 99] D. Bonnet

persönliche Mitteilung, **1999**

[Brown, 62] A. Brown, B. Lewis

The system Bi-Te and Sb-Te and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite

J. Phys. Chem. Solids, **1962**, 23, 1597-1604

[Bruckl, 25] A. Bruckl

Monatshefte der Chemie, **1925**, 45, 483 (Zitat aus Gmelin, Band Antimon)

[Chu, 91] T. L. Chu, C. Ferekides, J. Britt, C. Q. Wu, G. Chen

Thin films of II-VI compounds and alloys

Solar Cells, **1991**, 30, 123-130

[Desnica, 98] U. V. Desnica

Doping limits in II-VI compounds - challenges, problems and solutions

Prog. Crystal Growth, **1998**, 36, No. 4, 291-357

[Dobson, 00] K. D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, D. Cahen

Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells

Solar Energy Materials & Solar Cells, **2000**, 62, 295-325

[Drope, 75] R. Drope

Zur Gitterdynamik von V_2VI_3 -Verbindungen - tunnelspektroskopische und infrarotspektroskopische Untersuchungen an Sb_2Te_3 -Einkristallen

Hochschule Aachen, Dissertation, **1975**

[Durose, 99] K. Durose, P. R. Edwards, D. P. Halliday

Material aspects of CdTe/CdS solar cells

J. Cryst. Growth, **1999**, 197, 722

[Endo, 27] H. Endo

On the magnetic susceptibility of some binary alloys at high temperatures, and their equilibrium diagrams

Sci. Reports Res. Inst. Tohoku Univ., **1927**, 16, 213

[Fahrenbruch, 87] A. L. Fahrenbruch

Ohmic contacts and doping of CdTe

Solar Cells, **1987**, 21, 399-412

- [Fernández, 00] A. M. Fernández, M. G. Merino
Preparation and characterization of Sb_2Te_3 thin film prepared by electrodeposition for photovoltaic applications
Thin Solid Films, **2000**, 366, 202-206
- [Fouda, 90] A. S. Fouda, A. K. Mohamed
Electrodeposition of Sb
Bulletin of Electrochemistry, **1990**, 6, No. 7, 677-678
- [Fujimori, 88] S. Fujimori, S. Yagi, H. Yamazaki, N. Funakoshi
Crystallation process of Sb-Te alloy films for optical storage
J. Appl. Phys., **1988**, 64, No. 3
- [Gessert, 96] T. A. Gessert, A. R. Mason, P. Sheldon, A. B. Swartzlander, D. Niles, T. J. Coutts
Development of Cu-doped ZnTe as a back-contact interface layer for thin film CdS/CdTe solar cells
J. Vac. Sci. Technol. A, **1996**, 14, No. 3, 806
- [Glang, 63] R. Glang, J. G. Kren, W. J. Patrick
Vacuum evaporation of Cadmium Telluride
J. Electrochem. Soc., **1963**, 110, No. 5, 407
- [Giani, 99] A. Giani, A. Boulouz, F. Pascal-Delaanoy, A. Foucaran, E. Charles, A. Boyer
Growth of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films by MOCVD
Mat. Sci. and Eng. B, **1999**, 64, 19-24
- [Ghosh, 24] J. C. Ghosh, A. N. Kappana
Electrodeposition of Sb
J. of Phys. Chem., **1924**, 28, 149-160
- [Heinze, 84] J. Heinze
Cyclovoltammetrie - die Spektroskopie der Elektrochemiker
Angewandte Chemie, **1984**, 96, H. 11, 823-916
- [Hiltner, 99] J. F. Hiltner, J. R. Sites
Stability of CdTe solar cells at elevated temperatures: Bias, temperature and Cu dependence
NCPV Photovoltaics Program Review, **1999**, 170-175

- [Iller, 98] A. Iller, G. Karczewski, G. Kolmhofer, E. Lusakowska, H. Sitter
AES investigation of chemical treatment effect on CdTe and CdZnTe surfaces
Cryst. Res. Tech., 33, **1998**, 3, 401-408
- [Johnson, 00] D. R. Johnson
Microstructure of electrodeposited CdS/CdTe cells
Thin Solid Films, **2000**, 362, 321-326
- [Karamazov, 96] S. Karamazov, P. Nesladek, J. Horak, M. Matyas
Vegard's rule and $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ crystals
phys. stat. sol. (b), **1996**, 194, 187-194
- [Kashyout, 97] A. B. Kashyout, A. S. Aricò, P. L. Antonucci, F. A. Mohamed, V. Antonucci
Influence of annealing temperature on the opto-electronic characteristics of TnZe electrodeposited semiconductors
Mat. Chem. and Phys., **1997**, 51, 130-134
- [Königstein, 98] C. Königstein, M. Neumann-Spallart
Mechanistic studies on the electrodeposition of ZnTe
J. Electrochem. Soc., **1998**, 145, No.1, 337-343
- [Köntges, 02] M. Köntges
Beleuchtungsabhängiger Ladungstransport durch tiefe kompensierende Störstellen in CdTe- und Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen
Universität Oldenburg, Dissertation, **2002**
- [Kröger, 78] F.A. Kröger
Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting binary alloys or compounds
J. Electrochem. Soc., **1978**, 125, 2028
- [Krost, 81] A. Krost
Gasphasenepitaxie von Antimontellurid
Technische Universität Aachen, Dissertation, **1981**
- [Landolt, 17B] Landolt, Boernstein
Physics of non-tetrahedrally bonded binary compounds II, numerical data and functional relationships in science and technology,
New Series Group III 17b Semiconductors, Springer-Verlag Berlin, **1983**

- [Landolt, 17E] Landolt, Boernstein
Physics of non-tetrahedrally bonded elements and binary compounds I, numerical data and functional relationships in science and technology,
New Series Group III 17e Semiconductors, Springer-Verlag Berlin, **1983**
- [Landolt, 17F] Landolt, Boernstein
Physics of non-tetrahedrally bonded binary compounds III, numerical data and functional relationships in science and technology,
New Series Group III 17f Semiconductors, Springer-Verlag Berlin, **1983**
- [Meyers, 88] P. V. Meyers
Design of a thin film CdTe solar cell
Solar Cells, **1988**, 23, 59
- [Mondal, 92] A. Mondal, B. E. McCandless, R. W. Birkmire
Electrochemical deposition of thin ZnTe films as a contact for CdTe solar cells
Sol. E. mat. and Sol. Cel., **1992**, 26, 181-187
- [Nabivanets, 68] B. I. Nabivanets, E. E. Kapantsyan
The Tellurium(IV) state in HCl and LiCl solutions
Russ. J. Inorg. Chem., **1968**, 13, 946-949
- [Neumann-Spallart, 95] M. Neumann-Spallart, C. Königstein
Electrodeposition of ZnTe
Thin Solid Films, **1995**, 265, 33-39
- [Oppenheim, 57] A. Oppenheim
Über das Tellur und einige seiner Verbindungen
J. prakt. Chem., **1857**, 71, 277
- [Panicker, 78] M. P. R. Panicker, M. Knaster, F. A. Kröger
Cathodic deposition of CdTe from aqueous electrolytes
J. electrochem. Soc., **1978**, 125, 566
- [Patel, 84] T. C. Patel, P. G. Patel
Optimization of growth conditions for Sb₂Te₃ films
Mat. Let., **1984**, 3, No.1, 2

[Perkin-Elmer, 78] Perkin-Elmer Corporation
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy
Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, **1978**

[Ponpon, 85] J. P. Ponpon
A review of ohmic and rectifying contacts on cadmium telluride
Solid-State Electronics, **1985**, 28, No. 7, 689

[Pourbaix, 63] M. Pourbaix
Atlas d'Equilibres Electrochimiques
Gauthier-Villars et Cie, Paris, **1963**

[Reimer, 98] L. Reimer
Scanning Electron Microscopy
2nd Edition Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-63976-4, **1998**

[Romeo, 99] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi and V. Canevari
High efficiency and stable CdTe/CdS thin film solar cells on soda lime glass
Sol. E. mat. and Sol. Cel., **1999**, 58, 209

[Romeo, 01] N. Romeo
persönliche Mitteilung, **2001**

[Schwank, 67] R. W. Schwank
Surface properties of II-VI compounds
Phys. Rev., **1967**, 153, No. 3, 844

[Singh, 99] V. P. Singh, J. C. McClure, G. B. Lush, W. Wang, X. Wang, G.W. Thompson,
E. Clark
Thin film CdTe-CdS heterojunction solar cells on lightweight metal substrates
Sol. E. mat. and Sol. Cel., **1999**, 59, 1-2

[Siponmaa, 95] E. Siponmaa, J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskelae
Analysis of acid mixture back contact etch treated CdTe-surface with XRD, glancing
angle XRD, XPS, profiling XPS, SIMS and NAA
Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Nice), **1995**, 1658

[Speiser, 81] B. Speiser
Elektroanalytische Methoden II : Cyclische Voltammetrie
Chemie in unserer Zeit, **1981**, 2, 62-67

- [Stegherr, 69] A. Stegherr
Das Dreistoffsystem „Zn-Sb-Te“
Hochschule Aachen, Dissertation, **1969**
- [Stasova, 69] M. M. Stasova, O. G. Karpinskii
Crystal structure of Bismuth Selenides and Bismuth and Antimony Tellurides
Zh. Strukt. Khim., **1969**, 8, 655-661
- [Stickney, 01] J. L. Stickney, L. C. Ward
Electrodeposition of Sb onto the low-index planes of Cu in aqueous chloride solutions
Phys. Chem., **2001**, 3, 3364 - 3370
- [Stratieva, 98] N. Stratieva, R. Stefanov, G. Pchelarov, M. Stoev, A. Katerski, A. N. Tiwari, M. Igalson
Investigation of chemically modified CdTe surfaces for back contact formation
2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, **1998**
- [Uda, 83] H. Uda, A. Nakano, K. Kuribayashi, Y. Komatsu, H. Matsumoto, S. Ikegami
Stability of screen printed CdS/CdTe solar cells
Jpn. J. Appl. Phys., **1983**, 22, 1822
- [Uda, 98] H. Uda, S. Ikegami, H. Sonomura
Annealing effect of Cu₂Te-Au contact to evaporated CdTe film on photovoltaic properties of CdS/CdTe solar cell
Sol. E. mat. and Sol. Cel., **1998**, 50, 141-146
- [Unkelbach, 73] Unkelbach
Nachweis optisch aktiver Gitterschwingungen und optische Eigenschaften von Antimontellurid
Hochschule Aachen, Dissertation, **1973**
- [Wei, 98] S.-H. Wei, A. Zunger
Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation *d* orbitals
Appl. Phys. Lett., **1998**, 72, No. 16, 2011 - 2013
- [Venkatasubramanian, 01] R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts, B. O'Quinn
Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit
Nature, **2001**, 413, 597

[Watanabe, 82] K. Watanabe, N. Sato, S. Miyaoka
New optical recording material for video disc system
J. Appl. Phys., **1982**, 54, 1256

[Würfel, 95] P. Würfel
Physik der Solarzelle
Spektrum Akademischer Verlag, **1995**, Heidelberg; Berlin; Oxford;
ISBN 3-86025-717-X

[Yamana, 79] K. Yamana, K. Kihara, T. Matsumoto
Bismuth Tellurides: BiTe and Bi₄Te₃
Acta Cryst. B, **1979**, 35, 147-149

Anhang A: Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Aufbau der CdTe-Solarzelle	5
Abb. 2.2:	Ersatzschaltbild einer beleuchteten CdTe-Solarzelle	7
Abb. 2.3:	Banddiagramm einer CdTe-Solarzelle ohne Zwischenschicht	7
Abb. 2.4:	Banddiagramm des Rückkontaktes mit ZnTe-Zwischenschicht	7
Abb. 2.5:	Strom/Spannungs-Kennlinien einer CdTe-Solarzelle	8
Abb. 2.6:	Schematischer Aufbau für Cyclovoltammetrie und Elektrodeposition von ZnTe auf einer CdTe-Solarzelle	10
Abb. 2.7:	Potentialverlauf eines Cyclovoltammogramms	11
Abb. 2.8:	Cyclovoltammogramm eines Sb-Elektrolyten	11
Abb. 2.9:	Die Sb ₂ Te ₃ -Kristallstruktur	17
Abb. 2.10:	Sb-Te-Phasendiagramm nach Abrikosov	18
Abb. 2.11:	Sb-Te-Phasendiagramm nach Brown	18
Abb. 4.1:	Cyclovoltammogramme zur Untersuchung von Elektrolyt und Arbeitselektrode Probennummern: ITO: 4a, 4c	24
Abb. 4.2:	Cyclovoltammogramm eines zur Abscheidung von ZnTe geeigneten Elektrolyten Probennummer: ITO: 3b12	25
Abb. 4.3:	Transmissionsspektren von ZnTe/Te-Schichten mit unterschiedlichem Zn-Anteil Probennummer: ITO: 6k, 6m, 8k	26
Abb. 4.4:	Vergleich von ZnTe-Transmissionsspektren Probennummer: ITO: 81f	26
Abb. 4.5:	Transmission von getempertem und frisch deponiertem ZnTe Probennummer: ITO: 79h	27
Abb. 4.6:	Röntgendiffraktogramme von ZnTe auf ITO (oben) und CdTe Probennummern: CdTe: 0319711, ITO: 81g	28
Abb. 4.7:	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von ZnTe auf CdTe (links) und auf ITO Probennummern: CdTe: 0325609, ITO: 81g	29
Abb. 5.1:	J/U-Kennlinien des Alterungstests von einer mit Br ₂ /Methanol geätzten CdTe-Solarzelle Probennummer: 0315805	31
Abb. 5.2:	J/U-Kennlinien des Alterungstests von einer mit HCl/HNO ₃ - geätzten CdTe-Solarzelle Probennummer: 0319716	32

Abb. 5.3:	Diffraktogramm einer $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{HNO}_3$ geätzten CdTe-Schicht Probennummern: CdTe: 455_2bb_1	33
Abb. 5.4:	J/U-Kennlinien des Alterungstest von einer mit $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ geätzten CdTe-Solarzelle Probennummer: 0319710	33
Abb. 5.5:	J/U-Kennlinien des Alterungstests von einer mit LiOH-geätzten CdTe-Solarzelle Probennummer: 0319712	34
Abb. 5.6:	XPS-Spektren von CdTe-Oberflächen Probennummer: 03272.....	35
Abb. 6.1:	Cyclovoltammogramme von Sb Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten Probennummer: ITO: 121a	37
Abb. 6.2:	Cyclovoltammogramme von Sb-Te Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten Probennummer: ITO: 153c	39
Abb. 6.3:	Einfluss von Konvektion auf den Sb/Te-Elektrolyten Probennummern: ITO: 154b, 155g	40
Abb. 6.4:	pH-Wert-Einfluss auf gerührte Sb/Te-Elektrolyte Probennummern: ITO: 155g	41
Abb. 6.5:	Cyclovoltammogramme verschiedener Elektrolyte Probennummern: Te 154a, Sb 152a, Sb/Te 154c	42
Abb. 6.6:	Rückspannungsrampen von Cyclovoltammogrammen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten Probennummer: 154c	43
Abb. 6.7:	Einfluss unterschiedlicher Abscheidepotentiale auf die Rückspannungsrampe Probennummer: 155f	44
Abb. 6.8:	XRD-Aufnahme einer Sb-Schicht auf Mo-Substrat mit vergrößerten Ausschnitten Probennummer: mo2b	46
Abb. 6.9:	Ausschnitte aus XRD-Diagrammen von Sb_xTe_y : Lage des 1 0 10-Reflexes in Abhängigkeit des pH-Wertes Probennummern: 123a, 123b	48
Abb. 6.10:	Ausschnitte aus XRD-Diagrammen von Sb_xTe_y : Lage der Hauptreflexe (0 1 2) in Abhängigkeit vom Abscheidepotential Probennummern: 125a, 125b	50
Abb. 6.11:	Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die Stöchiometrie der Schicht	52

Abb. 6.12: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem Sb_2Te_3 und Reflexlagen von Sb_2Te_3 aus der JCPDS-Datenbank, Nr. 15-874 (senkrechte Linien) Probennummer: 147i	53
Abb. 6.13: REM-Aufnahmen von Probe 147i - Sb_2Te_3 (links) und Probe mo2b - Sb (rechts)	54
Abb. 6.14: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem SbTe und Reflexlagen von verfeinertem SbTe (senkrechte Linien) Probennummer: 148b	55
Abb. 6.15: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem Sb_2Te_3 und Reflexlagen von verfeinertem Sb_2Te_3 (senkrechte Linien) Probennummer: 147g	55
Abb. 6.16: Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit des Sb-Anteils	57
Abb. 7.1: J/U-Kennlinien von Solarzellen mit Sb/Mo- und mit Sb_2Te_3 /Mo-Rückkontakt (Probennummern: mit Sb_2Te_3 0327311, mit Sb 0420605)	60
Abb. 7.2: Alterungstest von CdTe-Solarzellen: Wirkungsgrad gegen hochgerechnetes Betriebsjahr (Probennummern: 64% Te 0327316, mit 85% Te 0327311 85 % Te, poliert 0327302, poliert, kein Sb_2Te_3 0327302)	61

Anhang B: Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Kristallparameter von Sb_2Te_3	16
Tabelle 5.1: Parameter der in Abb. 5.1 dargestellten Kennlinien	31
Tabelle 5.2: Parameter der in Abb. 5.2 dargestellten Kennlinien	32
Tabelle 5.3: Parameter der in Abb. 5.4 dargestellten Kennlinien	34
Tabelle 5.4: Parameter der in Abb. 5.5 dargestellten Kennlinien	35
Tabelle 6.1: Sb-Reflexindizierungsmodell mit 11,2 und 2,5-facher c -Translationsperiode	46
Tabelle 6.2: Gitterparameter von Sb [Barret, 63] und Sb_2Te_3 (JCPDS Nr. 15-874)	47
Tabelle 6.3: Potentialeinfluss auf die Schichtstruktur	51
Tabelle 6.4: Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die Stöchiometrie der Schicht	52
Tabelle 7.1: Parameter der in Abb. 7.1 dargestellten Kennlinien	60
Tabelle 7.2: Kennlinienparameter einer CdTe-Solarzelle mit Sb_2Te_3	62

Anhang C: Abkürzungen, Formelzeichen und Einheiten

Abkürzungen

CIS	Kupferindiumdiselenid Copper Indium Diselenide
CV	Cyclovoltammogramm
EDX	Energie dispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis)
FF	Füll-Faktor
GI-XRD	Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall grazing incidence X-ray diffraction
ISFH	Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal
i-TO	intrinsisches Zinnoxid intrinsic Tin oxide
ITO	Indium-Zinnoxid (Indium Tin oxide)
JCPDS	Datenbank von Pulverdiffraktogrammen (früher ASTM) Joint Committee of Powder Diffraction Standards
NHE	Normalwasserstoffelektrode (normal hydrogen electrode)
TCO	transparentes leitfähiges Oxid transparent conducting oxide
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
XPS	Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)
VE	Vollentionisiert

Formelzeichen

a	Aktivität oder Gitterparameter
c	Konzentration oder Gitterparameter
d	Netzebenenabstand
dE/dt	zeitliche Potentialänderung
G^0	freie Standard Bildungsenthalpie, Gibbs Energie
H^0	Standard Reaktionsenthalpie
S^0	Standard Reaktionsentropie
η	Wirkungsgrad
E	Potential
E^0	Standardeinzelpotential

E_{kin}	kinetische Energie
E_i	Ionisierungsenergie
E_U	Umkehrpotential
F	Faraday-Konstante
I_{MPP}	Stromstärke am MPP
I	Intensität eines Röntgenreflexes
I_{max}	Intensität des größten Röntgenreflexes (als 100% gesetzt)
I_{sc}	Kurzschlussstrom
J	Stromdichte
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte
J_{MPP}	Stromdichte am MPP
k_0	Standardgeschwindigkeitskonstante
λ	Wellenlänge
m	Oxidationsstufe des Metalls
n	Oxidationsstufe des Nichtmetalls
MPP	Maximum Power Point (Arbeitspunkt der Solarzelle maximaler Leistung)
r	Anzahl der Metallatome pro Molekül
R	allgemeine Gaskonstante
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
p^{++}	sehr hohe p-Dotierung
t	Zeit
T	Temperatur
U	Spannung
U_{MPP}	Spannung am MPP
U_{oc}	Leerlaufspannung (o pen c ircuit v oltage)
Z	Oxidationsstufe

Einheiten

eV	Elektronenvolt (1eV = 96,5 kJ/mol)
Ω_{\square}	Flächenwiderstand (Widerstand, der sich auf eine quadratische Fläche bezieht, gesprochen: Ohm square)

Anhang D: Strukturdaten zum Erstellen von Röntgenmustersimulationen

Sb

[Barret, 63]

Raumgruppe: $R\bar{3}m$

Gitterkonstanten: $a = 4,301 \text{ \AA}$, $b = 4,301 \text{ \AA}$, $c = 11,232 \text{ \AA}$, $Z = 6$,

Volumen: $181,2 \text{ \AA}^3$

Dichte: $6,69 \text{ cm}^3$

Atom Positionen: Sb auf $x = 0$, $y = 0$, $z = 0.23349$

Sb₂Te

[Agafonov, 91]

Raumgruppe: $P\bar{3}m1$

Gitterkonstanten: $a = 4,272 \text{ \AA}$, $c = 17,633 \text{ \AA}$

Volumen: $278,6 \text{ \AA}^3$, $Z = 3$

Dichte: 6.63 cm^3

Atom Positionen:

Te auf $x = 0,333$, $y = 0,666$, $z = 0,20971$

Te2 auf $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$

Sb1 auf $x = 0,333$, $y = 0,666$, $z = 0,8865$

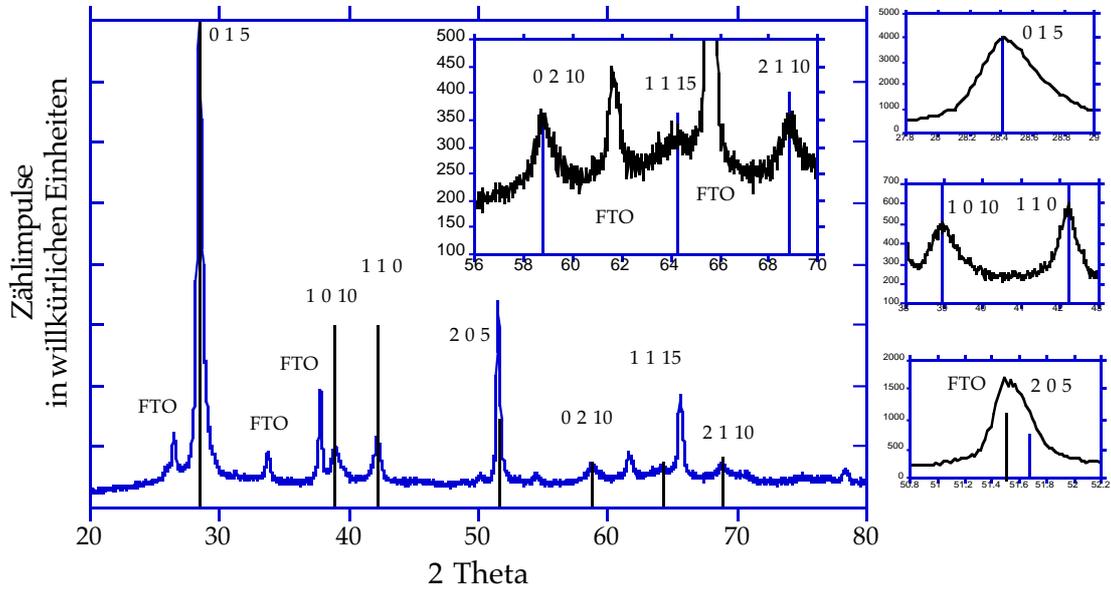
Sb2 auf $x = 0,333$, $y = 0,666$, $z = 0,56637$

Sb3 auf $x = 0$, $y = 0$, $z = 0,34690$

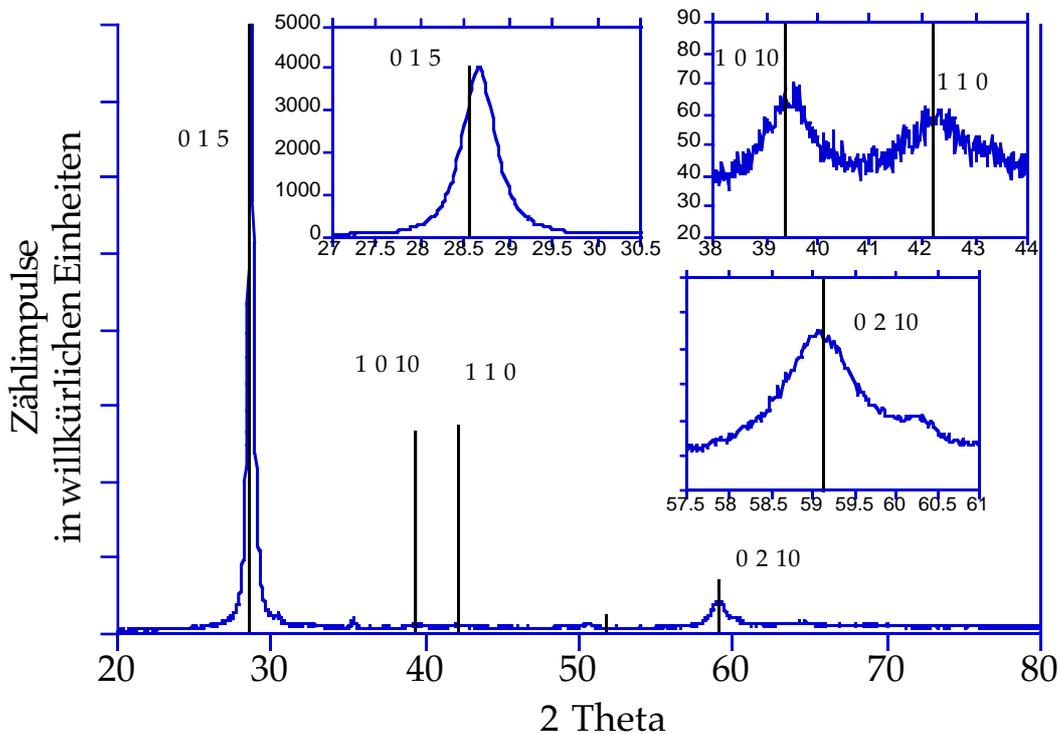
Anhang E: Reflexlagen der Strukturverfeinerungen von

Sb_xTe_y -Schichten

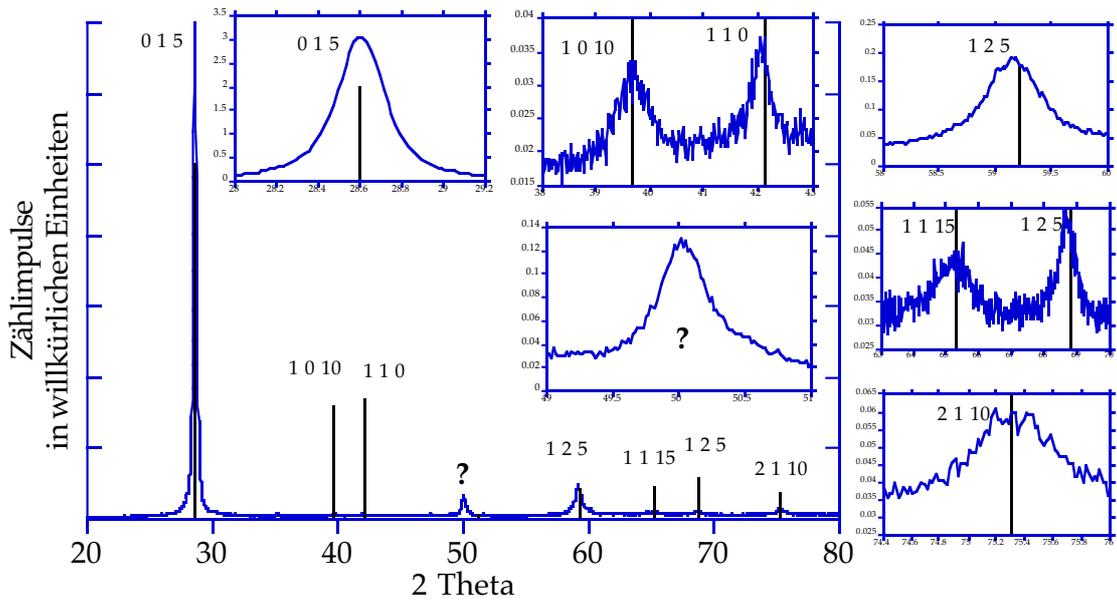
Die Anzahl der Zählimpulse ist stark von der Schichtdicke abhängig. Da die gezeigten Proben unterschiedliche Schichtdicken hatten, wird die absolute Anzahl nicht angegeben.



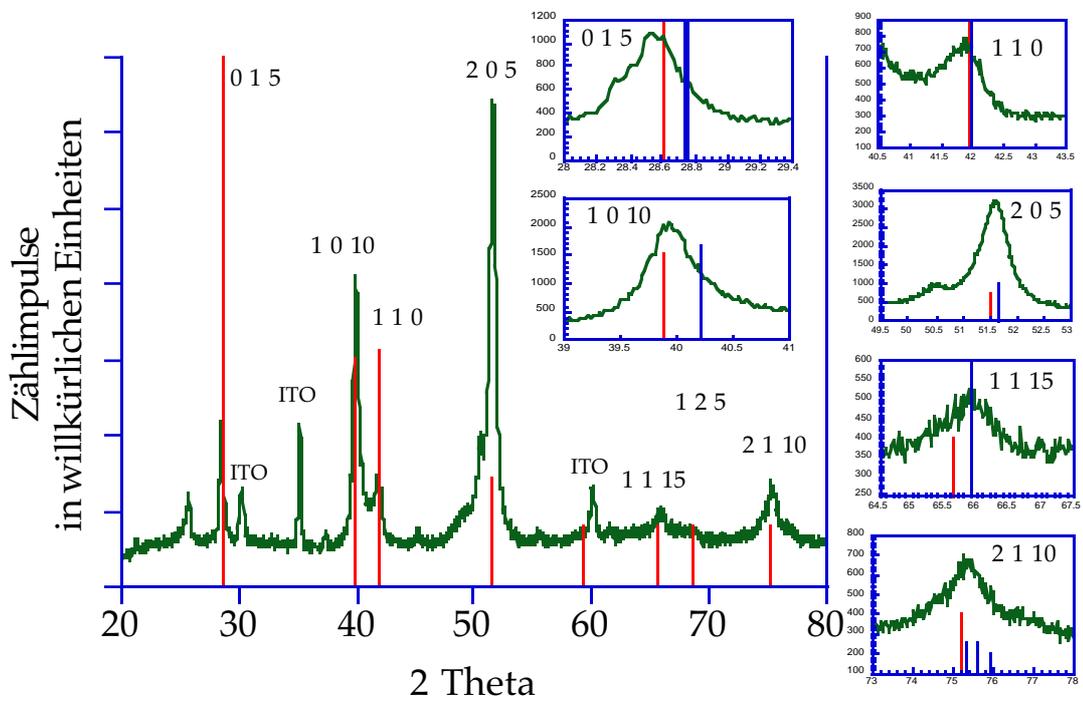
Probe 148a : XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem Sb_9Te_{11} und verfeinertes Sb_9Te_{11}
(senkrechte Linien)



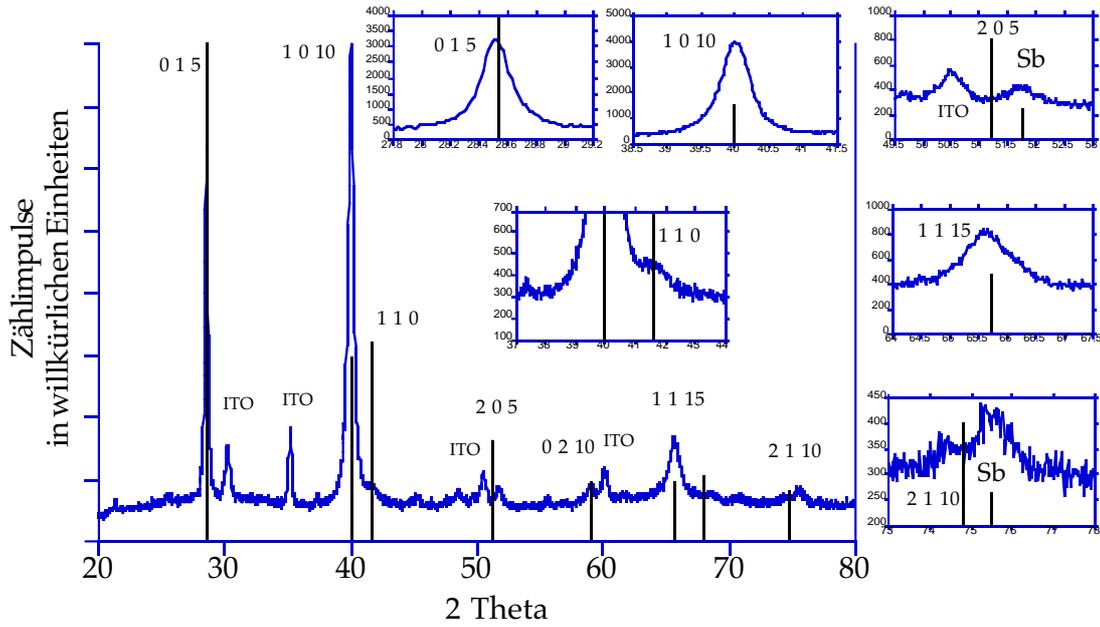
Probe 147h: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem $Sb_{21}Te_{19}$ und verfeinertes $Sb_{21}Te_{19}$
(senkrechte Linien)



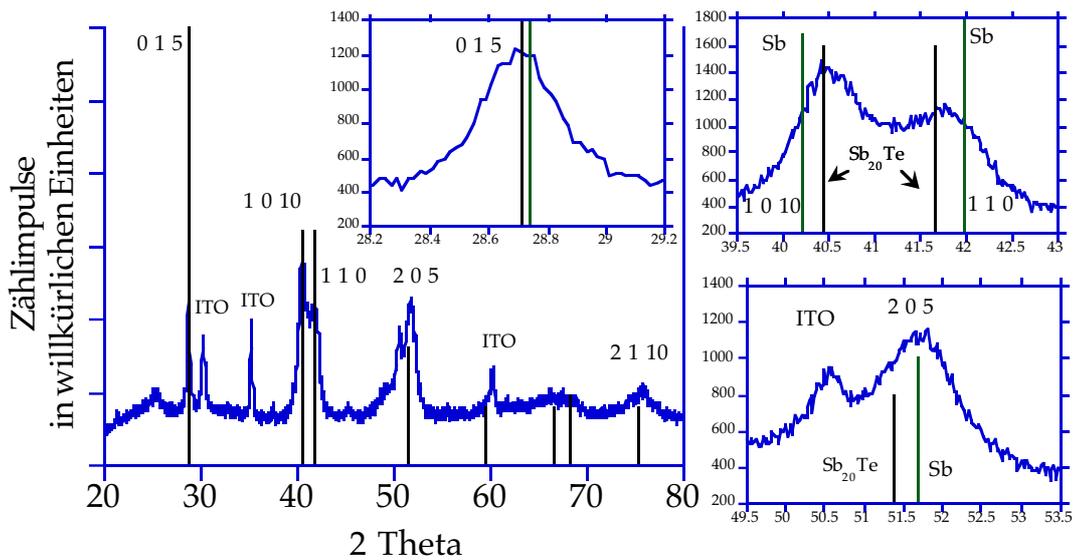
Probe 145k : XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem Sb_3Te_2 und verfeinertes Sb_3Te_2 (senkrechte Linien)



Probe 156a : XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem Sb_4Te und verfeinertes Sb_4Te (senkrechte Linien). In den Ausschnitten ist der linke Reflex die Sb_4Te -Verfeinerung, der rechte Reflex ist Sb.



Probe 147f: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem Sb_8Te und verfeinertes Sb_8Te
(senkrechte Linien)



Probe 147e: XRD-Aufnahme von elektrodeponiertem $Sb_{20}Te$ und verfeinertes $Sb_{20}Te$
(senkrechte Linien)

Anhang F: Herstellungsparameter der elektrodeponierten Schichten

Probennummer	c(Te) * 10 ⁻⁴ mol/L	c(Sb) * 10 ⁻⁴ mol/L	pH-Wert	Temperatur °C	V(KCl) mL _(ges.)	-E V	Puffer mL	V _{ges} L	Q C	A cm ²	d µm	Bemerkung
121a1	0	0,1	4,04	20	200	CV		4				
121a2	0	0,2	3,83	20	200	CV		4				
121a3	0	0,2	4,04	20	200	CV		4				
121a4	0	0,2	3,5-3,0	20	200	CV		4				
121a5	0	0,2	2,38	20	200	CV		4				
121a5.2	0	0,2	6,35	20	200	CV		4				
121a5.3	0	0,2	10,67	20	200	CV		4				
121a6.1	0	0,3	4,04	80	200	CV		4				
121c neu	0	vari	4,04	vari	75	CV		1,5				
122a	0	1,5	3,44	vari	75	CV		1,5				20,32,40,60,80
123a	0,5	0,5	3,5	80	75	CV		1,5	10			
123b	0,5	0,5	3,95	80	75	CV		1,5	10			
129d	2,6	0,6	3,75	95	300	0,7		3				
129e	2,6	0,6	4,08	97	300	0,7		3				

Probennummer	c(Te) *10 ⁻⁴ mol/L	c(Sb) *10 ⁻⁴ mol/L	pH-Wert	Temperatur °C	V(KCl) mL _(ges.)	-E V	Puffer mL	V _{ges} L	Q C	A cm ²	d µm	Bemerkung
145b neu	1,25	0	4,3	80	300	CV	300	3,2				
145c	1,33	0	4,5	80	300	CV	300	3				mit und ohne rühren
145d	1,33	0	4,5	100	300	0,65	300	3	20	5,5	1,6	dunkel + haftend
145e	1,33	0	4,5	100	300	0,65	300	3	4,6	5,5	0,3	Bis 3 C glänzend
145f	1,33	0,16	4,5	100	300	0,65	300	3	4,5	5,75	0,43	leicht matt
145g	1,33	0,33	4,5	100	300	0,65	300	3	10	5,4	0,75	
145h	1,33	0,66	4,5	100	300	0,65	300	3	10	5,5	0,85	
145i	1,33	0,88	4,5	100	300	0,65	300	3	10	5,5	0,75	
145j	1,33	1,33	4,5	100	300	0,65	300	3	10	5,5	0,75	
145k	1,33	2	4,5	100	300	0,65	300	3	23	5,5	1,6	
145l	4	2	4,5	100	300	0,65	300	3				
145m	6	2	4,5	100	300	0,65	300	3	15			
146b neu	2	1,33	4,6	99	300	0,7	300	3				leicht matt
146c	2	1,33	4,6	99	300	0,65	300	3			0,2	sehr glänzend
146d	2	1,33	4,55	99	300	0,65	300	3	4,4		0,5	sehr glänzend
146e	2	2	4,55	99	300	0,65	300	3	4,4		0,5	ab 3 C leicht matt
147a neu	0	2,66	4,5	99	300	0,65	300	3				gerührt, abgeblättert
147b	0	2,66	4,5	99	300	0,65	300	3				kaum gerührt, abgeblättert
147c	0	2,66	4,5	99	300	0,65	300	3				abgeblättert
147d	0	2,66	3,8	99	300	0,65	300	3				abgeblättert
Mo2b	0	2,66	3,8	99	300	0,65	300	3	16	5,5	0,3	bis 10 glänzend
147e	0,33	2,66	4,3	90	300	0,65	300	3	8,5		0,5	
147f	0,66	2,66	4,5	93	300	0,65	300	3	8,5		0,6	
147g	1,33	2,66	4,5	93	300	0,65	300	3	12		0,9	

Probennummer	c(Te) * 10 ⁻⁴ mol/L	c(Sb) * 10 ⁻⁴ mol/L	pH-Wert	Temperatur °C	V(KCl) mL (ges.)	-E V	Puffer mL	V _{ges} L	Q C	A cm ²	d µm	Bemerkung
147h	2	2,66	4,5	93	300	0,65	300	3	12	5,5	0,9	
147i	3,55	2,66	4,5	93	300	0,65	300	3	12		1,05	
148a neu	1,83	1,5	4,65	98	300	0,65	300	3	4,4	4	0,5	auf FTO
148b	1,83	1,83	4,55	98	300	0,65	300	3	4,4	4	0,52	auf FTO
148c	1,83	1,83	4,77	98	300	0,65	300	3	4,4	4	0,55	auf FTO
149a neu	1,11	2,22	4,64	98	300	0,65	300	3	4,4	4		
149b	1,11	2,22	4,64	98	300	0,65	300	3	52	5,5	3,8	
156a neu	2	4,66	4,5	100	150	0,70	150	1,5		6		E _r =445, 78% Sb 4,31 28,35
156b	2	4,66	4,5	100	150	0,80	150	1,5		6		schlechte Haftung 4,31 28,55
156c	2	4,66	4,5	100	150	0,90	150	1,5		6		keine Haftung
156d	2	6	4,5	100	150	0,70	150	1,5		6		4,333 28,31
156e	2	8	4,5	100	150	0,70	150	1,5		6		4,328 28,26

Probennummer	c(Te) * 10 ⁻⁴ mol/L	c(Sb) * 10 ⁻⁴ mol/L	pH-Wert	Temperatur °C	V(KCl) mL (ges.)	E -V	Puffer mL	V _{ges} L	Q C	A cm ²	Bemerkung
149e	2,67	2,67	3,3	99	300	650	300	3	46,9	6,25	tempertest
149f	2,67	2,67	3,3	99	300	650	300	3			
149g	2,67	2,67	3,3	99	300	650	300	3			
149h	2,67	2,67	4,5	99	300	650	300	3			Nicht haftend
150 neu	2,67	2	4,4	99	300		300	3			glänzend
0420610	2,67	2	4,4	99	300		300	3	2,5	6	
150a neu	0	0	4,0-4,25	90	120	CV	120	1,2		6,25	E _{ref} = -0,55
150b,c,d,e	2,5	vari	4,25	93	120	CV	120	1,2		6,25	
152a neu	0	2,5	4,25	92	KOH/HCL	CV	150	1,5			
152b	vari	2,5	4,25	92	KOH/HCL	CV	150	1,5			
152c	2,5	2,5	vari	95	KOH/HCL	CV	150	1,5			
153a	2,5	2,5	4,25	95	KOH/HCL	E _u vari	150	1,5			
153b	2,5	2,5	4,25	97	KOH/HCL	E _u vari	150	1,5			
153c	2,5	2,5	vari	97	KOH/HCL	CV	150	1,5			
153c	2,5	2,5	vari	97	KOH/HCL	CV	150	1,5			
154a neu	2	0	4,25	94	KOH/HCL	E _u vari	75	0,75			
154b	2	vari	4,25	94	KOH/HCL	CV	75	0,75			
154c	2	2	4,25	94	KOH/HCL	CV	75	0,75			div. scan speed
155b neu	1	0	4,25	95	0	CV	75	0,75			NaCl, 100mL, 4M, E _f =407
155c	1	0	4,25	95	0	CV	75	0,75			mit, ohne rühren
155d	1	0-0,6	4,25	95	0	CV	75	0,75			mit, ohne rühren
155e	1	0,8-1	4,25	95	0	CV	75	0,75			backswEEP
155f	2	1,6	4,25	95	0	CV	75	0,75			
155g	2	1,6	vari	95	0	CV	75	0,75			

Probennummer	c(Te) * 10 ⁻⁴ mol/L	c(Zn) mol/L	c(Sb) * 10 ⁻⁴ mol/L	pH- Wert	T °C	Leitsalz *10 ⁻² mol/L	-E V	Q C	d µm	Ätzlösung	Ätzdauer s	Metall µm	Bemerkung
0315805	15	0,015	--	4,4	100	3,2 NaCl	1,0	0,51	0,1	Br ₂ /Methanol	30	Ni+Au, 0,2	
0319710	15	0,015	--	4,4	100	3,2 NaCl	0,91	0,55		H ₃ PO ₄ /HNO ₃	15	Ni+Au, 0,2	
0319711	0,2	0,002	--	4,4	100	1,5 K ₂ SO ₄	0,98	3,2	0,33	Br ₂ /Methanol	20	Ni+Au, 0,2	
0319712	2,2	0,005	--	4,4	100	3,0 K ₂ SO ₄	0,95	0,8		LiOH/Meth.	20	Ni+Au, 0,25	
0319716	15	0,015	--	4,4	100	3,2 NaCl	0,85	0,59		HCl/HNO ₃	25	Ni+Au, 0,2	
0326509	0,1	0,02	--	--	98	50 LiNO ₃	0,8	1		Br ₂ /Methanol	30	Mo	+ Zucker
0327302	6	--	0,5	4,3	95	42 KCl	0,8	1		H ₃ PO ₄ /HNO ₃	7	Mo	CdTe poliert
0327311	6	--	0,5	4,4	100	42 KCl	0,8	0,59		H ₃ PO ₄ /HNO ₃	5	Mo	+ Zucker
0327316	1	--	0,5	4,5	95	42 KCl	0,84	0,71		H ₃ PO ₄ /HNO ₃	8	Mo	+ Zucker
0420605	--	--	0,5	4,4	100	42 KCl	0,8	1,18		H ₃ PO ₄ /HNO ₃	15	Mo	+ Zucker
403-12-5	2,5	--	1,67	4,2	97	42 KCl	0,7			H ₃ PO ₄ /HNO ₃	7	Mo	+ Puffer

Anhang G: Gemessene d-Werte von Sb_xTe_y -Schichten

gemessene d-Werte													
	147i	148a	148b	147h	145k	147g	156a	147f	147e	mo2b			
Sb %	38	45	51	53	59	68	78	87	96	100	WinXPow		
Ebene	Sb_2Te_3	Sb_9Te_{11}	SbTe	$Sb_{21}Te_{19}$	Sb_3Te_2	Sb_2Te	Sb_4Te	Sb_8Te	$Sb_{20}Te$	Sb	Sb_2Te_3		
(0 1 5)	3,1563	3,1366	3,1319	3,1133	3,1184	3,1233	3,1283	3,1282	3,1080	3,1036	3,1574		
(1 0 10)	2,3445	2,3098	2,2962	2,2840	2,2706	2,2647	2,2517	2,2527	2,2261	2,2381	2,3492		
(1 1 0)	2,1300	2,1404	2,1411	2,1397	2,1464	2,1485	2,1485	-	2,1618	2,1484	2,1319		
(2 0 5)	1,7653	1,7730	1,7720	-	1,7650	1,7648	1,7657	1,7676	1,7667	1,7666	1,7666		
(0 2 10)	1,5776	1,5714	1,5671	1,5631	1,5596	1,5624	1,563	1,5629	-	1,5520	1,5783		
(1 2 5)	1,3595	1,3634	1,3639	-	1,3649	1,3662	1,3675	-	-	1,3647	1,3602		
(2 1 10)	1,2680	1,2658	-	-	1,2612	1,2589	1,2582	-	-	1,2591	1,2688		

angepaßte d-Werte													
	147i	148a	148b	147h	145k	147g	156a	147f	147e	mo2b			
Sb %	38	45	51	53	59	68	78	87	96	100	WinXPow		
Ebene	Sb_2Te_3	Sb_6Te_{11}	SbTe	$Sb_{21}Te_{19}$	Sb_3Te_2	Sb_2Te	Sb_4Te	Sb_3Te	$Sb_{20}Te$	Sb	Sb_2Te_3		
(0 1 5)	3,1559	3,1338	3,1349	3,1230	3,1223	3,1210	3,1274	3,1298	3,1025	3,1043	3,1574		
(1 0 10)	2,3463	2,3130	2,2966	2,2845	2,2713	2,2689	2,2497	2,2543	2,2259	2,2417	2,3492		
(1 1 0)	2,1322	2,1422	2,1447	2,1392	2,1493	2,1497	2,1491	2,1643	2,1631	2,1512	2,1319		
(2 0 5)	1,7667	1,7728	1,7701	-	-	1,7704	1,7677	1,7672	1,7691	1,7682	1,7666		
(0 2 10)	1,5780	1,5709	1,5675	1,5615	1,5611	1,5605	-	-	-	1,5541	1,5783		
(1 2 5)	1,3604	1,3632	1,3652	-	1,3665	1,3666	1,3678	-	-	1,3660	1,3602		
(2 1 10)	1,2684	-	-	-	-	-	1,2593	-	1,2606	1,2587	1,2688		
a	42643 (11)	4283 (5)	4289 (5)	4278 (12)	4299 (3)	4299 (8)	4298 (5)	4330 (10)	4326 (6)	43025 (8)	4264		
c	30383 (23)	2956 (9)	2922 (8)	2902 (11)	2867 (3)	2862 (12)	2824 (4)	2821 (4)	2767 (6)	28064 (11)	30458		

Anhang H: Nachwort

Die Veröffentlichung von A. E. Abken „Electrodeposition of Sb_xTe_y layers and chemical stability of Mo/ Sb_2Te_3 systems“ im Journal of Materials Science Letters [Abken, 02] bedarf einer Richtigstellung. Die Experimente zur strukturellen Untersuchung von Sb_xTe_y -Schichten wurden zu 90% nach dem Ausscheiden von Frau Abken vom ISFH im Dezember 2000 durchgeführt. Speziell die von ihr veröffentlichte Grafik „Sb- and Te-content of the deposit vs. mole fraction in the electroplating bath“ enthält Daten, die erst ab April 2001 entstanden sind.

Frau Abken hat weder selbst am ISFH Sb_xTe_y -Schichten hergestellt oder charakterisiert noch von mir Daten hierzu erhalten.

Da ich weder über die Veröffentlichung informiert noch gefragt worden bin und die Daten zudem noch falsch interpretiert wurden, möchte ich mich von diesem Artikel, in dem ich unter „technical assistance“ genannt werde, distanzieren.

Persönliche Daten: Gisbert Leimkühler
eMail-Adresse: gleimkuehler@web.de
geboren am 29.9.1971 in Halle/Westf.
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulbildung:
1978 - 1982 Grundschule Borgholzhausen Süd
1982 - 1988 Realschule Halle
1991 - 1992 Städt. Kollegsche Senne
Abschluss: Fachhochschulreife
Schwerpunkt: Naturwissenschaften

Berufsausbildung:
1988 - 1991 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Fa. Homann
Lebensmittelwerke in Dissen a. Tw.

Zivildienst:
Aug. 1992 - Sept. 1993 Betreuung psychisch kranker Menschen in der
Arbeitstherapie der ev. Waldheimat Werther

Hochschulausbildung:
Okt. 1993 - Juli 1998 Studium im integrierten Studiengang Chemie der
Universität Gesamthochschule Paderborn
Abschluss: Dipl.-Chemieingenieur

Aug. 1996 - Juni 1997 DAAD Stipendium: 2 Trimester als Austauschstudent an der
University of Waterloo in Kanada
Forschungsprojekt über die Herstellung und
Charakterisierung von porösem Silicium

Jan. 1998 - Juli 1998 Diplomarbeit am Institut für Solarenergieforschung (ISFH)
in Hannover, Thema: Herstellung und Charakterisierung
von transparenten leitfähigen Oxidschichten mit einem
Ultraschall unterstützten Sprühverfahren

Arbeitsverhältnis:
Seit Aug. 1998 Angestellt als wissenschaftlicher Mitarbeiter am ISFH

Publikationsliste

A. Abken, F. Heinemeyer, A. Kampmann, G. Leimkühler, J. Rechid, V. Sittinger, T. Wietler, R. Reineke-Koch

Large Area Electrodeposition of Cu(In, Ga)Se₂ Precursors for the Fabrication of Thin Film Solar Cells

2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion 6-10 July (1998), S. 1133-1136

A. Kampmann, A. Abken, G. Leimkühler, J. Rechid, V. Sittinger, T. Wietler, R. Reineke-Koch

A Cadmium-free CuInSe₂ Superstrate Solar Cell Fabricated by Electrodeposition Using a ITO/In₂Se₃/CuInSe₂/Au Structure

Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 7, (1999), S. 129-135

G. Leimkühler, A. Abken, R. Reineke-Koch

ZnTe as an alternativ back contact for CdTe/CdS solar cells

Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, May, (2000)

G. Leimkühler, O. Bartelt, R. Reineke-Koch

Electrodeposited Antimony and Antimony Telluride as a back contact interlayer for cadmium telluride thin film solar cells

Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, Oct. (2001), 1169 - 1171

G. Leimkühler, I. Kerkamm, R. Reineke-Koch

Electrodeposition of Antimony Telluride

Journal of Electrochemical Society, 149 (10) pp. C474-C478 (2002)