

Streuverhalten von texturierten TCO-Substraten in
Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physikerin

Melanie Schulte

aus Paderborn

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Hans Lüth
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Uwe Rau

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 2009

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar.

Miss alles, was sich messen lässt,
und mach alles messbar, was sich nicht messen lässt.

Galileo Galilei

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	9
2.1	Bauelement und Material	9
2.1.1	Silizium-Dünnschichtsolarzellen	9
2.1.2	Transparente leitfähige Oxide	13
2.2	Experimentelle Methoden	23
2.2.1	Abbildung von nanotexturierten Oberflächen	23
2.2.2	Messung der optischen Eigenschaften	27
2.3	Theorie	31
2.3.1	Die elektromagnetische Theorie des Lichts	31
2.3.2	Streuung an sphärischen Partikeln nach Mie	39
2.3.3	Computertechniken für optische Simulationen	46
3	Messungen zur TCO-Oberflächenstruktur und Streuverhalten	49
3.1	Oberflächenstruktur	50
3.2	Transmission, Reflexion und Absorbanz	53
3.3	Winkelaufgelöste Streuung	57
3.4	Laserringe	58
3.5	Zusammenfassung der Messungen	60
4	Analyse des Streuverhaltens im Fernfeld	63
4.1	Strahlenoptik	64
4.1.1	Modell	64
4.1.2	Neigungswinkel der Oberflächen	66
4.1.3	ZnO-40s und Asahi (SnO ₂)	68
4.1.4	ZnO-Ätzserie	80

INHALTSVERZEICHNIS

4.1.5	Sol-gel-Texturen	88
4.1.6	Zusammenfassung	89
4.2	Mie-erweiterte Strahlenoptik	90
4.2.1	Modell	92
4.2.2	ZnO-Ätzserie	95
4.2.3	Diskussion und Zusammenfassung	98
4.3	Schlussfolgerungen der Analysen	99
5	Nahfeld-Optik	101
5.1	SNOM-Experiment und Strahlenoptik	101
5.1.1	Methode	101
5.1.2	Verwendete Topographie	103
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion	104
5.1.4	Zusammenfassung	111
5.2	Maxwell-Lösungen und Strahlenoptik für periodische Strukt- uren	111
5.2.1	Methode	111
5.2.2	Ergebnisse	112
5.2.3	Diskussion	115
5.2.4	Zusammenfassung	117
5.3	Strahlenoptik in Solarzellen	117
5.3.1	Ergebnisse	117
5.3.2	Diskussion	121
5.3.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	125
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
7	Anhang	129
	Literaturverzeichnis	129
	Abkürzungen	141
	Optische Konstanten ZnO	143
	Vorabveröffentlichungen	144
	Danksagung	145

Kapitel 1

Einleitung

Das kontinuierliche Ansteigen der Heiz- und Kraftstoffpreise innerhalb der letzten Jahre hat dem Verbraucher die Abhängigkeit seines Lebensstils von fossilen Energieträgern deutlich vor Augen geführt [1–3]. Auch der Klimawandel ist ins Zentrum des öffentlichen Interesses gerückt und führt weltweit zu Debatten über die aktuelle Energiewirtschaft und Umweltpolitik [4–8]. Diese Umwelt- und Energiekrise bietet jedoch erneuerbaren Energien wie der Photovoltaik eine große Chance. Besonders die Dünnschichttechnologie mit Solarzellen aus Silizium, Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) oder Cadmiumtellurid (CdTe) ist ein vielversprechender Ansatz. Durch den geringeren Materialverbrauch der verwendeten Halbleiterschichten und die großflächige Abscheidung auf kostengünstige Substrate (Glas, Plastik, Stahl) werden niedrige Herstellungskosten ermöglicht. Vor allem Dünnschichtsolarzellen aus dem nahezu unbegrenzt verfügbaren Rohstoff Silizium haben großes Potential in naher Zukunft kostengünstigen und umweltfreundlichen Solarstrom zu liefern. Da diese sehr viel dünner sind als die konventionellen Silizium-Waferzellen, spielt dort die Lichtkopplung und der Lichteinfang, englisch *Light Trapping*, zur Erhöhung der Absorption eine große Rolle. Dazu werden vor allem transparente leitfähige Oxide, kurz TCO (*Transparent Conductive Oxides*) eingesetzt [9, 10]. Diese besitzen eine Doppelfunktion als Frontkontakt und optisches Bauteil in der Zelle. Durch die TCO-Schicht wird nicht nur der erzeugte Strom abgeführt, sondern gleichzeitig auch das Licht in die Zelle eingekoppelt und eingefangen. Diese TCOs zeichnen sich durch eine hohe Transparenz im sichtbaren bis nahen infraroten Spektralbereich bei hoher Leitfähigkeit aus. Besonders bewährt haben sich dafür die Materialien Zinn-dioxid (SnO_2), Zinkoxid (ZnO) und Indium-Zinnoxid (ITO).

Die Struktur des TCO-Films, auf der üblicherweise alle übrigen Schichten nahezu konform abgeschieden werden, spielt eine zentrale Rolle für die resultierende Effizienz der Zelle. Solarzellen mit texturierten TCO-Schichten zeigen deutlich höhere Wirkungsgrade als Zellen ohne texturierten Frontkontakt [11–13]. Der Grund dafür ist das unterschiedliche Streuverhalten der TCO-Grenzfläche zum Absorbermaterial, welches in eine unterschiedliche Lichteinkopplung und unterschiedliche Lichtwege in der Zelle resultiert. Idealerweise wird das Licht so oft innerhalb der Zelle reflektiert, bis die gesamte Intensität in dem photoaktiven Halbleiter absorbiert wird. Als Voraussetzung für die Optimierung der TCO-Struktur, ist ein genaues Verständnis des Streuverhaltens dieser dünnen Schichten notwendig. Obwohl auf diesem Gebiet schon sehr viele Arbeiten gemacht wurden [14–20], ist es bisher nicht gelungen, klare Optimierungskriterien zu definieren. Um das Streuverhalten nanotexturierter Schichten exakt zu beschreiben ist es notwendig, die Maxwell-Gleichungen mit allen Randbedingungen zu lösen. Die Beschreibung des Streuverhaltens wird dann jedoch zum rein mathematischen Problem. Um jedoch ein besseres physikalisches Verständnis für die Prozesse bei der Streuung an nanotexturierten Schichten zu erhalten, sind einfache Ansätze vonnöten. Auf diesem Gebiet wurden bereits einige Forschungsarbeiten durchgeführt [21, 22].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Zusammenhang zwischen dem Streuverhalten und der Struktur der nanotexturierten Frontkontakte herzustellen. Dazu wurde eine Software auf der Basis von Strahlenoptik und Topographiedaten eines Rasterkraftmikroskops entwickelt, mit der das Streuverhalten simuliert werden kann. Mit der Software wird zum einen die winkelabhängige Streuung im Fernfeld berechnet und im Vergleich zum Experiment diskutiert. Zum anderen wird die Berechnung der gestreuten Intensitäten im Nahfeld analysiert. Anhand von Messungen mit einem Rasternahfeldmikroskop können die berechneten Daten mit experimentellen Daten verglichen und diskutiert werden. Die Anwendung der Strahlenoptik wird zusätzlich im Nahfeld anhand von Lösungen der Maxwellgleichungen diskutiert. Im Rahmen des entwickelten Modells konnte ein tiefes Verständnis des Zusammenhangs von Streuverhalten von nanotexturierten TCO-Oberflächen im Nah- und Fernfeld erzielt werden.

In Kapitel 2 werden die zu dieser Arbeit notwendigen Grundlagen behandelt. In Kapitel 3 folgt der experimentelle Teil, in der verschiedene textu-

KAPITEL 1. EINLEITUNG

rierte TCO-Oberflächen und deren Streuverhalten charakterisiert werden. Kapitel 4 und 5 beschäftigen sich mit der Analyse des Streuverhaltens und Zusammenhängen zur TCO-Oberflächenstruktur, sowie der Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse für eine Optimierung der TCO-Struktur in der Solarzelle.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Bauelement und Material

2.1.1 Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Aufbau und Funktionsprinzip

Solarzellen erzeugen aus Sonnenstrahlung elektrischen Strom. Ziel ist es, möglichst verlustfrei das gesamte Wellenlängenspektrum der Sonne zwischen etwa 300 und 2500 nm auszunutzen. Der schematische Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle mit amorphem oder mikrokristallinem Silizium als Absorbermaterial ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Diese besteht aus einem Glas-Substrat, auf der eine strukturierte transparent-leitfähige Oxidschicht als Frontkontakt mit einer maximalen Dicke von etwa 850 nm aufgebracht ist. Der Frontkontakt besteht in der Regel aus einem transparenten leitfähigen Oxid, englisch *Transparent Conducting Oxide*, im folgenden kurz TCO genannt. Der folgende pin-Übergang besteht aus einer Bor-dotierten p-Schicht, einer undotierten intrinsischen Schicht und einer Phosphor-dotierten n-Schicht. Die Silizium-Schichten sind zusammen typischerweise etwa 350 nm dick. Als Rückkontakt-Reflektor dient eine 80 nm ZnO-Schicht, auf die eine 200 nm dicke Silber-Schicht deponiert wird.

Das Sonnenlicht ($h\nu$) dringt durch das Glas in die Solarzelle ein und wird am TCO-Frontkontakt gestreut. Idealerweise wird die elektromagnetische Strahlung dann unter Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paars in einer der

2.1. BAUELEMENT UND MATERIAL

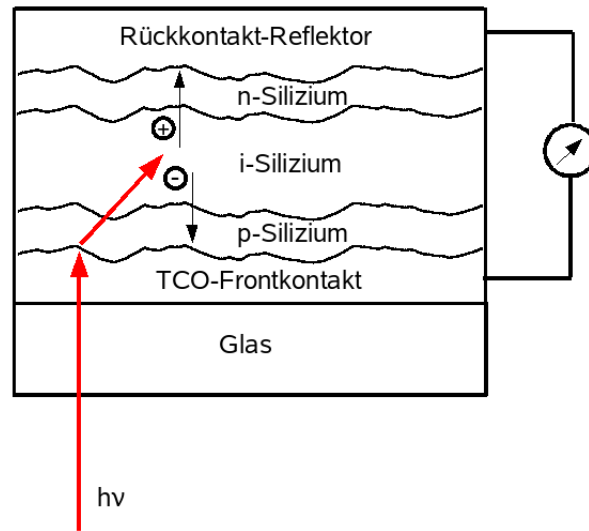


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip und Aufbau einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle. Die Grenzflächenstruktur der TCO-p-Silizium-Grenzfläche wurde im 1:1 Höhen-Breitenverhältnis einer realen Zelle abgebildet, in der texturgeätztes Zinkoxid als Frontkontakt verwendet wurde. Die Schichtdicken sind jedoch nicht maßstabsgetreu abgebildet.

Siliziumschichten absorbiert. Durch das elektrische Feld des pin-Übergangs können die Ladungen separiert, und über Front- und Rückkontakt abgeführt werden. Eine Schlüsselrolle für die Effizienz der resultierenden Solarzelle spielt der TCO-Frontkontakt, auf dem alle folgenden Schichten nahezu konform abgeschieden werden. Auf die Rolle des TCO-Frontkontakts soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Light Trapping

Neben den vielen Vorteilen von Dünnschichtsolarzellen auf Siliziumbasis ist ein Nachteil die schlechte Lichtabsorption des Siliziums. Bei amorphem Silizium (a:Si) oder mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c:Si}$), fällt der Absorptionskoeffizient mit zunehmender Wellenlänge rapide ab. In Abbildung 2.3 sind die Eindringtiefen z_0 der beiden Siliziumtypen in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt ¹. Die Eindringtiefe ist definiert als die Länge, die das Licht im

¹Die Eindringtiefen wurden durch den mit der Methode der *Photothermischen Deflexionsspektroskopie* [116] bestimmten Absorptionskoeffizienten ermittelt.

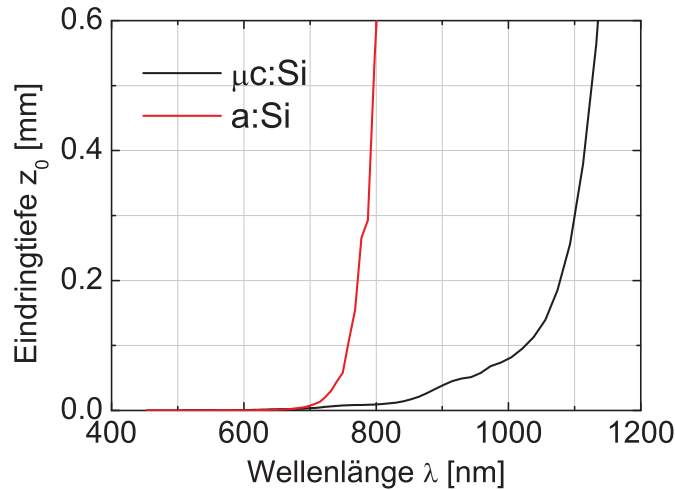


Abbildung 2.2: Eindringtiefen für amorphes und mikrokristallines Silizium als Funktion der Wellenlänge.

Material zurücklegen muss, bis die Intensität auf $\frac{1}{e}$ abgeschwächt ist. Man sieht anhand der Kurven, dass ab einer Wellenlänge von 700 nm z_0 für beide Siliziumtypen deutlich ansteigt. Das mikrokristalline Silizium absorbiert im langwelligen Bereich offenbar noch etwas besser als das amorphe Silizium. Um einen hohen Absorptionsgrad zu erzielen, müsste die Dicke der Absorberschichten statt wenigen hundert Nanometern einige hundert Mikrometer groß gewählt werden. Die geringen Beweglichkeiten und Diffusionslängen der Ladungsträger im amorphen Silizium erfordern jedoch kleine Schichtdicken.

Um also die Lichtausbeute bei gleichbleibender Schichtdicke zu erhöhen, wird der glatte Frontkontakt aufgeraut, d.h. texturiert. Durch die Texturierung wird das Licht in der Zelle gestreut und somit der Lichtweg im Silizium verlängert. Idealerweise wird das Licht so oft innerhalb der Silizium-Schichten reflektiert, bis das gesamte einfallende Licht im Silizium absorbiert wird. Dieses Prinzip wird auch *Light Trapping* – Lichtfalle genannt.

Die Textur kann beispielsweise durch nasschemisches Ätzen nach der Depo-

2.1. BAUELEMENT UND MATERIAL

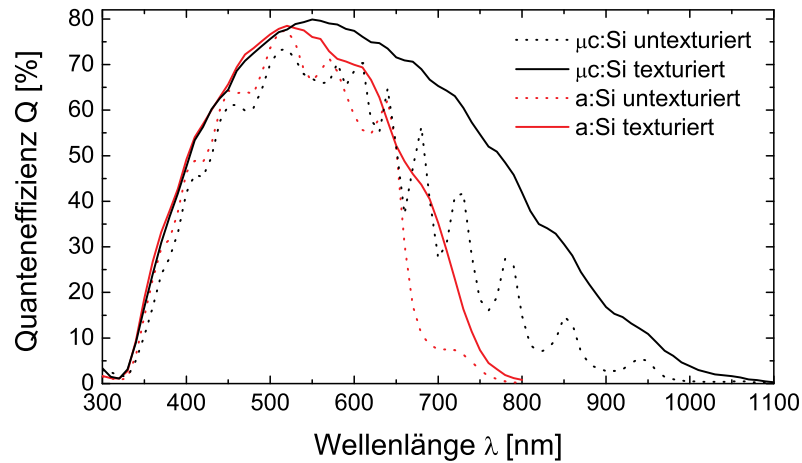


Abbildung 2.3: Quanteneffizienz einer amorphen und einer mikrokristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzelle mit und ohne Textur des TCO-Frontkontakts aus Zinkoxid.

sition oder in einer chemischen Gasphasenabscheidung direkt durch den Depositionsprozess realisiert werden. Die *externe Quanteneffizienz* Q beschreibt das Verhältnis zwischen der auf die Solarzelle auftreffenden Photonen und der als Photostrom gesammelten Elektron-Loch-Paare. In Abbildung 2.3 ist die externe Quanteneffizienz für Solarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium jeweils mit einer untexturierten und einer texturierten TCO-Schicht im Vergleich aufgetragen. Man sieht, dass nahezu bei allen Wellenlängen die Quanteneffizienz der Zelle mit texturiertem ZnO höhere Werte als die Zelle mit untexturiertem ZnO erzielt.

In der Solarzelle beobachtet man folglich mit texturiertem Frontkontakt im Vergleich zu einem nichtstrukturierten Frontkontakt einen signifikant höheren Kurzschlussstrom [11–13]. Um beispielsweise für den in Abbildung 2.1 gezeigten Zellenaufbau die Effizienz der Zelle maximieren zu können, ist eine Optimierung der Textur am Frontkontakt notwendig.

2.1.2 Transparente leitfähige Oxide

TCOs zeichnen sich durch eine hohe Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich bei gleichzeitiger guter elektrischer Leitfähigkeit aus. In Solarzellen sind sie aufgrund dieser Eigenschaften als Frontkontakt gut geeignet. Die TCO-Materialien Zinkoxid, Zinndioxid und ITO (*Indium Tin Oxide*) ermöglichen eine großflächige Abscheidung und somit auch eine kostengünstige Herstellung. In diesem Kapitel sollen die Herstellung von TCOs und im Detail die Eigenschaften von Zinkoxid näher vorgestellt werden.

Herstellung

Für die Herstellung von dünnen TCO-Schichten gibt es verschiedene Verfahren. Für Dünnfilm-Solarzellen werden häufig folgende Prozesse eingesetzt:

- Chemische Gasphasenabscheidung, englisch *Chemical Vapour Deposition* von SnO_2 und ZnO , darunter APCVD (Atmospheric Pressure CVD) und LPCVD (Low Pressure CVD).
- Physikalische Gasphasenabscheidung, englisch *Physical Vapour Deposition* (PVD) von ZnO und ITO, darunter Aufdampfen und Sputtern.

Das Sputterverfahren ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt und soll an dieser Stelle erklärt werden. In einer Vakuumkammer befindet sich ein Plattenkondensator, dessen Anode das Glassubstrat bildet und das ZnO -Target die Kathode. Bei anliegender Spannung wird nun Argongas in die Kammer eingeleitet. Dieses wird zu einer Plasmaentladung angeregt, und ionisierte Argon-Atome werden durch das elektrische Feld auf das ZnO -Target beschleunigt. Die Argon-Atome schlagen Zn-O -Cluster aus dem massiven Targetmaterial heraus, und das zerstäubte ZnO schlägt sich auf dem Glas-Substrat, welches sich auf der gegenüberliegenden Platte befindet, nieder. Daher auch der Begriff *Sputtern*, englisch für zerstäuben.

Der Sputterprozess wird in einer Depositionsanlage auf 1 mm dicken und $30 \times 30 \text{ cm}^2$ großen Corningglas-Scheiben bei einem Druck von ca. 10^{-3} mbar und einer Temperatur um 300° Celsius realisiert. Durch die Verwendung eines Magneten unter dem Target (Magnetron-Sputtern) werden die erzeugten Ionen durch die Lorentzkraft auf einer Kreisbahn über dem Target gehalten, und damit die Stoßwahrscheinlichkeit mit dem Target noch wesent-

2.1. BAUELEMENT UND MATERIAL

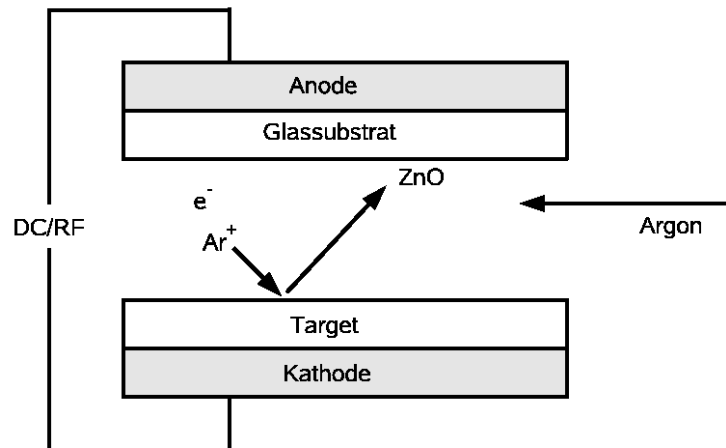


Abbildung 2.4: Funktionsprinzip des Sputterprozesses. Durch das von zwei Elektroden erzeugte elektrische Feld wird ein Argon-Plasma gezündet. Die ionisierten Ar-Atome werden gegen das ZnO-Target vor der Kathode beschleunigt und zerstäuben dieses.

lich erhöht. Bei der Variante des reaktiven Sputterns wird statt des keramischen ZnO-Targets ein metallisches Zink-Target verwendet und als zusätzliches Prozessgas Sauerstoff eingeleitet. Das zerstäubte Zink reagiert dann mit dem Sauerstoff zum Schichtmaterial ZnO. Das gesputterte Zinkoxid wächst meist säulenartig auf [52, 65]. Die Wahl der Depositionsparameter Druck, Leistung, Temperatur, Gasfluss, Gas-Zusammensetzung und Substratmaterial beeinflussen die elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften der Schichten maßgeblich. Eine detaillierte Beschreibung des Sputterprozesses findet sich in [14, 15, 52].

Kristall- und Bandstruktur von ZnO

Zinkoxid kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur, bei der die Zink- und Sauerstoffatome jeweils vierfach koordiniert sind. In Abbildung 2.5 sieht man die Wurtzitstruktur von Zinkoxid als Überlagerung von zwei Hexagonalgittern und die Orientierung der polaren c-Achse, welche auch die Symmetrieachse der Kristallstruktur darstellt. Die Zink-Sauerstoffbindung ist eine Atombindung mit hohem ionischen Bindungsanteil [53, 55].

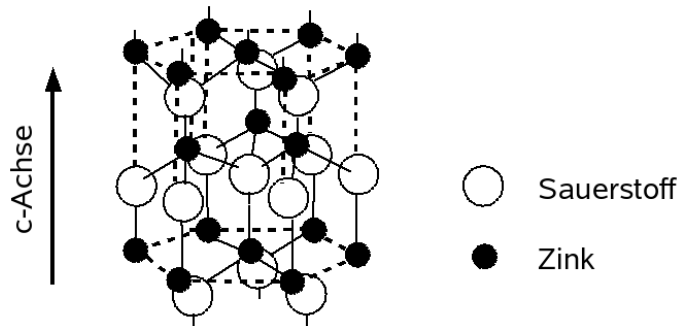


Abbildung 2.5: Wurzitstruktur von Zinkoxid nach [55].

Dünne ZnO-Schichten besitzen eine starke c-Achsen-Orientierung. Auf Corning-Glas gesputterte Schichten wachsen in säulenartigen Kristalliten auf das Substrat auf [52, 56–58], mit Korngrößen zwischen 50 - 300 Ångström. In Abbildung 2.6 ist eine Bruchkantenaufnahme einer ZnO-Schicht durch ein Rasterelektronenmikroskop ² zu sehen.

Zinkoxid besitzt als II-VI-Halbleiter eine direkte Bandlücke $E_g = 3.4$ eV bei Raumtemperatur (300° K) [65]. Diese Energie entspricht Strahlung mit einer Wellenlänge von 360 nm, was dem nahen Ultraviolett-Bereich zugeordnet wird. Das Leitungsband mit der niedrigsten Energie entsteht aus den unbesetzten 4s-Orbitalen des Zn^{2+} , während das Valenzband mit der höchsten Energie aus den besetzten 2p-Orbitalen von O^{2-} entsteht.

Durch das hexagonale Kristallfeld und die Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet das Valenzband in drei Subbänder auf, die hier mit A, B und C bezeichnet werden. Die Kristallfeld-Aufspaltung (ca. 50 meV) ist beim Zinkoxid sehr viel größer als die Spin-Bahn-Aufspaltung (ca. 5 meV). In Zinkoxid werden Excitonen mit einem Elektron im Leitungsband und je einem Loch im A-, B- oder C-Valenzband gebildet. Sie werden dementsprechend also auch als A-, B- und C- Excitonen bezeichnet. Die Bindungsenergie liegt für alle drei Bindungen bei etwa 60 meV.

²siehe Kapitel 2.2.1

2.1. BAUELEMENT UND MATERIAL

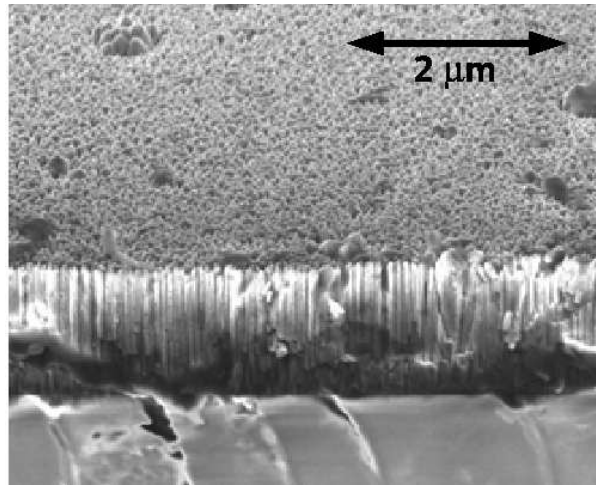


Abbildung 2.6: Bruchkantenaufnahme einer mit dem Sputterprozess deponierten ZnO:Al-Schicht durch ein Rasterelektronenmikroskop aus [52]. Die Schichten wachsen filamentartig auf.

Elektrische Eigenschaften von ZnO

Zu den elektrischen Eigenschaften von dünnen Zinkoxid-Schichten existieren bereits zahlreiche Veröffentlichungen [61–69]. Beim reinen intrinsischen Zinkoxid liegt das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke und es gibt daher nur wenige freie Ladungsträger ($n < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) [65]. Damit Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden können, muss ihnen Energie z.B. in Form von Wärme zugeführt werden.

Eine andere Möglichkeit ist es, die Ladungsträgerdichte durch Dotierung zu verändern. Durch Einbringen zusätzlicher Atome in das Kristallgitter werden Zustände in der Nähe der Valenz- oder Leitungsbandkante innerhalb der Bandlücke generiert. Dies reduziert die benötigte Aktivierungsenergie zur Anregung von Ladungsträgern.

Man unterscheidet zwischen intrinsischer Dotierung durch Steuerung der Schichtstöchiometrie und extrinsischer Dotierung, bei der zusätzliche Ladungsträger durch Einbau von Fremdatomen entstehen. Intrinsisch dotierte Schichten sind allerdings thermisch sehr instabil. Beim Tempern an Luft kann der ZnO-Film nachoxidieren, welches die Leitfähigkeit erheblich redu-

ziert [70]. ZnO lässt sich mit den Elementen Al, In oder Ga der Gruppe III n-leitend dotieren mit Elektronendichten bis über 10^{20} cm^{-3} [65, 71]. Die Dotieratome befinden sich dabei auf den Plätzen des Zn^{2+} und geben ihr drittes Elektron leicht an das Leitungsband ab. Die Bindungsenergie dieser Donatorelektronen liegt bei etwa 60 meV, sodass sie bei Raumtemperatur (entspricht ca. 25 meV) weitgehend ionisiert sind. Die Dotierung kann z.B. durch 1 % ige Aluminium-Dotierung realisiert werden.

Bei genügend hoher Dotierkonzentration bilden sich Störbänder, die mit dem Leitungsband bzw. Valenzband überlappen. Damit entsteht ein temperaturabhängig besetztes Band mit metallischem Charakter. Ein Halbleiter wird entartet genannt, wenn das Fermi-Niveau bereits innerhalb des Bandes liegt, d.h. durch die Störbänder bereits bei $T = 0 \text{ K}$ besetzte Zustände existieren. Entartung tritt auf ab einer Dotierungskonzentration von ca. $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Es existieren zahlreiche Modelle zur Erklärung der elektrischen Eigenschaften von TCO-Schichten, dennoch weichen Experiment und Theorie oftmals in der Berechnung der Ladungsträger-Beweglichkeiten deutlich voneinander ab [65]. Der elektrische Transport in ZnO-Schichten wird hauptsächlich durch die Streuung an ionisierten Störstellen (Gitterdefekte, Verunreinigungen) oder durch Korngrenzen [59, 65] beeinträchtigt. Zusätzlich findet man noch Streuung an Phononen. Einen Überblick über die in Zinkoxid auftretenden Streumechanismen des elektronischen Transports gibt die Arbeit von Hartnagel et al. [62]. Damit Störungen der Gitterstruktur vermieden werden, sollte der Ionenradius des Fremdatoms möglichst dem Radius des zu ersetzenden Zinkions entsprechen und Verunreinigungen möglichst klein gehalten werden.

Optische Eigenschaften von ZnO

Zinkoxid besitzt aufgrund seiner großen Energielücke eine hohe optische Transparenz im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich. In Abbildung 2.7 sind die mit einem Gitterspektrometer gemessene Transmission T und Reflexion R und die daraus bestimmte Absorbanz $A = 100\% - T - R$ als Funktion der Wellenlänge für eine etwa 850 nm dicke, Aluminium-dotierte ZnO-Schicht aufgetragen. Dabei kann man das optische Verhalten in drei charakteristische Spektralbereiche (I, II und III) einteilen.

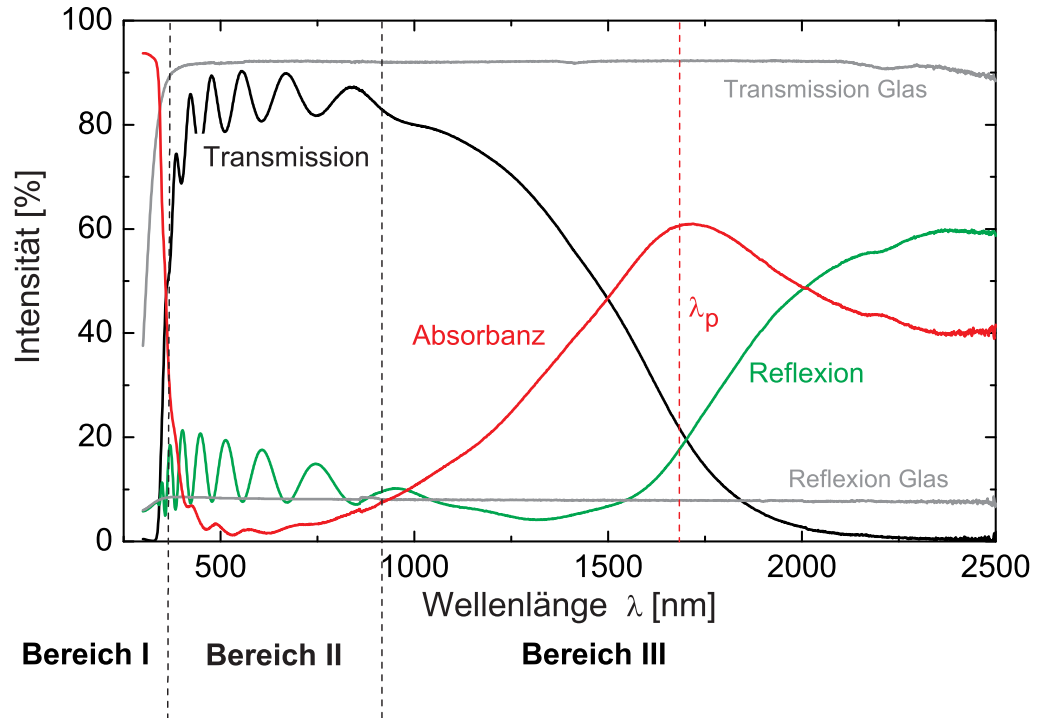


Abbildung 2.7: Transmission, Reflexion und die daraus bestimmte Absorbanz einer ca. 850 nm dicken Aluminium-dotierten Zinkoxid-Schicht. Zusätzlich sind die Werte für den Substratträger, eine 1 mm dicke Corningglas-Scheibe aufgetragen. λ_p entspricht der Plasmafrequenz ω_p zuzuordnender Wellenlänge.

Bereich I Unterhalb von etwa 400 nm beobachtet man einen Anstieg der Absorption mit abnehmender Wellenlänge. Ab hier besitzt die Strahlung genügend Energie zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband.

Die optische Bandlücke entspricht bei einem undotierten ZnO-Kristall genau dem Bandabstand E_{g0} , wie es in Abbildung 2.8 (a) schematisch dargestellt ist. Bei stark dotiertem Zinkoxid dagegen wird die Lage der optischen Ab-

sorptionskante etwas verschoben. Man erklärt diese Verschiebung durch zwei Effekte:

1. Vergrößerung der optischen Bandlücke:

Mit steigender Ladungsträgerkonzentration wird die Absorptionskante zu kleineren Wellenlängen (oder größeren Energien) hin verschoben. Dieser Effekt ist als Burstein-Moss-Verschiebung bekannt [72, 73] und in Abbildung 2.8 (b) skizziert.

Er rührt von der Besetzung der unteren Leitungsbandzustände im entarteten Halbleiter her. Diese besetzten Zustände können aufgrund des Pauli-Prinzips nicht gleichzeitig durch nachfolgend angeregte Elektronen besetzt werden. Die Elektronen können daher nur in Zustände angeregt werden, die oberhalb der schon besetzten Zustände liegen.

Für optische Übergänge in kristallinen Halbleitern gilt die Erhaltung des k -Vektors, so dass auch im Valenzband nicht die der Bandkante nächsten Zustände angeregt werden können, sondern nur die Zustände mit gleichem $\vec{k}$ -Vektor. Bei parabolischer Bandstruktur kommt es so zu einer Verbreiterung der optischen Bandlücke um [54]:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \quad (2.1)$$

k_F ist der Wellenvektor auf dem Ferminniveau, m_h und m_e sind die effektiven Massen der Löcher und Elektronen, $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum.

2. Verringerung der Bandlückenenergie:

Der Verbreiterung der Bandlücke durch die Burstein-Moss-Verschiebung wirkt eine Verkleinerung der Bandlücke entgegen. Grund dafür sind Störbänder, die durch die Austauschwechselwirkung der Ladungsträger und deren Streuung an ionisierten Dotieratomen hervorgerufen werden [54]. Dieser Effekt ist in Abbildung 2.8 (c) schematisch dargestellt.

In [54] wurden rf-gesputterte Zinkoxid-Proben mit unterschiedlich hohen

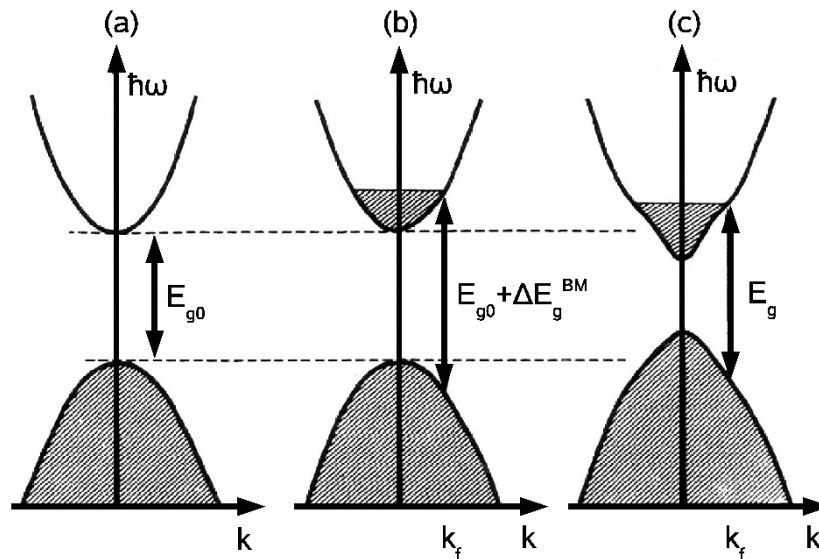


Abbildung 2.8: (a) Schematische Bandstruktur mit parabolischem Leitungs- und Valenzband; (b) Burstein-Moss-Shift; (c) Bandlücken-Verkleinerung aufgrund von Wechselwirkung der Ladungsträger und deren Streuung an Störstellen nach [54].

Aluminium-Dotierungen auf die Position der optischen Bandlücke³ experimentell untersucht. Die Bandlücke nahm dort mit steigender Dotierkonzentration zu und weist damit auf eine dominierende Burstein-Moss-Verschiebung hin (siehe dazu auch [61]).

Bereich II Strahlung mit Wellenlängen oberhalb von 400 nm besitzt nicht genügend Energie für eine Anregung der Elektronen ins Leitungsband und wird nicht absorbiert. Deshalb steigt die Transmission mit zunehmender Wellenlänge an und bleibt für Wellenlängen bis 1000 nm in etwa gleichmäßig hoch.

Die auffälligen Maxima und Minima sind durch optische Interferenzen, also konstruktive oder destruktive Interferenz von Reflexionen an der 750 nm dicken Zinkoxid-Schicht zu erklären. Die Transmission des ZnO:Al-Glassubstrats wird in diesem Wellenlängenbereich durch folgende Faktoren begrenzt [61]:

³Die Position der Bandlücke wurde anhand der größten Steigung des Absorptionskoeffizienten bestimmt.

- Reflexionsverluste durch spekulär und diffus reflektiertes Licht an den verschiedenen Grenzflächen
- Absorption durch freie Ladungsträgerabsorption im Zinkoxid (siehe Bereich III).
- Unterstöchiometrisches Wachstum oder durch den Dotierstoff hervorgerufene Störstellen können zu verstärkter Absorption auch im sichtbaren Spektralbereich führen.

Bereich III Im nahen Infrarotbereich gewinnt die Absorption der freien Ladungsträger zunehmend an Bedeutung. Die Elektronen können mit größer werdender Wellenlänge zunehmend dem $\vec{E}$ -Feld der elektromagnetischen Strahlung mit niedrigeren Frequenzen folgen.

Die optischen Phänomene in diesem Spektralbereich können mit dem Drude-Lorentz-Modell beschrieben werden, bei dem man das Drude-Modell des idealen Elektronengas mit dem Lorentz-Modell von Dipol-Oszillatoren kombiniert. Dazu betrachtet man analog zu [60] die Auslenkung eines freien Elektrons, die durch ein elektrisches Wechselfeld $E(t)$ verursacht wird. Die Bewegungsgleichung für die Auslenkung x des Elektrons ist:

$$m_{eff} \frac{d^2x}{dt^2} + m_{eff} \gamma \frac{dx}{dt} = -eE(t) = -eE_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.2)$$

Dabei ist m_{eff} die effektive Masse des Elektrons im Halbleiter, γ die Dämpfungskonstante, ω die Lichtfrequenz, E_0 die Amplitude des elektrischen Felds, und e die Einheitsladung eines Elektrons. Setzt man $x = x_0 e^{i\omega t}$ in Gleichung 2.2 erhält man:

$$x(t) = \frac{eE(t)}{m_{eff}(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.3)$$

Für die Polarisation P gilt hier: $P = -Nex$, wobei die N Elektronenzahldichte ist. Damit erhält man über $D = \epsilon_r \epsilon_0 E = \epsilon_0 E + P$ die relative dielektrische Konstante:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{opt} - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_{eff}} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} = \epsilon_{opt} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \right). \quad (2.4)$$

2.1. BAUELEMENT UND MATERIAL

mit der Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_{opt}\epsilon_0 m_{eff}}} \quad (2.5)$$

Der Faktor ϵ_{opt} berücksichtigt zusätzliche Polarisationsbeiträge bei hohen Frequenzen im Halbleiter. Bei einem schwach gedämpften System ($\gamma = 0$) erhält man:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{opt} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right). \quad (2.6)$$

Der komplexe Brechungsindex $n = \sqrt{\epsilon_r}$ wird imaginär für $\omega < \omega_p$, positiv für $\omega > \omega_p$ und wird null bei $\omega = \omega_p$. Ist ϵ_r positiv und n somit reell, kann sich die elektromagnetische Welle im Medium ausbreiten. Die Reflektivität R kann nun mit

$$R = \left\| \frac{n - 1}{n + 1} \right\|^2 \quad (2.7)$$

bestimmt werden. R ist 1 für $\omega \leq \omega_p$ und fällt ab für $\omega > \omega_p$. Für $\omega \rightarrow \infty$ wird $R = 0$. Weiterhin kann der Absorptionskoeffizient a hergeleitet werden:

$$a = \frac{Ne^2}{m_{eff}\epsilon_0 n c \tau} \frac{1}{\omega^2} \quad (2.8)$$

τ ist die Lebensdauer der Ladungsträger und ist in Halbleitern typischerweise von der Größenordnung $\tau \approx 10^{-13} s$.

Die Plasmafrequenz $\omega = \omega_p$ entspricht der Eigenfrequenz der kollektiven Schwingung des gesamten Systems der freien Ladungsträger relativ zu den Atomrümpfen. Diese Schwingungsanregung der freien Ladungsträger ist quantelt, wobei die Quanten als Plasmonen bezeichnet werden. Man findet ein Absorptionsmaximum vor, dessen Halbwertsbreite durch die Dämpfung des Systems beeinflusst wird. Die Position des Maximums verschiebt sich mit zunehmender Elektronenzahldichte N zu kleineren Wellenlängen hin.

2.2 Experimentelle Methoden

2.2.1 Abbildung von nanotexturierten Oberflächen

Rasterkraftmikroskop

Oberflächen mit Strukturgrößen im Nano- und Mikrometerbereich können mit dem *Rasterkraftmikroskop*, englisch *Atomic Force Microscope (AFM)*, abgebildet werden. Dieses hochauflösende Instrument wurde in den frühen 80er Jahren von Gerd Binnig and Calvin Quate an der Stanford Universität in Kalifornien entwickelt. Im Gegensatz zu optischen Mikroskopen wird kein direktes optisches Bild erzeugt. Die Bildinformationen der Probenoberfläche werden Punkt für Punkt im Rasterverfahren aufgenommen.

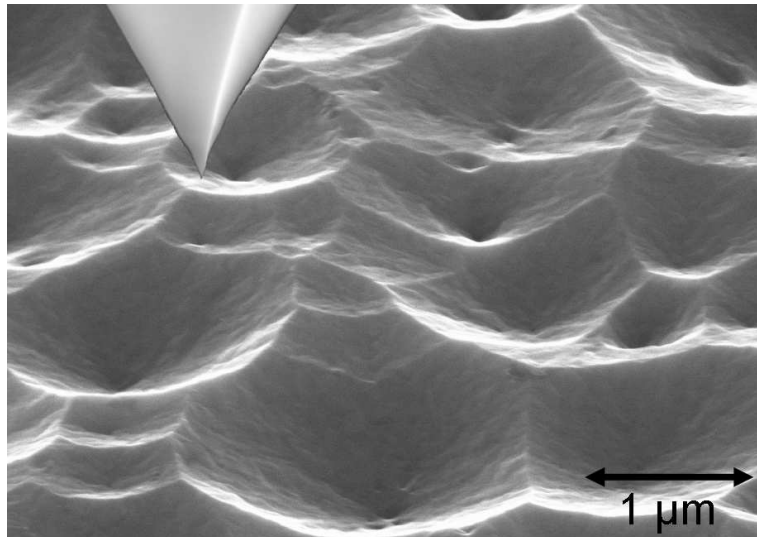


Abbildung 2.9: Silizium-Messspitze über einer typischen texturetätzten TCO-Oberfläche. Fotomontage aus zwei SEM-Bildern der gleichen Auflösung.

Dazu tastet im hier verwendeten *intermittierenden Modus* eine oszillierende Messspitze die Oberfläche ab. In der Nähe der Oberfläche erfährt die Messspitze eine Wechselwirkung mit dem abzubildenden Material, welche je nach Abstand zur Oberfläche dann die Oszillationsfrequenz verändert. Die Spitze wird fortlaufend genau so positioniert, dass ihre Schwingungsfrequenz gleich bleibt und somit auch der gleiche Abstand zur Oberfläche gegeben ist.

2.2. EXPERIMENTELLE METHODEN

Diese genaue Positionierung ist mithilfe von Piezokristallen möglich, die sich abhängig von der angelegten Spannung um Bruchteile ihrer Gitterkonstanten (also im Ångström-Bereich) ausdehnen oder zusammenziehen können. Dieser Mechanismus wird auch für die ultrafeine Scannerbewegung verwendet. Die aufgenommenen Spannungssignale werden mit einer Software ausgewertet und in ein 3-dimensionales Bild umgewandelt. Die Qualität des resultierenden Bildes ist vor allem abhängig von der Geometrie der Messspitze. Diese sollte im Vergleich zur abzubildenden Struktur einen kleinen Spitzenradius und einen kleinen Öffnungswinkel besitzen. Die von uns verwendeten Silizium-Spitzen haben einen Spitzenradius von etwa 10 nm und einen Öffnungswinkel von etwa 30°. In Abbildung 2.9 ist eine Fotomontage aus zwei SEM-Bildern der gleichen Auflösung zu sehen mit einem typischerweise verwendeten texturierten TCO zusammen mit einer Nichtkontakt-Silizium-Spitze. Diese Spitze ist offenbar zur Abbildung dieser Struktur gut geeignet. Für die AFM-Messungen wurde ein Nanoscope III Multimode der Firma *Digital Instruments (Veeco)* und die Nanostation 300 der Firma *Surface Imaging Systems* verwendet.

Eine wichtige, im folgenden verwendete Kenngröße ist die Rauigkeit oder auch *Root Mean Square Roughness* δ_{rms} , die aus den AFM-Daten bestimmt werden kann. Sie ist ein Maß für die lokalen Höhenunterschiede auf der Schichtoberfläche. Sie ist mit N Datenpunkten z_i definiert durch

$$\delta_{rms} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (z_i - z_{MSL})^2} \quad (2.9)$$

Dabei ist

$$z_{MSL}(i) = \sum_{i=1}^N z_i \quad (2.10)$$

die mittlere Höhe der Oberfläche, die auch mit dem Mean Surface Level (MSL) bezeichnet wird.

Rasterelektronenmikroskop

Das *Rasterelektronenmikroskop (REM)*, englisch *Scanning Electron Microscope (SEM)*, ist ein Elektronenmikroskop, mit dem man hochauflösende Bilder

im Mikro- und Nanometerbereich generieren kann. Die zu messende Oberfläche wird mit einem fokussierten Elektronenstrahl in einem rechteckigen Bereich zeilenweise abgerastert. Dieser erzeugt in Wechselwirkung mit der Oberfläche zurückgestreute Primärelektronen oder Sekundärelektronen, deren Intensitäten an einem Detektor erfasst und als Helligkeitswerte in einem zweidimensionalen Bild abgebildet werden. Als Detektor wird typischerweise ein Sekundärelektronendetektor verwendet, der Elektronen mit Energien zwischen 10 und 20 eV erfassen kann. Elektronen dieser Energien werden innerhalb der ersten Nanometer von der Oberfläche weggestreut und eignen sich deshalb sehr gut zur Abbildung von Oberflächenstrukturen. Die üblichen Auflösungsgrenzen liegen im Bereich von 1 nm bis 10 nm.

Für eine REM-Messung sind leitende Probenoberflächen notwendig. Nichtleitende Proben müssen vor der Messung mit einer dünnen leitfähigen Schicht beschichtet werden (z.B. einer 10 nm aufgesputterte Gold-Schicht), um lokale Aufladungen zu verhindern. In dieser Arbeit wurde das Feldemissions-REM Gemini (Firma LEO, heute Zeiss) verwendet.

Optisches Rasternahfeldmikroskop

Ein *Optisches Rasternahfeldmikroskop*, englisch *Scanning Nearfield Optical Microscope (SNOM)*, ist ein Mikroskop, welches neben der Oberflächentopographie Informationen über die optischen Eigenschaften der Probe liefert. Das optische Rasternahfeldmikroskop umgeht die Auflösungsgrenze des optischen Mikroskops, indem es nur Licht auswertet, welches eine metallbeschichtete Faser-Spitze mit 50-80 nm Durchmesser von der Probe aus kommend erreicht. Die optische Auflösung hängt von der Geometrie der jeweiligen Messspitze ab und übertrifft diejenige abbildender Lichtmikroskope um ein Vielfaches.

Die Spitze wird für die Messung ins Nahfeld der Probe, d.h. maximal in bis zu wenigen Mikrometern Entfernung von der Probenoberfläche gebracht. Die Probe wird rasterartig über bzw. unter der Spitze bewegt, und dabei wird bei jeder Position das Abstandssignal und das optische Signal aufgezeichnet. Am häufigsten werden Spitzen mit Apertur verwendet, welche entweder als Lichtquelle oder als Lichtsammler eingesetzt werden können. Die benutzten Aperturspitzen sind meist aus Glas gefertigte Fasern, die durch Ziehen oder Ätzen zugespitzt sind. Im kegelförmigen Bereich sind die Fasern mit Aluminium bedampft, da dort ansonsten Licht austreten würde.

2.2. EXPERIMENTELLE METHODEN

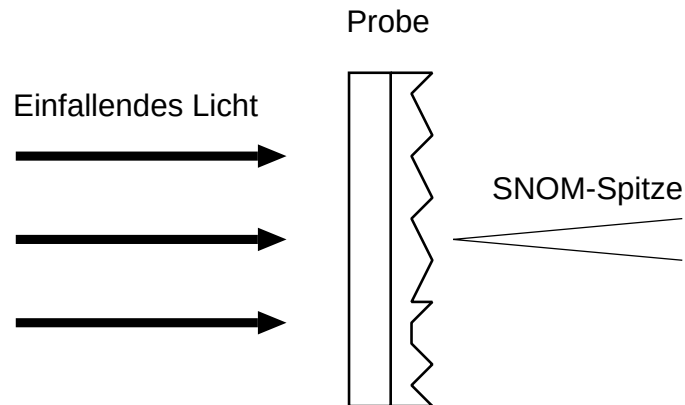


Abbildung 2.10: Schematische Ansicht des Messaufbaus im Kollektionsmodus nach [98]. Der einfallende Laserstrahl beleuchtet die Probe von der Substratseite. Die transmittierte Intensität wird mit der SNOM-Spitze gesammelt.

Der Detektor rastert mithilfe von Piezoelementen über die Probe. Entweder wird die Scanhöhe konstant gehalten oder man reguliert die Höhe über einen Feedback-Mechanismus (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.1).

Für sichtbares Licht ist die räumliche Auflösung optischer Mikroskope auf die Größenordnung der Wellenlänge beschränkt. Das SNOM erfasst jedoch evaneszente oder nicht propagierende Felder, die nur nahe der Oberfläche des zu erfassenden Objekts bestehen. Diese Feldstärken fallen exponentiell mit der Entfernung zum Objekt ab. Aus diesem Grund muss sich der Detektor in der Nahfeldzone befinden, d.h. also nur wenige Nanometer von der Oberfläche entfernt.

In dieser Arbeit wird mit einer Geräteausführung gearbeitet, bei der die zu charakterisierende transparente Probe von einer Seite beleuchtet und mit einer Aperturspitze, die mit einem Öffnungsdurchmesser von 50-80 nm lokal die Intensitäten ("evaneszente Moden") erfasst, abgerastert. Man bezeichnet diesen Messmodus auch als Kollektionsmodus. Dieser ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Die maximale Scanfläche des vorliegenden Geräts beträgt $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Messartefakte für die gemessene Topographie und Optik entstehen analog zum AFM hauptsächlich durch die Form und Symmetrie der Spitze.

2.2.2 Messung der optischen Eigenschaften

Spektrometer

Die quantitative Analyse des gestreuten Lichts, die Messung von diffuser und totaler Transmission bzw. Reflexion, wird mit einem *Gitterspektrometer mit integrierter Ulbricht-Kugel* ermöglicht. Das hier verwendete *Lambda 950* der Firma *Perkin Ellmer* ist besitzt einen Wellenlängenbereich von 250-2500 nm. Als initiale Lichtquelle dienen hierfür eine Wolfram-Halogen-Lampe und für $\lambda < 319$ nm eine Deuterium-Lampe. Durch die Verwendung einer Ulbricht-Kugel ist es möglich, auch diffus gestreutes Licht zu detektieren. Dabei handelt es sich um eine von innen weiße, mit Spectralon (Teflon) beschichtete Hohlkugel. Das an der Probe gestreute Licht wird idealerweise so oft innerhalb der Ulbricht-Kugel reflektiert, bis es am Detektor am Boden der Ulbrichtkugel detektiert wird. Durch eine Öffnung der Ulbricht-Kugel läßt sich das diffus gestreute Licht vom spekulär gestreuten Licht separieren. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Öffnung werden Winkel über etwa 4° als diffuser Anteil, und damit Winkel unter 4° als spekulärer Anteil detektiert.

Das Spektrometer verfügt über zwei unterschiedliche Detektoren, zum einen für sichtbares und ultraviolettes Licht (UV/Vis) und zum anderen für den infraroten Bereich (IR). Der Detektorwechsel findet während der Messungen bei 860 nm statt. UV/Vis-Strahlen unterhalb von 860 nm werden von einem Photomultiplier detektiert, während im Infraroten ein Peltier-gekühlter PbS-Photodetektor zum Einsatz kommt.

Die verschiedenen Wellenlängen werden an dem hier verwendeten Spektrometer durch Beugung des Lichts an einem Gitter mit Gitterkonstante s in verschiedene Winkel erzeugt. An vielen, in gleichen Abständen nebeneinanderliegenden Öffnungen liegen die Hauptmaxima bei den Winkeln ϕ_l mit [29–31]

$$\sin(\Phi_l) = \frac{l\lambda}{s} \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (2.11)$$

Die Gitterkonstante s bezeichnet hier den Abstand der Mitten zweier benachbarter Öffnungen. Die Abstände der Maxima sind proportional zur Wellenlänge. Für ein Gitter mit $s = 2.5 \mu\text{m}$ und $\lambda_{\text{rot}} = 750 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{violett}} = 400 \text{ nm}$ erhält man beispielsweise [29]:

2.2. EXPERIMENTELLE METHODEN

$$\begin{aligned} k = 1 : \quad & \lambda_{\text{rot}} = 17.5^\circ, \quad \lambda_{\text{violett}} = 9.2^\circ, \quad \lambda_{\text{rot}} - \lambda_{\text{violett}} = 8.3^\circ \\ k = 2 : \quad & \lambda_{\text{rot}} = 36.9^\circ, \quad \lambda_{\text{violett}} = 18.7^\circ, \quad \lambda_{\text{rot}} - \lambda_{\text{violett}} = 18.7^\circ \\ k = 3 : \quad & \lambda_{\text{rot}} = 64.2^\circ, \quad \lambda_{\text{violett}} = 28.7^\circ, \quad \lambda_{\text{rot}} - \lambda_{\text{violett}} = 33.5^\circ \end{aligned}$$

Schon in der ersten Ordnung kann eine erhebliche Trennung der Wellenlängen erreicht werden. Diese wird aufgrund der höheren Intensität gegenüber größeren Beugungsordnungen für das hier verwendete Gitterspektrometer benutzt.

Kenngrößen Wichtige Kenngrößen für die optische Charakterisierung von dünnen Schichten sind Transmission $T(\lambda)$, Reflexion $R(\lambda)$, und Absorbanz $A(\lambda)$. Zur Definition werden die transmittierte (I_T), die reflektierte (I_R) bzw. die absorbierte Lichtintensität I_A ins Verhältnis zur einfallenden Lichtintensität I_0 gesetzt:

$$T = \frac{I_T}{I_0}, \quad R = \frac{I_R}{I_0}, \quad A = \frac{I_A}{I_0} \quad (2.12)$$

Aus der Energieerhaltung folgt bei festgehaltener Wellenlänge der allgemeingültige Zusammenhang:

$$T + R + A = 1 \quad (2.13)$$

Bei der Transmission unterscheidet man diffuse T_{diffus} und spekulare Transmission T_{spekular} mit $T_{\text{gesamt}} = T = T_{\text{diffus}} + T_{\text{spekular}}$. Um den Anteil des diffus gestreuten Lichts zu berechnen, definiert man den Haze:

$$H = \frac{T_{\text{diffus}}}{T_{\text{gesamt}}} \quad (2.14)$$

Die Wellenlängenabhängigkeit des Haze lässt sich durch eine von der skalaren Streutheorie abgeleiteten Formel beschreiben [32–39]. Dabei geht die Rauigkeit und der Brechungsindex des Schichtmaterials mit ein:

$$H(\lambda, \delta_{rms}) = \exp(-(4\pi \cdot f(\lambda) \cdot \delta_{rms}/\lambda)^2) \quad (2.15)$$

mit $f(\lambda) = c \cdot (n_{TCO}(\lambda) - n_{Luft})$.

Winkelabhängige Streuung

Eine genauere Charakterisierung des qualitativen Streuverhaltens ist mit der Aufnahme der winkelaufgelösten Streuung möglich. Nicht der Anteil des transmittierten, reflektierten oder gestreuten Lichts ist hier von Interesse, sondern die Winkelverteilung der Intensitäten. In Abbildung 2.11 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Das Experiment wird mit einem Laser mit $\lambda = 550 \text{ nm}$ und mit senkrechtem Lichteinfall auf das Substrat durchgeführt. Ein um das Substrat beweglicher Photodetektor misst die zu jedem Winkel gehörende Intensität in 1° -Schritten.

Der Photodetektor detektiert in einer Ebene die Intensität des gestreuten Lichts pro Winkel. Da man sich aber für die Gesamtintensität eines Streuwinkels im Raum interessiert, ist es notwendig, die Intensitäten für jeden Winkel über den ganzen Raum zu berechnen. Man nimmt dazu an, dass das Streuverhalten der Schicht isotrop ist und deswegen von der Messung in der Ebene auf das Streuverhalten im gesamten Raum geschlossen werden kann.

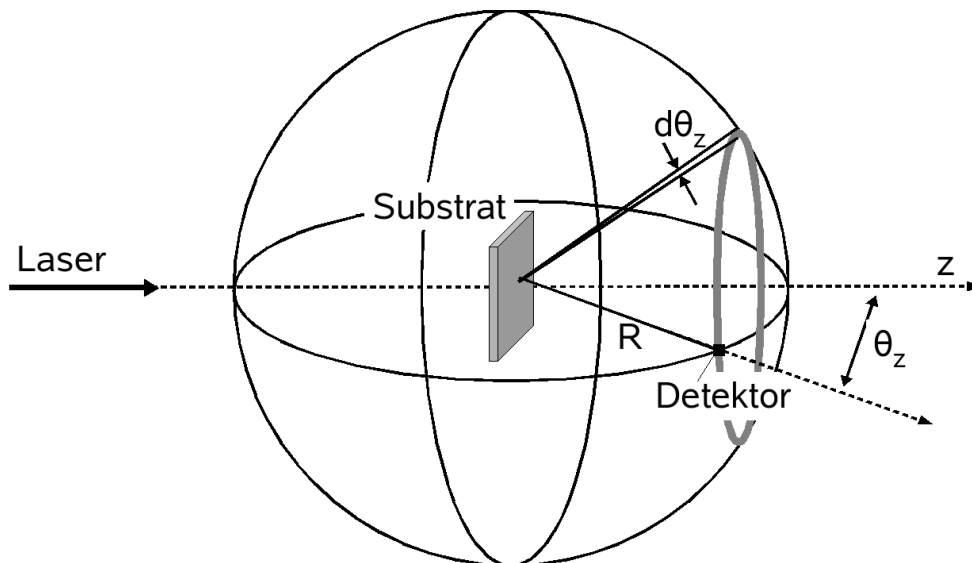


Abbildung 2.11: Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der Winkelverteilung des gestreuten Lichts. Um die richtige Intensität pro Raumwinkel angeben zu können, ist es notwendig, die Intensitäten über den gesamten Raum zu summieren.

2.2. EXPERIMENTELLE METHODEN

Die Fläche des Raumelements, die die Strahlung für ein bestimmtes Winkelintervall durchdringt, wird mit zunehmenden Winkel größer und fällt nach 90° wieder ab. Exakt bestimmt wird diese Flächenfunktion $A(\theta_z)$ durch das Oberflächenintegral in Kugelkoordinaten:

$$A(\theta_z) = \int_0^{2\pi} \int_{\theta_z - \frac{\Delta\theta_z}{2}}^{\theta_z + \frac{\Delta\theta_z}{2}} R^2 \sin(\theta_z) d\phi d\theta_z \quad (2.16)$$

$$= \left[R^2 \phi \cos(\theta_z) \right]_{\phi=0}^{2\pi} \Big|_{\theta_z - \frac{\Delta\theta_z}{2}}^{\theta_z + \frac{\Delta\theta_z}{2}} \quad (2.17)$$

$$= 2\pi R^2 \left(\cos\left(\theta_z - \frac{\Delta\theta_z}{2}\right) - \cos\left(\theta_z + \frac{\Delta\theta_z}{2}\right) \right) \quad (2.18)$$

$$= 4\pi R^2 \sin(\theta_z) \sin\left(\frac{\Delta\theta_z}{2}\right) \quad (2.19)$$

unter Verwendung des Additionstheorems

$$\cos\left(\theta_z - \frac{\Delta\theta_z}{2}\right) - \cos\left(\theta_z + \frac{\Delta\theta_z}{2}\right) = 2 \sin(\theta_z) \sin\left(\frac{\Delta\theta_z}{2}\right) . \quad (2.20)$$

Dabei ist R der Abstand des Detektors zur Probe; die Auflösung $\Delta\theta_z$ wird durch die Detektorfläche und den Aufbau der Messapparatur bestimmt. Setzt man voraus, dass die am Photodetektor gemessene Spannung proportional zur einfallenden Intensität ist, so gilt damit für die gestreute Intensität $ADF(\theta_z)$ eines Winkels

$$ADF(\theta_z) \propto \sin(\theta_z) \quad (2.21)$$

$ADF(\theta_z)$ wird im Folgenden als *Angular Distribution Function* bezeichnet und auf das erste Maximum normiert. Die absolute Intensität des gestreuten Lichts wird durch die Spektrometer-Messungen wiedergegeben.

2.3 Theorie

2.3.1 Die elektromagnetische Theorie des Lichts

Die Wellengleichungen

J. C. Maxwell (1831-1879) konnte mit seinen vier Gleichungen die Ausbreitung elektrischer und magnetischer Felder für weite Anwendungsfelder beschreiben:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.22)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.23)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.24)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (2.25)$$

Dabei ist ρ die Ladungsträgerdichte, $\vec{E}$ und $\vec{H}$ sind elektrisches und magnetisches Feld; $\vec{D}$ und $\vec{B}$ bezeichnen die elektrische und die magnetische Flussdichte und $\vec{j}$ die Stromdichte. Die Felder sind über $D = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ mit elektrischer Polarisierung $\vec{P}$ und $B = \mu_0(H + M)$ mit magnetischer Polarisierung $\vec{M}$ miteinander verknüpft. Die Konstanten ϵ_0 und μ_0 bezeichnen die Permittivität und die Permeabilität im Vakuum.

Auch die Wellentheorie des Lichts ist auf den Wellenlösungen der Maxwellgleichungen aufgebaut und erklärt sämtliche Probleme der Propagation des Lichts. Im behandelten Fall der linearen Optik nimmt man die Proportionalitäten $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$ und $\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}$ an. ϵ_0 und μ_0 bezeichnen die materialspezifischen Größen relative Permittivität und relative Permeabilität. Ist dann das Medium optisch isotrop und isolierend gilt zusätzlich $\rho = 0$, $\mu = 1$ und $\vec{j} = \vec{0}$. Die Maxwellgleichungen erhalten dann folgende Form:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (2.26)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.27)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.28)$$

2.3. THEORIE

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.29)$$

Man bildet nun die Rotation ($\nabla \times$) von Gleichung 2.28 und verwendet $\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - (\nabla \cdot \nabla)\vec{E}$. Mit $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ aus Gleichung 2.26 und $\nabla \cdot \nabla = \Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ ergibt sich aus Gleichung 2.29 die Wellengleichung für das elektrische Feld $\vec{E}$:

$$\Delta \vec{E} - \epsilon \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.30)$$

Die entsprechende Gleichung für das magnetische Feld $\vec{B}$ kann in gleicher Weise unter Vertauschung von Gleichung 2.28 und Gleichung 2.29 abgeleitet werden.

$$\Delta \vec{B} - \epsilon \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.31)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\epsilon \epsilon_0 \mu_0$ ist mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{Medium} des Lichts in einem Medium verknüpft:

$$v_{\text{Medium}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon \mu_0}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} c. \quad (2.32)$$

Dabei verwendet man für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum im Allgemeinen die Bezeichnung $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2.9979 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Der Einfluss des Mediums wird durch den Faktor $1/\sqrt{\epsilon}$ beschrieben.

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.33)$$

ist der Brechungsindex. Als einfachste Lösung der Wellengleichung erhalten wir eine ebene Welle, die sich in Richtung des Wellenvektors $\vec{k}$ ausbreitet:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi_0)) \quad (2.34)$$

E_0 ist die konstante Amplitude der Feldstärke. Die Phase φ_0 dient dazu, den Nulldurchgang der Oszillation festzulegen. Setzt man die Lösung der ebenen Welle 2.34 in Gleichung 2.30 ein, so erhält man den folgenden Zusammenhang zwischen $\vec{k}$ und ω :

$$\|\vec{k}\|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = n^2 \omega^2 / c^2. \quad (2.35)$$

Bekannt ist diese sogenannte Dispersionsrelation für den Fall $n=1.0$ im Vakuum:

$$\omega = c \cdot k \quad (2.36)$$

mit $k = |\vec{k}|$. Die Wellenzahl k ist auch mit der Wellenlänge und dem Brechungsindex verknüpft über:

$$k = \frac{2\pi n}{\lambda}. \quad (2.37)$$

Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante

Die Dielektrizitätskonstante, welche bereits für dotierte Halbleiter in Abschnitt 2.1.2 behandelt wurde, ist eine wichtige Größe für die Ausbreitung des Lichts in einem Medium. Im Unterschied zum dotierten Halbleiter gilt allgemein für die Frequenzabhängigkeit in nichtleitenden Materialien:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{e^2 N} \epsilon_0 m_0 \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.38)$$

ω_0 bezeichnet hier die einzelne Resonanzfrequenz der an die Atomrümpfe gebundenen Elektronen, die beim verwendeten Drude-Modell in Abschnitt 2.1.2 wegfällt. Zusätzliche Polarisationsbeiträge bei hohen Frequenzen müssen durch den Faktor ϵ_{opt} analog zu Gleichung 2.5 hier nicht berücksichtigt werden.

Absorption

Die Auswirkungen eines komplexen Brechungsindex kann man am besten erkennen, wenn man die Ausbreitung einer ebenen Welle $E(z, t)$ in z -Richtung durch ein Medium mit Brechungsindex $n = n_{\text{Re}} + i n_{\text{Im}}$ berechnet. Wir verwenden dabei die Größe des Wellenvektors k gemäß Gleichung 2.35, $k = n\omega/c$, und setzen ihn in den Ansatz ebener Wellen ein:

$$E(z, t) = E_0 \exp[i\omega t - ikz] \quad (2.39)$$

$$= E_0 \exp \left[i\omega t - i \frac{\omega n_{\text{Re}}}{c} z - \frac{\omega n_{\text{Im}}}{c} z \right] \quad (2.40)$$

$$= \underbrace{E_0 \exp \left[-\frac{\omega n_{\text{Im}}}{c} z \right]}_{\text{gedämpfter Anteil}} \underbrace{\exp \left[i\omega t - i \frac{\omega n_{\text{Re}}}{c} z \right]}_{\text{frei schwingender Anteil}} \quad (2.41)$$

2.3. THEORIE

Das elektrische Feld $E(z, t)$ besitzt dann einen frei schwingenden Anteil, dessen Wellenlänge im Medium durch den Realteil n_{Re} des Brechungsindex bestimmt ist. Die Amplitude der Welle (gedämpfter Anteil) erhält jedoch über den Imaginärteil des Brechungsindex eine z -Abhängigkeit: Für den im allgemeinen realisierten Fall $n_{\text{Im}} < 0$ nimmt die Feldstärke mit zunehmender Schichttiefe des Mediums exponentiell ab, d.h. der Imaginärteil des Brechungsindex bewirkt eine Absorption des Lichtes. Für die Ortsabhängigkeit der Lichtintensität formuliert man das sogenannte Lambert-Beersche Gesetz:

$$I(z) = I(0) \exp\left[-\frac{2\omega n_{\text{Im}} z}{c}\right] \quad (2.42)$$

$$= I(0) \exp[-az] \quad (2.43)$$

Dabei wird a der Extinktions- oder Absorptionskoeffizient genannt. Man erhält also eine Abnahme der Lichtintensität mit zunehmender Schichttiefe z .

Reflexions- und Brechungsgesetz

Betrachtet man den Übergang von einem Medium in ein anderes, müssen die elektromagnetischen Felder speziellen Randbedingungen genügen. Nur dann ist sichergestellt, dass die Maxwellgleichungen auch an jedem Punkt und zu jeder Zeit erfüllt werden. Bei Grenzflächen von isotropen, isolierenden und nicht magnetischen Medien ($\mu = 1$) lauten diese Randbedingungen:

1. Die Tangentialkomponenten von $\vec{E}$ und $\vec{H} = \frac{1}{\mu_0 \mu} \vec{B}$ sind stetig.
2. Die Normalkomponenten von $\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}$ und $\vec{B}$ sind stetig.

In der verwendeten Geometrie aus Abbildung 2.12 erfordert die Randbedingung 1, dass die x - und z -Komponenten von $\vec{E}$ und $\vec{B}$ unmittelbar oberhalb und unterhalb der Grenzfläche gleich sein müssen:

$$E_{0\text{ex}} \cos(\phi_{\text{e}}(\vec{r}, t)) + E_{0\text{rx}} \cos(\phi_{\text{r}}(\vec{r}, t)) = E_{0\text{tx}} \cos(\phi_{\text{t}}(\vec{r}, t)) \quad (2.44)$$

$$E_{0\text{ez}} \cos(\phi_{\text{e}}(\vec{r}, t)) + E_{0\text{rz}} \cos(\phi_{\text{r}}(\vec{r}, t)) = E_{0\text{tz}} \cos(\phi_{\text{t}}(\vec{r}, t)) \quad (2.45)$$

Eine notwendige Bedingung für Gleichungen 2.44 und 2.45 ist, dass die Phasen auf der Grenzfläche für alle Zeiten übereinstimmen:

$$\vec{k}_{\text{e}} \vec{r} - \omega_{\text{r}} t + \varphi_{\text{r}} = \vec{k}_{\text{t}} \vec{r} - \omega_{\text{t}} t + \phi_{\text{t}} \quad (2.46)$$

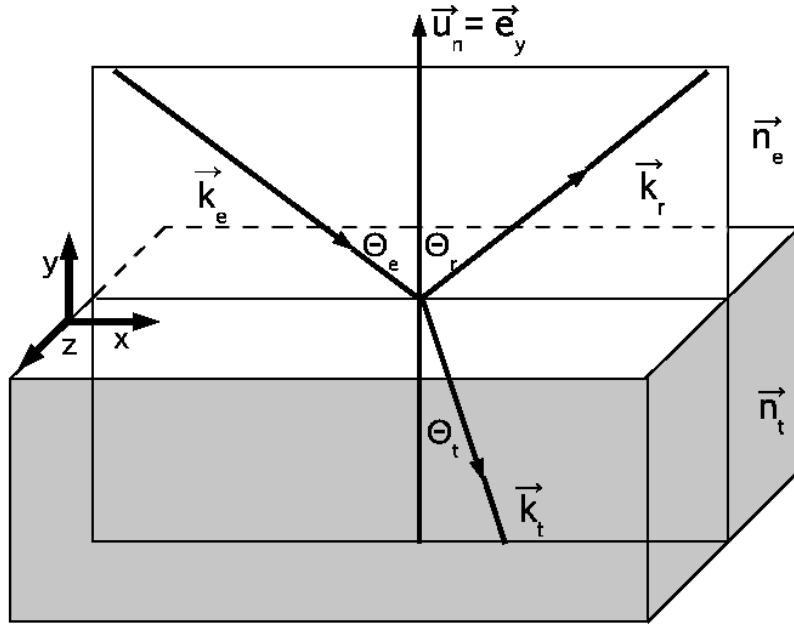


Abbildung 2.12: Einfallender, transmittierter und reflektierter Strahl an einer glatten Grenzfläche zweier Medien mit den Brechungsindizes n_e und n_t .

für alle $\vec{r}$ mit $y = 0$ und für alle t .

Diese Gleichung lässt sich nur dann erfüllen, wenn die Frequenzen ω_e , ω_r und ω_t gleich sind. Man erhält dann $\omega_e = \omega_r = \omega_t = \omega$. Die Frequenz der Welle beim Übergang von einem Medium in ein anderes wird also nicht geändert. Außerdem muss auf der Grenzfläche $y=0$ gelten:

$$\vec{k}_e \vec{r} = \vec{k}_r \vec{r} + \phi_r; (\vec{k}_e - \vec{k}_r) \vec{r} = \phi_r \quad (2.47)$$

$$\vec{k}_e \vec{r} = \vec{k}_t \vec{r} + \phi_t; (\vec{k}_e - \vec{k}_t) \vec{r} = \phi_t \quad (2.48)$$

Diese Gleichungen haben für $\vec{r}$ die Form von Ebenengleichungen. Da $\vec{r}$ schon durch die Ebene $y = 0$ bestimmt ist, müssen die Differenzvektoren in den Klammern orthogonal zu dieser Ebene stehen (bzw. parallel zum Einheitsvektor $\vec{e}_y$). Deshalb folgt aus 2.47, dass $\vec{k}_e$ und $\vec{k}_r$, die parallel zur Grenzfläche liegen, identisch sind: $k_{eG} = k_{rG}$. Für die Dispersionsrelation 2.35 erhalten wir aus $\omega_e = \omega_r = \omega$ eine entsprechende Beziehung für die Beiträge der Wellenvektoren $k_e = k_r = \omega n_e / c$. Für den Einfallswinkel θ_e und den Ausfalls-

2.3. THEORIE

oder Reflexionswinkel θ_r) ergibt sich dann:

$$k_{eG} = \frac{\omega n_e}{c} \sin \theta_e = k_{rG} = \frac{\omega n_e}{c} \sin \theta_r \quad (2.49)$$

$$\text{oder } \sin \theta_e = \sin \theta_r. \quad (2.50)$$

Für die reflektierte Welle gilt folglich, dass sie unter dem Ausfallswinkel $\theta_r = \theta_e$ abgelenkt wird. Die Grenzflächen-Normale $\vec{e}_y$ und $\vec{k}_e$ des einfallenden Lichtes spannen die Einfallsebene auf. Gemäß 2.47 muss also auch der Wellenvektor des reflektierten Lichtes in der Einfallsebene liegen. Damit kann man diese Forderungen dann im Reflexionsgesetz zusammenfassen:

- Licht wird so reflektiert, dass der Wellenvektor des reflektierten Lichts in der Einfallsebene liegt.

Weiterhin gilt:

- Ausfallswinkel $\theta_r =$ Einfallswinkel θ_e .

Dementsprechend verwenden wir 2.48, um Informationen über den transmittierten Strahl zu erhalten. Forderung 2.48 ergibt: $\vec{k}_{eG} = \vec{k}_{tG}$. Mithilfe der Dispersionsrelation folgt:

$$k_{eG} = \frac{\omega n_e}{c} \sin \theta_e = k_{tG} = \frac{\omega n_t}{c} \sin \theta_t. \quad (2.51)$$

Gleichung 2.51 liefert direkt das Snelliussche Brechungsgesetz.

$$n_e \sin \theta_e = n_t \sin \theta_t. \quad (2.52)$$

Auch für den transmittierten Strahl gilt, dass sein Wellenvektor in der Einfallsebene liegt.

Die Fresnel-Formeln

Trifft Licht auf eine glatte Grenzfläche, so wird ein Teil des Lichtes gemäß dem Reflexions- und Brechungsgesetz aus Abschnitt 2.3.1 transmittiert oder reflektiert. Der Anteil des reflektierten (bzw. transmittierten Lichts) wird durch die Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ für parallel und senkrecht polarisiertes Licht wiedergegeben. Sie sind abhängig vom Einfallswinkel θ_e , von den Brechungsindizes n_e , n_t der betrachteten Medien und der

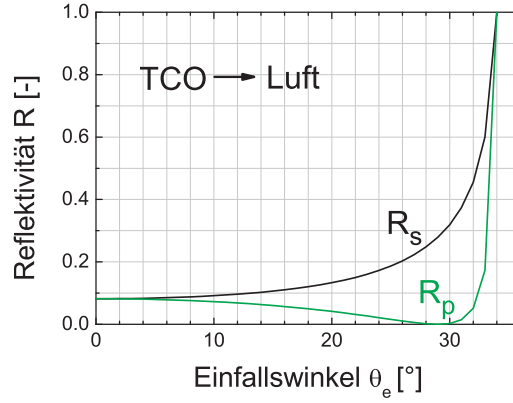


Abbildung 2.13: Reflektivität an einer Zinkoxid-Luft-Grenzschicht mit den Brechungsindizes $n_{\text{ZnO}} = 1.8$ und $n_{\text{Luft}} = 1.0$ von senkrecht und parallel polarisiertem Licht.

Polarisation des einfallenden Strahls [75]:

$$r_{\parallel} = \frac{n_t \cos \theta_e - n_e \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_e + n_e \cos \theta_t} \quad (2.53)$$

$$r_{\perp} = \frac{n_e \cos \theta_e - n_t \cos \theta_t}{n_e \cos \theta_e + n_t \cos \theta_t} \quad (2.54)$$

Betrachtet man die Intensität des Lichts, so bezeichnet man den Anteil der reflektierten Intensität als Reflektivität R mit:

$R_{\parallel} = \|r_{\parallel}^2\|$ und $R_{\perp} = \|r_{\perp}^2\|$. Die Reflexionskoeffizienten lassen sich ebenfalls aus den Maxwellgleichungen herleiten. In Abbildung 2.13 ist die Reflektivität für eine Grenzschicht von einem optisch dichten (ZnO) in ein optisch dünneres Material (Luft) dargestellt. Für den verwendeten Brechungsindex $n_{\text{ZnO}} = 1.8$ erhält man einen Totalreflexionswinkel

$$\theta_{\text{krit}} = \arcsin \left(\frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{ZnO}}} \right) = \arcsin \left(\frac{1.0}{1.8} \right) \approx 33.7^\circ. \quad (2.55)$$

Für den Fall, dass man den Übergang von Luft in ein beliebiges Medium mit dem Einfallswinkel 0° betrachtet, vereinfachen sich die Reflexionskoeffizien-

2.3. THEORIE

ten zu

$$r_{\parallel} = \frac{n_t - 1}{n_t + 1} \quad (2.56)$$

$$r_{\perp} = \frac{1 - n_t}{1 + n_t} \quad (2.57)$$

Und damit erhält man für die Reflektivität:

$$R_{\parallel} = R_{\perp} = \left(\frac{n_t - 1}{n_t + 1} \right)^2. \quad (2.58)$$

Das bedeutet beispielsweise, dass bei senkrechtem Lichteinfall auf eine Luft-ZnO-Grenzschicht mit $n_{\text{ZnO}} = 1.8$, 8.2 % Intensität reflektiert und 91.8 % an der Grenzschicht transmittiert werden.

Geometrische Optik

Mit der Theorie der elektromagnetischen Wellen ist es möglich, die Ausbreitung des Lichts an ausgedehnten glatten Grenzflächen exakt zu beschreiben. Betrachtet man jedoch ein reales Problem, gelangt man sehr schnell zu den Grenzen der sinnvollen Anwendbarkeit der Maxwellschen Theorie [76].

An einem einfachen Beispiel wird diese Grenze verdeutlicht: Bei der Abbildung einer Landschaft mit Hilfe einer photographischen Kamera, muss man nach der Theorie elektromagnetischer Wellen wie folgt vorgehen: Zunächst müssen die Randbedingungen definiert werden, d.h. für jeden Punkt der Landschaft muss das elektrische Feld und die Polarisation nach Betrag und Richtung als Funktion der Zeit angegeben werden. Diese Information muss mit einer räumlichen Auflösung von besser als einer Wellenlänge bestimmt werden. Für diese Randbedingungen, ergibt sich eine unendliche Anzahl von Daten, die bekannt sein müssten: Bei der Abbildung einer Fläche von z.B. $100 \times 100 \text{ m}^2$ muss man bei einer Wellenlänge $\lambda = 500 \text{ nm}$ und einer räumlichen Rasterung mit $\lambda/10$ für $4 \cdot 10^{18}$ verschiedene Gegenstandspunkte die Randbedingungen vorgeben. Dabei ist noch nicht die zeitliche Variation der Randbedingungen berücksichtigt. Mit diesen zeitabhängigen Randbedingungen sind anschließend die Maxwellschen Gleichungen zu lösen. Diese Aufgabe überfordert bei weitem jede vorstellbare Rechenmaschine. Angesichts dieser extremen Anforderungen ist es nicht verwunderlich, dass die Behandlung eines makroskopischen Abbildungsvorgangs nur im Rahmen einer stark vereinfachenden Beschreibungsweise möglich ist.

Die geometrische Optik, als eine solche stark vereinfachende Beschreibung, kann aus der Maxwellschen Theorie durch den Grenzübergang $\lambda \rightarrow 0$ hergeleitet werden. Sie ist auf Fragestellungen beschränkt, bei denen die Dimensionen des Problems, wie z.B. der Durchmesser einer Begrenzung, sehr viel größer sind als die Wellenlänge λ des Lichtes. Die Welleneigenschaften des Lichtes werden vollständig vernachlässigt und die Ausbreitung des Lichts in Form von Strahlen (Strahlenoptik) behandelt. Dabei sind die Grundgesetze der geometrischen Optik die geradlinige Ausbreitung in homogenen Medien, das Reflexionsgesetz und das Snelliussche Brechungsgesetz zu berücksichtigen.

Der "Lichtstrahl" steht dabei senkrecht auf einer Wellenfront und ist mit der Richtung des Poynting-Vektors, d.h. mit der Richtung des Energieflusses des Lichtes zu identifizieren. Für den Fall isotroper optischer Medien, d.h. wenn wir Doppelbrechung vernachlässigen, ist die Strahlrichtung auch identisch zur Richtung des Wellenvektors. Geometrische Optik ist anwendbar, falls die mit dem Licht wechselwirkenden Strukturen und die abgebildeten Objektdetails groß im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes sind. Die Strahlenoptik bildet daher die Grundlage für die Berechnung der Abbildungseigenschaften von Brillen, Linsen, Mikroskopen, Teleskopen und Objektiven. Auch das Ray-Tracing-Verfahren in der 3D-Computergrafik (siehe Abschnitt 2.3.3) beruht auf den Gesetzen der geometrischen Optik. Erscheinungen, die von der geometrischen Optik nicht beschrieben werden können, sind vor allem Beugung, Interferenz, Polarisation. Auch der Einfluss der Dimension der Wellenlänge geht in das Modell der geometrischen Optik nicht mit ein.

2.3.2 Streuung an sphärischen Partikeln nach Mie

Einer der Anstöße zur Formulierung einer Theorie zur Lichtstreuung war das Ziel, die Farbe des Himmels zu erklären. Die Auffassung, dass die Helligkeit des Himmels tagsüber durch "Reflexion" von Sonnenlicht an Partikeln in der Luft zu erklären ist, ist alt und wurde schon von dem arabischen Physiker Alhazen von Basra formuliert, der im 11. Jahrhundert Forschungen in Kairo betrieb.

Die aus dem Jahr 1908 stammende Mie-Theorie [80–82] ist die vollständige analytische Lösung der Maxwell-Gleichungen für die elektromagnetische

2.3. THEORIE

Streuung an Partikeln in der Größenordnung der Wellenlänge. Sie umfasst aber auch die korrekte Beschreibung von Streuung an kleineren Partikeln, die häufig unter dem Begriff Rayleigh-Streuung zusammengefasst wird. Die Lösungen basieren auf der Annahme eines homogenen, isotropen und optisch linearen Materials, welches von einer ebenen Welle unendlicher Ausdehnung angestrahlt wird. Die Felder werden in reguläre sphärische Wellenfunktionen entwickelt. Dabei werden die Funktionen für einfallende, interne und gestreute Welle separat betrachtet und über die Randbedingungen der Kugeloberfläche, aus denen man die Entwicklungskoeffizienten ableiten kann, explizit berechnet. Dadurch kann in jedem Raumpunkt durch Ausnutzung der Geometrie des Partikels das elektromagnetische Feld berechnet werden.

Die Mie-Theorie wird heutzutage zur Erklärung der unterschiedlichsten Effekte in der Optik eingesetzt, z.B. Regenbogen und Strahlungstransport [84, 86, 87]. Weiterhin kann mit Hilfe der Mie-Theorie in der Partikelmesstechnik mit einfachen Methoden auf die Größe und die Brechzahl eines mikroskopischen Partikels geschlossen werden [88]. In diesem Abschnitt ist die Lösung der Wellengleichung analog zu [80] zusammengefasst.

Hertz-Debye-Potentiale

In Abbildung 2.14 ist die einfallende Welle (E^i, H^i) mit dem streuenden Partikel im Koordinatenursprung eingezeichnet. Um die skalare Wellengleichung aufzustellen, verwendet man die Hertz-Debye-Potentiale. Dazu ist es notwendig, zwei Hilfsfunktionen einzuführen: den elektrischen Hertz-Vektor $\vec{\pi}_1$ und den magnetischen Hertz-Vektor $\vec{\pi}_2$. Diese sind definiert durch [85]

$$\vec{B}_1 = \mu\epsilon\nabla \times \partial\vec{\pi}_1/\partial t \quad (2.59)$$

$$\vec{E}_1 = \nabla\nabla \cdot \vec{\pi}_1 - \mu\epsilon\partial^2\vec{\pi}_1/\partial t^2 \quad (2.60)$$

$$\vec{D}_2 = -\mu\epsilon\nabla \times \partial\vec{\pi}_2/\partial t \quad (2.61)$$

$$\vec{H}_2 = \nabla\nabla \cdot \vec{\pi}_2 - \mu\epsilon\partial^2\vec{\pi}_2/\partial t^2 - \sigma\mu\vec{\pi}_2 \quad (2.62)$$

Diese erfüllen stets folgende vektorielle Wellengleichungen

$$\nabla^2\vec{\pi}_1 - \sigma\mu\frac{\partial\vec{\pi}_1}{\partial t} - \epsilon_0\mu\frac{\partial^2\vec{\pi}_1}{\partial t^2} = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (2.63)$$

$$\nabla^2\vec{\pi}_2 - \sigma\mu_0\frac{\partial\vec{\pi}_2}{\partial t} - \epsilon\mu_0\frac{\partial^2\vec{\pi}_2}{\partial t^2} = -\vec{M} \quad (2.64)$$

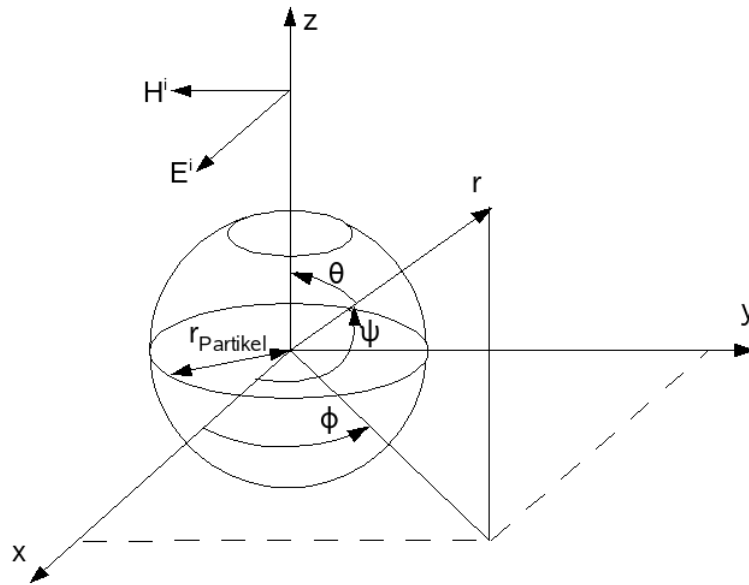


Abbildung 2.14: Einfallende Welle und Partikel im verwendeten Koordinatensystem.

P und M sind elektrische und magnetische Polarisation, ϵ_0 , μ_0 und σ sind die Dielektrizitätskonstante, die Permeabilität und die spezifische Leitfähigkeit. Diese Hertz-Vektoren können aus den zwei korrespondierenden Skalar-Potential-Funktionen, den Hertz-Debye-Potentialen hergeleitet werden.

$$-\nabla \vec{\pi}_1 = \pi_1 \quad (2.65)$$

$$-\nabla \vec{\pi}_2 = \pi_2 \quad (2.66)$$

Umgekehrt sind die Hertz-Debye-Potentiale π_1 und π_2 Lösungen der skalaren Wellengleichung.

Ansatz zur Lösung der Wellengleichung

Für eine sinusförmige Zeitabhängigkeit hat die skalare Wellengleichung folgende Form

$$\nabla^2 u' + k u' = 0 \quad (2.67)$$

mit $u' = u e^{-i\omega t}$.

Die Hertz-Debye-Potentiale stellen eine Lösung für diese Gleichung dar, die

2.3. THEORIE

durch Separation der Variablen gelöst wird. In sphärischen Koordinaten wird diese Gleichung zu

$$\frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2 r \pi}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \pi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \pi}{\partial \phi^2} + k^2 \pi = 0 \quad (2.68)$$

Die exponentielle Zeitabhängigkeit wurde hier aus der Potential- Funktion ausgeklammert. Das Potential π läßt sich in ein Produkt aus drei Funktionen zerlegen, jeweils als Funktion von r , θ oder ϕ

$$\pi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (2.69)$$

Jede dieser Funktionen erfüllt die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 r R(r)}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] r R(r) = 0 \quad (2.70)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) = 0 \quad (2.71)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (2.72)$$

mit ganzzahligem n und m von $-n, \dots, 0, \dots, +n$.

- Die Lösungen der radialen Gleichung 2.70 sind die Ricatti-Bessel- Funktionen, definiert durch

$$\psi(kr) = (\pi kr/2)^{1/2} J_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (2.73)$$

$$\chi(kr) = -(\pi kr/2)^{1/2} N_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (2.74)$$

wobei $J_{n+\frac{1}{2}}(kr)$ und $N_{n+\frac{1}{2}}(kr)$ die Bessel und von Neumann- Funktionen halbzahliger Ordnung sind.

- Die Lösungen von Gleichung 2.71 sind die zugehörigen Legendre- Polynome mit den oben genannten Einschränkungen für n und m .

$$\Theta = P_n^m(\cos \theta) \quad (2.75)$$

- Für Gleichung 2.72 sind die Lösungen einfach $\sin(m\phi)$ und $\cos(m\phi)$.

Die allgemeine Lösung der skalaren Wellengleichung in sphärischen Koordinaten kann nun durch Linearkombination von allen Teillösungen erhalten werden, d.h.

$$r\pi = r \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \pi_n^{(m)} \quad (2.76)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [c_n \psi_n(kr) + d_n \chi_n(kr)] [P_n^m(\cos\theta)] \quad (2.77)$$

$$(a_m \cos(m\phi) + b_m \sin(m\phi)) \quad (2.78)$$

Bestimmung der Partialwellen

Wir benötigen nun die Potentialfunktionen der drei Partialwellen, d.h. für die einfallende Welle π_1^i und π_2^i , für die Wellen innerhalb des Partikels π_1^r und π_2^r und für die gestreute Welle π_1^s und π_2^s .

k_1 und k_2 werden als die Ausbreitungskonstanten des umgebenen Mediums und des streuenden Mediums definiert. Das Verhältnis k_1/k_2 ist dann der relative Brechungsindex. Der Mittelpunkt des Partikels mit Radius $r = r_{\text{Partikel}}$ wird in den Ursprung gelegt.

- Die einfallende Welle wird so festgelegt, dass sie sich entlang der z-Achse ausbreitet und der elektrische Feldvektor parallel zur x-Achse schwingt

$$|E^i| = |\exp(-ik_2 z)| = 1 \quad (2.79)$$

Wenn man diese Funktion in der Form von 2.76 Reihen-entwickelt, erhält man für die elektrische (1) und magnetische (2) einfallende Welle

$$r\pi_1^i = \frac{1}{k_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \psi_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \cos\phi \quad (2.80)$$

$$r\pi_2^i = \frac{1}{k_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \psi_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \sin\phi \quad (2.81)$$

wobei $P_n^{(1)}(\cos\theta)$ die zugehörigen Legendre-Polynome erster Art darstellen. Die Funktionen $\chi_n(k_2 r)$ wurden nicht verwendet, da diese im Ursprung unendlich werden. Aus diesem Grund wurde nur die Ricatti-Bessel-Funktion $\psi_n(k_2 r)$ verwendet. Die oben genannten Gleichungen beschreiben die ungestörte einfallende Welle.

2.3. THEORIE

- Die interne und die gestreute Welle sollen nun in gleicher Form ausgedrückt werden. Für die interne Welle wird wie für die einfallende Welle auf $\chi_n(k_1 r)$ verzichtet, sondern nur $\psi_n(k_1 r)$ verwendet. Die gestreute Welle soll im Unendlichen verschwinden. Die Hankel-Funktionen $\zeta_n(k_2 r)$ erfüllen genau diese Bedingung. Man erhält

$$r\pi_1^s = -\frac{1}{k_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} a_n \zeta_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \cos\phi \quad (2.82)$$

$$r\pi_2^s = -\frac{1}{k_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} b_n \zeta_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \sin\phi \quad (2.83)$$

und

$$r\pi_1^r = \frac{1}{k_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} c_n \psi_n(k_1 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \cos\phi \quad (2.84)$$

$$r\pi_2^r = \frac{1}{k_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} d_n \psi_n(k_1 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \sin\phi \quad (2.85)$$

Die Randbedingungen sind, dass die Tangentialkomponenten $\vec{E}$ und $\vec{H}$ stetig auf der Teilchenoberfläche $r = r_{\text{Partikel}}$ sind. Dies ist gleichbedeutend mit

$$(\partial/\partial r)[r(\pi_1^i + \pi_1^s)] = (\partial/\partial r)[r\pi_2^r] , \quad (2.86)$$

$$(\partial/\partial r)[r(\pi_2^i + \pi_2^s)] = (\partial/\partial r)[r\pi_2^r] , \quad (2.87)$$

$$\kappa_1^{(2)} r(\pi_1^i + \pi_1^s) = \kappa_1^{(1)} r\pi_1^r \text{ und} \quad (2.88)$$

$$\kappa_2^{(2)} r(\pi_2^i + \pi_2^s) = \kappa_1^{(2)} r\pi_2^r . \quad (2.89)$$

Da die Terme in der Reihenentwicklung der Potentialfunktionen voneinander unabhängig sind, müssen für jeden entsprechenden Term in der Serie die Randbedingungen gelten. Dies führt zu

$$m[\psi_n'(k_2 r_{\text{Partikel}}) - a_n \zeta_n'(k_2 a)] = c_n \psi_n'(k_1 r_{\text{Partikel}}) , \quad (2.90)$$

$$m[\psi_n'(k_2 r_{\text{Partikel}}) - b_n \zeta_n'(k_2 a)] = d_n \psi_n'(k_1 r_{\text{Partikel}}) , \quad (2.91)$$

$$\psi_n(k_2 r_{\text{Partikel}}) - a_n \zeta_n(k_2 a) = c_n \psi_n(k_1 r_{\text{Partikel}}) \text{ und} \quad (2.92)$$

$$m^2[\psi_n(k_2 r_{\text{Partikel}}) - b_n \zeta_n(k_2 a)] = d_n \psi_n(k_1 r_{\text{Partikel}}) . \quad (2.93)$$

Diese vier Gleichungen lassen sich nach den vier Koeffizienten auflösen. Die Koeffizienten der gestreuten Welle sind hier von Interesse

$$a_n = \frac{\psi_n(\alpha)\psi'(\beta) - m\psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{\zeta_n(\alpha)\psi'_n(\beta) - m\psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad \text{und} \quad (2.94)$$

$$b_n = \frac{m\psi_n(\alpha)\psi'(\beta) - \psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{m\zeta_n(\alpha)\psi'_n(\beta) - \psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} , \quad (2.95)$$

mit $\alpha = k_2 r_{\text{Partikel}}$ und $\beta = k_1 r_{\text{Partikel}}$.

Fernfeld-Lösung

Wir betrachten nun den Fall des Streufeldes in genügend weiten Entfernungen, sodass $k_2 r \gg n$, wobei n der Ordnung der Ricatti-Bessel-Funktion entspricht. Die Hankel-Funktionen ζ_n vereinfachen sich dann zu [82]

$$\zeta_n(k_2 k) = i^{n+1} \exp(-ik_2 r) \quad (2.96)$$

und

$$\zeta'_n(k_2 k) = i^n \exp(-ik_2 r) . \quad (2.97)$$

Eine weitere Vereinfachung im Fernfeld resultiert aus der gestreuten Welle, – die longitudinal wird – aufgrund des schnellen Abfalls der longitudinalen Komponente. Die transverse Komponenten des Feld-Vektors ($E_\theta, E_\phi, H_\theta, H_\phi$) fallen proportional mit λ/r ab, in Übereinstimmung mit der inversen Quadrat-Abhängigkeit einer sphärischen Welle mit dem radialen Abstand. Die radialen Komponenten E_r und H_r fallen mit λ/r^2 ab, sodass sie im Fernfeld vernachlässigt werden können. Das endgültige Resultat ist

$$E_\phi = \frac{H_\theta}{m_2} = -\frac{i \exp(-ik_2 r)}{k_2 r} \sin \phi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (2.98)$$

$$\times \left\{ a_n \frac{P_n^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} + b_n \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos \theta) \right\} \quad (2.99)$$

$$E_\theta = \frac{H_\phi}{m_2} = -\frac{i \exp(-ik_2 r)}{k_2 r} \cos \phi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (2.100)$$

$$\times \left\{ a_n \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos \theta) + b_n \frac{P_n^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} \right\} . \quad (2.101)$$

2.3. THEORIE

Da die Phasenbeziehung zwischen den komplexen Größen E_θ und E_ϕ beliebig ist, ist die gestreute Welle im allgemeinen elliptisch polarisiert

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta)\} \quad (2.102)$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \tau_n(\cos\theta) + b_n \pi_n(\cos\theta)\} \quad (2.103)$$

mit den Winkelfunktionen

$$\pi_n(\cos\theta) = \frac{P_n^{(1)}(\cos(\theta))}{\sin\theta} \quad \text{und} \quad (2.104)$$

$$\tau_n(\cos\theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos(\theta)) \quad . \quad (2.105)$$

Benutzt man das Poynting-Theorem, ist der Energiefluss der gestreuten Welle

$$S = \frac{1}{2} (E_\theta H_\phi^* - E_\phi H_\theta^*) \quad (2.106)$$

Die Lösung für die Intensität der gestreuten Strahlung entspricht also

$$I_\phi = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} |S_1|^2 \sin^2 \phi = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 \sin^2 \phi \quad \text{und} \quad (2.107)$$

$$I_\theta = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} |S_2|^2 \cos^2 \phi = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2 \cos^2 \phi \quad , \quad (2.108)$$

wobei i_1 und i_2 als die Intensitätsfunktionen bezeichnet werden. I_ϕ ist senkrecht und I_θ parallel zur Streuebene. Diese Ebene enthält die Einfallrichtung und die Richtung der gestreuten Welle (θ, ϕ) .

2.3.3 Computertechniken für optische Simulationen

Ray Tracing

Ray Tracing, deutsch Strahlenverfolgung, ist ein auf der Aussendung von Strahlen basierender Algorithmus zur Abbildung von dreidimensionalen Objekten. Es wird zum Design von optischen Systemen, wie z.B. Brillen, Kameralinsen, Mikroskopen und Teleskopen verwendet, sowie auch zur Erstellung von 3D-Computergrafiken und zur Visualisierung von programmierten Szenen. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Verfolgung von Funksignalen

verschiedener Frequenzen.

Ray Tracing basiert auf der geometrischen Optik (siehe Abschnitt 2.3.1), bei der das Licht als eine Gruppe von Strahlen verstanden wird. Als Entwickler des Ray-Tracing-Algorithmus gelten oft Arthur Appel, Robert Goldstein und Roger Nagel, die den Algorithmus Ende der 1960er Jahre veröffentlichten [89–92]. Die beim Ray Tracing verwendeten Techniken wurden bereits wesentlich früher, unter anderem von Linsenherstellern, verwendet. Ray Tracing arbeitet mit Strahlen, die den Anfangspunkt und die Richtung im Raum angeben. Einer der Gründe für den Erfolg des Ray-Tracing-Verfahrens liegt vor allem in seiner natürlichen Erweiterbarkeit.

Rechnerische Elektrodynamik

Rechnerische Elektrodynamik nennt man die Modellierung der Wechselwirkung von elektrischen Feldern mit physikalischen Objekten und der Umgebung. Es werden typischerweise rechnerisch effiziente Näherungen der Maxwell-Gleichungen verwendet, beispielsweise zur Bestimmung von Antennen - Leistungen, elektromagnetischer Kompatibilität, Radarquerschnitten und elektromagnetischer Wellenausbreitung in Medien, unter anderem z.B. Mie - Streuung oder auch Absorptionsprofile in Solarzellen. Für periodische Strukturen ist die *Methode von Chandezon* [99,100] eine Möglichkeit, die Maxwellgleichung unter Ausnutzung der Periodizität mit einer Fouriertransformation exakt zu lösen. Viele elektromagnetische reale Probleme wie z.B. die Streuung sind analytisch nicht berechenbar aufgrund der vorkommenden vielfältigen und unregelmäßigen Geometrien. Die Schwierigkeiten geschlossene Lösungen der Maxwell-Gleichungen unter den gegebenen Randbedingungen herzuleiten, können mithilfe von numerischen Methoden bewältigt werden. Darunter ist beispielsweise die *Finite-difference time-domain*-Methode, die zum ersten Mal 1966 von Kane Yee [105] verwendet wurde. Literatur zu der Anwendung dieser Methode in Solarzellen findet man in [101,102], allgemeine Literatur zu dem umfangreichen Feld der Rechnerischen Elektrodynamik in [40–42,44–49].

2.3. THEORIE

Kapitel 3

Messungen zur TCO-Oberflächenstruktur und Streuverhalten

In diesem Kapitel werden die Oberflächenstruktur und das Streuverhalten texturierter TCO-Schichten aus Zinkoxid und Zinndioxid untersucht. Die Oberflächenstruktur wird durch ein Rasterkraftmikroskop charakterisiert, während die optischen Eigenschaften durch ein Gitterspektrometer und die Messung der winkelabhängigen Streuung bestimmt werden. Es wurden zwei Schichttypen betrachtet:

- Typ I: Gesputterte und geätzte Zinkoxid-Schichten. Die Schichten mit x Sekunden Ätzzeit erhalten die abkürzende Bezeichnung ZnO-xs. Diese Schichten wurden am *IEF-5* im *Forschungszentrum Jülich* hergestellt.
- Typ II: Mit dem LPCVD-Verfahren gewonnene Zinkoxid-Schichten der Firma *Malibu* (LPCVD-ZnO 1-3) und des IMT Neuchatel (LPCVD-ZnO 4) [25–28], sowie eine Zinndioxid-Schicht der Firma *Asahi Glass* (Asahi, Typ U), welche mit dem APCVD-Verfahren deponiert wurde.

Die Schichten vom Typ I werden nach der Deposition zur Texturierung einem Ätzschritt unterzogen. Die Texturierung bei den Typ II-Schichten ist direkt durch die CVD-Deposition gegeben.

3.1 Oberflächenstruktur

Für die Auflösung der untersuchten TCO-Texturen sind optische Mikroskope nicht mehr ausreichend. Mit dem Rasterkraftmikroskop oder einem Rasterelektronenmikroskop lassen sich die Strukturen der TCO-Oberflächen jedoch gut aufgelöst abbilden. Die verschiedenen Oberflächentypen sind in Abbildung 3.1 und 3.2 dargestellt.

Die Schichten vom Typ II in Abbildung 3.2 besitzen eine pyramidenähnliche Struktur. Die gesputterten und geätzten Zinkoxid-Schichten hingegen bilden durch den Ätzprozess Kraterformen auf der Oberfläche, die schon nach wenigen Sekunden Ätzzeit deutlich erkennbar sind. In Abbildung 3.1 sind der Reihenfolge nach drei AFM-Scans einer 3, 20 und 60 Sekunden geätzten Probe zu sehen.

Mit zunehmender Ätzzeit wachsen die anfangs kleinen Krater nach und nach zu größeren zusammen, indem nicht nur die laterale Größenordnung, sondern auch die Tiefe der Krater zunimmt. Die Ätzzeit der Schichten ist auf 70 Sekunden beschränkt, da bei längerem Ätzen die Kraterböden bis auf das Glas freigelegt werden. Auf der 3 Sekunden geätzten Probe sind zunächst nur vereinzelte und über die Oberfläche zufällig verteilte Krater zu erkennen, wobei die verbleibende restliche Fläche aus vergleichsweise flachen Regionen besteht. Ätzzeiten kürzer als 20 Sekunden zeigen überwiegend einzelne Krater mit lateralen Ausdehnungen zwischen 100 nm und 1.2 μm . Schichten mit längeren Ätzzeiten weisen eine homogenere random-texturierte Oberfläche auf. Große Krater mit lateralen Ausdehnungen zwischen 1 und 3 μm befinden sich direkt nebeneinander und sind nicht durch fast flache Regionen voneinander getrennt. Die Ätzzeit ist direkt mit den Strukturgrößen auf der Schicht verknüpft. Kurze Ätzzeiten resultieren in kleinen lateralen Größen, während lange Ätzzeiten größere laterale Ausdehnungen ergeben.

Es ergeben sich für die pyramidenartigen Schichten mit Rauigkeiten zwischen 45 und 215 nm (siehe Tabelle 3.1). Für die hier untersuchten geätzten Zinkoxid-Schichten hat sich gezeigt, dass die Rauigkeit nahezu linear mit der Ätzzeit ansteigt. Die δ_{rms} -Werte liegen zwischen 61 nm (3 Sekunden) und 166 nm (70 Sekunden). Die Rauigkeiten wurden aus jeweils 3 verschiedenen $7 \times 7 \mu\text{m}$ AFM-Scans gewonnen mit einer lateralen Auflösung von 13 nm.

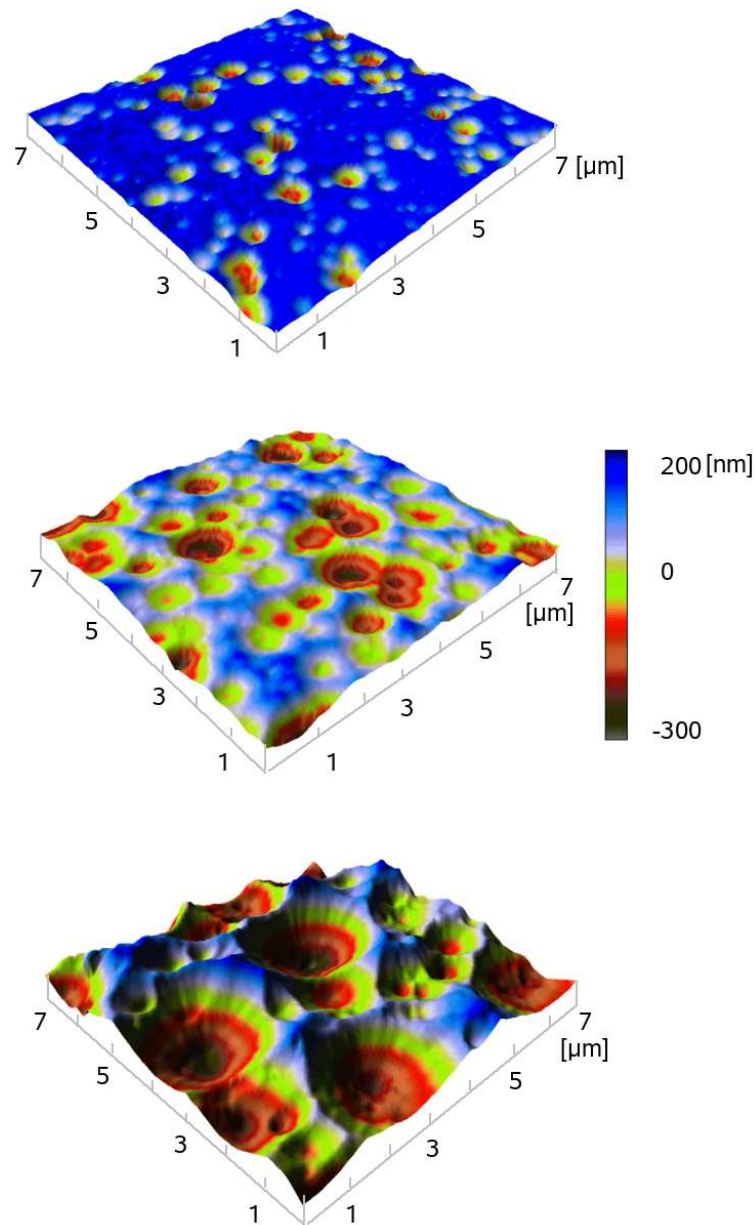


Abbildung 3.1: $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ AFM-Scans von Zinkoxid-Schichten mit Ätzzeiten der Reihenfolge nach von 3, 20 und 60 Sekunden.

3.1. OBERFLÄCHENSTRUKTUR

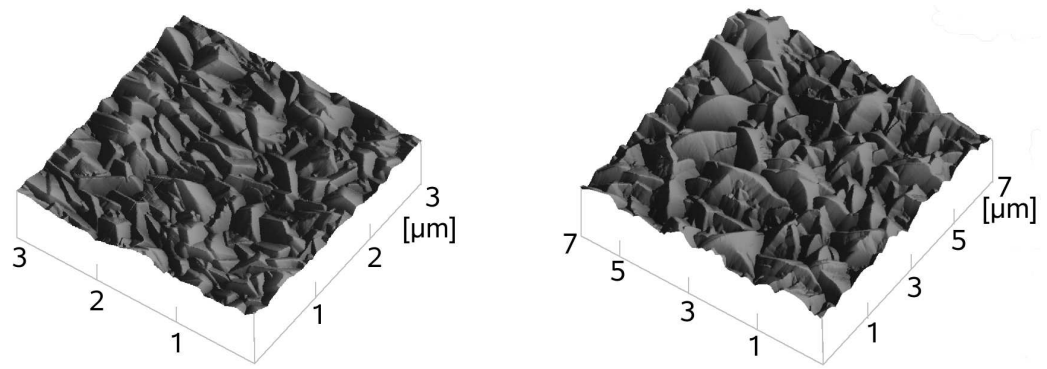


Abbildung 3.2: $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ AFM-Oberflächenscans von Asahi (links) und einer LPCVD-Zinkoxid-Schicht (rechts).

TCO-Schicht	δ_{rms} [nm]	
ZnO-3s	61	} Typ I
ZnO-6s	77	
ZnO-10s	70	
ZnO-20s	97	
ZnO-40s	117	
ZnO-50s	137	
ZnO-60s	119	
ZnO-70s	165	} Typ II
Asahi	45	
LPCVD-ZnO 1	75	
LPCVD-ZnO 2	45	
LPCVD-ZnO 3	56	
LPCVD-ZnO 4	215	

Tabelle 3.1: Rauigkeitswerte gesputterter und geätzter Zinkoxid-Schichten (ZnO-xs), der APCVD-Schicht Asahi aus SnO_2 und verschiedener LPCVD-Schichten aus Zinkoxid (LPCVD-ZnO x).

3.2 Transmission, Reflexion und Absorbanz

Die Unterschiede der in Abschnitt 3.1 abgebildeten TCO-Oberflächenstrukturen spiegeln sich deutlich im Streuverhalten wider. Zur Charakterisierung wurde das Streuverhalten in Transmission verschiedener ZnO-Schichten sowie von Asahi mit dem in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Gitterspektrometer untersucht. Für die Messungen stand ein Lambda 950 der Firma Perkin Elmer zur Verfügung.

In Abbildung 3.3 sind die gemessene Gesamttransmission T_{total} und der diffuse Transmissionsanteil T_{diffus} einer untexturierten gesputterten ZnO-Schicht, einer gesputterten und 40 Sekunden geätzten ZnO-Schicht und der Asahi-Schicht dargestellt. Die Proben wurden jeweils von der Glasseite beleuchtet. Während alle Schichten nahezu gleichgroße Werte von T_{total} aufweisen, zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede in T_{diffus} . Die untexturierte Schicht besitzt

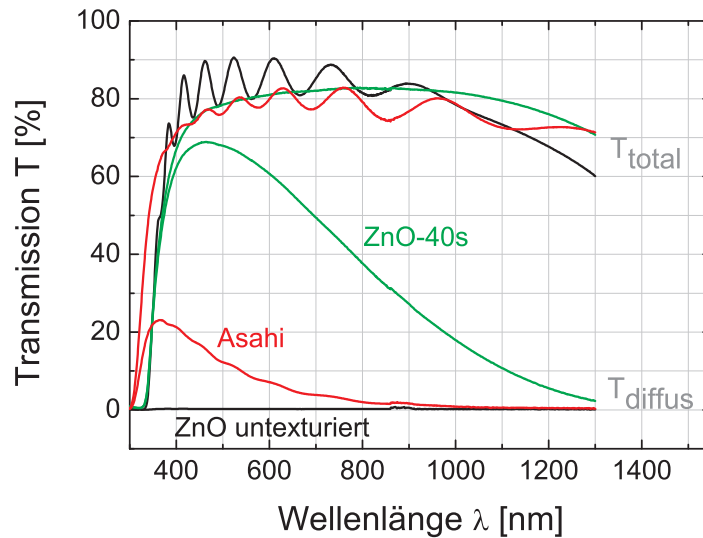


Abbildung 3.3: Gesamtes transmittiertes Licht und diffus transmittiertes Licht von drei TCO-Schichten im Vergleich: gesputtertes untexturiertes ZnO, gesputtertes und danach 40 Sekunden geätztes ZnO und Asahi.

3.2. TRANSMISSION, REFLEXION UND ABSORBANZ

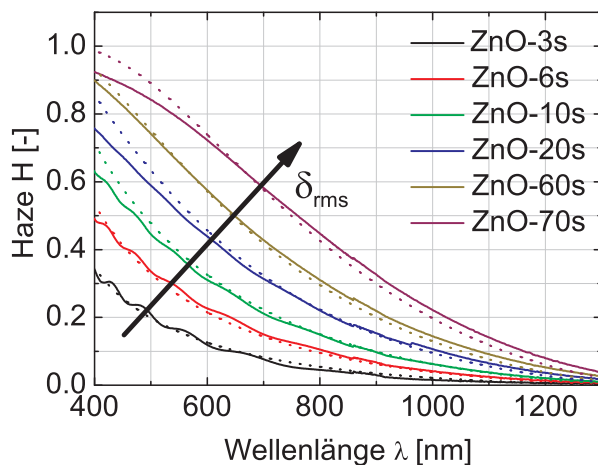


Abbildung 3.4: Haze von gesputtertem Zinkoxid für verschiedene Ätzzeiten. Die Fits sind in den gepunkteten Kurven dargestellt.

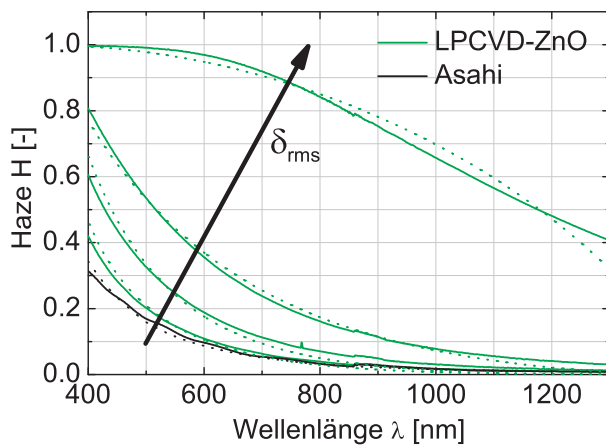


Abbildung 3.5: Haze von verschiedenen LPCVD- und APCVD-Schichten aus Zinkoxid und Zinndioxid (Asahi). Die Fits sind in den gepunkteten Kurven dargestellt.

KAPITEL 3. MESSUNGEN ZUR TCO-OBERFLÄCHENSTRUKTUR UND STREUVERHALTEN

offenbar keinen detektierbaren diffusen Streuanteil. Für die Asahi-Schicht und die geätzte Schicht hingegen steigt der diffuse Anteil im Kurzwelligen verhältnismäßig schnell an und nimmt dann kontinuierlich über das restliche Spektrum mit zunehmender Wellenlänge ab.

Der Anteil der diffus gestreuten Intensität zur gesamten gestreuten Intensität – der Haze H (vergleiche 2.2.2) – ist in Abbildung 3.4 und 3.5 für unterschiedliche Schichten dargestellt. Der Haze wurde durch die Funktion

$$H(\lambda, \delta_{\text{rms}}) = \exp(-(4\pi \cdot f(\lambda) \cdot \delta_{\text{rms}}/\lambda)^\Gamma) \quad (3.1)$$

mit $f(\lambda) = c \cdot (n_{\text{TCO}}(\lambda) - n_{\text{Luft}})$ gefittet. Durch die skalare Streutheorie wird $\Gamma = 2$ vorausgesagt (siehe Gleichung 2.15). In Tabelle 3.2 sind die resultierenden Fitparameter c und Γ für die untersuchten unterschiedlichen Schichten aufgeführt. Für die zum Fit notwendigen Brechungsindizes wurden die im Anhang abgebildeten Werte für Zinndioxid und Zinkoxid verwendet.

Schicht	c	Γ	
ZnO-3s	0.35	2.0	} Typ I
ZnO-6s	0.37	2.0	
ZnO-10s	0.50	2.0	
ZnO-20s	0.45	2.0	
ZnO-40s	0.50	2.0	
ZnO-50s	0.47	2.0	
ZnO-60s	0.45	2.0	
ZnO-70s	0.50	2.0	
Asahi	0.51	3.0	} Typ II
LPCVD-ZnO 1	0.53	2.0	
LPCVD-ZnO 2	0.62	3.0	
LPCVD-ZnO 3	0.60	2.0	
LPCVD-ZnO 4	0.80	1.0	

Tabelle 3.2: Fitparameter gesputterter und geätzter Zinkoxid-Schichten (ZnO-xs), der APCVD-Schicht Asahi aus SnO_2 und verschiedener LPCVD-Schichten aus Zinkoxid (LPCVD-ZnO x).

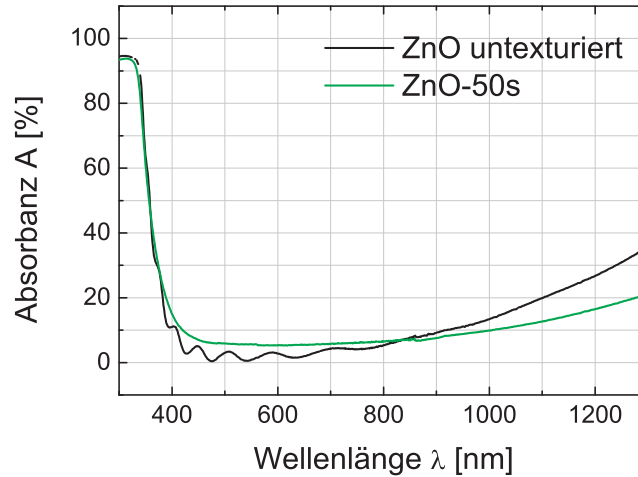


Abbildung 3.6: Absorbanz einer gesputterten untexturierten und einer gesputterten texturierten ZnO-Schicht.

Für alle kraterähnlichen Texturierungen der Ätzserie ist die skalare Streutheorie in guter Übereinstimmung mit den Messungen mit $\Gamma = 2$. Der Fitparameter c der untersuchten Ätzserie liegt zwischen 0.45 und 0.52 für Ätzzeiten größer gleich 10 Sekunden. Schichten mit einer weniger homogenen Struktur, die man bei kleineren Ätzzeiten von 3 und 6 Sekunden beobachtet (siehe Abschnitt 3.1), erhält man die Werte $c = 0.35$ und 0.37 . Diese weichen deutlich vom erwarteten Wert 0.5 ab [50]. Bei Asahi und einigen LPCVD-Schichten werden Abweichungen von der Theorie bestimmt. Die Kurven können nur durch eine Modifikation des Exponenten Γ gefittet werden.

Das unterschiedliche Streuverhalten hat auch Auswirkungen auf die Absorbanz in den Schichten. Was für die Silizium-Schicht erwünscht ist, bringt in der TCO-Schicht nachteilige Verluste durch Absorption. In Abbildung 3.6 ist die Absorbanz einer ungeätzten und einer geätzten Zinkoxid-Schicht als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Bei einer Wellenlänge von 1300 nm, wo man einen sehr niedrigen diffusen Anteil für die texturierte Schicht vorfindet, ist die Absorbanz der untexturierten Schicht deutlich höher. Dies

liegt wahrscheinlich darin begründet, dass durch den Texturierungsschritt des Ätzens die mittlere Schichtdicke gegenüber der ungeätzten Schicht verringert wird und folglich auch weniger Licht absorbiert wird. Im Wellenlängenbereich unterhalb von ungefähr 850 nm lässt sich über der Höhe der Absorbanz keine Aussage mehr über die Schichtdicke machen. Der diffus gestreute Anteil verlängert den Lichtweg im TCO und erhöht somit auch die Absorbanz. Im folgenden Kapitel wird der diffus gestreute Anteil für die verschiedenen Schichten qualitativ untersucht.

3.3 Winkelaufgelöste Streuung

Neben dem durch das Spektrometer bestimmten quantitativen Anteil des diffusen Streulichts, kann auch der qualitative, winkelabhängige Anteil des gestreuten Lichts untersucht werden. Messungen werden durch den in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Messaufbau realisiert. Um die verschiedenen Winkelverteilungsfunktionen ADF (Angular Distribution Function) besser miteinander vergleichen zu können, werden diese auf das erste Maximum normiert. Die

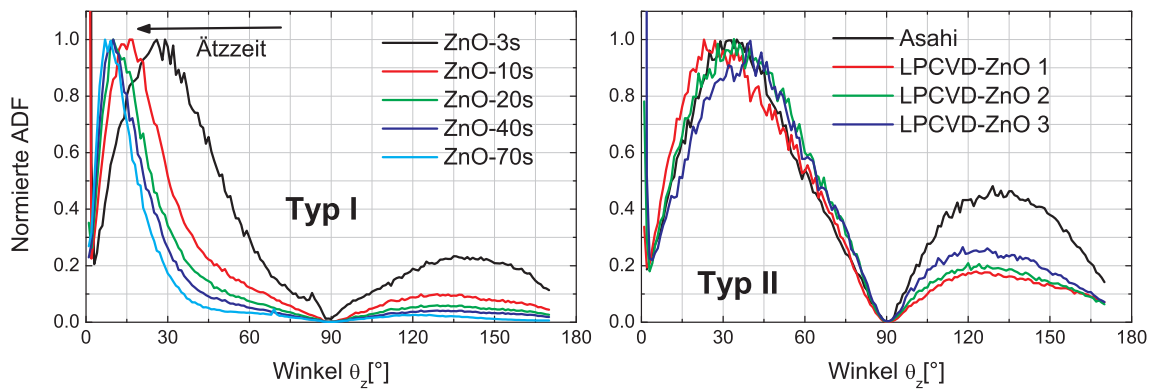


Abbildung 3.7: Winkerverteilungsfunktion ADF von Typ I-Schichten mit unterschiedlichen Ätzzeiten (links) und Typ II-Schichten (rechts).

3.4. LASERRINGE

Intensität des diffus gestreuten Lichts sind durch den Haze (siehe Abschnitt 3.2) gegeben. Die Winkel $0^\circ - 90^\circ$ stellen die Beiträge in Transmission, die Winkel $90^\circ - 180^\circ$ die Beiträge in Reflexion dar. In Abbildung 3.7 ist die resultierende ADF für Kratertexturen einer Ätzserie (links) und Pyramidentexturen (rechts) aufgetragen. Die ADF ist für die unterschiedlichen Substrate vom Typ I sehr verschieden. Für die ZnO-Schicht mit einer Ätzzeit von 3 Sekunden, bei der man niedrige Haze-Werte beobachtet, erhält man in Transmission ein Maximum in großen Winkeln (29°). Mit steigender Ätzzeit, bei der man einen stetigen Anstieg des Haze vorfindet, verschiebt sich das ADF-Maximum von 29° (3 Sekunden) nach 7° (70 Sekunden). Außerdem beobachtet man, dass große Winkelbeiträge zwischen 40° und 90° sowie die Anteile in Reflexion mit abnehmender Ätzzeit zunehmen. Für Substrate mit einer Pyramidentextur beobachtet man unabhängig vom Substrat eine breite Verteilung, die der ADF der ZnO-3s-Probe ähnelt. Die ADF der Typ II-Schichten in Transmission ändert sich mit zunehmender Rauigkeit im Gegensatz zum in Abschnitt 3.2 untersuchten Haze kaum. Tendenziell erhält man für Substrate mit kleinen Strukturgrößen und kleinen Rauigkeiten einen höheren Reflexionsanteil.

3.4 Laserringe

Unterschiede zwischen den Schichten sind auch mit bloßem Auge erkennbar, wenn ein Laserstrahl mit kleinem Spot senkrecht auf eine Asahi-Schicht oder eine ZnO-40s-Schicht gerichtet wird. Bei der Zinkoxid-Schicht sieht man nur den Laserspot, bei Asahi beobachtet man feine Ringe, die um den Laserspot zentriert sind und nach außen hin schwächer werden. Diese Ringe zeigen sich neben Asahi auch bei den LPCVD-ZnO-Schichten und sind um so deutlicher zu erkennen, je dicker das Glas ist. Einen Versuch, diese Ringe zu fotografieren, zeigt Abbildung 3.8. Die Erklärung für die Entstehung dieser Ringe ist in den Mehrfachreflexionen begründet und wird im Folgenden anhand von Abbildung 3.9 erläutert. Dort sind einige Strahlenverläufe in der Glas-TCO-Schicht als Beispiel eingezeichnet. Es wurden $n_{\text{Glas}} = 1.5$, $n_{\text{TCO}} = 1.9$, $n_{\text{Luft}} = 1.0$ und $\theta_{\text{total}} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$ verwendet. Die Winkel sind zur z-Achse angegeben. Strahlen, die in kleinen Winkeln (α) zur z-Achse von der rauhen Oberfläche zurückgestreut werden, verlassen die Probe an der Glas-Luft-Grenzschicht (Strahlweg A). Diese Grenzschicht besitzt einen Totalreflexionswinkel von 40.1° . Strahlen, die an der Glas-Luft-Grenzschicht

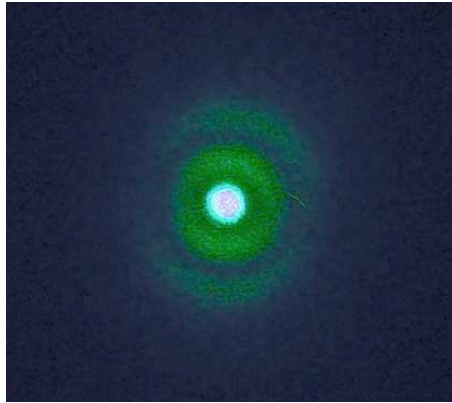


Abbildung 3.8: Fotografie der Laserringe bei senkrechtem Lichteinfall auf eine Asahi-Schicht mit einem 550 nm Laser.

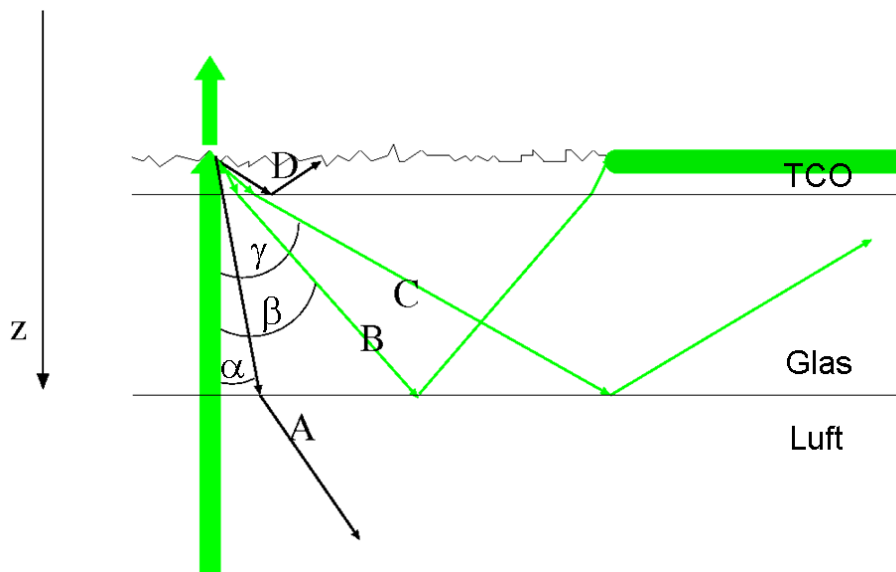


Abbildung 3.9: Erklärung zur Entstehung der Laserringe auf ein Asahi-Schicht. Der breite grüne Pfeil stellt den auftreffenden Laserspot und das direkt transmittierte Licht dar. Die grün gekennzeichnete dicke Linie auf der Oberflächenstruktur der Schicht kennzeichnet den ersten Laserring.

3.5. ZUSAMMENFASSUNG DER MESSUNGEN

totalreflektiert werden, müssen von der rauhen Schicht in einem Winkel (β, γ) von mindestens 31.6° zurückgestreut werden (Strahlwege B und C), jedoch nicht über 54.4° , da für diesen Fall an der Grenzschicht TCO-Glas Totalreflexion stattfindet (Strahlweg D). Strahlen wie Typ B und C verursachen die Ringstruktur. Man kann also festhalten, dass die beobachteten Ringe durch Streuwinkel zwischen 31.6° und 54.4° zustande kommen ¹. Berechnet man jetzt für eine Glasdicke von 1 mm den Abstand zwischen Laserspot und erstem Ring ², so kommt man auf $2 \cdot 1 \text{ mm} \cdot \tan(40.1^\circ) \approx 1.7 \text{ mm}$, welches gut mit den Beobachtungen übereinstimmt. Die Ausmaße der Ringe hängen somit von der Glasdicke ab. Genau so wird dieses auch für verschiedene Schichten beobachtet.

3.5 Zusammenfassung der Messungen

Im Rahmen der Messungen wurden verschiedene gesputterte und danach geätzte Zinkoxid-Schichten (Typ I) und unterschiedliche LPCVD/APCVD-Schichten (Typ II) experimentell untersucht.

AFM-Aufnahmen zeigen, dass die Typ I-Schichten Kraterstrukturen auf der Oberfläche aufweisen, während die Oberfläche der Typ II-Schichten aus pyramidenähnlichen Strukturen besteht. Das diffuse Streuverhalten ist für die Typ I-Schichten in guter Übereinstimmung mit der skalaren Streutheorie. Einige der Typ II-Schichten zeigen jedoch deutliche Abweichungen von der Theorie.

Unterschiede zeigen sich auch in der Winkelverteilungsfunktion ADF für die verschiedenen Schichttypen. Auffällig ist, dass geätzte ZnO-Schichten mit kleinen lateralen Ausdehnungen tendenziell in große Winkel streuen, während man für ZnO-Schichten mit größeren lateralen Ausdehnungen eher eine Streuung in kleine Winkel beobachtet. Die Typ II-Schichten zeigen unabhängig von der Schicht eine Streuung in größere Winkel, obwohl diese im Vergleich zur 3 Sekunden geätzten Schicht vom Typ I größere laterale Ausdehnungen besitzen.

Bei senkrechtem Lasereinfall auf die Schichten lassen sich Typ II-Texturen

¹Die genauen Intensitäten werden zusätzlich von den Frensel'schen Formeln bestimmt.

²unter Vernachlässigung der TCO-Schichtdicke von 500 nm

KAPITEL 3. MESSUNGEN ZUR TCO-OBERFLÄCHENSTRUKTUR UND STREUVERHALTEN

von den geätzten Schichten mit bloßem Auge unterscheiden: Aufgrund dem hohen Anteils von großen Streuwinkeln durchläuft das Licht die Glasschicht mehrfach. Diese Schichten zeigen deshalb um den Laserspot konzentrische Ringe.

Es bleibt zu klären, ob sich das Streuverhalten von TCO-Schichten nicht auch in direkter Korrelation mit der Oberflächenstruktur verstehen läßt. Diese Thematik wird im folgenden Kapitel näher behandelt.

3.5. ZUSAMMENFASSUNG DER MESSUNGEN

Kapitel 4

Analyse des Streuverhaltens im Fernfeld

Eine direkte Lösung der Maxwell-Gleichungen für die reale, oder zumindest eine realistische Geometrie der Solarzelle ist extrem rechenaufwendig (vergleiche Abschnitt 2.3.1) und wenig intuitiv. Die resultierenden Felder sind zudem nur schwer mit den Strukturgrößen und Neigungswinkeln der rauen TCO-Grenzfläche zu korrelieren. Daher sind einfachere Ansätze vonnöten. Auf diesem Gebiet wurden bereits einige Forschungsarbeiten durchgeführt [17, 20–22]. In diesem Kapitel soll eine bessere Beschreibung der winkelabhängigen Streuung ermöglicht werden, indem die TCO-Schicht-Topographie berücksichtigt wird.

In Abschnitt 4.1 wird dazu ein selbst entwickeltes Ray-Tracing-Modell zur Simulation der winkelabhängigen Streuung vorgestellt. Dem Modell liegt die geometrische Optik zugrunde, welche auf die mit dem AFM gemessene Topographie angewandt wird. Eine auf die Schicht einfallende Lichtintensität wird hier als Strahlenbündel angesehen, deren einzelne Strahlen nicht miteinander wechselwirken, kohärente Effekte werden also nicht berücksichtigt. In Abschnitt 4.2 wird ein erweitertes Ray-Tracing-Modell vorgestellt, welches zusätzlich zur Streuung die Mie-Theorie an sphärischen Partikeln verwendet, um Streuprozesse an kleinen Strukturen zu beschreiben.

4.1 Strahlenoptik

4.1.1 Modell

Die mit dem Rasterkraftmikroskop gemessenen Koordinaten (x,y,z) werden zur Definition einer stetigen Oberfläche verwendet. Dazu werden systematisch - wie in Abbildung 4.1 links schematisch dargestellt - jeweils drei AFM-Rasterpunkte zur Festlegung einer Ebenengleichung verwendet. Über deren Normalenvektoren können dann auch die Neigungswinkel relativ zur z -Achse berechnet werden. Die z -Achse liegt dabei senkrecht auf der Ebene, die durch die gemittelte Oberflächenhöhe (Gleichung 2.10) festgelegt ist. Die Katheten der rechtwinkligen Dreiecke haben in den hier verwendeten AFM-Messungen typischerweise eine Länge von etwa 20 nm. In Abbildung 4.1 rechts ist die Definition des Neigungswinkel α als Winkel zwischen Normalenvektor $\vec{n}$ einer Ebene und der z -Achse gezeigt. Um die Streuwinkel von nanotexturierten TCO-Oberflächen zu berechnen, wurde ein Ray-Tracing-Modell basierend auf geometrischer Optik entwickelt. Das Modell ist in Abbildung 4.2 schematisch skizziert. Lässt man die Strahlen analog zum Experiment von der Glasseite senkrecht einfallen, werden diese daraufhin an den individuellen Ebenen des rauen Übergangs TCO-Luft reflektiert oder transmittiert.

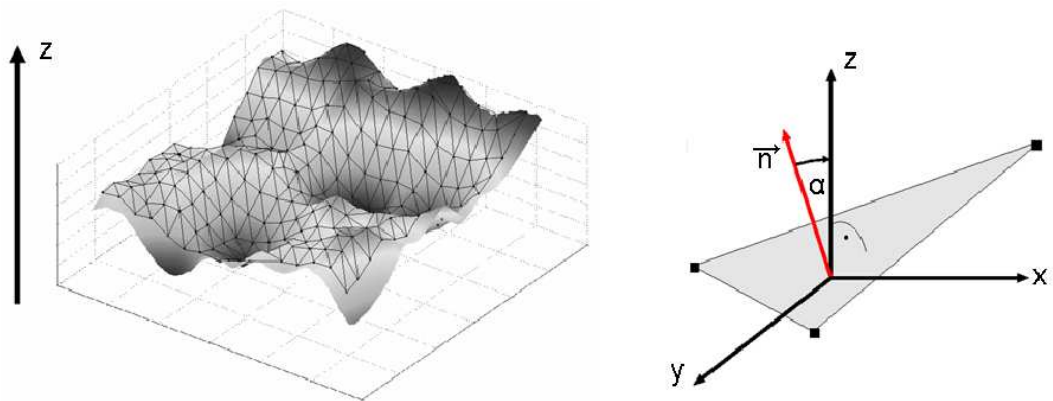


Abbildung 4.1: Links: Bestimmung der Ebenen aus jeweils drei AFM-Rasterpunkten. Rechts: Definition des Neigungswinkels α einer durch drei Rasterpunkten definierten Ebene.

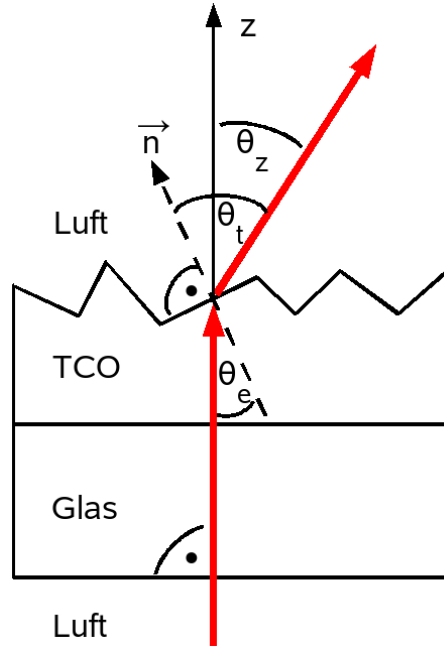


Abbildung 4.2: Skizze des verwendeten Ray-Tracing-Modells für ein Glas-TCO-System auf der Basis von geometrischer Optik. Die Topographie der rauen TCO-Luft-Grenzfläche ist durch AFM-Daten definiert. Die eingezeichnete rote Linie zeigt einen möglichen Strahlenverlauf.

Über den berechneten Einfallswinkel lässt sich der Streuwinkel durch das Snellius'sche Brechungsgesetz $n_e \sin(\theta_e) = n_t \sin(\theta_t)$ (Gleichung 2.52) und die Brechungsindizes der beteiligten Materialien $n_{\text{TCO}}, n_{\text{Luft}}, n_{\text{Glas}}$ bestimmen. Des Weiteren werden die Fresnel-Funktionen (Gleichungen 2.53 und 2.54) zur Bestimmung der Reflexionskoeffizienten und das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gleichung 2.42) zur Berechnung der Absorption in Abhängigkeit zum zurückgelegten Strahlenweg verwendet.

Dafür wurde an jedem Grenzflächen-Übergang in einem Monte-Carlo-Modul jeweils die Wahrscheinlichkeit der Reflexion bzw. Absorption für die betrachteten Strahlen berechnet und mit gewichteten Zufallszahlen der jeweilige Fall, z.B. Transmission oder Reflexion, zufällig bestimmt. Bei senkrechtem Lichteinfall entsprechen die Neigungswinkel α der jeweiligen Ebenen genau den Einfallswinkeln θ_e der Lichtstrahlen bei dem ersten Auftreffen auf die lokalen Ebenen.

4.1. STRAHLENOPTIK

Im weiteren Programmverlauf werden Mehrfachwechselwirkungen der Strahlen mit der rauhen Oberfläche sowie Mehrfachreflexionen in der TCO- und Glas-Schicht berücksichtigt. Die resultierenden Streuwinkel zur z-Achse θ_z werden zur statistischen Auswertung benutzt.

4.1.2 Neigungswinkel der Oberflächen

Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Neigungswinkel α der Schichtoberflächen, lässt sich durch die Summierung der auftretenden Winkel in den Intervallen $[0 : \frac{1}{2})$, $[197\frac{1}{2} : 180]$ und allgemein $[\alpha - \frac{1}{2} : \alpha + \frac{1}{2})$ mit $\frac{1}{2} \leq \alpha < 197\frac{1}{2}$ bestimmen. Für die hier verwendeten Daten-Felder von 512 Zeilen und 512 Spalten, ergeben sich insgesamt die Neigungswinkel über $2 \times 511 \times 511 = 522242$ Ebenen.

In Abbildung 4.3 und Tabelle 4.1 sind die Verteilungen und die zugehörigen Maxima und Halbwertsbreiten (HWB) verschiedener TCO-Schichten zu sehen. Zur Auswertung wurden AFM-Scans der Fläche $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ verwendet. Qualitativ lässt sich über die Schichten aussagen, dass Schichten vom Typ II eine breite Winkelverteilung mit verhältnismäßig steilen Neigungswinkeln aufweisen, während alle Typ I-Schichten eine vergleichsweise schmale Verteilung mit kleineren Neigungswinkeln zeigen.

Überraschenderweise ist bei den Zinkoxid-Proben dieser Ätzserie mit einem Maximum um 20° die Neigungswinkel-Verteilung näherungsweise unabhängig von der Ätzzeit. Nur die 3 und 6 Sekunden geätzten Schichten weichen von den übrigen Proben mit einem Maximum bei 10° und 23° ab. Betrachtet man die AFM-Aufnahmen aus Abbildung 3.1, so ist diese Abweichung auch im AFM-Bild zu erkennen. Für diese kurz geätzten Schichten liegen die Krater nicht wie bei höheren Ätzzeiten direkt nebeneinander. Sie sind durch fast ebene Bereiche, in denen die Säure (noch) nicht angegriffen hat, voneinander getrennt. Möglicherweise könnten diese sich abwechselnd rauhen und fast ebenen Bereiche auch die Erklärung für die abweichenden Haze-Fitfaktoren (c, Γ) dieser kurz geätzten Schichten liefern (vergleiche Abschnitt 3.2).

Interessant ist auch, dass für alle Schichten um 0° nahezu keine Ebenen gezählt werden. Winkel bei 0° sind jedoch notwendig, um den spekulär gestreuten Lichtanteil (siehe Abschnitt 2.2.2) mit geometrischer Optik zu ver-

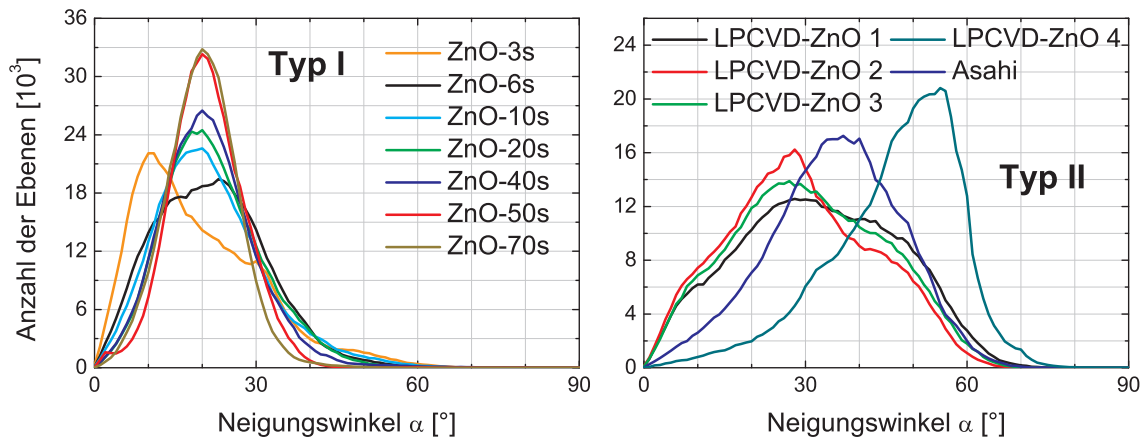


Abbildung 4.3: Berechnete Neigungswinkel von Typ I-Schichten aus ZnO mit verschiedenen Ätzzeiten (links) und verschiedener Typ II-Schichten (rechts).

Schicht	HWB [°]	Maximum [°]	
ZnO-3s	29	10	} Typ I
ZnO-6s	28	23	
ZnO-10s	22	20	
ZnO-20s	22	20	
ZnO-40s	16	20	
ZnO-50s	15	20	
ZnO-70s	15	20	
LPCVD-ZnO 1	43	28	} Typ II
LPCVD-ZnO 2	33	28	
LPCVD-ZnO 3	39	27	
LPCVD-ZnO 4	20	55	
Asahi	30	37	

Tabelle 4.1: Halbwertsbreiten (HWB) und Maximumpositionen der Neigungswinkelverteilungen verschiedener Schichten.

4.1. STRAHLENOPTIK

stehen. Daher sollte betont werden, dass durch das vorgestellte Ray-Tracing-Modell nur der diffus gestreute Lichtanteil beschrieben werden kann. Die ADF wird im Folgenden auf das 1. Maximum normiert, um die Streuwinkel von unterschiedlichen Schichten miteinander vergleichen zu können. Eine Information über den quantitativen Anteil des diffusen Lichts ist durch die Haze-Funktion $H(\lambda)$ in Abschnitt 2.2.2 gegeben.

4.1.3 ZnO-40s und Asahi (SnO_2)

Basierend auf dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Modell wird die Winkelverteilungsfunktion ADF (siehe Abschnitt 2.2.2) von Asahi und einer 40 Sekunden geätzten Zinkoxid-Schicht (ZnO-40s) exemplarisch für eine Wellenlänge von 550 nm berechnet. Die verwendeten Brechungsindizes sind $n_{\text{Glas}} = 1.5$, $n_{\text{Luft}} = 1.0$, $n_{\text{ZnO}} = 1.85$ und $n_{\text{Asahi}} = 1.92$. Die ähnlichen Brechungsindizes beider Schicht-Materialien erlauben es, die Winkelverteilungsfunktionen der zwei TCO-Schichten im Folgenden in gleicher Weise diskutieren zu können.

In Abbildung 4.4 und 4.5 sind die Ergebnisse der Simulation (links) und die experimentell bestimmte ADF (rechts) dargestellt. Hierbei wurde die ADF für senkrecht einfallendes Licht auf die Glasseite und auf die TCO-Seite bestimmt. Die Winkel zwischen 0° und 90° bezeichnen transmittiertes Licht, Winkel zwischen 90° und 180° bezeichnen reflektiertes Licht. Man

erhält aus den Rechnungen mit Beleuchtung von beiden Seiten für die ZnO-Schicht schmale Verteilungen mit einem Maximum bei kleinen Winkeln. Für Asahi beobachtet man verhältnismäßig breite Verteilungen mit Maxima bei großen Winkeln¹. Diese unterschiedlichen Halbwertsbreiten (HWB) der ADF lassen sich auf die unterschiedlichen HWB der Neigungswinkelverteilungen der Schichten zurückführen (vergleiche Tabelle 4.1): Ein schmaler Bereich von kleinen Neigungswinkeln der ZnO-40s-Schicht wird durch das Snellius'sche Brechungsgesetz auch in eine schmale Verteilung der Brechungswinkel abgebildet. Die geringfügig unterschiedlichen Brechungsindizes der beiden Schichtmaterialien spielen dabei für das Streuverhalten eine untergeordnete Rolle. Unabhängig von der Einfallsrichtung des Lichts, zeigen die simulierten Trends der ADF für beide Schichten eine gute Übereinstimmung mit den Mes-

¹Die Halbwertsbreiten wurden aus direkt aus den Grafiken 4.4 und 4.5 bestimmt.

	Messung	Simulation
Maximum ZnO Glasseite:	14°	19°
Maximum ZnO TCO-Seite:	14°	20°
Maximum Asahi Glasseite:	37°	26°
Maximum Asahi TCO-Seite:	37°	33°
HWB ZnO Glasseite:	20°	18°
HWB ZnO TCO-Seite:	21°	17°
HWB Asahi Glasseite:	51°	31°
HWB Asahi TCO-Seite:	55°	32°

Tabelle 4.2: Maximumpositionen und Halbwertsbreiten (HWB) der Winkelverteilungsfunktion ADF für ZnO-40s und Asahi in Simulation und Experiment.

sungen. Sowohl in der Rechnung als auch im Experiment findet man leicht unterschiedliche ADF für die unterschiedlichen Beleuchtungsseiten vor. Die Maxima und Halbwertsbreiten der ADF in Transmission sind für Simulation und Messung in Tabelle 4.2 eingetragen.

ZnO-40s: Betrachtet man die Simulationsergebnisse der ZnO-40s-Schicht genauer, findet man auch im Detail zahlreiche Übereinstimmungen mit den Messungen für die beiden Beleuchtungsseiten:

- Bei kleinen Winkeln sind die ADF für Glas- und TCO-Seite in Transmission nahezu identisch;
- Es werden höhere Beiträge für große Streuwinkel bei Beleuchtung von der Glasseite in Transmission beobachtet;
- Es resultieren insgesamt höhere Beiträge für die Beleuchtung von der TCO-Seite als von der Glasseite in Reflexion.

Diese Ergebnisse können im Rahmen des Modells verstanden werden. Die Unterschiede zwischen den Beleuchtungsseiten von Glas- und TCO-Seite resultieren im Wesentlichen darin, dass an der rauen Grenzschicht bei der Beleuchtung von der Glasseite ein Übergang vom optisch dichten in ein optisch dünnes Medium vorliegt. Bei der Beleuchtung von der TCO-Seite hingegen, handelt es sich bei der Streuung an der Grenzfläche um einen Übergang vom

4.1. STRAHLENOPTIK

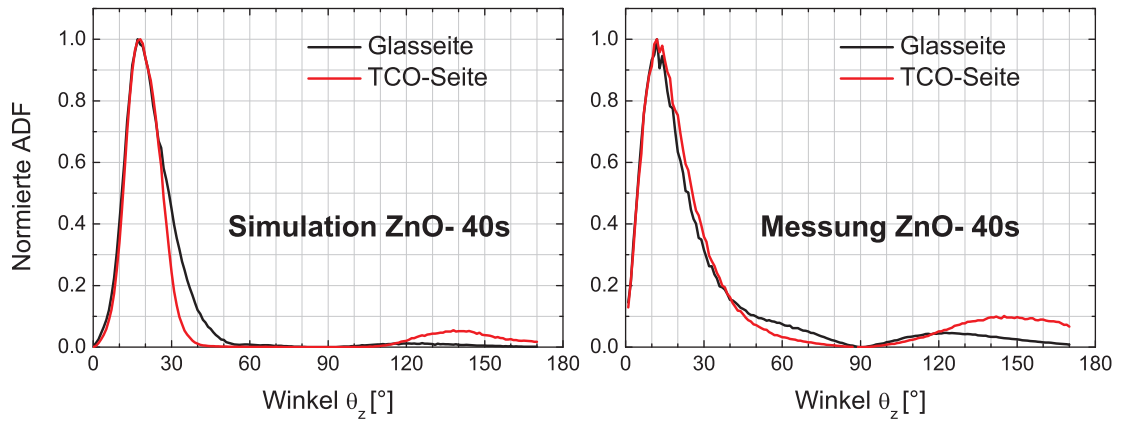


Abbildung 4.4: Simulierte und gemessene Winkelverteilungsfunktion ADF für ZnO-40s mit Einfall von Glas- und TCO-Seite.

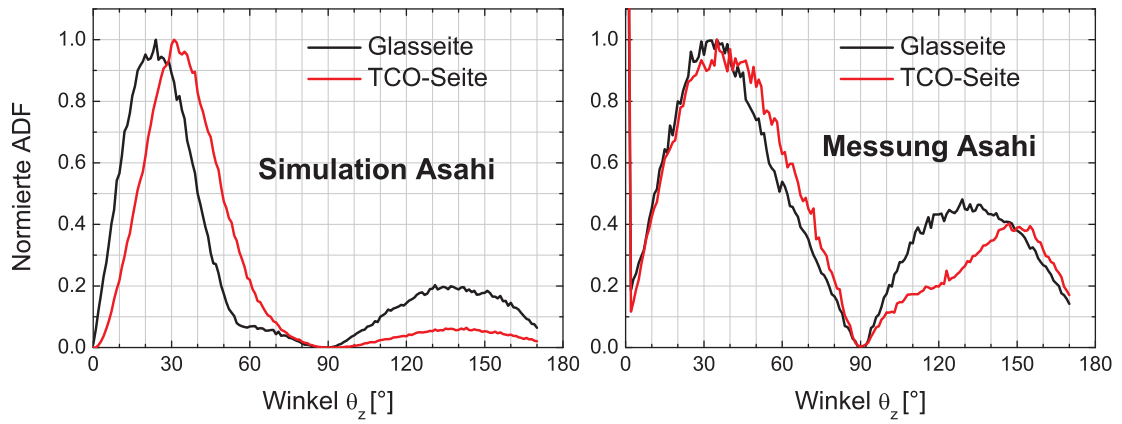


Abbildung 4.5: Simulierte und gemessene Winkelverteilungsfunktion ADF für Asahi mit Einfall von Glas- und TCO-Seite.

optisch dünnerem in ein optisch dichteres Medium. Bei der Beleuchtung von der Glasseite verbleiben aufgrund eines Totalreflektionswinkels von $\approx 32^\circ$ an der Grenzfläche TCO-Luft, ein großer Teil der Strahlen zu Mehrfachreflexionen im Glas-TCO-System. Durch die Mehrfach-Wechselwirkungen mit der rauen Oberfläche erhält man auch größere Streuwinkel ².

Für die Beleuchtung von der Glasseite resultiert ein kleinerer Reflexionsanteil als für die TCO-Seite, da die an der rauen Schicht reflektierten Strahlen durch Mehrfachreflexionen das Glas-TCO-System trotzdem an der rauen TCO-Luft-Grenzfläche verlassen können und dann als transmittierte Strahlen gezählt werden.

Beim Vergleich von Simulation und Messung werden jedoch auch Unterschiede beobachtet. So werden in der Simulation beispielsweise große Winkelbeiträge und Reflexionsbeiträge unterschätzt. Auch die Position des Maximums weist in der Simulation im Gegensatz zur Messung eine Differenz von $6^\circ - 7^\circ$ auf.

Asahi: Die Trends der Messresultate für die Asahi-Schicht können im Rahmen des Modells ebenfalls verstanden werden. Auch hier findet man für die Simulationsresultate der Asahi-Schicht im Detail Übereinstimmungen mit den Messungen:

- Die ADF in Transmission mit Beleuchtung von der TCO-Seite ist gegenüber der Glasseite zu größeren Winkeln verschoben;
- Die ADF in Reflexion besitzt höhere Beiträge für die Glasseite als für die TCO-Seite.

Die steilen Neigungswinkel der Asahi-Schicht (siehe Tabelle 4.1) führen bei Beleuchtung von der Glasseite an der rauen Grenzschicht überwiegend zu Totalreflexionen. Deshalb resultieren für die Glasseite auch hohe Reflexionsbeiträge. Bei Beleuchtung von der TCO-Seite resultieren an der rauen Grenzfläche derart hohe Brechungswinkel, dass diese ebenfalls zu Mehrfachreflexionen an den glatten Schichten führen und das Glas-TCO-System in großen Streuwinkel verlassen. ³

Simulierte und gemessene ADF weisen für die ADF jedoch auch deutliche

²Mit großen Streuwinkeln werden hier (für Transmission und Reflexion) Winkel nahe 90° bezeichnet.

³Der Einfluss der Neigungswinkel auf des Streuverhalten der Schichten wird im Absatz *Erste Wechselwirkung* näher erläutert.

4.1. STRAHLENOPTIK

Unterschiede auf: In den Rechnungen unterschiedliche Positionen des Maximums (26° und 33°), welches im Experiment nicht so deutlich gezeigt ist. Zudem werden auch hier große Winkelbeiträge und Beiträge in Reflexion unterschätzt. Die Abweichungen zwischen Simulation und Messung liegen wahrscheinlich in der Größe der Oberflächenstrukturen begründet, die teilweise kleinere Dimensionen als die Wellenlänge aufweisen. Bei größeren Strukturen erhält man demzufolge eine bessere Näherung durch die Strahlenoptik. Darauf weist auch die bessere Beschreibung der ZnO-40s-Schicht im Vergleich zur Asahi-Schicht durch die Simulationen hin. ZnO-40s besitzt Strukturen im Bereich von 500 bis 2000 nm, während auf der Asahi-Oberfläche die Strukturen eine Größe von etwa 300 nm besitzen. Die größeren Abweichungen bei Asahi können allerdings auch durch die Mehrfachreflexionen im Asahi verursacht werden. Durch die mehrfache Anwendung der geometrischen Optik an der rauen Oberfläche können sich die Fehler der Näherung weiter fortpflanzen. Die Abweichungen zwischen Simulation und Messung können auch in lokalen Variationen des Brechungsindex begründet sein. Eine andere Möglichkeit sind Einfüsse der durch den Wachstumsprozess bedingten Kristallstruktur (vergleiche dazu auch Abbildung 2.6). Zusätzlich existieren Fehlerquellen im Simulationsmodell: Während in den Simulationen die beleuchtete Fläche $7^2 \mu m^2$ bis $10^2 \mu m^2$ groß ist, findet man im Experiment einen Laserspot mit der Ausdehnung von $1 mm^2$.

Winkelverteilung im Silizium Die diskutierten Schichten Asahi und ZnO-40s werden erfolgreich in Solarzellen als TCO-Frontkontakt eingesetzt. Um Streuverteilungen – wie sie in einer Solarzelle auftreten können – zu berechnen, wird das Medium Luft an der rauen TCO-Grenzschicht durch Silizium ersetzt. Als Brechungsindex wird $n_{\text{Silizium}} = 4.0$ verwendet.

In Abbildung 4.6 sind die resultierenden Winkelverteilungsfunktionen ADF der TCO-Schichten ZnO-40s und Asahi dargestellt. Man sieht, dass das Licht an Luft in deutlich größere Winkel als im Silizium gestreut wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Strahlen im optisch dichteren Medium Silizium zur optischen Achse hin gebrochen werden, während die Strahlen an Luft vom Lot weg gebrochen werden. An Luft erhält man mit den hier gegebenen Neigungswinkeln deshalb weitaus größere Streuwinkel θ_z . Eine Methode, die ADF oder den Haze einer TCO-Silizium-Grenzfläche im Silizium experimentell zu bestimmen, ist derzeit noch nicht bekannt. Aus diesem Grund,

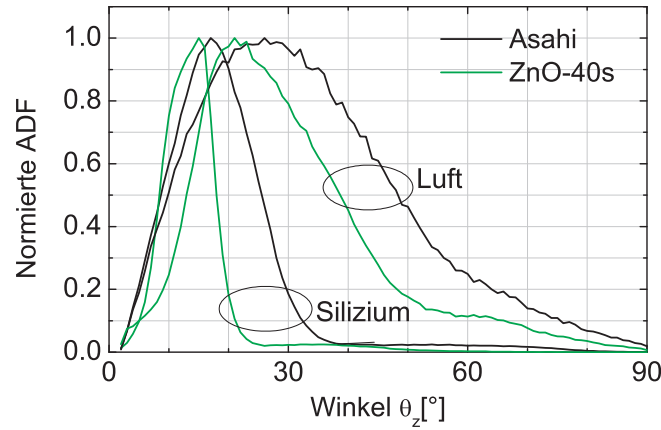


Abbildung 4.6: Simulierte Winkelverteilungsfunktion ADF in Transmission für ZnO-40s- und Asahi-Schichten an Luft und im Silizium im Vergleich.

ist es schwierig, die Gültigkeit eines Streumodells für eine TCO-Silizium-Grenzfläche zu überprüfen. Die Interpretation des an Luft gemessenen Streuverhaltens für die Anwendung in der Zelle gestaltet ist daher problematisch. Dennoch weiss man, dass die effektive Wellenlänge $\lambda_{\text{Silizium}} = \lambda_{\text{Luft}}/n_{\text{Silizium}}$ im Silizium kleiner als an Luft ist. Aufgrund des veränderten Verhältnisses von Wellenlänge und Strukturgrößen sollte die mit Strahlenoptik berechnete ADF deshalb zu besseren Resultaten tendieren als für die an Luft berechneten ADF.

In Abbildung 4.6 zeigt sich, dass die ADF an Luft von der im Silizium gemessenen ADF deutlich verschieden ist. Die Anwendung von an Luft gemessenem Haze und ADF und deren Implementierung in Programme zur Modellierung von Solarzellen [77–79] gestaltet sich daher schwierig.

Erste Wechselwirkung Für eine detailliertere Diskussion der aus den Simulationen resultierenden Streuverteilungen an Luft betrachten wir nun die ADF der Strahlen direkt nach der ersten Wechselwirkung mit der rauen TCO-Luft-Grenzfläche. Abbildung 4.7 links zeigt das analysierte System für den Fall des senkrechten Auftreffens von der Glasseite.

4.1. STRAHLENOPTIK

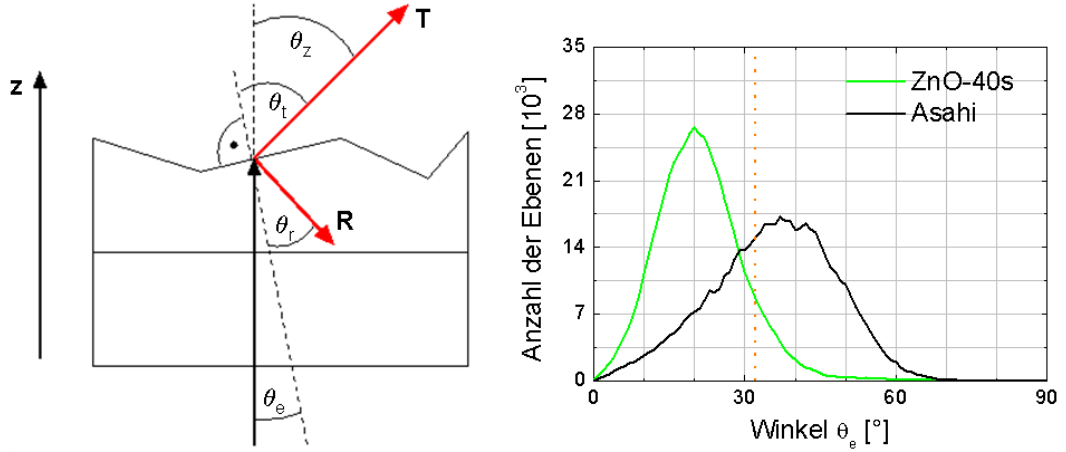


Abbildung 4.7: Links: Bei der ersten Wechselwirkung mit der rauen Oberfläche betrachtet man nur die Winkel, die unmittelbar nach der Wechselwirkung in Transmission und Reflexion gestreut werden. Rechts: Berechnete Neigungswinkel/Einfallswinkel von ZnO-40s und Asahi. Die gepunktete Linie markiert den Totalreflexionswinkel.

Der überwiegende Teil der Strahlen erreicht die raue Oberfläche ohne an den glatten Grenzflächen ⁴ reflektiert zu werden. Sie treffen dann unter verschiedenen Einfallswinkeln θ_e auf die raue Schicht. Dabei entsprechen der Einfallswinkel θ_e der einzelnen Strahlen dem lokalen Neigungswinkel α , deren Verteilungen in Abbildung 4.7 rechts aufgetragen sind.

Für jede Ebene wird der Ausfallswinkel θ_r bzw. θ_t unter Berücksichtigung des Reflexionskoeffizienten bestimmt. Die transmittierten und reflektierten Strahlen werden dann bezüglich der z-Achse θ_z berechnet. In Abbildung 4.8 sieht man die ADF (θ_z) nach der ersten Wechselwirkung für Asahi und die 40 Sekunden geätzte Zinkoxid-Schicht ZnO-40s. Die Lichtstrahlen mit einem Einfallswinkel θ_e (bzw. Neigungswinkel α) zwischen 0° und 25° , gekennzeichnet durch " $T, \theta_e = 0^\circ - 25^\circ$ ", werden überwiegend transmittiert in Winkel θ_z zwischen 0° und 29° .

Der Grund dafür ist der winkelabhängige Transmissionskoeffizient, der für

⁴Glas-Luft oder Glas-TCO-Grenzfläche

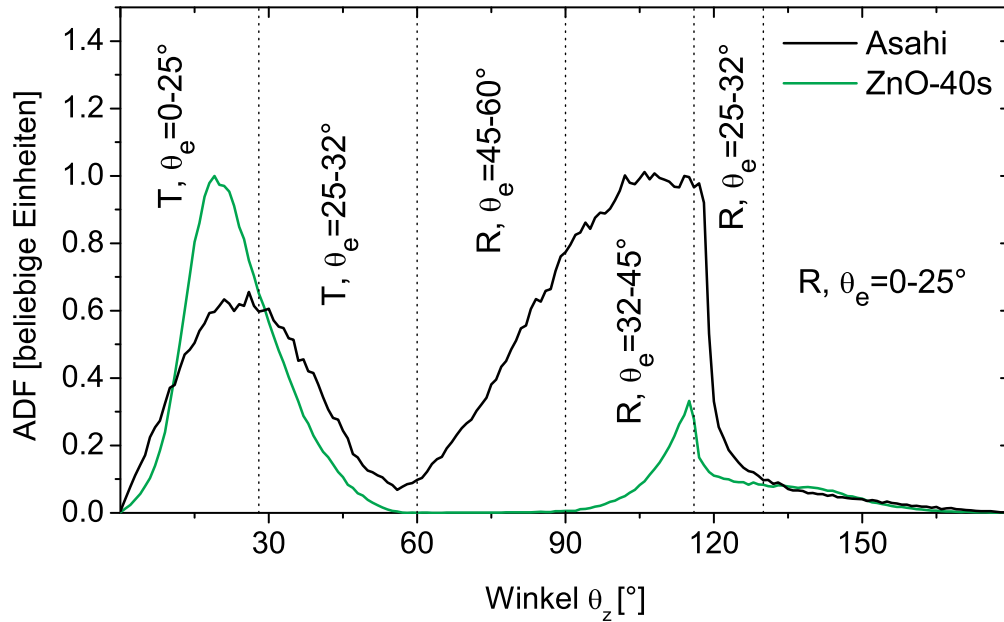


Abbildung 4.8: Winkelverteilung ADF von reflektierten (R) und transmittierten (T) Lichtstrahlen nach der ersten Wechselwirkung mit der rauen Oberfläche.

beide Schichttypen für derart kleine Winkel bei etwa 90 % liegt (vergleiche dazu auch Abbildung 2.13). Nur wenige Strahlen, die unter diesen Winkeln auftreffen, werden in Winkel θ_z zwischen 130° bis 180° ($R, \theta_e = 0^\circ - 25^\circ$) reflektiert. Für Einfallswinkel θ_e zwischen 25° und 32° , die nahe dem Totalreflexionswinkel $\approx 32^\circ$ liegen, fällt der Transmissionskoeffizient rapide ab. Folglich wird mit zunehmendem Winkel θ_e weniger und weniger Licht in Winkel zwischen etwa 30° bis 60° transmittiert und mehr und mehr Licht in Winkel zwischen 116° bis 130° reflektiert.

Alle Strahlen mit $32^\circ < \theta_e < 45^\circ$ werden an der TCO-Luft-Grenzfläche reflektiert. Diese Strahlen werden im nächsten Schritt auf die TCO-Glas-Grenzfläche treffen und verbleiben somit zur Mehrfachreflexion in dem Glas-TCO-System. Strahlen, die auf Ebenen mit steilen Neigungswinkeln zwischen 45° und 60° treffen, werden an der TCO-Luft-Grenzfläche in Vorwärtsrich-

4.1. STRAHLENOPTIK

tung totalreflektiert. Dann treffen sie ein zweites Mal auf die raue Schicht ohne vorher auf die glatte TCO-Glas Grenzschrift reflektiert zu werden. In diesem Fall wechselwirkt der Lichtstrahl mindestens zwei Mal mit der rauhen Oberfläche, bevor er das Glas-TCO-System verlässt. Die wenigen Strahlen mit $60^\circ < \theta_e < 90^\circ$ (vergleiche Abbildung 4.7 rechts) wurden in Abbildung 4.8 nicht gekennzeichnet, jedoch in die Berechnung miteinbezogen. Diese Strahlen werden analog zu Strahlen mit $45^\circ < \theta_e < 60^\circ$ behandelt.

Vergleicht man die ADF für die erste Wechselwirkung der beiden Schichten miteinander, beobachtet man deutliche Unterschiede: Für Asahi werden mehr als 50 % der Strahlen ins Sample zurückreflektiert und verbleiben zu Mehrfachreflexionen im Glas-TCO-System. Zinkoxid besitzt überwiegend kleine Neigungswinkel bzw. Einfallswinkel unter 30 Grad. Daher werden auch nur weniger als 25 % des Lichts in das Glas-TCO-System zurückreflektiert. Im Gegensatz zum Asahi beobachtet man keine Reflexion in Vorwärtsrichtung. Auch die Anzahl der Strahlen, die für Mehrfachreflexionen in der Schicht verbleiben, ist beim ZnO erheblich niedriger als bei der Asahi-Schicht.

Da die skalare Streutheorie Mehrfachreflexionen in einem Glas-TCO-System nicht berücksichtigt, könnten Mehrfachreflexionen eine mögliche Erklärung dafür sein, dass Asahi derart von der Theorie abweicht (vergleiche Abschnitt 3.2), während man für die Zinkoxid-Schicht eine gute Übereinstimmung erhält. Diese Mehrfachreflexionen könnten – wie bereits diskutiert – auch der Grund der Abweichungen zwischen der simulierten und gemessenen ADF sein, da sich der Fehler der Näherung durch die geometrische Optik bei mehrfacher Wechselwirkung mit der Oberfläche fortpflanzt.

Reflektierende Schichten Das Streuverhalten der texturierten TCO-Oberflächen ZnO-40s und Asahi kann auch untersucht werden, indem eine etwa 100 nm dicke Silberschicht aufgedampft wird. Dadurch werden interne Reflexionen in der TCO- oder der Glas-Schicht und Einflüsse eventueller lokaler Variationen des Brechungsindex in den Schichten ausgeschlossen.

In Abbildung 4.9 oben und sind die beschichteten Texturoberflächen und in Abbildung 4.9 unten ihre Neigungswinkelverteilungen abgebildet. Die Deposition von Silber verursacht eine leichte "Glättung" der Oberflächenstrukturen, d.h. die Ag-Deposition ist nicht vollständig konform. Die Rauigkeits-

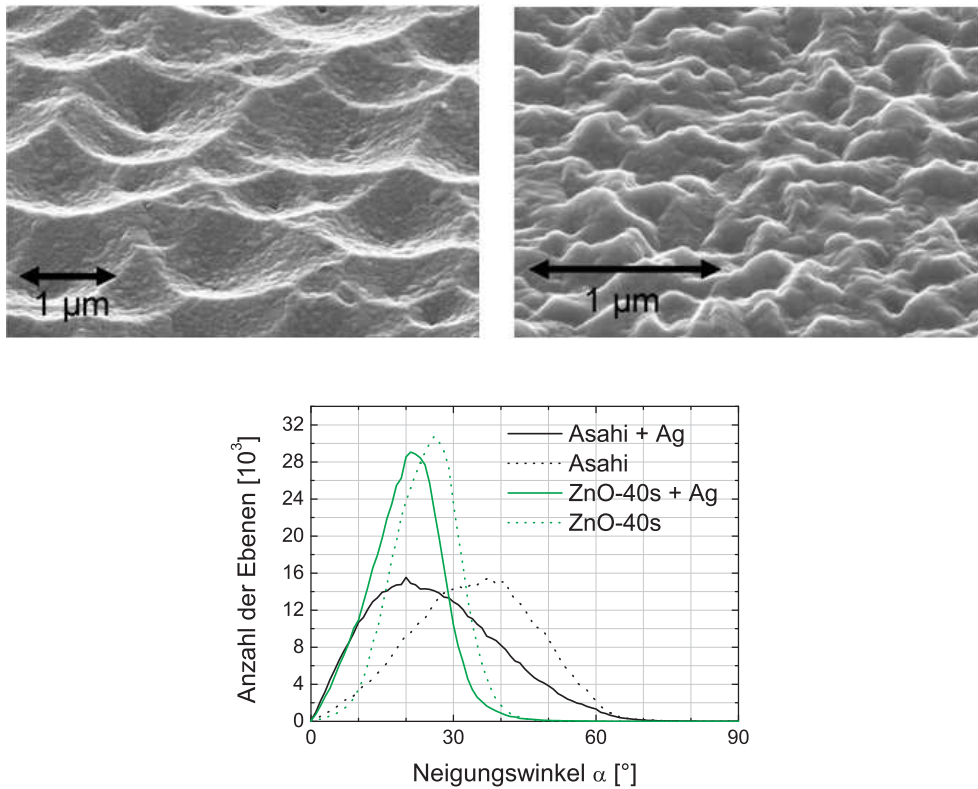


Abbildung 4.9: Oben: SEM-Bilder von ZnO-40s (links) und Asahi (rechts) jeweils mit einer 100 nm dicken aufgedampften Silberschicht. Unten: Neigungswinkel der beschichteten und der unbeschichteten Oberflächen. Die Neigungswinkel wurden hier exemplarisch für jeweils nur eine AFM-Scanposition ausgewertet.

4.1. STRAHLENOPTIK

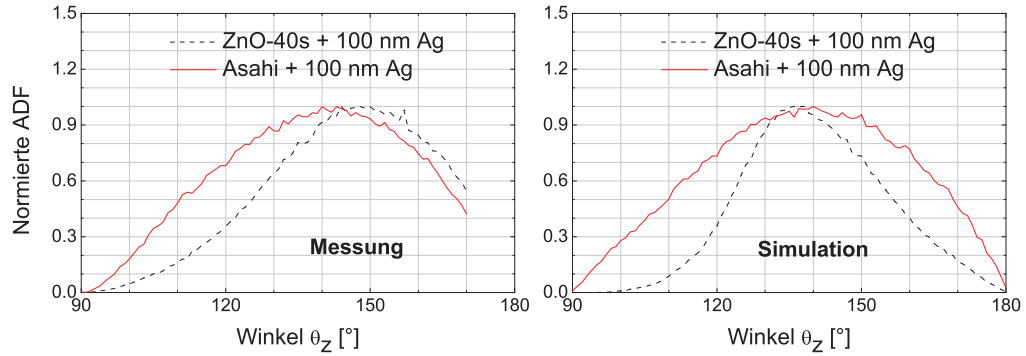


Abbildung 4.10: Gemessene (links) und simulierte (rechts) Winkelverteilungsfunktion ADF für die mit 100 nm Silber beschichteten ZnO-40s und Asahi.

werte verringert sich leicht: für ZnO-40s von 135 nm auf 106 nm, für Asahi von 45 auf 41 nm ⁵. Gleichzeitig ist in Abbildung 4.9 oben auf der ZnO-40s-Textur durch die Silber-Deposition eine feine Substruktur zu erkennen. Die Neigungswinkel verschieben sich im Vergleich zu den unbedampften Schichten hin zu etwas flacheren Winkeln.

Bestimmt man nun experimentell die winkelabhängigen Streuverteilungen mit Beleuchtung von der Silber-beschichteten Seite, so ergeben sich die in Abbildung 4.10 links gezeigten ADF. Man beobachtet eine breite Verteilung für die Asahi-Textur und eine schmale Verteilung für die ZnO-40s-Textur. Das Maximum der Asahi-Textur ist in etwas gegenüber dem Maximum der ZnO-40s-Textur in größere Winkel ⁶ verschoben.

Die berechneten ADF sind in Abbildung 4.10 rechts dargestellt. Auch hier beobachtet man eine breite Verteilung der Streuwinkel für die Asahi-Textur und eine verhältnismäßig schmale Verteilung für die ZnO-40s-Textur. Al-

⁵Die Rauigkeitswerte der einzelnen Texturen wurden aus Mittelungen über jeweils 3 an verschiedenen Positionen gemessenen AFM-Scans bestimmt. Der maximale Unterschied zwischen zwei Rauigkeitswerten der beschichteten Oberflächen war 22 nm (ZnO+Ag) und 4 nm (Asahi+Ag)

⁶große Winkel bezeichnen hier Winkel nahe 90°

lerdings ist das Maximum der Asahi-Textur gegenüber dem Maximum der ZnO-40s-Textur hier in etwas kleinere Winkel (Winkel näher zu 180°) verschoben. Die Halbwertsbreiten und Positionen der ADF aus Simulation und Experiment sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

	Asahi + Ag	ZnO-40s + Ag
Neigungswinkel $[\circ]$:	20	21
HWB Messung $[\circ]$:	58	45
HWB Simulation $[\circ]$:	59	35
Maximum Messung $[\circ]$:	143	148
Maximum Simulation $[\circ]$:	140	136

Tabelle 4.3: Halbwertsbreiten (HWB) und Maximumspositionen der ADF für mit Silber bedampften Schichten Asahi und ZnO-40s in Simulation und Experiment.

Vergleicht man simulierte und experimentell bestimmte ADF der ZnO-40s-Textur miteinander, so ergeben sich sowohl für die simulierte, als auch für die gemessene ADF verhältnismäßig schmale Verteilungen. Die genaue Halbwertsbreite der gemessenen Verteilung wird leicht unterschätzt. Die Position des Maximums ist in der Messung im Vergleich zur Rechnung zu kleineren Winkeln hin verschoben. Der gleiche Trend wurde auch für die unbeschichtete ZnO-40s-Textur beobachtet (vergleiche Tabelle 4.2). Dort zeigte sich ebenfalls, dass die gemessene Position des ADF-Maximums gegenüber der Simulation zu kleineren Winkeln hin verschoben ist.

Der Grund für diese Abweichungen der Rechnung vom Experiment ist demnach wahrscheinlich nicht in den Materialkonstanten oder der Kristallstruktur der ZnO-40s-Schicht zu suchen. Für die Asahi-Textur hingegen kann die gemessene ADF sogar verhältnismäßig genau wiedergegeben werden. Die Position des ADF-Maximums kann anhand der Position des Neigungswinkelmaximums erklärt werden. Zur Veranschaulichung ist die Berechnung des Maximumswinkels für Asahi in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die gute Übereinstimmung von Simulation und Messung ist deswegen überraschend, da sich für die unbeschichtete Asahi-Textur eine eher schlechtere Beschreibung der ADF durch die Simulation ergibt. Dies könnte darauf

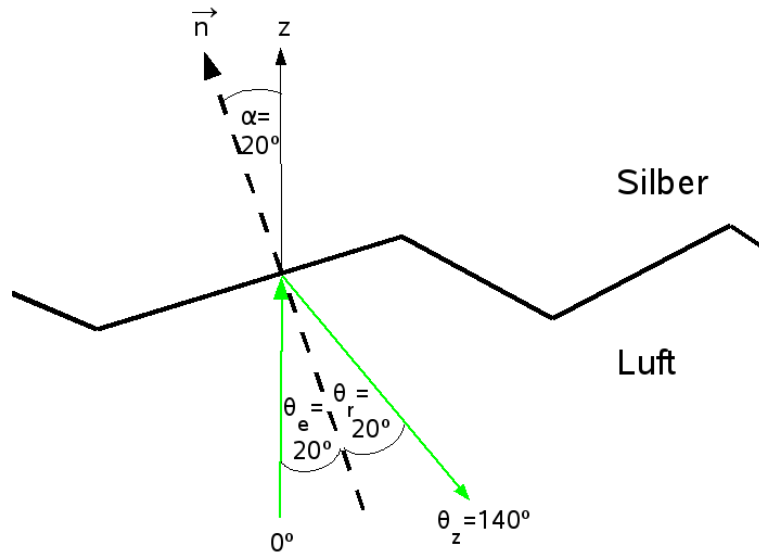


Abbildung 4.11: Erklärung der Position des ADF-Maximums der Asahi-Textur durch das Maximum der Neigungswinkelverteilung.

hindeuten, dass die kommerziell erhältliche Schicht über eine oder mehrere Zwischenschichten mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften verfügt, die vom Hersteller nicht angegeben werden. Durch den Aufwuchsprozess bedingte optische Inhomogenitäten sind auch denkbar. Eine andere mögliche Ursache für die hier bessere Beschreibung der Messung durch die Rechnung der Asahi-Textur kann auch die Veränderung der Oberflächentextur durch die Deposition des Silbers darstellen: Die Neigungswinkel werden zu deutlich kleineren Winkeln verschoben und die spitzen Strukturen abgerundet. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass durch die Beschichtung kleinere laterale Strukturen "weggeglättet" werden, sodass die Strahlenoptik aufgrund der nun vorhandenen größeren lateralen Ausdehnungen das Streuverhalten besser beschreiben kann. Im nächsten Abschnitt soll zunächst die Auswirkung der Strukturgrößen auf der Oberfläche untersucht und diskutiert werden.

4.1.4 ZnO-Ätzserie

Für das Streuverhalten rauer Schichten ist der Einfluss der lateralen Strukturgrößen von erheblichem Interesse. Hier soll untersucht werden, welche Tendenzen sich im Vergleich von Messung und Simulation für größere oder

kleinere Strukturen ergeben. In Abschnitt 3.1 wurde bereits gezeigt, dass man mithilfe der Ätzzeit von gesputterten ZnO (Typ I) die Strukturgrößen in einem gewissen Bereich variieren kann. Dies wird in dem vorliegenden Abschnitt zur Untersuchung des Einfluss der Strukturgrößen auf die ADF verwendet.

Berechnet man die ADF mit geometrischer Optik, so erhält man die der in Abbildung 4.12 exemplarisch gezeigten Verteilungen. Zum Vergleich sind die experimentellen Ergebnisse für die verschiedenen Ätzzeiten aufgetragen. Man sieht, dass die Winkelverteilungen der 10 und 50 Sekunden geätzten Schicht durch die Rechnungen gut angenähert werden, während die 3 Sekunden geätzte Schicht deutlich von den Simulationen abweicht. Für alle Schichten der Ätzserie, insbesondere für solche mit kleinen Strukturgrößen (Ätzzeiten < 20 s), werden Beiträge mit großen Winkeln durch die Rechnung deutlich unterschätzt. Die simulierte ADF hat ein Maximum bei 9° bei einer Ätzzeit von 3 Sekunden. Bei größeren Ätzzeiten bewegt sich das Maximum zu einem Winkel von etwa 18° .

Die experimentellen Daten hingegen zeigen für größer werdende Ätzzeit einen Trend der Maximumsposition hin zu kleineren Winkeln. Die 3 Sekunden geätzte Schicht hat sein Maximum bei 30° , was mit zunehmender Ätzzeit bis zu einem Winkel von 7° für die 70-Sekunden-Probe abnimmt. Tabelle 4.4 fasst die simulierten und experimentell beobachteten Maximumspositionen als Funktion der Ätzzeit zusammen. Trotz dieses gegenläufigen Trends erhält man insgesamt mit zunehmender Ätzzeit qualitativ die bessere Übereinstimmung von Experiment und Simulation je größer die Ätzzeit. Zusammenfassend lässt sich über das winkelabhängige Streuverhalten sagen, dass man für die Typ I-Schichten mit unterschiedlicher Ätzzeit zwei Effekte beobachten kann, die nicht ausreichend durch geometrische Optik beschrieben werden können:

- Schichten mit niedrigen Ätzzeiten zeigen für die ADF große Beiträge zwischen 40° und 90° in Transmission. Diese Beiträge nehmen mit zunehmender Ätzzeit ab.
- Das experimentell beobachtete ADF-Maximum für lange Ätzzeiten (≥ 20 s) ist im Vergleich zur Simulation bei kleineren Winkeln lokalisiert, obwohl mit zunehmenden Strukturgrößen für die geometrische Optik eine bessere Übereinstimmung erwartet wird.

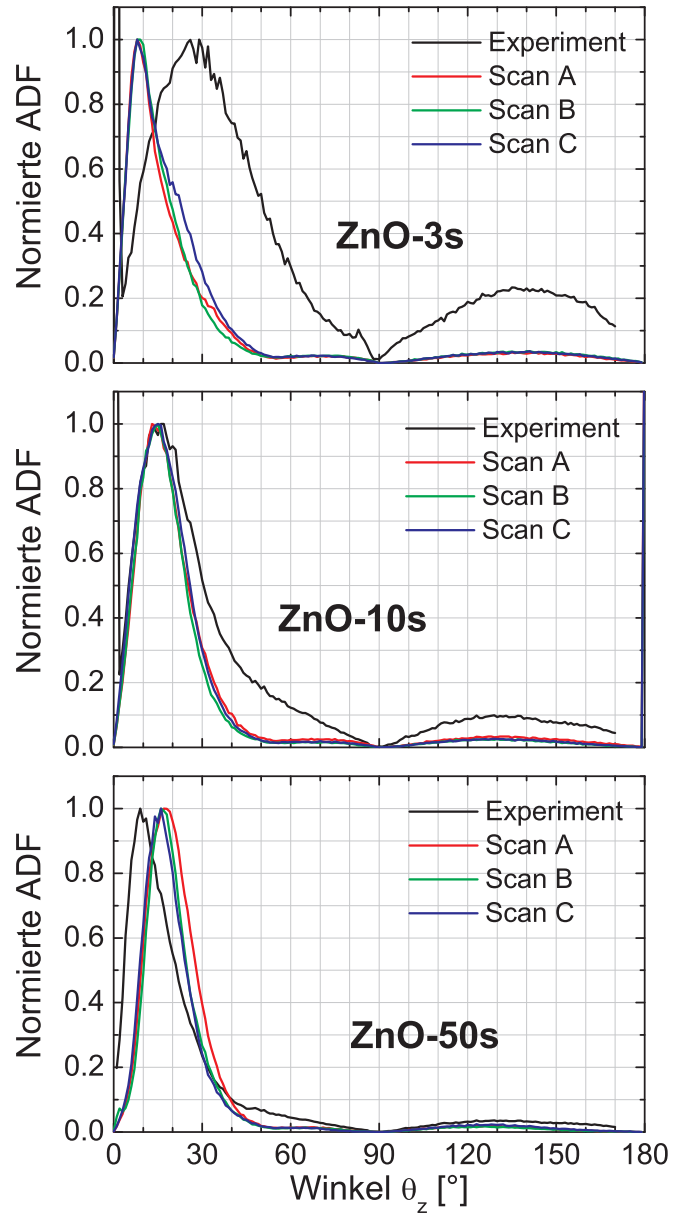


Abbildung 4.12: Simulierte und gemessene Winkelverteilungsfunktionen ADF für verschiedene Ätzzzeiten der Typ I-Schichten. Die Simulationen wurden mit Hilfe von drei unterschiedlichen AFM-Scans an verschiedenen Positionen auf der Oberfläche durchgeführt.

KAPITEL 4. ANALYSE DES STREUVERHALTENS IM FERNFELD

Generell beobachtet man eine bessere Übereinstimmung von Experiment und Simulation mit steigenden Strukturgrößen.

Um die unterschiedliche Position des Maximums lang geätzter Proben näher zu untersuchen, betrachtet man die lokalen Winkelverteilungen auf der Oberfläche. Eine solche Analyse soll Aufschluss über die Herkunft kleiner Streuwinkel geben, die für die Verschiebung des Maximums lang geätzter Proben verantwortlich ist. Zur Berechnung der lokalen Winkelverteilung wird die Oberfläche in ein Gitter von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ kleinen Flächen unterteilt. Für jede dieser Flächen wird der häufigste Neigungswinkel ermittelt. In Abbildung 4.13 ist die Topographie (links) und die lokale Winkelverteilung (rechts) von $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ AFM-Scans dargestellt. Zum besseren Vergleich von Topographie und Winkeln sind die Kraterränder mit grünen Kreuzen markiert. Die Ätzzeit der ausgewerteten Schichten betrug 6 und 60 s.

Man erkennt anhand der Grafiken, dass die 6 Sekunden geätzte Schicht nicht nur über eine höhere Kraterdichter verfügt als die 60 Sekunden geätzte Schicht, sondern auch über deutlich höhere Winkel. Bei beiden Schichten findet man jedoch in der Nähe der Kraterböden (blaue Bereiche in Abbildung 4.13 links) niedrigere Winkel ($\approx 15^\circ$) als an den Kraterrändern ($> 25^\circ$) vor. Dieses typische Oberflächenmerkmal ist anhand des in Abbildung 4.14 abgebildeten Kraterprofils deutlich zu erkennen: An den Kraterrändern findet

Schicht	Experiment	Simulation
ZnO-3s	29	8
ZnO-6s	14	11
ZnO-10s	16	14
ZnO-20s	10	16
ZnO-40s	10	16
ZnO-50s	9	16
ZnO-60s	9	17
ZnO-70s	7	17

Tabelle 4.4: Maximumsposition der ADF für eine Ätzserie (Typ I) in Simulation und Experiment.

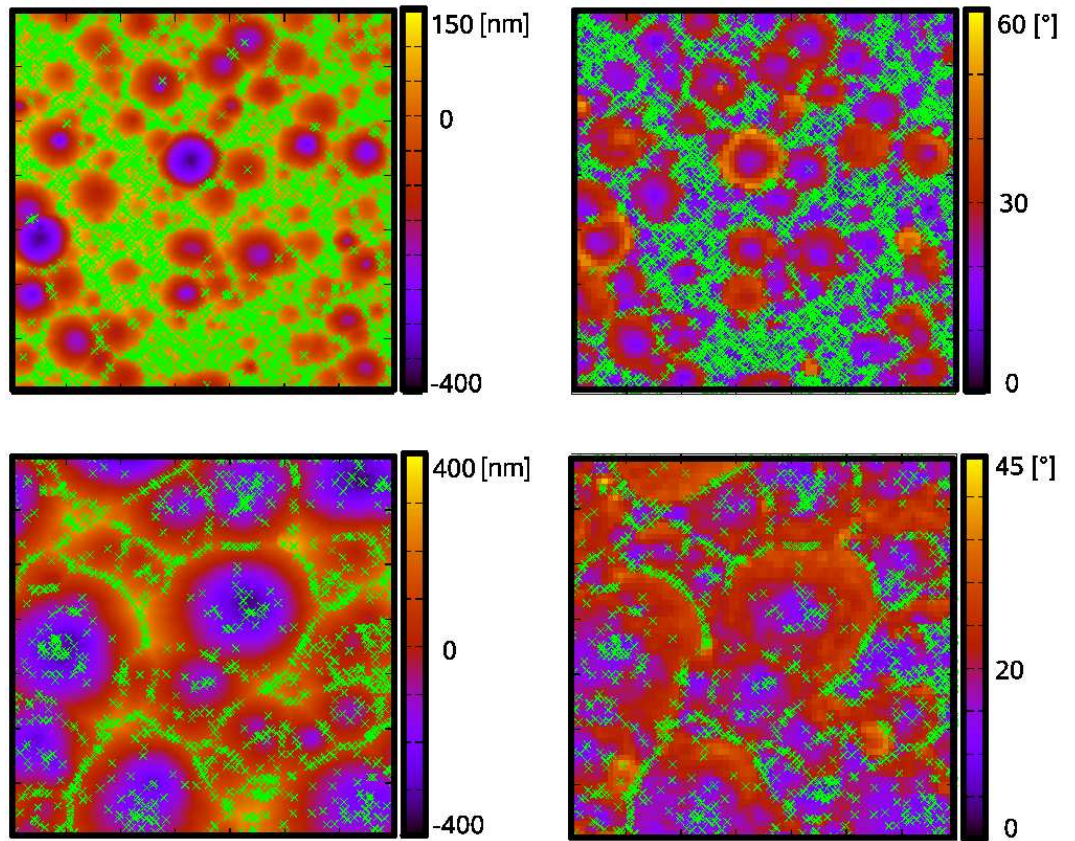


Abbildung 4.13: Links: Topographie einer 6 (oben) und einer 60 Sekunden (unten) geätzten ZnO-Probe. Rechts: Lokale Winkelverteilung auf der 6 (oben) und 60 Sekunden (unten) geätzten ZnO-Probe. Die grünen Kreuze sind zur Orientierung entlang der Kraterländer eingezeichnet.

man verhältnismäßig steile Winkel, während im Minimum, dem Kraterzentrum, die Winkel deutlich flacher sind. In den Messungen der ADF von Proben mit ausgeprägten Kraterstrukturen bestimmt man nun ein Maximum bei einem Winkel von etwa 10° . Um einen Streuwinkel von 10° durch geometrische Optik und $n_{\text{TCO}} = 1.8$ zu erzielen, ist ein Neigungswinkel von 5.5° notwendig. In Tabelle 4.5 ist der Bruchteil der Fläche mit Winkeln zwischen 4.5° und 6.5° als Funktion der Ätzzeit geplottet.

Überraschenderweise zeigen Schichten mit langen Ätzzeiten nicht den höchsten Winkel-Anteil bei einem Winkel von 5.5° . Für Ätzzeiten länger als 20 Sekun-

KAPITEL 4. ANALYSE DES STREUVERHALTENS IM FERNFELD

den besteht weniger als 5 % der Oberfläche aus Neigungswinkeln um 5.5° . Das heisst, dass die gemessene Verschiebung der Position des Maximums im Vergleich zur Simulation bei Proben mit langer Ätzzeit nicht alleine durch geometrische Optik der lokalen Ebenen erklärt werden kann. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in Simulation und Experiment könnte in der Zusammensetzung von lang ausgedehnten Flächen (Kraterwänden) und Spitzen/Kanten (Kraterränder) liegen: Geometrisch-optische Wellenfronten können sich möglicherweise an den Kraterwänden ausbreiten, während die Ausbreitung geometrisch-optischer Wellenfronten nahe oder auf Ecken, Spitzen und Kanten behindert wird.

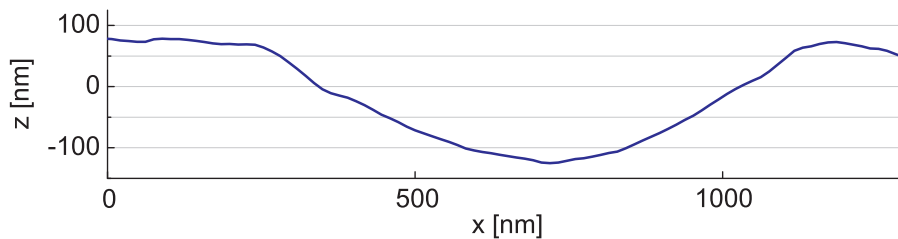


Abbildung 4.14: Typisches Kraterprofil auf einer der geätzten Schichtoberflächen.

Schicht	Winkel zwischen 4.5° und 6.5° [%]
ZnO-3s	10.2
ZnO-6s	4.7
ZnO-10s	3.0
ZnO-20s	1.3
ZnO-40s	1.0
ZnO-50s	0.6
ZnO-60s	0.7
ZnO-70s	0.7

Tabelle 4.5: Anteil der Fläche mit Neigungswinkeln zwischen 4.5° und 6.5° .

4.1. STRAHLENOPTIK

Dimension der Wellenlänge Richtet man einen Laserstrahl auf eine untexturierte gesputterte ZnO-Schicht, wird dieser erfahrungsgemäß vollständig spekulär gestreut (siehe Abbildung 3.3), obwohl diese Schicht keine vollkommen glatte Oberfläche aufweist⁷. Diese Beobachtung hängt vermutlich mit der Dimension der Wellenlänge zusammen, die verhältnismäßig kleine Strukturen nicht abbilden kann. Der Einfluss der Dimension der Wellenlänge soll anhand der Modellvariante der *Größeren Ebenen* überprüft werden. Mit diesem Modell soll die ADF der Ätzserie untersucht werden.

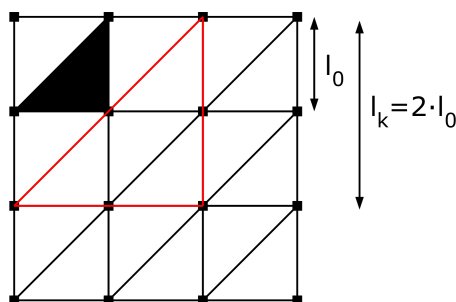


Abbildung 4.15: Das Modell der größeren Ebenen verwendet zur Berechnung der ADF statt der ursprünglichen Kathetenlänge l_0 nm (schwarzes Dreieck) Ebenen mit größerer Kathetenlänge l_k (rot umrandetes Dreieck).

Für das modifizierte Modell werden nicht die vom AFM durch die laterale Auflösung ursprünglich vorgegebenen Kathetenlänge l_0 des AFM-Scans für die Simulation verwendet, sondern ein Vielfaches $l_k = n \cdot l_0$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Die ursprüngliche Kathetenlänge l_0 beträgt für die hier verwendeten AFM-Scans 13 nm. In Abbildung 4.15 ist dieses Modell schematisch in Aufsicht auf die AFM-Rasterpunkte eines Scanschnitts skizziert. Das schwarze Dreieck entspricht dem ursprünglich verwendeten Ebenenraster mit l_0 . Eine Ebene mit doppelter Kathetenlänge l_k ist durch eine rote Umrandung markiert.

Abbildung 4.16 zeigt die mit verschiedenem l_k berechneten ADF einer 3 Sekunden (links) und einer 40 Sekunden (rechts) geätzten Schicht in Transmission. Man sieht, dass sich mit zunehmendem l_k das Maximum der ADF zu kleineren Winkeln hin verschiebt. Dies wird dadurch verursacht, dass die

⁷Es wurden Wellenlängen im Bereich 300-1300 nm untersucht.

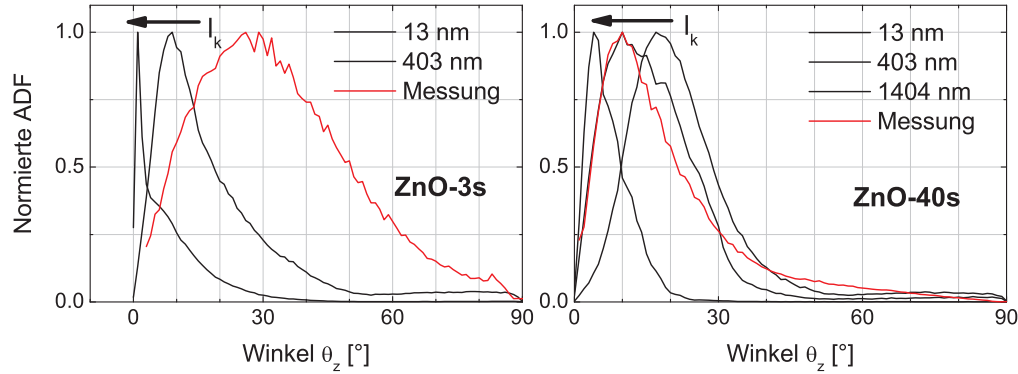


Abbildung 4.16: Berechnete ADF in Transmission für ZnO-3s (links) und ZnO-40s (rechts) mit verschiedenen Kathetenlängen, jeweils im Vergleich zur gemessenen ADF mit $\lambda = 550$ nm.

Neigungswinkel über AFM-Datenpunkte größerer Distanzen bestimmt werden. Dieser Verschiebungseffekt ist besonders ausgeprägt für Schichten mit kleineren Strukturgrößen (d.h. kleinen Ätzzeiten), da die Ebenengrößen sehr schnell die Peak-zu-Peak-Distanzen überschreiten und die Neigungswinkel sich dadurch schnell verkleinern.

Für ZnO-40s und alle anderen lang geätzten Proben ($t > 10$ s) beschreibt der größere Ebenen-Ansatz mit etwa 400 nm Kathetenlänge korrekt die Position des Maximums der Messung mit $\lambda = 550$ nm. Beiträge für große Winkel werden in den Rechnungen im Vergleich zur Messung jedoch unterschätzt. Für die 3 Sekunden geätzte Schicht ist keine bessere Übereinstimmung von Rechnung und Messung durch das modifizierte Modell möglich. Mit zunehmendem l_k weichen Simulation und Messung immer stärker voneinander ab. Bei schon $l_k = 403$ nm liegt das ADF-Maximum bei gerade mal 1° .

Für alle kurz geätzten Schichten ($t \leq 10$ s) kann keine Anpassung durch das modifizierte Modell erreicht werden. Dennoch können die Ergebnisse der ADF zum qualitativen Verständnis des spekular gestreuten Lichtanteils beitragen. Die für ZnO-3s berechnete ADF mit $l_k = 403$ zeigt ein Maximum

4.1. STRAHLENOPTIK

bei 1° . Dieser Anteil würde an einem Spektrometer mit Ulbricht-Kugel als spekularer Anteil gemessen (siehe Abschnitt 2.2.2). Tatsächlich misst man bei untexturierten und kurz geätzten Schichten einen sehr hohen spekular gestreuten Anteil (vergleiche Abbildung 3.4).

Der Modellansatz der größeren Ebenen kann also teilweise wichtige Eigenschaften der gemessenen ADF erklären, die vermutlich mit der Ausdehnung der Wellenlänge zusammenhängen. Eine vollständige Erklärung für die Abweichungen von Simulation und Messung, insbesondere für Schichten mit kleinen Strukturgrößen liefert dieses Modell jedoch nicht.

4.1.5 Sol-gel-Texturen

Eine alternative Texturierung kann durch SiO_2 -Nanokugeln erreicht werden, die mittels Solgel-Prozess [95–97] aufgebracht werden können. Die mit diesem Verfahren erzielte Textur bietet auch die Möglichkeit zu evaluieren, ob beispielsweise spitze Strukturen auf der Oberfläche die Anwendbarkeit der Strahlenoptik beeinträchtigen.

Eine SEM-Aufnahmen der hier untersuchten Sol-gel-Oberflächentextur ist in Abbildung 4.17 links an einer Bruchkante dargestellt. Die Textur besteht aus einer auf der Oberfläche zufällig verteilten Halbkugel-Strukturen, welche etwa einen Durchmesser von etwa 770 nm und eine Höhe von circa 400 nm besitzen. Die Rauigkeit δ_{rms} beträgt etwa 180 nm.

Die Ergebnisse der mit dem geometrisch-optischen Simulationsmodell ermittelten ADF sind in 4.17 rechts dargestellt. Durch die Inhomogenität der Textur auf einer AFM-Scanfläche von maximal $15\ \mu\text{m}$ weichen die berechneten Streuverteilungen unterschiedlicher Scans verhältnismäßig stark voneinander ab. Die Trends des winkelabhängigen Streuverhaltens können im Vergleich zum Experiment gut wiedergegeben werden. Offensichtlich können Winkelbeiträge bei großen Winkeln für diese Struktur im Rahmen der Simulation beschrieben werden. Das ist bei Texturen durch Ätzen von ZnO-Schichten nicht der Fall. Diese Ergebnisse könnten die Vermutung aus Abschnitt 4.1.4 bestätigen, dass an den spitzen Strukturen der Kraterränder der geätzten ZnO-Schichten die Ausbreitung der geometrisch-optischer Wellenfronten behindert wird.

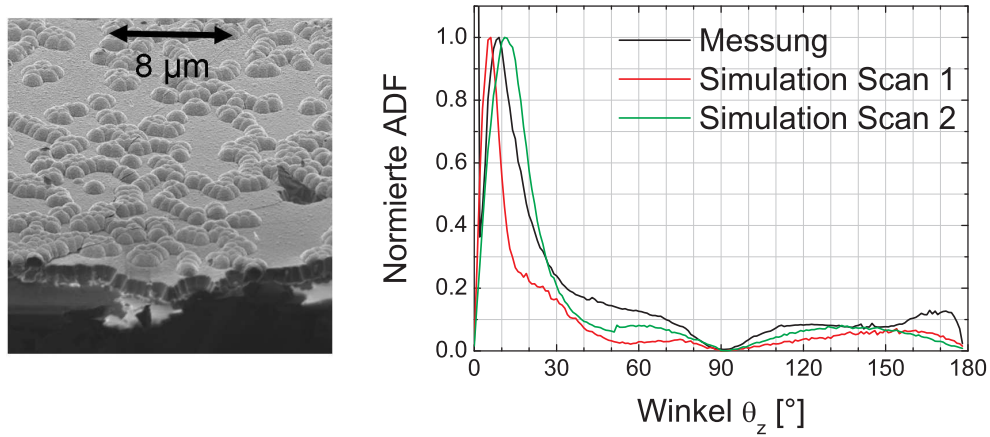


Abbildung 4.17: Links: SEM-Aufnahme einer Solgel-Glas-Oberfläche. Rechts: Durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen AFM-Scans simulierte Winkelverteilungsfunktion ADF im Vergleich zu experimentellen Daten.

4.1.6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde ein Raytracing-Modell zur Bestimmung der ADF auf der Basis von geometrischer Optik und AFM-Daten vorgestellt. Die Trends der experimentell bestimmten ADF konnten mit den Modellrechnungen für die Proben Asahi und ZnO-40s gut wiedergegeben werden. Auch im Detail können zahlreiche Eigenschaften der Messungen in den Simulationen wiedergegeben werden. Es ergeben sich – vor allem für Schichten mit kleiner Rauigkeit (z.B. Asahi) – aber auch Abweichungen, die im Rahmen des Modells nicht erklärt werden können.

Bei der Betrachtung der ersten Wechselwirkung der Strahlen mit der rauen Oberfläche können im Rahmen des Modells viele Eigenschaften der gemessenen ADF verstanden werden. Dabei spielen interne Mehrfachreflexionen in den Schichten eine große Rolle, welche auch ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Fitfaktoren der skalaren Streutheorie (siehe Abschnitt 3.2) der Asahi-Schicht sein könnten. Die internen Mehrfachreflexionen können auch ein Grund der Abweichungen von berechneter und experimentell bestimmter ADF für Asahi darstellen. Die Untersuchungen der mit Silber bedampften Texturen weist zusätzlich auch auf optische Inhomogenitäten in-

nerhalb der Asahi Schicht hin. Zur Erforschung der Ursachen der auftretenden Abweichungen von Simulation und Experiment, wurden verschiedene Ansätze betrachtet, in denen die Rolle der Strukturgrößen, Dimension der Wellenlänge und die Rolle spitzer Strukturen auf der Oberfläche diskutiert werden. Die Betrachtungen führen zu der Vermutung, dass spitze Strukturen, wie z.B. die Kraterränder von Typ I-Schichten die Ausbreitung der geometrischen Wellenfronten behindern. Diese Vermutung soll im folgenden Abschnitt anhand eines Modells näher untersucht werden.

4.2 Mie-erweiterte Strahlenoptik

In Abschnitt 4.1.4 wurde eine Ätzserie mit nahezu gleichen Winkelverteilungen, jedoch unterschiedlichen lateralen Strukturgrößen untersucht. Es hat sich gezeigt, dass durch die geometrische Optik die generellen Trends der Messungen bei lang geätzten Proben ($t \gtrsim 20\text{ s}$) gut wiedergegeben werden können. Dennoch beobachtet man Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment, die mit kleiner werdender Ätzzeit zunehmen. Der Grund für die zunehmenden Abweichungen ist vor allem darin zu suchen, dass das verwendete Ray-Tracing-Modell für kleinere Strukturgrößen eine schlechtere Näherung darstellt. Ziel ist es nun, für die untersuchten TCO-Schichten mit Strukturen auf Nanometerskala durch ein modifiziertes Ray-Tracing-Modell die Streuprozesse auch an kleinen Strukturen zu beschreiben. Auf der Suche nach dem richtigen Ansatz sind folgende Beobachtungen festzuhalten:

- In den Messungen nehmen mit abnehmender Ätzzeit die ADF-Beiträge für große Winkel in Transmission deutlich zu. Dies wird durch die Simulationen nicht wiedergegeben.
- Für abnehmende Strukturgrößen nimmt ebenfalls der diffuse Anteil des reflektierten Lichts ($90^\circ - 180^\circ$) im Vergleich zum diffusen Transmissionsanteil zu (Rückstreuung).
- Kurz geätzte ZnO-Schichten besitzen eine hohe Dichte von Spitzen oder Kanten auf der Oberfläche. Lang geätzte ZnO-Schichten verfügen dagegen durch die großen Krater über ausgedehnte Flächen und eine geringere Dichte von Spitzen (siehe auch Grafik 4.13 links).

Da die nanotexturierten Schichten in der Regel Strukturen in der Größenordnung der betrachteten Wellenlängen besitzen, soll überprüft werden, ob

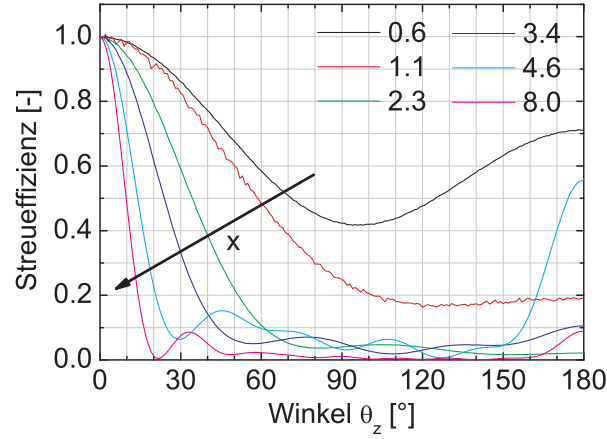


Abbildung 4.18: Mie-Streueffizienz von sphärischen ZnO-Partikeln an Luft für verschiedenen Mie-Parameter x , der zwischen 0.6 und 8.0 variiert wurde.

die Beobachtungen mit Mie-Streuung an kleinen Partikeln erklärt werden können. Aus der Mie-Theorie für das Streuverhalten an Partikeln resultieren ebenfalls große Winkelbeiträge, sowie eine erhöhte Rückstreuung für einen festgelegten Streuquerschnitt [80–82]. Details zur Berechnung der Mie-Streuintensitäten sind in Abschnitt 2.3.2 aufgeführt. Eine Kenngröße zur Darstellung des Streuverhalten nach Mie ist der Mie-Parameter x , welcher bei sphärischen Partikeln durch das Verhältnis von Wellenlänge und Partikelradius r_{Partikel} gegeben ist:

$$x = \frac{2\pi \cdot r_{\text{Partikel}}}{\lambda} \quad (4.1)$$

In Abbildung 4.18 ist die Streueffizienz für ein Zinkoxid-Partikel an Luft mit verschiedenen Mie-Parametern x und $\lambda = 550 \text{ nm}$ dargestellt ⁸. Mit zunehmendem x werden die Streuwinkel kleiner, d.h. die Beiträge um 90° nehmen ab. Im folgenden Abschnitt wird ein Streumodell für texturierte TCO vorgestellt, das Mie-Streuung mit geometrischer Optik kombiniert.

⁸für den ZnO-Brechungsindex wurden die im Anhang dargestellten Werte verwendet

The diagram illustrates a cross-section of a roof. Below the roof is a horizontal line labeled 'TCO' (Technische Bauteile). Above the roof is a horizontal line labeled 'Luft' (Luft). Blue arrows show heat flow from the TCO through the roof structure into the air. Red arrows show heat radiation from the roof surface into the air.

Beim Festlegen der Mie-Streubereiche soll die Einteilung der rauen Oberfläche in Ebenen erhalten bleiben (vergleiche Kapitel 4.1). Deshalb werden die den Spitzen benachbarten Ebenen als Mie-Streubereiche gekennzeichnet. Die restlichen Bereiche sind Bereiche, die der geometrischen Optik zugeordnet werden. In Abbildung 4.20 links ist diese Einteilung in Aufsicht dargestellt. Die grünen Kreuze markieren lokale Maxima, während die roten Ebenen die Mie-Streubereiche darstellen. Rechts ist diese Einteilung im Profil dargestellt. Ein freier Parameter für die Markierung der Mie-Bereiche um eine Spitze ist r_{Spitze} , welcher die Größe des quadratischen Mie-Bereichs um ein lokales Maximum festlegt. In Abbildung 4.21 ist exemplarisch eine 3 eine 20 Sekunden geätzte ZnO-Schicht mit markierten Spitzen dargestellt.

⁹Lokale Minima, dh. inverse Spitzen, werden hier nicht berücksichtigt.

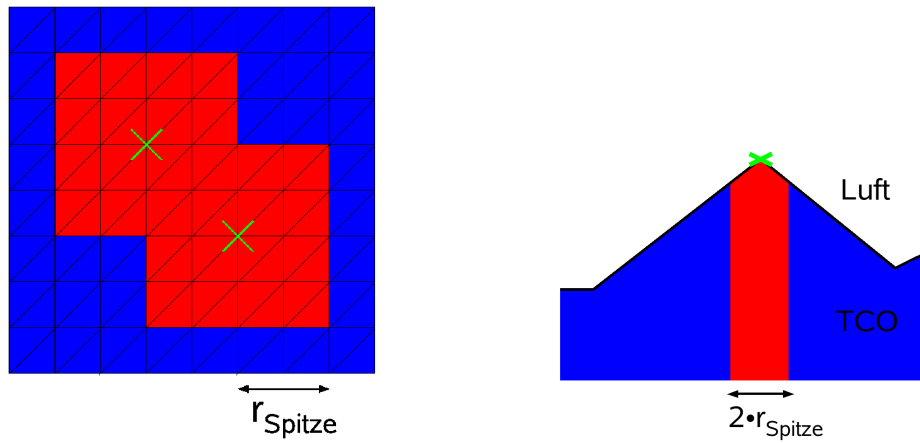


Abbildung 4.20: Links: Definition der Mie-Streubereiche (rote Ebenen) und Streubereiche der geometrischen Optik (blaue Ebenen) um die Spitzenpunkte (grüne Kreuze) in Aufsicht. Rechts: Definition der Streubereiche analog zu linker Grafik im Profil.

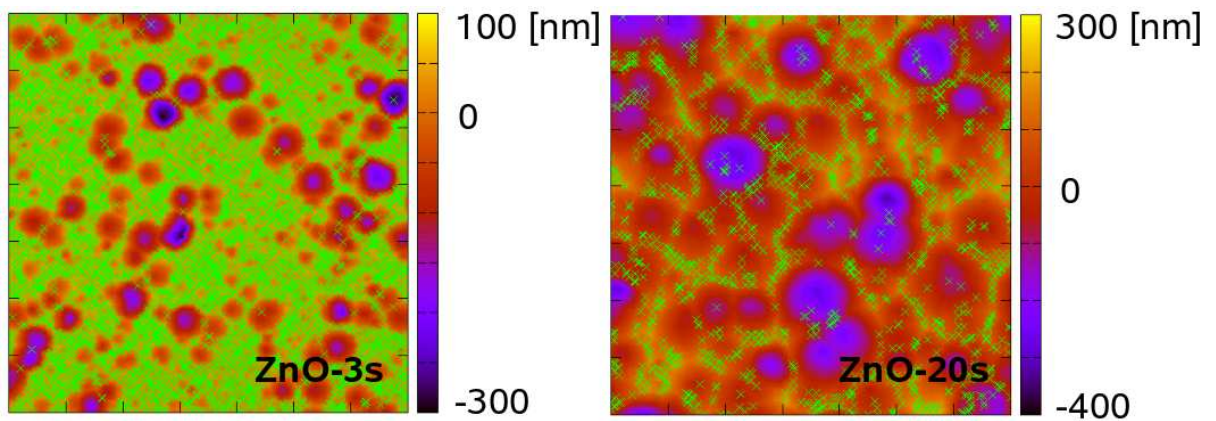


Abbildung 4.21: Markierte Spitzen bzw. Kraterränder (grüne Kreuze) der Schichten ZnO-3s und ZnO-20s.

4.2. MIE-ERWEITERTE STRAHLENOPTIK

Man sieht, dass die kurz geätzte Schicht eine verhältnismäßig hohe Dichte an lokalen Maxima aufweist. Die 20 Sekunden lang geätzte Schicht zeigt eine deutlich geringere Dichte von 2D-Maxima. Für $r_{\text{Spitze}} = 100 \text{ nm}$ und $r_{\text{Spitze}} = 200 \text{ nm}$ ergeben sich für die bereits diskutierte Ätzserie prozentual zur Gesamtfläche des AFM-Scans für die Mie-markierten Streubereiche die in Tabelle 4.6 aufgeführten Werte.

Schicht	Mie-Bereiche [%]	Mie-Bereiche [%]
	$r_{\text{Spitze}} = 100 \text{ nm}$	$r_{\text{Spitze}} = 200 \text{ nm}$
ZnO-3s	77	97
ZnO-6s	56	87
ZnO-10s	51	87
ZnO-20s	39	82
ZnO-40s	25	60
ZnO-50s	18	44

Tabelle 4.6: Flächenanteil an Spitzen und Kraterrändern der verschiedenen Schichten für $r_{\text{Spitze}} = 100 \text{ nm}$ und $r_{\text{Spitze}} = 200 \text{ nm}$.

Die für Mie-Streuung gekennzeichneten Streubereiche nehmen mit der Ätzzeit deutlich ab, welches gleichzeitig eine Zunahme der Bereiche der geometrischen Optik zur Folge hat. Auf die Mie-markierten Streubereiche soll nun statt des Snellius'schen Brechungsgesetzes die Mie-Verteilung eines sphärischen Partikels angewendet werden. Zur Berechnung der Mie-Streuverteilung wird der von Bohren und Huffmann 1983 [81] veröffentlichte Fortran-Programmcode für sphärische Partikel verwendet. Das Streuverhalten sphärischer Partikel nach Mie ist in erster Näherung auch für Strukturen anderer Symmetrien anwendbar [81]. Ein weiterer freier Parameter ist hier neben der Wellenlänge λ der Radius des sphärischen Partikels r_{Partikel} . In dem vorgestellten Modell wird die Richtung der Strahlen, die auf die Mie-markierten Bereiche treffen, nach dem Monte-Carlo-Verfahren bestimmt. Dabei werden die Wahrscheinlichkeiten für die Streuwinkel nach der Streueffizienz für einen ZnO-Partikel an Luft (siehe Abbildung 4.18) gewichtet. Weitere Details zum verwendeten Algorithmus findet man in [81] und [83].

4.2.2 ZnO-Ätzserie

Das Modell wurde zunächst für eine 10 Sekunden geätzte ZnO-Schicht mit verschiedenen Partikelradien und bei einer Wellenlänge $\lambda = 550$ nm getestet. Die Parameter r_{Spitze} und r_{Partikel} wurden gleichgesetzt, sodass jede Spitzenumgebung durch einen etwa gleich großen sphärischen Partikel ersetzt wird¹⁰. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.22 im Vergleich zur Messung abgebildet.

Für große r_{Partikel} erhält man eine breite ADF in Transmission, mit gleichzeitig einem hohen Anteil in Reflexion. Für kleine r_{Partikel} tendiert die ADF zu schmälere Verteilungen und einem niedrigeren Reflexionsanteil. Dies liegt daran, dass für kleiner werdende r_{Partikel} auch gleichzeitig r_{Spitze} kleiner wird

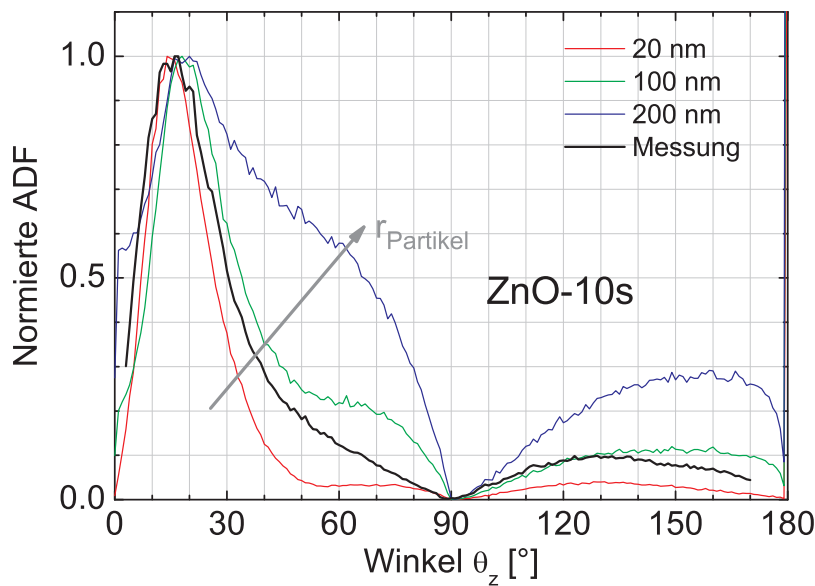


Abbildung 4.22: Simulation einer 10 Sekunden geätzten Zinkoxid-Schicht mit verschiedenen Partikelradien r_{Partikel} .

¹⁰Die Spitzenumgebung ist durch einen quadratischen Bereich definiert, der Partikel besitzt eine Kugelform. Daher hat man keine exakt gleich große Fläche der Spitzenumgebung und der Partikelquerschnittsfläche.

4.2. MIE-ERWEITERTE STRAHLENOPTIK

und damit die Mie-markierten Bereiche. Eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung in Reflexion und Transmission erhält man für $r_{\text{Partikel}} = 100 \text{ nm}$. Das entspricht für den Partikel der Streuverteilung $x = 1.1$ aus Abbildung 4.18. Die Modellrechnungen wurden jetzt für die gesamte Ätzserie mit $r_{\text{Partikel}} = r_{\text{Spitze}} = 100 \text{ nm}$ durchgeführt. In Abbildung 4.23 sind die Ergebnisse für eine 3, 10 und 50 Sekunden geätzte Schicht abgebildet. Zusätzlich zum Gesamtergebnis wurden anteilig der rein geometrisch-optische Anteil und der Mie-Streubeitrag aufgetragen. Man erkennt, dass das erweiterte Modell (rote Kurven) die experimentell bestimmten ADF (schwarze Kurven) weitaus besser beschreibt als für den rein geometrisch-optischen Ansatz in Abschnitt 4.1, Abbildung 4.12.

Sowohl in der Rechnung als auch im Experiment nehmen die Streubeiträge zwischen 40° und 90° mit kleiner werdender Ätzzeit deutlich zu. Aus den Simulationsergebnissen ergibt sich, dass für Proben mit $t < 10 \text{ s}$ der Mie-Anteil (grüne Kurven) das Streuverhalten dominiert, für lang geätzte Proben ($t > 10 \text{ s}$) hingegen das Streuverhalten überwiegend durch den geometrischen Anteil beschrieben wird. Im mittleren Bereich ($t \approx 10 \text{ s}$) findet man eine in etwa gleichberechtigte Überlagerung der beiden Streuanteile vor. Der Mie-Streuanteil hat sein Maximum bei 0° und fällt bei 90° auf eine Intensität von Null ab. Bei den kurz geätzten Proben, die sehr viele Spitzen auf der Oberflächentextur aufweisen (vergleiche Abbildung 4.6), ist dieser Anteil sehr hoch und führt daher auch zu einer Erhöhung der Streubeiträge für Winkel zwischen 40° und 90° .

Trotz der guten Beschreibung der experimentellen Daten, ergeben sich dennoch Unterschiede zwischen Simulation und Messung. Für kurz geätzte Proben beobachtet man beispielsweise in den berechneten Streuverteilungen eine Schulter zwischen 40° und 90° , die im Experiment nicht so ausgeprägt ist. Für die lang geätzten Proben mit $t > 20 \text{ s}$, ist auch eine korrekte Beschreibung der Maximumsposition im Rahmen des Mie-erweiterten Modells allein nicht möglich.

Kombiniert man jedoch das Mie-erweiterte Modell mit dem Modell der größeren Ebenen aus Abschnitt 4.1.4, kann eine gute Übereinstimmung des gemessenen und berechneten ADF-Maximums für lang geätzte Schichten erzielt werden. In Abbildung 4.24 ist sind die berechnete ADF der ZnO-50s-Schicht für das Mie-erweiterte Modell mit größeren Ebenen der Kathetenlänge

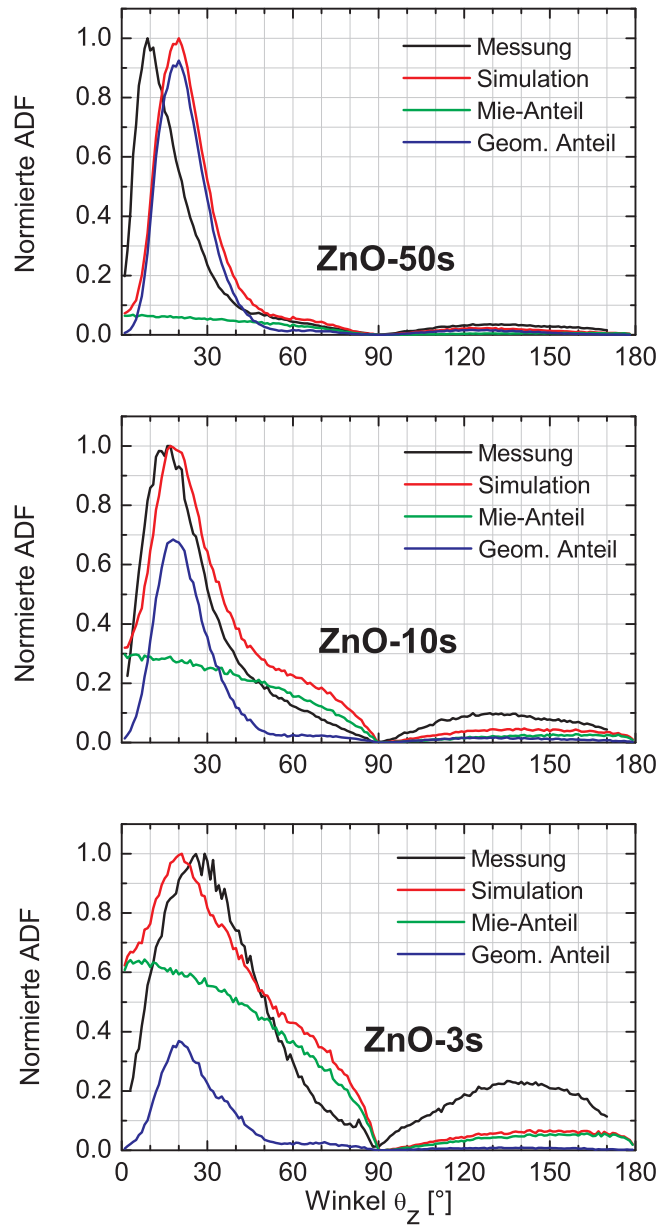


Abbildung 4.23: Simulierte Winkelverteilungsfunktion ADF einer 3, 10 und 50 Sekunden geätzten Zinkoxid-Schicht. Dargestellt sind die berechneten Verteilungen mit $r_{\text{Partikel}} = 100 \text{ nm}$, sowie die einzelnen Streuanteile im Vergleich zum Messresultat. $\lambda = 550 \text{ nm}$.

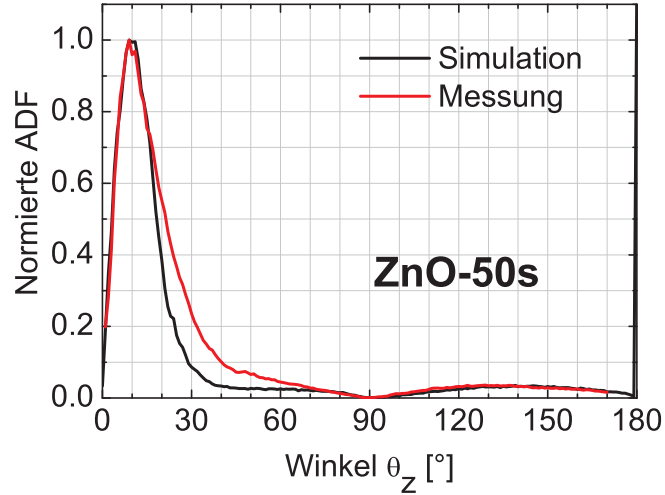


Abbildung 4.24: Simulierte Winkelverteilungsfunktion ADF einer 50 Sekunden geätzten Zinkoxid-Schicht mit den in Abbildung 4.23 gewählten Mie-Parametern unter Verwendung von einer größeren Kathetenlänge $l_k = 800$ nm im Vergleich zur ADF-Messung.

$l_k = 806$ nm im Vergleich zur Messung dargestellt. trotz der beobachteten guten Übereinstimmung bleibt unklar, ob sich die simulierte Verschiebung des ADF-Maximums gegenüber den Messungen ausschließlich oder auch nur teilweise durch die in Abschnitt 4.1.4 diskutierte Dimension der Wellenlänge erklären lässt.

4.2.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die Erweiterung des geometrisch-optischen Modells mit Mie-Streuung an den Spitzen scheint im Rahmen der Strahlenoptik ein richtiger Ansatz zu sein: Mit abnehmender Ätzzeit nehmen Streubeiträge in großen Winkeln sowohl in den Rechnungen als auch im Experiment zu. Im Rahmen dieses Modells lässt sich die Streuung in große Winkel und erhöhte Rückstreuung, also an den Spitzen und Kanten der Oberfläche lokalisieren. Qualitativ lässt sich auch der spekulargestreute Anteil verstehen, der diesem Modellansatz zufolge ebenfalls an den Spitzen lokalisiert sein muss. Trotz der besseren Beschreibung der expe-

rimentellen Daten, ergeben sich jedoch auch gewisse Unterschiede zwischen Simulation und Messung. Das könnte daran liegen, dass für eine exaktere Beschreibung die Partikeldurchmesser zu unterschiedlichen Kraterrändern nach Form und Größe differenziert werden müssen. Nachteilig für diesen Modellansatz ist, dass die Parameter r_{Spitze} und r_{Partikel} an die ADF-Messung angepasst werden müssen. Somit sind exakte Vorhersagen zum Streuverhalten selbst anhand dieses erweiterten Modells an TCO-Silizium-Grenzfläche eher schwierig.

4.3 Schlussfolgerungen der Analysen

Untersucht wurden Typ I- und Typ II-TCO-Schichten, Solgel-Texturen und mit Silber beschichtete Texturen. Mit dem vorgestellten geometrisch-optischen Modell wurde die winkelabhängige Streuung simuliert und jeweils mit Messungen verglichen. Die Tendenzen der Streueigenschaften aller Schichten konnten mit Ausnahme der Typ I-Schicht ZnO-3s gut wiedergegeben werden. Die resultierenden Winkelverteilungen können durch Betrachtung der *ersten Wechselwirkung* analysiert und verstanden werden.

Ätzserien zeigen, dass mit steigender Ätzzeit, also mit zunehmenden Strukturgrößen die Streuverteilungen der Simulationen besser mit dem Experiment übereinstimmen. Für die Position des Maximums resultiert jedoch für große Strukturgrößen eine Abweichung des ADF-Maximums in den Simulationen im Vergleich zur Messung. Bei kleinen Strukturgrößen beobachtet man in den berechneten Streuverteilungen, dass Winkelbeiträge in großen Winkeln (zwischen 40° und 90°) deutlich unterschätzt werden.

Um das Streuverhalten der Schichten auch für kleine Strukturgrößen zu beschreiben, wurde ein Modell vorgestellt, bei der das Streuverhalten durch eine Kombination von geometrischer Optik und Mie-Streuung beschrieben wird. Bei dem Mie-erweiterten Ray-Tracing-Modell werden Spitzen auf der Oberflächentopographie als Mie-Streuer markiert. Die Erweiterung des rein geometrischen Modells durch Mie-Streuung ist im Rahmen der Strahlenoptik ein erfolgreicher Ansatz: Die Tendenzen der Streuverteilungen werden durch das neue Modell richtig wiedergegeben. Allerdings ist noch nicht geklärt, ob die an Luft berechneten Streuverteilungen auf das Streuverhalten an anderen Grenzflächen z.B. in der Solarzelle übertragbar sind.

4.3. SCHLUSSFOLGERUNGEN DER ANALYSEN

Kapitel 5

Nahfeld-Optik

Bisher wurde das Streuverhalten der TCO-Schichten im Fernfeld betrachtet. Moderne Techniken auf Nanometerskala erlauben es aber auch, mit dem in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten *Nahfeldmikroskop (SNOM)* die Intensitäten im Nahfeld lokal über der Oberflächenstruktur abzubilden. Die Anwendung der geometrischen Optik soll anhand von solchen Nahfeldaufnahmen im Abschnitt 5.1 an realen Strukturen diskutiert werden. Die berechneten und gemessenen Ergebnisse werden auch im Vergleich zu der exakten Maxwell-Lösung mit der *Rigorous Diffraction Theory* besprochen. Zum besseren Verständnis dieser Resultate werden in Abschnitt 5.2 Rechnungen der Maxwell-Lösungen nach der *Chandezon-Methode* direkt mit Lösungen der geometrischen Optik an einfachen 2-dimensionalen periodischen Strukturen diskutiert. Zuletzt wird in Abschnitt 5.3 das Streuverhalten von TCO-Silizium-Grenzflächen betrachtet.

5.1 SNOM-Experiment und Strahlenoptik

5.1.1 Methode

Bereits vorhandene SNOM-Aufnahmen von texturgeätzttem Zinkoxid aus [98] und [101] sollen mit Ergebnissen der Strahlenoptik verglichen werden. Die TCO-Schicht wird von der Glasseite aus beleuchtet, während von der anderen Seite lokal die Intensitäten mit der SNOM-Spitze detektiert werden (vergleiche dazu auch Abbildung 2.10). Um die Messergebnisse im Rahmen des Ray-Tracing-Modells diskutieren zu können, wurden das Modell an das

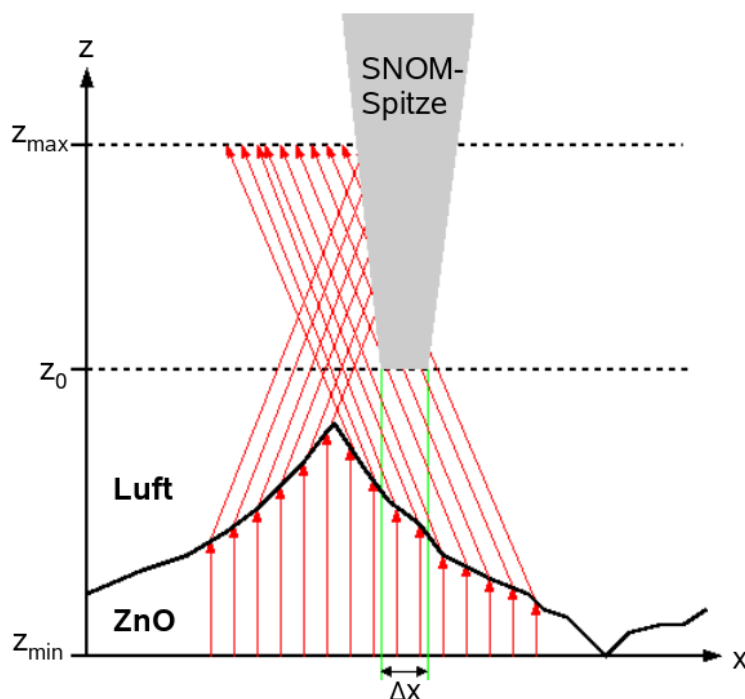


Abbildung 5.1: An das SNOM-Experiment angepasste Ray-Tracing-Modell. Es werden lokal die Strahlen als Intensität ausgewertet, die im Intervall Δx die Ebene z_0 erreichen.

SNOM-Experiment angepasst. Das neue Programmschema ist in Abbildung 5.1 in 2 Dimensionen skizziert. Die Abbildung zeigt einen möglichen Topographieverlauf, an der in z -Richtung parallel einfallende Strahlen (rote Pfeile), gestreut werden. Im Folgenden werden nicht die Streuwinkel ausgewertet, sondern die Intensitäten in einer bestimmten Höhe z_0 . Dazu zählt man die Anzahl der Strahlen, die im Intervall Δx in der Höhe z_0 ankommen. In den hier vorliegenden drei Dimensionen wird die Anzahl der Strahlen notiert, die bei z_0 die quadratische Fläche $\Delta x \cdot \Delta y$ schneiden. Die Anzahl der Strahlen wird dann der physikalischen Größe Intensität zugeordnet. Rastert man nun die Probe über die gesamte Topographiefäche in der Höhe z_0 ab, erhält man ein Intensitätsbild, dessen laterale Auflösung von der Rasterweite und der Größe der Fläche $\Delta x \cdot \Delta y$ bestimmt wird. Der tiefste Topographiepunkt $z_{\min}$ ist für die Höhe z als Nullpunkt festgelegt. Den Rechnungen liegt die mit dem SNOM zuvor aufgenommene Topographie der Probe zugrunde. Die SNOM-Intensitäten wurden in verschiedenen Entfernungen zur Oberfläche

aufgenommen.

5.1.2 Verwendete Topographie

Für die Simulationen wurde hier keine AFM-Topographie, sondern eine durch das SNOM gemessene Topographie verwendet. In Abbildung 5.2 ist die anhand einer SNOM-Messung ermittelte Oberflächentopographie einer gesputterten und geätzten ZnO-Schicht in Aufsicht dargestellt. Rechts daneben befindet sich eine SEM-Aufnahme des verwendeten aluminiumbeschichteten Faserspizentyps. Zum Vergleich kann man in Abbildung 2.9 die SEM-Aufnahme einer in dieser Arbeit verwendeten AFM-Spitze aus Silizium an-

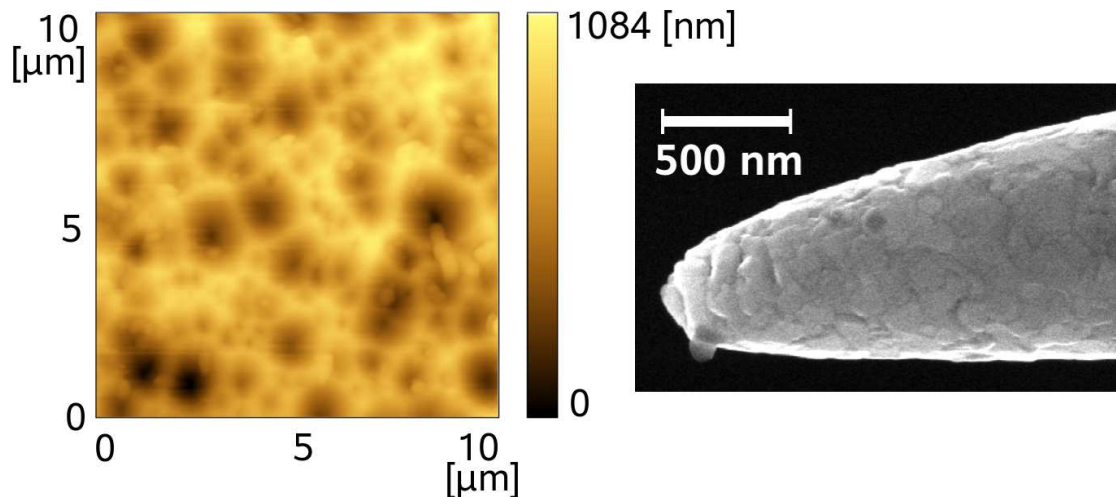


Abbildung 5.2: Links: Die aus einer SNOM-Messung resultierende $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Topographie einer gesputterten und geätzten Zinkoxid-Schicht in Aufsicht. Diese Topographie wurde für die Rechnungen der Strahlenoptik verwendet. Rechts: SEM-Aufnahme einer typischerweise verwendeten SNOM-Spitze der Firma *Veeco*.

sehen. Die Ausmessungen der SNOM-Spitze sind sehr viel größer als die einer AFM-Spitze. Kleine Krater und feinere Strukturen können somit schlechter oder nicht erfasst werden. Auf der hier zu sehenden $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Aufnahme kennzeichnen dunkle Punkte die tiefen Kraterstrukturen, während die hell gekennzeichneten Pixel die hoch liegenden Topographiepunkte darstellen. Der Abstand zwischen höchstem gemessenen Punkt und niedrigstem gemessenen

Punkt beträgt für diese Topographie 1084 nm. Man sieht, dass die auf dem Scan als dunkle Flecken erkennbaren Kraterstrukturen eine Größe zwischen etwa 500 nm bis 2 μm aufweisen.

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Verwendet man das in Abbildung 5.1 skizzierte Modell, so erhält man typischerweise die in Abbildung 5.3 dargestellten Intensitätsverteilungen (Einheiten in gezählten Strahlen). Zur Berechnung wurden verschiedene Öffnungsgrößen $\Delta x = 30, 60, 120$ und 300 nm bei gleicher Rasterweite (10 nm) verwendet. Diese haben einen entscheidenden Einfluss auf die berechneten Profile besitzen. Bei $\Delta x = 30$ nm beobachtet man ein relativ ¹ diffuses Bild, bei der nur wenige oder gar keine Strahlen die Fläche der Größe $(\Delta x)^2$ schneiden und über Maximalpunkten tendenziell kleine Fokuspunkte mit hohen Intensitäten aufweisen.

Bei großem Δx wirkt das Bild weniger diffus, da an den einzelnen Rasterpositionen über mehr Strahlen gemittelt wird. Zusätzlich erhöht sich dadurch mit steigendem Δx die Intensität aufgrund der erhöhten Anzahl der gezählten Strahlen pro Rasterpunkt und die Breite der Fokuspunkte.

In allen Bildern ist tendenziell zu erkennen, dass sich Intensitäten über den Topographie-Erhebungen bündeln, während die Vertiefungen eher dunkel bleiben. Diese Intensitätserhöhungen sind in der Form großer oder kleiner Flammen über den Maxima der Topographie zu erkennen. Mit zunehmendem Δx verbreitern sich die Flammen. Die Intensitätserhöhungen lösen sich mit zunehmender Höhe auf. Erklären lassen sich diese Verteilungen dadurch, dass Strahlen, die auf die rauhe ZnO-Luft-Grenzschicht treffen, vom Lot weg und somit den Maxima hin gebrochen werden. Dies ist auch in Abbildung 5.1 veranschaulicht.

Vergleicht man die Rechnungen mit Messungen des Rastersondennahfeldmikroskops für den gleichen Topographieausschnitt, so erhält man die in Abbildung 5.4 gezeigte Verteilung. Die Schrittweite in z-Richtung beträgt in z-Richtung 350 nm [101]. In den Aufnahmen von Rechnung und Experiment zeigen sich viele Gemeinsamkeiten. Man beobachtet in Abbildung 5.4

¹Alles ist relativ!

genau wie in der Simulation Intensitätserhöhungen über den Topographie-Erhebungen. Die Vertiefungen erscheinen hingegen dunkel, wie man es auch in den Rechnungen beobachtet. Im Unterschied zu den Rechnungen existieren im Experiment jedoch auch in großen Höhen z noch Punkte mit verstärkter Intensität. Die beste Übereinstimmung von Messung und Experiment erhält man für die maximal gewählte Größe $\Delta x = 300$ nm der Öffnung. Laut Herstellerangaben (Veeco) beträgt die tatsächliche Öffnung allerdings nur 50-80 nm.

Die bezüglich der verwendeten Topographie berechneten exakten Intensitäten erhält man anhand der Lösung der Maxwell-Gleichungen [101]. In Abbildung 5.5 wurde für jeden Raumpunkt die aus dem elektrischen Feld bestimmte Intensität aufgetragen. Man beobachtet auch hier verstärkte Intensitäten über Erhebungen der Topographie und dunkle Kraterböden. Dennoch zeigen sich nicht die Flammen-förmigen Strukturen, die in der SNOM-Messung und auch den Rechnungen der geometrischen Optik zu sehen sind. Die Intensitätserhöhungen haben eher Kreis- oder Ellipsenformen und liegen an einigen Stellen paarweise nebeneinander.

Für die SNOM-Messungen scheint sich eine bessere Übereinstimmung mit der Strahlenoptik zu ergeben. Das liegt jedoch nicht in der "Überlegenheit der geometrischen Optik" begründet, sondern wahrscheinlich in der groben Schrittweite der SNOM-Aufnahme von 350 nm in z -Richtung. Durch die grobe Rasterung erscheinen beispielsweise zwei dicht übereinander liegende Intensitätserhöhungen als eine in der Messung typischen Flammenform. Vergleicht man in Maxwell-Rechnung und Experiment die Ausdehnungen der Intensitätserhöhungen, so fällt auf, dass diese im Experiment sowohl in lateraler, als auch in meridiale Richtung deutlich größer erscheinen. Der Grund dafür kann nicht die räumliche Ausdehnung der SNOM-Spitzenöffnung (50-80 nm) im Experiment sein. Eine Erklärung liefert sehr wahrscheinlich die Wechselwirkung von SNOM-Spitze mit dem umgebenden elektrischem Feld. Effektiv werden auch schon in der Nähe erhöhter Intensitäten erhöhte Werte detektiert, obwohl dort keine oder nur eine schwache Intensität vorhanden ist.

Die Intensitäten kann man auch in Aufsicht betrachten. In Abbildung 5.6 links sind exemplarisch für drei Höhen Intensitätsbilder aus SNOM-Messungen dargestellt, auf der rechten Seite sind die aus den Simulationen ermittelten Daten aufgetragen.

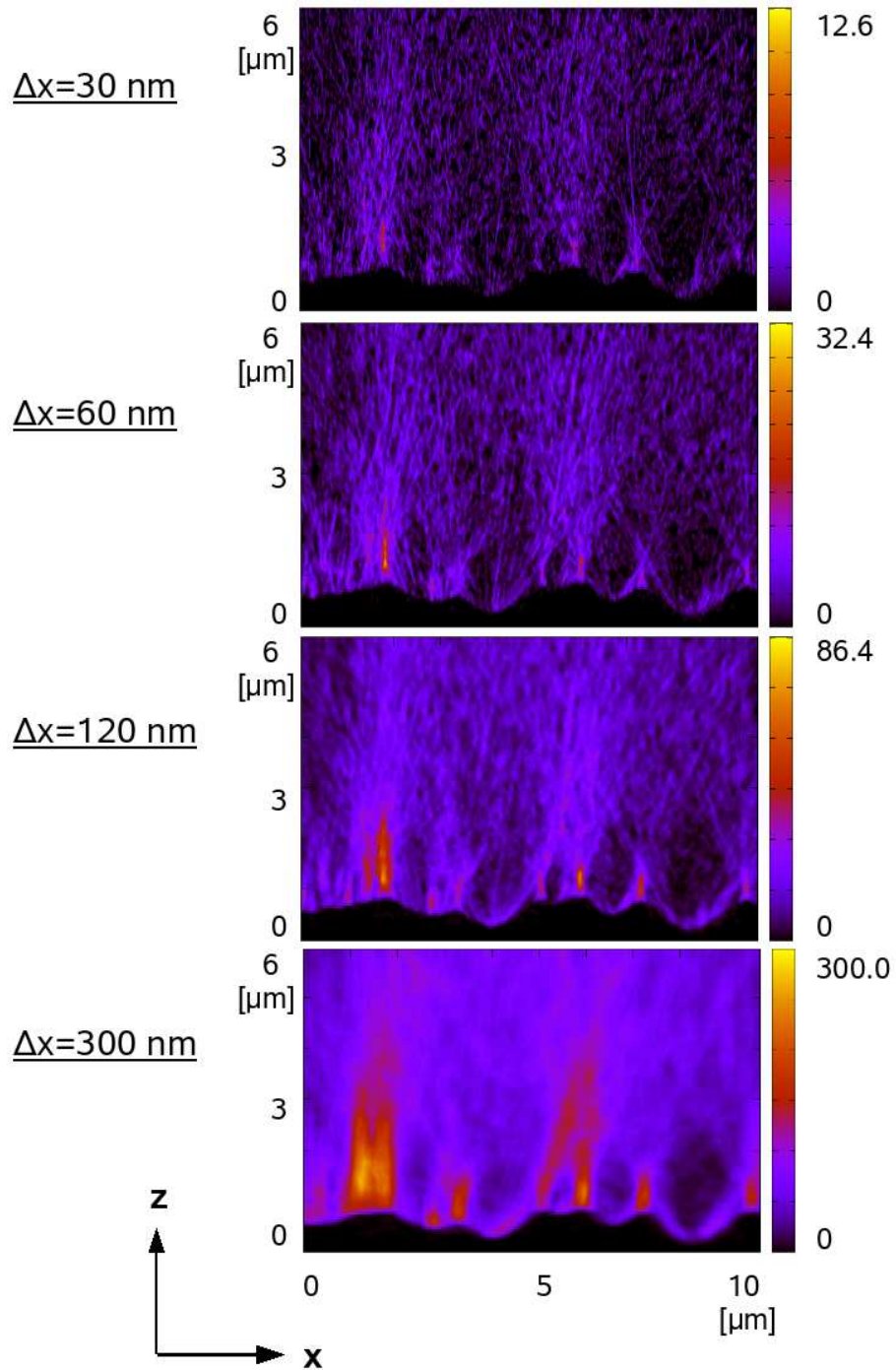


Abbildung 5.3: Mit geometrischer Optik berechnete Intensitätsprofile für verschiedene Öffnungsgrößen Δx . Die Intensitäten wurden auf Basis der Topographie in Abbildung 5.2 in drei Dimensionen bestimmt. Aus den Ergebnissen der gesamten Topographie ist hier exemplarisch ein Querschnitt dargestellt. Die Intensitäten sind in Einheiten der gezählten Strahlen dargestellt; $\lambda = 780 \text{ nm}$.

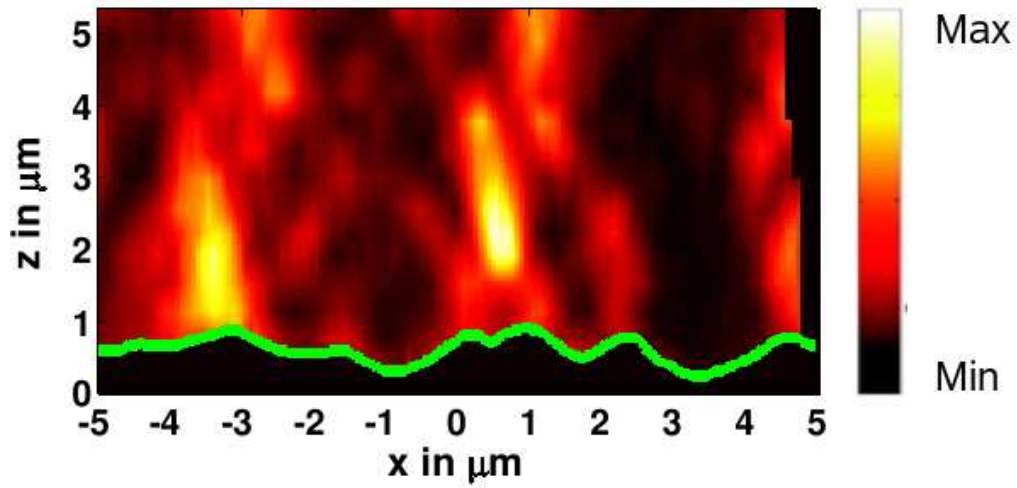


Abbildung 5.4: Mit dem SNOM gemessenes Intensitätsprofil aus [101] an der gleichen Querschnittsposition wie in Abbildung 5.3. $\lambda = 780 \text{ nm}$, Intensitäten in beliebigen Einheiten.

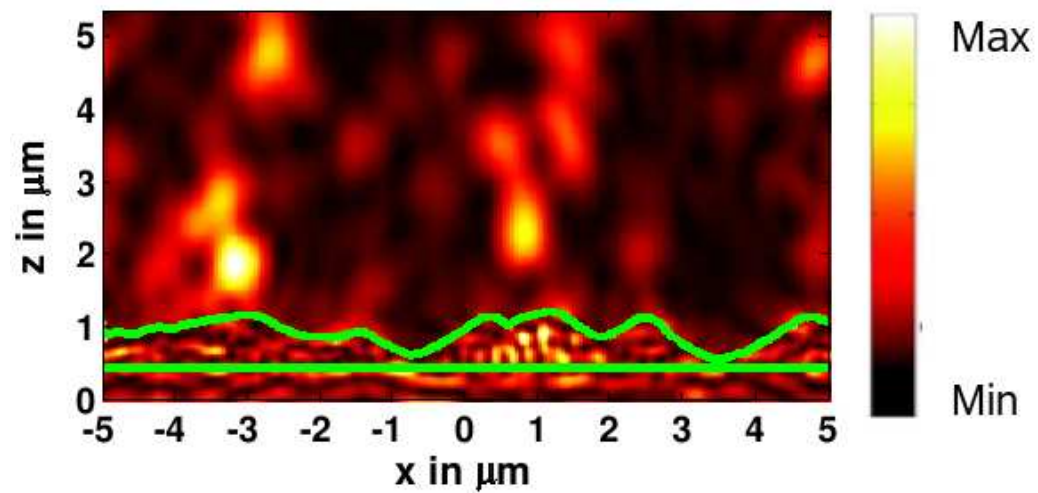


Abbildung 5.5: Maxwell-Lösung aus [101] an der gleichen Querschnittsposition wie in Abbildung 5.3. $\lambda = 780 \text{ nm}$, Intensitäten in beliebigen Einheiten.

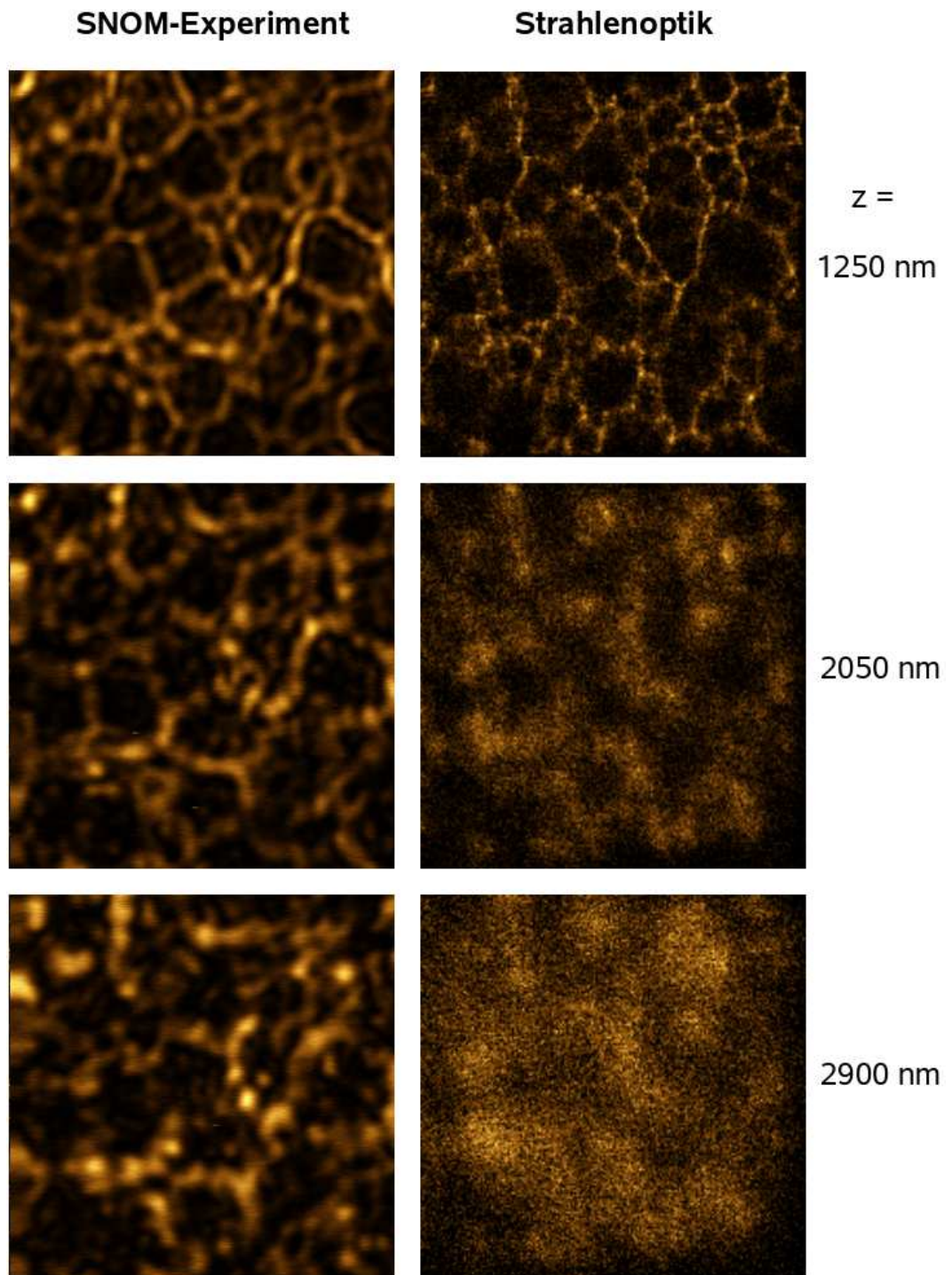


Abbildung 5.6: Intensitätsaufnahmen auf einer Fläche von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Dargestellt sind experimentelle Aufnahmen im Vergleich zu Rechnungen der Strahlenoptik für drei ausgewählte Höhen z_0 und $\Delta x = 30 \text{ nm}$. $\lambda = 488 \text{ nm}$, Intensitäten in beliebigen Einheiten.

In den Messungen zeigen sich für niedrigere Höhen in den Intensitätsbildern scharfe Ringstrukturen. Vergrößert man den Abstand von Oberfläche und Messspitze, bleiben die Ringstrukturen noch bis zu einer Höhe von $z \approx 2050$ nm erhalten. Vergleicht man das erste Intensitätsbild mit der Topographie aus Abbildung 5.2 sieht man, dass die Positionen der Ringe in etwa auf den Positionen der Kraterränder lokalisiert sind. Im Rahmen der geometrischen Optik können die in der Messung auftretenden charakteristischen Ringstrukturen und deren Position können offenbar bei $z=1250$ nm gut durch die Simulation wiedergegeben werden.

Die Intensitätserhöhungen an den Maxima wurde bereits in der Querschnittsdarstellung in Abbildung 5.4 diskutiert: Die Ringstrukturen können also im Rahmen der geometrischen Optik dadurch erklärt werden, dass Strahlen an den Kraterwänden vom Lot weggebrochen werden und deshalb zu den Maxima, also den Kraterrändern hinlaufen. Für größere Entfernungen ($z=2050$ nm und $z=2900$ nm) zur Oberfläche lösen sich diese Ringstrukturen größtenteils auf und es bilden sich stattdessen deutliche "Intensitätspunkte", die zunächst auf den ursprünglichen Ringen liegen, aus. Mit weiterer Entfernung lösen sich jegliche ringförmige Ordnungen auf (nicht gezeigt).

In den Rechnungen beobachtet man bei einer Höhe von 1250 nm ähnliche Ringstrukturen wie in den Messungen der gleichen Höhe. Im Gegensatz zur Messung bilden sich mit zunehmender Höhe keine Intensitätsspot aus. Stattdessen beobachtet man, dass die Ringstrukturen zunehmend diffus werden und schließlich nicht mehr zu erkennen sind. Mit zunehmender Distanz beobachtet man jedoch charakteristische Merkmale im Experiment, die in den Rechnungen nicht wiedergegeben werden:

- Intensitäten über den Kraterrändern bleiben mit zunehmender Höhe bestehen ohne ein diffuses Bild zu ergeben.
- Auf den Kraterrändern bilden sich mit zunehmender Höhe deutliche Intensitätsspot aus, deren Positionen sich mit der Variation der Höhe verändern.

Da die Intensitätserhöhungen mit der Variation der Höhe tendenziell auf den Kraterrändern lokalisiert bleiben, liegt die Vermutung nahe, dass an den Kraterrändern Licht spekulär gestreut wird. Diese Vorstellung ist bereits durch das erfolgreich angewendete erweiterte Ray-Tracing-Modell in Ab-

5.1. SNOM-EXPERIMENT UND STRAHLENOPTIK

schnitt 4.2 bekannt, bei dem an den Kraterrändern die Lichtstreuung anhand von Mie-Streuung an einem Partikel berechnet wurde. Aus der verwendeten Mie-Verteilung resultierte an den Kraterrändern ebenfalls ein Teil spekulär gestreuten Lichts, welcher auch die bestehen bleibenden Intensitäten der SNOM-Messung auf den Kraterrändern erklären könnte.

Bei den Messungen sollte man allerdings beachten, dass die Intensität keinen Aufschluss über die Ausbreitungsrichtung oder Herkunft des Lichts (der Photonen) gibt und kohärente Effekte eine große Rolle spielen. Diese werden in der Modellvorstellung der geometrischen Optik nicht berücksichtigt. Kohärente Effekte könnten jedoch die scharfen Intensitätsspotspots erklären, deren Position sich mit der Höhe verändert. Sollte an den Spitzen ein Teil des Lichts spekulär gestreut werden, sind Interferenz von spekulärem Licht und an den Kraterwänden gebeugtem Licht wahrscheinlich. Aber auch Gangunterschiede durch unterschiedlich lange Lichtwege im ZnO sind möglich, die zu Interferenzerscheinungen führen. Die Überprüfung der Vermutungen ist allerdings nur mit einem Ray-Tracing-Modell möglich, welches die Phaseninformation des Lichts mitberücksichtigt.

Die Abweichungen von Simulation und Messung können neben dem stark vereinfachten Modellansatz der Strahlenoptik auch noch in anderen Faktoren begründet liegen. Beispielsweise werden in der Simulation Streubeiträge, die nicht von dem Scanausschnitt herrühren, sondern von der Oberfläche über den Rand des Scans hinaus, nicht berücksichtigt. Deshalb beobachtet man in den Rechnungen in Abbildung 5.6 rechts auch mit zunehmender Höhe einen größer werdenden dunklen Bereich an den Rändern der Scanfläche.

Die Messspitze im SNOM-Experiment hingegen, detektiert auch Intensitäten, die von Oberflächenstrukturen herkommen, die nicht auf der Fläche des Topographiescans liegen. Eine andere Erklärung für Abweichungen kann auch eine asymmetrische Öffnung der SNOM-Messspitze darstellen. Auch ist die Auflösung der SNOM-Topographie, welche den Simulationen zugrunde liegt, aufgrund der Geometrie der SNOM-Spitze, die beispielsweise deutlich niedrigere Auflösungen als ein AFM besitzt, sehr beschränkt. Im Experiment ist eine Beeinflussung einer metallisierten SNOM-Spitze auf die lokalen Lichtintensitäten am Ort der Spitze möglich, welche im Modell nicht berücksichtigt wird. Abschließend läßt sich zu den Untersuchungen dieser Struktur und Wellenlänge sagen, dass die Strahlenoptik eine alternative Methode mit wenig

Rechenaufwand bietet, die die qualitative Beschreibung und ein grundlegendes Verständnis des Streuverhaltens auch im Nahfeld ermöglicht.

5.1.4 Zusammenfassung

Die Simulationen der geometrischen Optik besitzen bei Strukturen im Nanometerbereich einen gewissen Gültigkeitsbereich: Die experimentell ermittelten Intensitäten und die berechneten Intensitäten zeigen insbesondere nah über der Oberfläche bei etwa $z = 1250$ nm eine gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung. Die in der Messung auftretenden charakteristischen Ringstrukturen und deren Position können offenbar gut durch die Simulation wiedergegeben werden. Mit zunehmender Höhe z entstehen u.a. aufgrund der fehlenden kohärenten Effekte im Modell Abweichungen zum Experiment, da Interferenzen und Beugung dort offenbar eine zunehmende Rolle spielen.

Insgesamt gesehen bietet die Strahlenoptik jedoch eine alternative Methode mit wenig Rechenaufwand, die die qualitativen Verständnis des Streuverhaltens auch im Nahfeld ermöglicht.

5.2 Maxwell-Lösungen und Strahlenoptik für periodische Strukturen

Eine exakte Beschreibung für das TCO-Streuverhalten stellt die Lösung der Maxwell-Gleichungen dar. Im Gegensatz zur geometrischen Optik werden hier z.B. Beugung und Interferenzen mitberücksichtigt. Die Ergebnisse der geometrischen Optik im Nahfeld sollen hier anhand einer periodischen Struktur in 2 Dimensionen diskutiert werden.

5.2.1 Methode

Es werden Maxwell-basierte Rechnungen einfacher periodischer Strukturen von K. Bittkau et al. [98] mit Modellrechnungen der Strahlenoptik verglichen. Die Maxwell-basierten Rechnungen wurden mit der Chandezon-Methode [99, 100] realisiert, die eine kontinuierliche Lösung der Maxwell-Gleichungen erlaubt, indem die Periodizität der Strukturen ausgenutzt wird. Durch eine Transformation in ein an die Symmetrie angepasstes krummliniges Koordinatensystem, kann eine Fourierentwicklung der aus den Maxwell-Gleichungen

5.2. MAXWELL-LÖSUNGEN UND STRAHLENOPTIK FÜR PERIODISCHE STRUKTUREN

berechneten Felder vorgenommen werden. Alle untersuchten Strukturen sind periodische Dreieckstrukturen. Dreieckstrukturen mit großer Periode, d.h. großer Entfernung zueinander werden im Folgenden jedoch als Einzelstruktur bezeichnet, während direkt aneinander angrenzende Dreieckstrukturen im Folgenden als periodische Strukturen bezeichnet werden ². Die untersuchten periodischen Strukturen besitzen eine Dreiecksform mit einer Höhe von 850 nm und einer Breite von $3\text{ }\mu\text{m}$. Die sich daraus ergebenden Neigungswinkel betragen $\approx 29.5^\circ$ für die symmetrischen Strukturen und 25.2° und 35.3° für die hier gewählte asymmetrische Struktur. Die Intensität wird für das Modell der geometrischen Optik als Anzahl der Strahlen definiert, während man für die Maxwell-Rechnungen das Quadrat des elektrischen Feldes $\vec{E}$, d.h. $\|\vec{E}\|^2$ verwendet. Um für die auf geometrischer Optik basierten Rechnungen höhere Intensitäten zu erhalten, wird über fünf Programm-Durchläufe gemittelt ³. Die Intensitäten sind jeweils auf die einfallende Strahlung normiert. Als Materialen wird eine ZnO-Luft-Grenzfläche angenommen mit $n_{\text{TCO}} = 2.0$, $n_{\text{Luft}} = 1.0$ und $a_{\text{TCO}} = a_{\text{Luft}} = 0.0$. Es wird dann eine Intensitätsverteilung in Luft berechnet, wobei die einfallende, kohärente Welle senkrecht aus dem TCO auf das Interface fällt. Die verwendete Wellenlänge entspricht 658 nm.

5.2.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.7 links sind Intensitätsprofile für das Modell der geometrischen Optik dargestellt. Die rechte Seite in Abbildung 5.7 stellt die Ergebnisse der Maxwell-basierten Rechnungen im Nahfeld dar. Das TCO-Material ist schwarz markiert. Für die drei gewählten Strukturen wird folgendes beobachtet:

- Man erkennt für die mit geometrischer Optik berechnete Intensität der symmetrischen Einzelstruktur, dass die höchste Intensität in Rauteform unmittelbar über der Spitze liegt. Diese Raute kreuzen zwei breite Strahlenbündel, die von den Flanken der Dreiecksstruktur ausgehen. Links und rechts neben der Dreiecksstruktur findet man eine verhältnismäßig niedrige, homogene Intensitätsverteilung vor, die sich an den Stellen erhöht, an denen die von der Struktur kommenden Strahlenbündel diesen Bereich schneiden. In den übrigen Regionen verschwin-

²Die Periode der "Einzelstrukturen" beträgt $18\text{ }\mu\text{m}$.

³Durch die Monte-Carlo-Module der Absorptions- und Reflexionskoeffizienten kommt es zu Unregelmäßigkeiten in den Intensitätsprofilen (siehe Abschnitt 4.1.1).

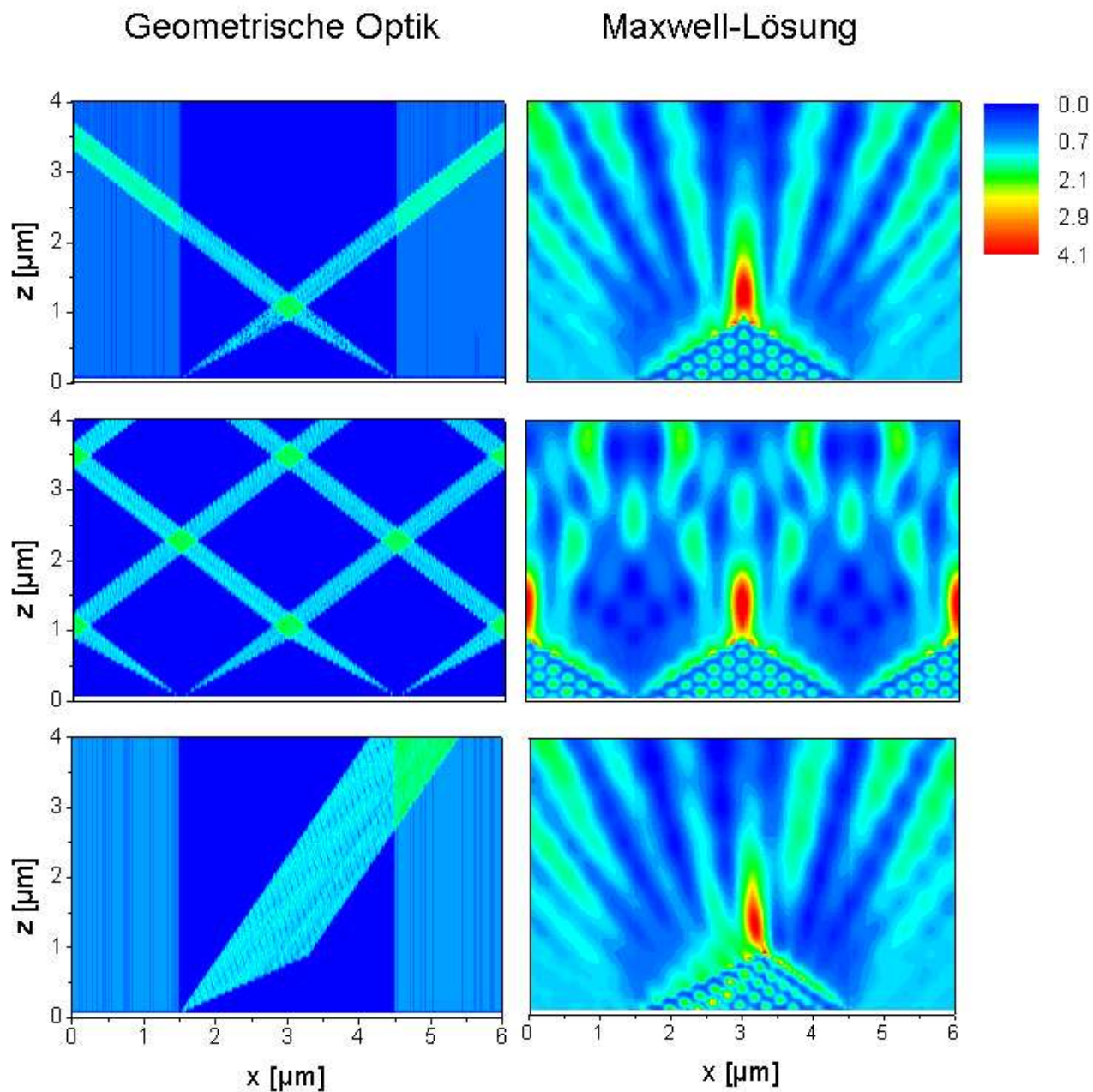


Abbildung 5.7: Geometrische Optik (links) und Maxwell-Lösungen (rechts) für eine einzelne Struktur (oben), eine periodische Struktur (Mitte) und eine asymmetrische, einzelne Struktur (unten). Die Verteilungen sind auf die einfallende Intensität (links), bzw. auf die einfallende Energiedichte (rechts) normiert.

5.2. MAXWELL-LÖSUNGEN UND STRAHLENOPTIK FÜR PERIODISCHE STRUKTUREN

det die Intensität. Die Maxwell-Rechnung der Einzelstruktur hingegen zeigt nahezu in allen Bereichen Intensitätswerte größer Null. Aber auch hier findet man unmittelbar über der Spitze die erhöhte Intensitätswerte vor. Die Intensitätsverteilungen gehen scheinbar strahlenförmig, ausgehend von der Dreieckstruktur, in alle Richtungen, wobei sich helle und dunkle Bereiche untereinander abwechseln.

- Die Ergebnisse der geometrischen Optik für die Einzelstruktur lassen sich direkt auf die periodische Struktur übertragen. Man findet auf und neben den Spitzen die gleichen Intensitätsverteilungen vor. Zwischen den Dreiecksstrukturen findet man rautenförmige Regionen, in denen die Intensität Null wird. Diese Regionen findet man ansatzweise auch in den Maxwell-Rechnungen wieder. Auch findet man die mit der geometrischen Optik berechneten Intensitätserhöhungen über den Spitzen in der Maxwell-Lösung wieder. Ein auffälliger Unterschied sind die hellen und dunklen Bereiche in den Maxwell-Rechnungen, die sich mit der geometrischen Optik nicht reproduzieren lassen.
- Im Unterschied zur symmetrischen Einzelstruktur zeigt die asymmetrische Einzelstruktur keine Intensitätserhöhung über der Spitze für die geometrische Optik. An der Flanke mit der flacheren Neigung geht ein breites Intensitätsbündel von der Spitzenflanke nach rechts oben. Die Maxwellrechnung hingegen zeigt im Unterschied dazu noch immer eine Intensitätserhöhung über der Spitze, jedoch etwas nach links verschoben. Die Seite mit der steileren Flanke zeigt zwar niedrigere Intensitäten als auf der Seite der flacheren Flanke, jedoch ist - im Gegensatz zu den Rechnungen der geometrischen Optik - ein nichtverschwindender Intensitätsanteil eindeutig vorhanden.

Mie-erweitertes Ray-Tracing-Modell im Nahfeld Zum Vergleich des in Abschnitt 4.2 vorgestellten Mie-erweiterten Modells wurde exemplarisch die asymmetrische Dreiecksstruktur ausgewertet. Die resultierende Intensitätsverteilung ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Man erkennt, dass im Gegensatz zum rein geometrisch-optischen Modell (siehe Abbildung ??) die Intensitätserhöhung über der Spitze verhältnismäßig gut wiedergegeben werden kann. Allerdings beobachtet man hier keine hohen Intensitätswerte in den durch die geometrisch-optische Rechnung dunklen Bereiche, die in der Maxwell-Rechnung klar zu erkennen sind.

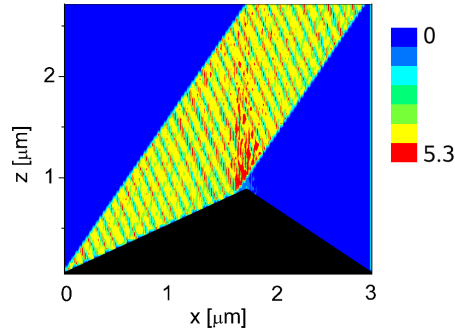


Abbildung 5.8: Simulation der asymmetrischen Zacke durch das Mie-erweiterte Ray-Tracing-Modell mit $r_{Partikel} = r_{Spitze} = 100$ nm (Intensitäten in beliebigen Einheiten).

5.2.3 Diskussion

Bei den auffälligen strahlenförmigen Intensitäten in den Maxwell-Rechnungen könnte man vermuten, dass es sich um Beugungsordnungen analog zu den Beugungsordnungen eines Gitters handelt. Die Winkel der ersten "Intensitätsstrahlen" liegen bei 0° , 9° , 18° und 27° . Bei der hier vorhandenen Periodizität $P=18 \mu m$ und $\lambda = 658 nm$ erhält man jedoch nach Gleichung 2.11 die Winkel $\Phi_l = 2.1^\circ$, 4.2° , 6.3° , 8.4° , 10.5° , 12.7° , 14.8° , usw. Diese liegen jedoch viel zu dicht nebeneinander. Die "Intensitätsstrahlen" sind also nicht in den Beugungsordnungen eines Gitters begründet.

In Abbildung 5.7 links sind die für die geometrische Optik typischen parallelen Strahlenverläufe gut zu erkennen. Solange sich zwei Strahlenbündel nicht kreuzen, beobachtet man eine konstante Intensität entlang des Strahlenverlaufs. In Bereichen, die nicht von Strahlenbündeln durchlaufen werden, ist deshalb die Intensität gleich null. Die erhöhte Intensität über der Spitze liegt in dem Überkreuzen der zwei Strahlenbündel begründet, die von den Flanken der Dreiecke zur Spitze hin (vom Lot weg) gebrochen werden. Diese Intensitätserhöhung über der Spitze ist qualitativ in guter Übereinstimmung mit den Maxwell-Rechnungen. In der Maxwell-Rechnung beobachtet man allerdings etwa doppelt so hohe Intensitätswerte über der Spitze als für die Rechnung der Strahlenoptik. Dies ist wahrscheinlich durch konstruktive Interferenz zu erklären, die dann eintritt, wenn der Weg der Strahlen in den einzelnen Medien, und damit auch die Phasen identisch sind.

5.2. MAXWELL-LÖSUNGEN UND STRAHLENOPTIK FÜR PERIODISCHE STRUKTUREN

Die Maxwell-Rechnung liefert Intensitätswerte an nahezu allen anderen Stellen im Bildausschnitt, wo nichtverschwindende Intensitätswerte durch die geometrische Optik nicht erklärbar sind. Besonders auffällig ist, dass in der Maxwell-Lösung oberhalb der Spitze die Intensität auch mit zunehmender Höhe nicht vollständig verschwindet. Der gleiche Effekt wurde auch schon in Abschnitt 5.1.1 an den Spitzen der Kraterränder beobachtet, bei denen Intensitäten auf den Kraterrändern auch mit zunehmender Höhe noch erhalten blieben. Dies wird auch für die asymmetrische Dreieckstruktur beobachtet, bei der das Intensitätsmaximum allerdings etwas nach links verschoben ist.

An der hier verwendeten asymmetrischen Struktur ist das Streuverhalten sogar nahezu unabhängig vom Neigungswinkel der Struktur. An der rechten Flanke der asymmetrischen Struktur findet analog der geometrischen Optik aufgrund des Neigungswinkels von 35.5° Totalreflexion statt. Für die Maxwell-Lösung findet man aber auch dort durchgehende Intensitäten, wo die Intensitäten für die geometrische Optik Null sind. Da es in den Rechnungen für die geometrische Optik aufgrund der Totalreflexion an einer Pyramidenflanke keine Überlagerung von zwei Strahlenbündeln gibt, beobachtet man auch keine Intensitätserhöhung über der Spitze. Diese Intensitätserhöhung wird für das Mie-erweiterte Ray-Tracing-Modell hingegen gut wiedergegeben, da hier an der Spitze vorwärtsgerichtete Strahlen generiert werden, die sich mit dem geometrischen Anteil überlagern. Dennoch sieht man anhand von Abbildung 5.8, dass die Beugung⁴ durch das Mie-erweiterte Modell nicht vollkommen beschrieben wird. Die Lichtausbreitung analog zum Mie-erweiterten Modells müßte mit weit höheren Intensitäten in alle Richtungen des Raums erfolgen. Die sich abwechselnden, hellen und dunklen Intensitätswerte in allen Bildern der Maxwell-Lösung können durch keines der auf Strahlenoptik basierten Modelle reproduziert werden. Dies liegt vermutlich vor allem daran, dass die hier verwendeten Ray-Tracing-Modelle keine kohärenten Effekte berücksichtigen. Diese Bereiche sind höchstwahrscheinlich durch konstruktive bzw. destruktive Interferenzen der elektromagnetischen Felder zu erklären.

⁴Mit Beugung wird hier die Richtungsänderung der Lichtstrahlen beim Übergang von einem Medium in ein anderes bezeichnet, welche nicht gemäß dem Snellius'schen Brechungsgesetz geschieht.

5.2.4 Zusammenfassung

Die geometrische Optik liefert besonders an Stellen maximaler Intensität für die symmetrischen Strukturen eine qualitativ gute Übereinstimmung. Auch die Tendenzen an der asymmetrischen Spitze für die Seite der steilen Flanke werden tendenziell richtig wiedergegeben. Dennoch tauchen aufgrund der starken Vereinfachungen des Modells der geometrischen Optik als Ausbreitung der Intensitäten in parallelen Strahlenbündeln im hier betrachteten Nahfeld zahlreiche Unterschiede zwischen den Modellrechnungen auf, die durch Beugung und Interferenzen begründet sind. Die Beugungseffekte können jedoch im Rahmen des Mie-erweiterten-Ray-Tracing-Modell in bessere Näherung wiedergegeben werden.

Durch den Vergleich von geometrischer Optik und Maxwell-Lösung konnte weiterhin das Verständnis der SNOM-Messresultate vertieft werden.

5.3 Strahlenoptik in Solarzellen

Nach den umfangreichen Betrachtungen von Strahlenoptik und Maxwell-Lösung stellt sich die Frage, inwieweit die geometrische Optik in der Solarzelle anwendbar ist. Zur Beschreibung der Lichtstreuung in Solarzellen existieren bereits zahlreiche Veröffentlichungen [51,102,109–115]. Der Schwerpunkt liegt hier auf der Anwendung der geometrischen Optik.

In Abschnitt 4.1.3 wurden bereits die Winkelverteilungen der realen Schichten Asahi und ZnO-40s im Silizium diskutiert. Diese Ergebnisse konnten nicht mit Messungen im Silizium verglichen werden, da bisher noch keine Messmethode von Streumessungen im Silizium entwickelt werden konnte. Anhand der Lösung der Maxwell-Gleichung im Nahfeld bietet sich nun eine Methode, die Gültigkeit der geometrischen Optik zu überprüfen. Dazu wird hier exemplarisch nur eine Wellenlänge von 644 nm untersucht und die in Abschnitt 5.2 verwendete symmetrische Dreiecksstruktur diskutiert. In die Diskussion werden Reflexionsverluste am Rückkontakt [106–108] miteinbezogen.

5.3.1 Ergebnisse

Zur Diskussion der geometrischen Optik in Solarzellen werden Rechnungen der geometrischen Optik und Lösungen der Maxwell-Gleichungen an einer

5.3. STRAHLENOPTIK IN SOLARZELLEN

Grenzschicht von Zinkoxid auf amorphem Silizium betrachtet. Die einfallende, homogene Welle ist entlang der z-Achse orientiert und erreicht die Grenzfläche vom ZnO-Material aus kommend. Es wurde nur der Fall einer Wellenlänge mit $\lambda = 644 \text{ nm}$ behandelt. Die Intensitätsprofile wurden für die geometrische Optik über jeweils fünf Programmdurchläufe gemittelt und für beide Rechenmethoden (Maxwell / geometrische Optik) jeweils auf die einfallende Welle normiert. Es werden nur die Intensitäten im Silizium berechnet. Die verwendeten Brechungsindizes sind $n_{\text{ZnO}} = 2.0$, $n_{\text{Si}} = 4.5$, die Extinktionskoeffizienten $\kappa_{\text{ZnO}} = 0.0$ und $\kappa_{\text{Si}} = 0.21974$. Aus dem Extinktionskoeffizienten wurde der für die Strahlenoptik notwendige Absorptionskoeffizient a bestimmt:

$$a = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa = 42878 \text{ cm}^{-1}. \quad (5.1)$$

Um die Normierungen beider Rechnungen zu überprüfen, wurde zunächst eine glatte Grenzschicht gerechnet. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 5.9 oben dargestellt. Bei $z = 0$ befindet sich die Grenzfläche, $z > 0$ zeigt die Intensitätsverteilungen im Silizium. Man sieht, dass die Intensitäten im Silizium in beiden Rechnungen sehr gut übereinstimmen. Die leicht inhomogene Struktur in der Rechnung der geometrischen Optik resultiert aus den einzelnen Strahlen, die durch die Monte-Carlo-Module für Reflexion und Absorption statistische Abweichungen zeigen. In Abbildung 5.9 unten sind die über alle N x-Werte gemittelten Intensitäten $I_x(z)$ als Funktion der Höhe z für beide Rechnungen aufgetragen mit

$$I_x(z) = \frac{1}{N} \sum_{x_1}^{x_N} I_x \quad n = 1, 2, 3, \dots, N \quad (5.2)$$

Man sieht, dass die gemittelten Intensitätswerte $I_x(z)$ der geometrischen Optik und der Maxwell-Lösung genau übereinander liegen. Nur beim niedrigsten Wert für z gibt es Abweichungen. Dies liegt daran, dass bei dem Simulationsprogramm der geometrischen Optik direkt auf der Grenzfläche keine Intensitäten mehr gezählt werden. Der restliche Kurvenverlauf ist mit dem der Maxwell-Lösung identisch.

In Abbildung 5.10 oben sind die Ergebnisse für Maxwell-Lösung (links) und geometrische Optik (rechts) für die symmetrische Dreiecksstruktur aus Abschnitt 5.2 an einer ZnO-Silizium-Grenzschicht dargestellt. Es zeigen sich in den Intensitätsabbildungen beider Rechnungen sehr gute Übereinstimmungen. Im Gegensatz zu den Resultaten in Abschnitt 5.2 beobachtet man keine

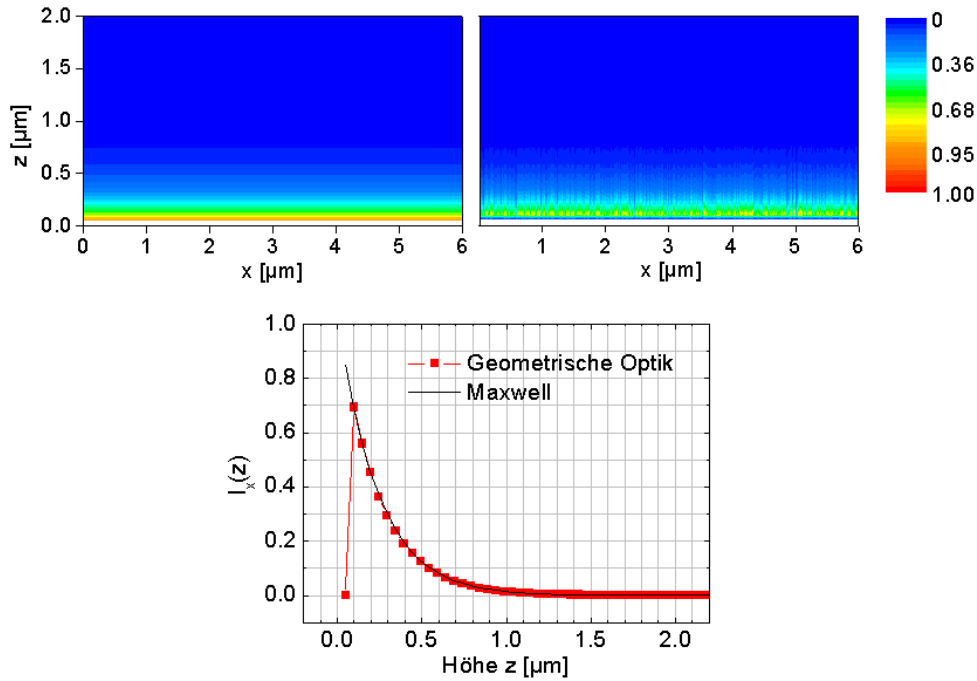


Abbildung 5.9: Oben: Maxwell-Lösung (links) und Rechnungen mit geometrischer Optik (rechts) beim Übergang ZnO-Silizium an einer glatten Grenzschicht mit $\lambda = 644 \text{ nm}$. Unten: Über x gemitteltes Intensitätsprofil für die glatten Grenzflächen.

Intensitätserhöhungen über der Spitze der Struktur, sondern eher ein gegenteiliger Trend mit verschwindender Intensität in der Spitzenumgebung. Eine leichte Erhöhung der Intensitäten findet man an den Sockeln der Dreiecksstruktur vor. Die gute Übereinstimmung der beiden Rechnungen liegt höchstwahrscheinlich in der effektiven Wellenlänge des amorphen Siliziums $\lambda_{\text{Silizium}} = \frac{\lambda_{\text{Luft}}}{n_{\text{Silizium}}} = 144 \text{ nm}$ begründet. Durch eine mehr als viermal kleinere Wellenlänge im Silizium als in Luft, ändert sich das Verhältnis Strukturgröße - Wellenlänge und erlaubt eine bessere Näherung durch die geometrische Optik. Die Trends der Intensitätsverteilungen lassen sich im Rahmen der geometrischen Optik damit begründen, dass das Licht an der Grenzschicht ZnO-Silizium jetzt zum Lot hin gebrochen wird und nicht wie beim Übergang ZnO-Luft vom Lot weg. Dies bedeutet, dass die Strahlen sich von der Spitze der Dreiecksstruktur wegbewegen. In Abbildung 5.10 unten ist die Differenz

5.3. STRAHLENOPTIK IN SOLARZELLEN

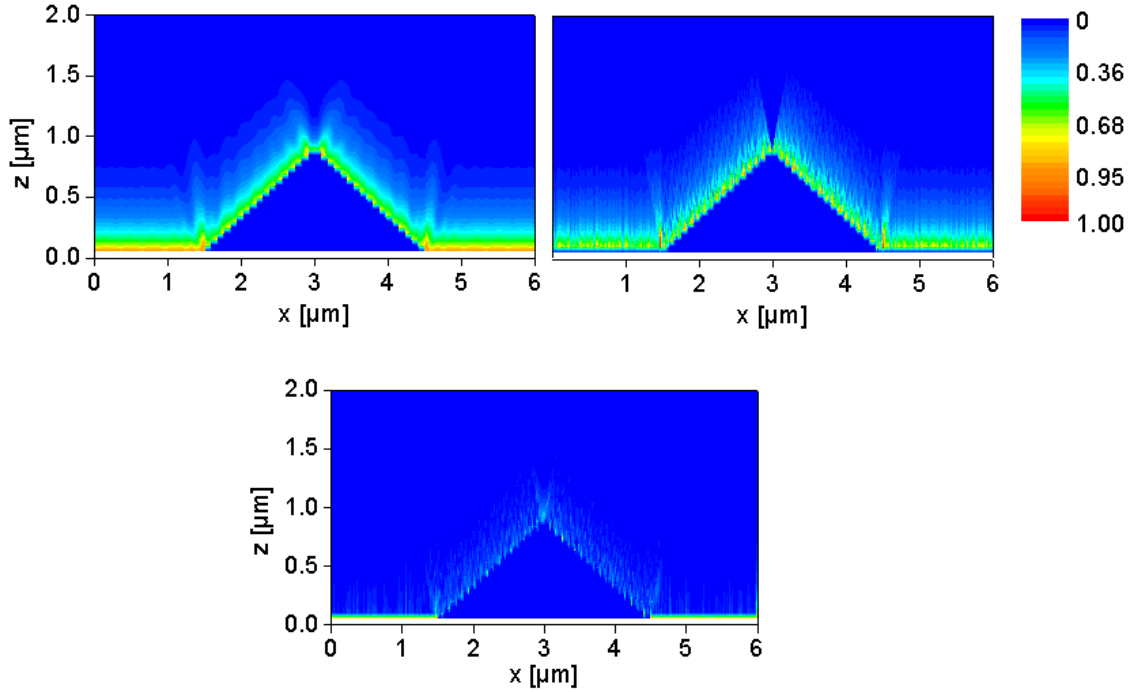


Abbildung 5.10: Oben: Maxwell-Rechnungen (links) und Rechnungen mit geometrischer Optik (rechts) beim Übergang ZnO-Silizium an einer strukturierten Grenzschicht. Unten: Differenz der Intensitäten aus beiden Rechnungen. $\lambda = 644 \text{ nm}$.

der Maxwell-Lösung und der Strahlenoptik ΔI aufgetragen mit

$$\Delta I = \|I_{\text{Maxwell}} - I_{\text{geom. Optik}}\| \quad (5.3)$$

Es wurde jeweils die gleiche Skalierung wie in Abbildung 5.10 oben gewählt. Die Abweichungen sind verhältnismäßig klein. Leichte Abweichungen beobachtet man vor allem an der Spitze und den zwei Sockeln der Struktur. Außerdem gibt es durch die Monte-Carlo-Module in den Rechnungen der geometrischen Optik feine Inhomogenitäten einzelner Strahlen, die durch Mittelungen über mehr Programmdurchläufe kleiner werden.

Die gute Übereinstimmung von geometrischer Optik und Maxwell-Lösung führt zu dem Schluss, dass für die hier untersuchte Struktur und Wellenlänge ein spekulärer Anteil im Silizium nur durch den Neigungswinkel 0° auf der Grenzfläche TCO-Silizium entstehen kann. An Luft hingegen wurde ein sehr

hoher spekularer Anteil gemessen, auch wenn die Oberflächen fast keine Neigungswinkel bei 0° aufwiesen (vergleiche Abbildungen 3.4, 3.4 und 4.3). Diese Tendenz weist auf ein stark unterschiedliches Streuverhalten an Luft im Vergleich zum Streuverhalten im Silizium hin.

Bei der Betrachtung der Intensitätsverteilungen in Abbildung 5.10 stellt sich unmittelbar die Frage, auf welche Weise eine Texturierung nun Absorptionsgewinne in der Solarzelle bringt. Da die exakte Lösung anhand der Maxwell-Gleichungen eine gute Übereinstimmung mit dem Ray-Tracing-Modell an der vorher betrachteten Struktur ergibt (siehe Abbildung 5.10), kann diese Frage anhand der geometrischen Optik diskutiert werden. Eine erhöhte Absorption folgt im Rahmen der geometrischen Optik aus einer Wegverlängerung in der Silizium-Schicht gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2.42).

5.3.2 Diskussion

Das optische Verhalten einer TCO-Texturierung in der Solarzelle soll anhand der bereits untersuchten Dreiecksstruktur mit einer Breite von $3\ \mu\text{m}$ und einer Höhe von $850\ \text{nm}$ diskutiert werden. Geht man von einer darauf $350\ \text{nm}$ dicken konform abgeschiedenen Silizium-Schicht aus, so lässt sich der Weg von an der Dreieckstruktur gebrochenen Strahlen durch den Einfallswinkel θ_e und θ_t bestimmen. Die sind aufgrund der Dimensionen der diskutierten Struktur festgelegt auf $\theta_e = 29.5^\circ$ und $\theta_t = 12.6^\circ$. In Abbildung 5.11 ist die gesuchte Strecke x als grüner Pfeil eingetragen. Man erhält

$$y = 350\ \text{nm} \cdot \cos \theta_e = 304.6\ \text{nm} \quad \text{und} \quad (5.4)$$

$$x = \frac{y}{\cos \theta_t} = 312.1\ \text{nm}. \quad (5.5)$$

Gegenüber einer glatten Struktur hat man also für die hier angenommenen Parameter und Struktur eine *Wegverkürzung* von $350\ \text{nm} - x = 37.9\ \text{nm}$. Berücksichtigt man auch, dass der Strahl am Rückreflektor zurückreflektiert wird, ergeben sich $75.8\ \text{nm}$, also eine um 10.8% *verkürzte Weglänge* im Vergleich zu einer glatten Schicht.

Eine andere Situation stellt sich ein, wenn Strahlen in der Nähe einer Spitze gebrochen werden. Dieser Fall ist in Abbildung 5.12 links eingezeichnet. Für einen optimierten Neigungswinkel der Struktur ist es möglich, den Strahlenverlauf so zu manipulieren, dass er nach der Reflexion nahezu parallel zur

5.3. STRAHLENOPTIK IN SOLARZELLEN

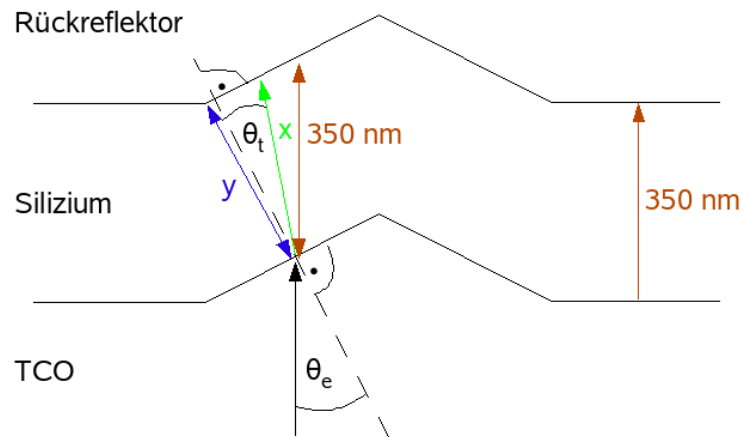


Abbildung 5.11: Erklärung zur Berechnung der Weglänge eines Strahlenverlaufs.

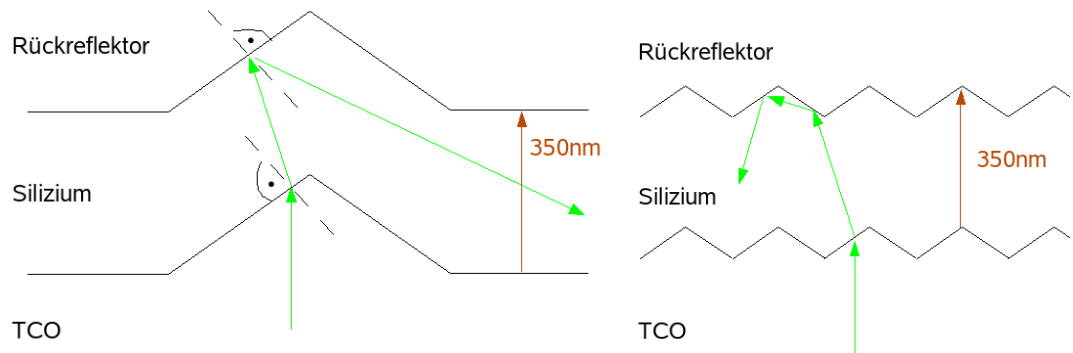


Abbildung 5.12: Links: Wegverlängerung von Strahlen, die in der Nähe der Spitzen gebrochen werden. Rechts: Ungünstige Reflexion am Rückkontakt, die zu Absorptionsverlusten am Rückkontakt führt.

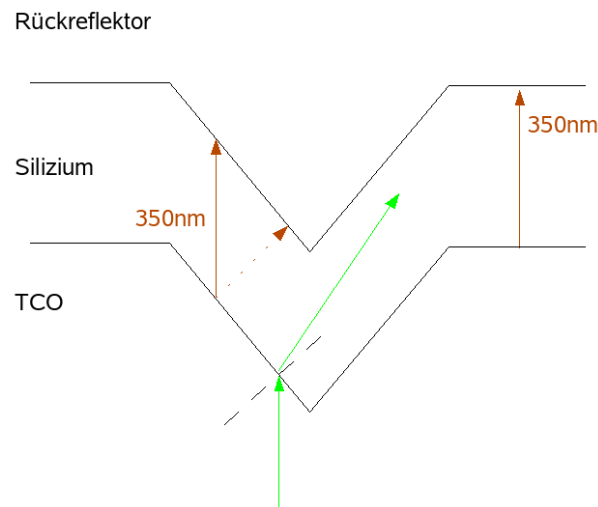


Abbildung 5.13: Wegverlängerung von Strahlen durch steile Neigungswinkel.

Struktur in der Silizium-Schicht verläuft. Auf diese Weise ist es möglich, den Lichtweg um ein Vielfaches zu verlängern. Um jedoch keine dominante Wegeverkürzung – wie in Abbildung 5.11 diskutiert – zu erhalten, ist eine hohe Dichte an Spitzen notwendig. Erhöht man jedoch die Dichte der Spitzen, um diesen Effekt auszunutzen, muss dabei beachtet werden, dass Strahlen möglichst nicht, wie in Abbildung 5.12 rechts dargestellt, doppelt am Rückreflektor reflektiert werden, um parasitäre Absorption zu vermeiden.

Günstiger wäre es, eine Wegverlängerung der Strahlen schon vor der Reflexion am Rückkontakt, zu erhalten. Dies erreicht man durch steilere Neigungswinkel. In Abbildung 5.13 ist dieser Fall anhand eine Beispiel-Textur skizziert. Der Strahl wird direkt nach dem 1. Auftreffen so gestreut, dass er dem Verlauf der Struktur folgt. Dadurch kann die Absorptionswahrscheinlichkeit des Strahls erhöht werden, *bevor* dieser am Rückkontakt angelangt ist und möglicherweise dort absorbiert wird (und somit nicht zur Ladungsträger-Generierung beiträgt). Ein Vorteil der Wegverlängerung durch steile Neigungswinkel liegt darin, dass bei konformer Abscheidung des Siliziums auf der TCO-Schicht, die Distanzen zwischen den Kontakten effektiv verringert werden (Abbildung 5.13, rote gepunktete Linie). Dadurch werden auch Ladungsträger eingesammelt, die kleinere Diffusionslängen besitzen. Für sehr niedrige Absorptionskoeffizienten wird eine Wegverlängerung durch

5.3. STRAHLENOPTIK IN SOLARZELLEN

Light Trapping wichtig. Dabei muss die Struktur so gewählt werden, dass das Licht bei der Rückkehr zur Silizium-TCO-Grenzschicht in Winkel gebrochen wird, die über dem Totalreflexionswinkel der Grenzschicht Silizium-TCO liegen. Dieser Fall ist an einem Beispiel mit nichtkonformer Silizium-Silber-Grenzschicht in Abbildung 5.14 links gezeigt. Betrachtet man die Brechungsindizes $n_{TCO} = 2.0$ und $n_{Silizium} = 4.5$, so erhält man die in Abbildung 5.14 rechts abgebildete Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels. Der Totalreflexionswinkel liegt hier bei 26.4° . Dieser Winkel muss für eine Lichtfalle bei dem Auftreff vom Silizium auf die TCO-Grenzfläche überschritten werden, damit die Grenzfläche wie ein Reflektor wirkt.

Dass es sich bei den in Solarzellen eingesetzten Texturierungen meistens um random-texturierte Strukturen handelt, erschwert die systematische Berechnung optischer Lichtwege und damit deren Optimierung. Nicht nur eine Strategier zur Wegverlängerung, sondern eine Kombination ist bei random-texturierten Strukturen wahrscheinlich. Dennoch können bei einer vorliegenden Struktur und festgehaltener Wellenlänge mithilfe der geometrischen Optik lokal die Lichtwege und dominante Prozesse analysiert und im nächsten Schritt gegebenenfalls experimentell verbessert werden.

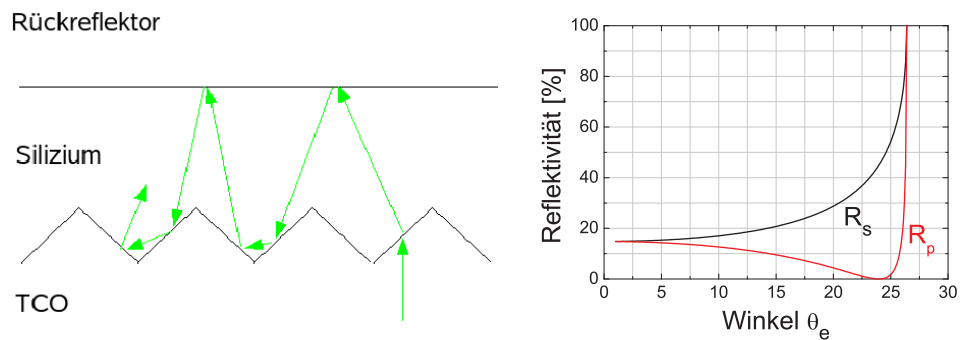


Abbildung 5.14: Links: Wegverlängerung von Strahlen durch eine Lichtfalle. Rechts: Reflektivität an der Silizium-TCO-Grenzfläche für parallel polarisiertes (R_p) und senkrecht polarisiertes (R_s) Licht.

5.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die in der vorherigen Abschnitten diskutierten Ergebnisse für die Grenzfläche TCO-Luft konnten zwar die Trends von Messergebnissen vorhergesagt werden, es zeigten sich dennoch deutliche Unterschiede, die insbesondere in Abschnitt 5.2 klar zu erkennen sind. In diesem Abschnitt wurde jedoch gezeigt, dass die geometrische Optik an einer TCO-Silizium-Grenzfläche hingegen ein sehr gut geeignetes Modell zur Beschreibung der Lichtstreuung bzw. der Lichtwege für die untersuchte Struktur und Wellenlänge darstellt.

Der in der Solarzelle auftretende Übergang vom optisch dünneren Medium in ein optisch dichteres Medium zeigt ein vollkommen anderes Streuverhalten als an Luft, bei dem ein Übergang von einem optisch dichtem Medium in ein optisch dünnes Medium vorliegt: An Luft beobachtet man - sowohl in Messung, als in Simulation - eine Intensitätserhöhung über den Maxima der Struktur, während im Silizium die Intensität über den Maxima Null wird. Aufgrund dieser und anderer Unterschiede sollte der Nutzen von Streumessungen an Luft, wie sie im Allgemeinen praktiziert werden, noch einmal überdacht werden.

Um Aussagen über die Qualität der Lichtstreuung einer Texturierung machen zu können, ist man auf Simulationen beschränkt, da direkte Streumessungen im Silizium nicht möglich sind. Die geometrische Optik bietet dazu gute Möglichkeiten, auch um bisherige Arbeiten von Verknüpfungen der Strukturgrößen mit dem Streuverhalten [20,102,109] fortzusetzen. Dennoch ist die Strahlenoptik auf den Vergleich der Maxwell-Lösung angewiesen,

- da sichergestellt werden muss, dass geometrische Optik für die vorgefundenen Parameter (Struktur, Wellenlänge, Brechungsindex, Absorptionskoeffizient) anwendbar ist
- da die Absorption zum Quadrat des elektrischen Feldes proportional ist und möglicherweise ungünstige (destruktive) oder günstige (konstruktive) Überlagerungen von Feldern aufgrund der Texturierung diskutiert werden müssen.

Doch auch umgekehrt sind die Ergebnisse der Maxwell-Lösung für ein detailliertes Verständnis auf ein Modell der Strahlenoptik angewiesen,

- um Informationen über die Richtung der Lichtausbreitung zu gewinnen,

5.3. STRAHLENOPTIK IN SOLARZELLEN

- um kohärente und nichtkohärente Effekte trennen zu können und
- um eine Korrelation des Streuverhaltens im Nah- und Fernfeld herzustellen.

In den zwei vorhergehenden Abschnitten wurden drei verschiedene Optimierungsstrategien der Optik in der Solarzelle durch die TCO-Texturierung diskutiert, welche hier noch einmal aufgezählt sind:

- Wegverlängerung durch Reflexion von Strahlen, die in der Nähe der Spitzen in die Silizium-Schicht eingekoppelt werden (vergleiche Abbildung 5.12)
 - Nachteil: Relativ frühe Absorptionsverluste am Rückkontakt durch die Erhöhung der Spitzendichte wahrscheinlich
- Wegverlängerung durch steile Neigungswinkel (vergleiche Abbildung 5.13)
 - Vorteile: Wegverlängerung und damit erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit im Silizium schon vor Erreichen des Rückkontakts; bei konformer Silizium-Rückkontakt-Grenzfläche wird die Distanz zwischen Front- und Rückkontakt verringert und erlaubt so die Abführung von Ladungsträgern auch mit kleinerer Diffusionslänge.
- Wegverlängerung durch eine Lichtfalle (vergleiche Abbildung 5.14).

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Streuverhalten verschiedener realer und fiktiver Frontkontakt-Texturen untersucht. Im Vordergrund der Forschungsarbeiten stand die Relation der Oberflächenstruktur zum Streuverhalten der texturierten Schichten und die Anwendbarkeit der geometrischen Optik für TCO-Grenzflächenstrukturen. Dazu wurde eine Software auf der Basis von geometrischer Optik und AFM-Daten zur Analyse des Streuverhaltens entwickelt. Die Simulationsdaten wurden anhand von winkelabhängigen Messungen (Fernfeld), Messungen mit dem SNOM (Nahfeld) und analogen Rechnungen durch die Lösung der Maxwell-Gleichungen (Nahfeld) analysiert. Betrachtet wurde bezüglich der Messungen eine TCO-Luft-Grenzschicht, bei den Simulationen wurde zusätzlich auch eine TCO-Silizium-Grenzschicht diskutiert, wie man sie auch in Solarzellen vorfindet.

Die Tendenzen der Streueigenschaften für die analysierten Schichten konnten im Fernfeld mit dem Modell der geometrischen Optik weitestgehend verstanden werden. Im Detail weichen Rechnung und Simulation jedoch voneinander ab. Die Differenzen zwischen Messung und Simulation konnten mithilfe einem durch Mie-Streuung erweiterten Modell erklärt werden, wobei dabei den Spitzen und Kanten auf der Oberflächenstruktur ein besonderes Streuverhalten zugeordnet wird.

Im Nahfeld konnten SNOM-Messergebnisse für die Intensitäten vor allem dicht über der Oberfläche durch die Rechnungen der geometrischen Optik reproduziert werden. Bei größeren Abständen von der Oberfläche erhält man jedoch eine schlechtere Übereinstimmung von Messung und Simulation, die

auch durch den Vergleich mit der Maxwell-Lösung von periodischen Strukturen deutlicher wird.

Angewandt auf eine TCO-Silizium-Schicht in der Solarzelle im Nahfeld, ergibt sich im Vergleich mit der Maxwell-Lösung jedoch eine sehr gute Übereinstimmung mit den Rechnungen der geometrischen Optik. Dies liegt vor allem in der effektiven Wellenlänge der Silizium-Schicht begründet, die um ein Vielfaches kleiner als an Luft ist. Aus den Rechnungen der Maxwell-Lösung ergibt sich auch ein vollkommen anderes Streuverhalten für eine TCO-Silizium-Grenzschicht als für eine TCO-Luft-Grenzschicht. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die üblichen Methoden der Streumessungen an Luft noch einmal überdacht werden sollten. Zuletzt konnten mit der geometrischen Optik Strategien der Wegverlängerung durch die Frontkontakt-Textur in der Solarzelle diskutiert werden.

Zukünftige Forschungsarbeiten können sich mit einer Spektralanalyse befassen, um die Wellenlängenbereiche, in denen die geometrische Optik für die in Solarzellen typischerweise verwendeten Texturen eine gute Näherung darstellt, zu definieren. Zum besseren Verständnis der lokalen Einflüsse von Beugung, Interferenz und Dimension der Wellenlänge ist beispielsweise die Implementierung der Phaseninformation in das Ray-Tracing-Modell notwendig. Parallel sollte versucht werden, die bisher verwendeten TCO-Texturierungen durch die im vorigen Abschnitt diskutierten Streumechanismen auch im Experiment zu verbessern.

Kapitel 7

Anhang

Literaturverzeichnis

- [1] *Die Rechnung zahlen wir*, ZEIT online, dpa, Reuters, 22.5.2008 (2008).
- [2] K.-O. Sattler, *Im Griff des Energiehungers* Das Parlament, 30, (2006).
- [3] F. Vorholz, *Vierter Ölschock*, DIE ZEIT, 23, 29.05.2008 (2008).
- [4] *Die Welt ist in Sorge wegen des hohen Ölpreises*, Frankfurter Allgemeine Zeitung, 08.06.2008 (2008).
- [5] Weltklimareport *Climate Change 2007*, IPCC Fourth Assessment Report (AR4), <http://www.ipcc.ch/index.htm> (2007).
- [6] T. Epkenhans, *Die hybride Macht am Golf*, Das Parlament, 37 (2007).
- [7] M. Thumann *Was wollen die Scheichs?* DIE ZEIT, 23, 29.05.2008 (2008).
- [8] H.-J. Fell und C. Pfeiffer *Chance Energiekrise, Der solare Ausweg aus der fossil-atomaren Sackgasse*, Solarpraxis Verlag Berlin (2006).
- [9] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, *TCO and light trapping in silicon thin film solar cells*, Solar Energy, 77, 6, 917-930 (2004).

- [10] A. V. Shah, M. Vanecek, J. Meier, F. Meillaud, J. Guillet, D. Fischer, C. Droz, X. Niquille, S. Faÿ, E. Vallat-Sauvain, V. Terrazzoni-Daudrix, J. Bailat, *Basic efficiency limits, recent experimental results and novel light-trapping schemes in a-Si : H, μ c-Si : H and 'micromorph tandem' solar cells*, Journal of Non-crystalline Solids, 338, 639-645 (2004).
- [11] J. A. A. Selvan, Y. M. Li, S. Y. Guo, A. E. Delahoy, *Advanced nano-crystalline SIM solar cell structures using novel transparent conducting light trapping oxides (TCLO)*, Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2005, 1492-1495 (2005).
- [12] J. Bailat, D. Domine, R. Schluchter, J. Steinhauser, S. Faÿ, F. Freitas, C. Bucher, L. Feitknecht, X. Niquille, T. Tschärner, A. Shah, C. Ballif, *High-efficiency p-i-n microcrystalline and micromorph thin film silicon solar cells deposited on LPCVD ZnO coated glass substrates* Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1533-1536 (2006).
- [13] H. Schade, P. Lechner, R. Geyer, H. Stiebig, B. Rech, O. Kluth, *Texture properties of TCO uniquely determining light trapping in thin-film silicon solar cells*, Conference Record of the Thirty-First IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2005, 1436-1439 (2005).
- [14] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H.W. Schock, *Texture etched ZnO : Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells*, Thin Solid Films, 351, 1-2, 247-253 (1999).
- [15] M. Berginski, *Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Dissertation, Rheinisch-westfälische technische Hochschule, Aachen (2007).
- [16] J. Krč, F. Smole, M. Topič, *Potential of light trapping in microcrystalline silicon solar cells with textured substrates*, Progress in photovoltaics, 11, 7, 429-436 (2003).

- [17] J. Krč, M. Zeman, O. Kluth, F. Smole, M. Topič, *Effect of surface roughness of ZnO : Al films on light scattering in hydrogenated amorphous silicon solar cells*, Thin Solid Films, 426, 296-304 (2003).
- [18] M. A. Green, *Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: Analytical solutions*, Progress in Photovoltaics, 10, 4, 235-241 (2002).
- [19] H. Stiebig, T. Brammer, T. Repmann, O. Kluth, N. Senassoui, A. Lambertz, H. Wagner, Proc. 16th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, 549 (2000).
- [20] H. Schade, Z. E. Smith, *Mie Scattering and Rough Surfaces*, Applied Optics, 24, 19 (1985).
- [21] G. Tao, *Optical Modeling and Characterization of Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cells*, Dissertation, Technische Universität Delft (1994).
- [22] Krč J, Smole F, Topič M, *One-dimensional semi-coherent optical model for thin film solar cells with rough interfaces*, Informacije Midem-Journal of Microelectronics, Electronic Components and Materials, 32, 1, 6-13 (2002).
- [23] <http://www.fz-juelich.de/ief/ief-5/Forschungsthema/> , Webseite des Instituts für Energieforschung 5 (Photovoltaik), Stand: 22.01.2007.
- [24] <http://www.agc.co.jp/english/csr/environment/products/> , AGC Group's CSR, *Transparent Conductive Oxide Film (TCO) Substrate for Thin Film Silicon Solar Cells*, Stand: 18. Juni 2008.
- [25] S. Faÿ, A. Shah, *Zinc Oxide Grown by CVD Process as Transparent Contact for Thin Film Solar Cell Applications*, Chapter 6 of book *Transparent Conductive Zinc Oxide : Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer Series in Materials Science 104, Springer, 235 (2008).
- [26] S. Faÿ, J. Steinhauser, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif, *Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCO in thin-film silicon solar cells*, Thin Solid Films, 515 (24), 8558-8561 (2007).

LITERATURVERZEICHNIS

- [27] J. Steinhauser, L. Feitknecht, S. Faÿ, R. Schlüchter, A. Shah, C. Ballif, J. Springer, L. Mullerova-Hodakova, A. Purkrt, A. Poruba, M. Vanecek, *Effect of Rough ZnO Layers in Improving Performances of Microcrystalline Silicon Solar Cell*, Proceedings of the 20th EU Photovoltaic Solar Energy Conference, ISBN 3-936338-19-1, Barcelona, Spain, 1608-1611, (2005).
- [28] J. Steinhauser, S. Faÿ, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif, *Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films*, Applied Physics Letters , 90, 142107, (2007).
- [29] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 3, Optik (2004).
- [30] J.-P. Perez, *Optik*, Spektrum Akademischer Verlag (1996).
- [31] E. Menzel, W. Mirande, I. Weingärtner, *Fourier- Optik und Holographie*, Springer-Verlag GmbH (1985).
- [32] C. K. Carniglia, *Scalar Scattering Theory for Multilayer Optical Coatings*, Optical Engineering, 18, 2, 104-115 (1979).
- [33] H. Stiebig, M. Schulte, C. Zahren, C. Haase, B. Rech, P. Lechner, *Light trapping in thin-film silicon solar cells by nano-textured interfaces*, Photonics for Solar Energy Systems Book Series, 6197, 19701-19701 (2006).
- [34] M. Zeman, R. A. C. M. M. Van Swaaij, M. Zuiddam, J. W. Metselaar, R. E. I. Schropp, *Effect of interface roughness on light scattering and optical properties of a-Si : H solar cells*, Material Research Society Symposium Proceedings, 557, 725-730 (1999).
- [35] J. Krč, M. Zeman, F. Smole, M. Topič, J. Appl. Phys 9212, 749 (2002).
- [36] J. Krč, M. Zeman, O. Kluth, F. Smole, M. Topič, Thin Solid Films, 426, 296 (2003).
- [37] H. E. Bennet, J. O. Porteus, *Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence*, Journal of the optical society of America 51, 123-129 (1961).

- [38] P. Beckman, A. Spizzichino, *The Scattering of Elektromagnetic Waves from Rough Surfaces*, Pergamon (1963).
- [39] M. Zeman, R. A. C. M. M. van Swaaij, J. W. Metselaar, R. E. I. Schropp, *Optical modelling of a-Si:H solar cells with rough interfaces: Effect of back contact and interfaces roughness*, Journal of Applied Physics 88, 6436-6443 (2000).
- [40] R. F. Harrington, *Field Computation by Moment Methods*, Macmillan (1968).
- [41] S. M. Rao, D. R. Wilton, A. W. Glisson, *Electromagnetic Scattering by Surfaces of Arbitrary Shape*, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 30, 3, 409-418 (1982).
- [42] E. K. Miller, L. Medgyesi-Mitschang, E. H. Newman, *Computational Electromagnetics -Frequency-Domain Method of Moments*, IEEE Press, New York (1992).
- [43] S. M. Rao, *Time Domain Electromagnetics*, Academic Press, New York (1999).
- [44] R. Coifman, V. Rokhlin, S. Wandzura, *The Fast Multipole Method For Electromagnetic Scattering Calculations*, IEEE Antennas and Propagation Society, International Symposium 1993, 48-51 (1993).
- [45] J. M. Song, W. C. Chew, *Multilevel Fast-Multipole Algorith for Solving Combined Field Integral-Equations of Electromagnetic Scattering*, Microwave and Optical Technology Letters, 10, 1, 14-19 (1995).
- [46] E. Bleszynski, M. Bleszynski, T. Jaroszewicz, *A fast Integral-Equation Solver for Electromagnetic Scattering Problems*, IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium 1994, 416-419 (1994).
- [47] B. Z. Steinberg, Y. Leviatan, *On the Use of Wavelet Expansions in the Method of Moments*, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 41, 5, 610-619 (1993).
- [48] F. X. Canning, *Improved Impedance Matrix Localization Method*, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 41, 5, 659-667 (1993).

LITERATURVERZEICHNIS

- [49] S. M. Rao, G. K. Gothard, *A new technique to generate a sparse matrix using the method of moments for electromagnetic scattering problems*, Microwave and Optical Technology Letters, 19, 4, 271-274 (1998).
- [50] H. Stiebig, M. Schulte, C. Zahren, C. Haase, B. Rech, P. Lechner, *Light trapping in thin-film silicon solar cells by nano-textured interfaces*, Photonics for Solar Energy Systems, 6197, 19701-19701 (2006).
- [51] H. Stiebig, N. Senoussaoui, C. Zahren, C. Haase, J. Müller, *Silicon thin-film solar cells with rectangular-shaped grating couplers*, Progress in Photovoltaics, 14, 1, 13-24 (2006).
- [52] O. Kluth, *Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarmzellen*. Dissertation, Rheinisch-westfälische technische Hochschule, Aachen (2001).
- [53] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag, *Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter*, Physik Journal DPG, 1 (2006).
- [54] B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, *Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping*, Physical Review B, 37, 17 (1988).
- [55] G. Heiland, P. Kunstmann, *Polar Surfaces of Zinc Oxide Crystals*, Surface Science 13, 72 (1969).
- [56] J. Aranovich, A. Ortiz and R. H. Bube, *Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis for Solar-Cell Applications*, Journal of Vacuum Science and Technology, 16, 4, 994-1003 (1979).
- [57] A. P. Roth, D. F. Williams, *Properties of Zinc-Oxide Films prepared by the Oxidation of Diethyl Zinc*, Journal of Applied Physics, 52, 11, 6685-6692 (1981).
- [58] E. Shanti, Dissertation, Indian Institute of Technology, New Delhi (1981).

- [59] D. L. Young, T. J. Coutts, X. Li, J. Keane, V. I. Kaydanov, A. S. Gilmore, *Density-of-States Effective Mass and Scattering Parameter Measurements on Transparent Conducting Oxides Using Second-Order Transport Phenomena*, Materials Science of Novel Oxide-Based Electronics, Materials Research Society Symposium Proceedings, 623, 259-264 (2000).
- [60] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press (2001).
- [61] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Panda, *Transparent conductors-a status review*, Thin Solid Films 102, 1-46 (1983).
- [62] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting transparent Thin Films* (1995).
- [63] T. Minami, *New n-type Transparent Conducting Oxides*, MRS-Bulletin, Transparent Conducting Oxides 25, 45 (2000).
- [64] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *Chemical and Thin-film Strategies for New Transparent Conducting Oxides*, MRS-Bulletin: Transparent Conducting Oxides 25, 45 (2000).
- [65] K. Ellmer 2001, *Resistivity of Polycrystalline Zinc Oxide Films: Current Status and Physical Limit*, Journal of Physics D, Applied Physics 34 (21),3097 (2001).
- [66] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, R. M. Perks, *Basic Materials Physics of Transparent Conducting Oxides*, Dalton Transactions 19, 2995 (2004).
- [67] H. Ibach, H. Lüth, *Solid State Physics*, Springer-Verlag, 3 (2003).
- [68] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices*, Journal of Applied Physics 98, 041301/01 (2005).
- [69] J. Hüpkes, J. Müller, B. Rech, Kapitel: *Texture etched ZnO:Al for Silicon Thin Film Solar Cells*, Transparent Conductive Oxides, Springer-Verlag (2008).

LITERATURVERZEICHNIS

- [70] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, S. Takata, *The Stability of Zinc Oxide Transparent Electrodes Fabricated by Rf Magnetron Sputtering*, thin solid films 111, 167 (1984).
- [71] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *Highly Conductive and Transparent Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*, Japanese Journal of Applied Physics, 23, L280 (1984).
- [72] E. Burstein, *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*, Physical Review 93, 632 (1954).
- [73] T. S. Moss, *The interpretation of the properties of Indium Antimonide*, Proceedings of the Physical Society, Section B 67, 775 (1954).
- [74] Surface Imaging Systems, *AFM-Piezografik: Surface Imaging Systems*, Benutzerhandbuch UltraObjective SIScanPanel, 1.1g (2006).
- [75] H. G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, Academic Press Inc. (1993).
- [76] W. Zinth, H.-J. Körner, *Physik III: Optik, Quantenphänomene und Aufbau der Atome*, Oldenbourg Verlag, (1998).
- [77] M. Vanecek, J. Springer, A. Poruba, O. Kluth, T. Repmann, B. Rech, N. Wyrsh, J. Meier, A. Shah, *Light trapping and optical losses in microcrystalline Si and micromorph solar cells*, Proceedings of 3rd World Conference in Photovoltaic Energy Conversion, A-C, 1527-1532 (2003).
- [78] J. Krč, M. Zeman, O. Kluth, F. Smole, M. Topič, *Effect of Surface Roughness of ZnO:Al films on Light Scattering in Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cells*, Thin Solid Films, 426, 296-304 (2003).
- [79] J. Krč, M. Zeman, F. Smole, M. Topič, *Optical Modelling of Thin-Film Silicon Solar Cells deposited on textured Substrates*, Thin Solid Films, 451-452, 298-302 (2004).
- [80] M. Kerker, *The Scattering of Light and other electromagnetic Radiation*, Academic Press. Inc. London (1969).

- [81] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York(1983).
- [82] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Annalen der Physik, Vierte Folge, 25, 3, 377 (1908).
- [83] S. Jorke, *Analyse des Streuverhaltens von nanotexturierten Substraten unter Berücksichtigung von Mie-Streuung*, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Campus Jülich (2007).
- [84] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2- Elektrizität und Optik*, Springer-Verlag (2006).
- [85] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1941).
- [86] M. Vollmer, *Lichtspiele in der Luft - Atmosphärische Optik für Einsteiger* (2006).
- [87] P. W. Barber, S. S. Hill, *Light scattering by particles: Computational Methods*, Singapore, World Scientific, (1990).
- [88] R. Tuckermann, *Gase, Aerosole, Tropfen und Partikel in stehenden Ultraschallfeldern: Eine Untersuchung zur Anreicherung schwerer Gase, Verdampfung levitierter Tropfen, Kristall- und Partikelbildung*, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2002).
- [89] T. Masson, *A Computer Graphics Industry Reference*, Digital Fauxtography (2007).
- [90] A. Appel, *Some Techniques for Shading Machine Renderings of Solids*, Proceedings of the Spring Joint Computer Conference, 37. AFIPS Press, Arlington (1968).
- [91] Mathematical Applications Group, *3-D Simulated Graphics Offered by Service Bureau*, Datamation 13, 1, 69 (1968).
- [92] R. Goldstein, R. Nagel, *3-D Visual Simulation*, Simulation 16, 1, 25 (1971).

LITERATURVERZEICHNIS

- [93] M. A. Green, P. A. Basore, N. Chang, D. Clugston, R. Egan, R. Evans, D. Hogg, S. Jarnason, M. Keevers, P. Lasswell, J. O'Sullivan, U. Schubert, A. Turner, S. R. Wenham, T. Young, *Crystalline silicon on glass (CSG) thin-film solar cell modules*, Solar Energy, 77, 6, 857-863 (2004).
- [94] P. A. Basore, *Simplified Processing and Improved Efficiency of crystalline Silicon on Glass Modules*, 19. PEVSEC.
- [95] J. D. Wright, N. A. Sommerdijk, *Sol-gel materials : chemistry and applications*, Gordon and Breach Science Publ., Amsterdam (2001).
- [96] <http://www.iwt-bremen.de/wt/wb/solgel/verfahren.php> , Internetseite des Institut für Werkstofftechnik, Stand: 8. Juli 2008.
- [97] A. Mehner, J. Dong, H.-W. Zoch, E. Brinksmeier, D. Grimme, D. Lucca, R. Ghisleni, W. Michaeli, F. Kleiber, *Diamond Machinable Sol-Gel SiOxCy-Coatings for High Precision Optical Molds*, Proceedings of the 6th International Conference THE coatings in Manufacturing Engineering 2007 (angenommen).
- [98] K. Bittkau, R. Carius, C. Lienau, *Guided optical modes in randomly textured ZnO thin film imaged by near-field scanning optical microscopy*, Physical Review B 76, 035330 (2007).
- [99] J. Chandezon, D. Maystre, G. Raoult, *A New Theoretical Method for Diffraction Gratings and Its Numerical Application*, Journal of Optics-Nouvelle Revue D Optique, 11, 4, 235-241 (1980).
- [100] J. Chandezon, M. T. Dupuis, G. Cornet, D. Maystre, *Multicoated Gratings-A Differential Formalism Applicable in the Entire Optical-Region*, Journal of the Optical Society of America, 72, 7, 839-846 (1982).
- [101] C. Rockstuhl, F. Lederer, K. Bittkau, R. Carius, *Light localisation at randomly textured surfaces for solar-cell applications*, Applied Physics Letters 91, 171104 (2007).
- [102] C. Haase, H. Stiebig, *Thin-Film Silicon Solar Cells with Efficient Periodic Light Trapping Texture*, Applied Physics Letters, 91, 6, 061116 (2007).

- [103] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer-Verlag (1993).
- [104] P. Drude, *On the ionic theory of metals*, Physikalische Zeitschrift, 1, 161-165 (1900).
- [105] K. Yee, *Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media*, Antennas and Propagation, IEEE Transactions, 14, 302 (1966).
- [106] D. Sainju, P. J. van den Oever, N. J. Podraza, M. Syed, J. A. Stoke, Jie Chen, Xiesen Yang, Xunming Deng, and R. W. Collins, *Origin of Optical Losses in AG/ZnO Back-Reflectors for thin Film Si Photovoltaics* (2006).
- [107] J. Springer, A. Poruba, L. Mullerova, and M. Vanecek, O. Kluth, B. Rech, *Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cells*, Journal of Applied Physics, 95, 3 (2004).
- [108] H. Stiebig, A. Kreisel, K. Winz, N. Schultz, C. Beneking, T. Eickhoff, H. Wagner, M. Meer, *Spectral Response Modelling of a-Si:H Solar Cells Using Accurate Light Absorption Profiles*, Proceedings of the IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion / Conference Record of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 603 (1994).
- [109] R. H. Franken, R. L. Stolk, H. Li, C. H. M. van der Werf, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, *Understanding light Trapping by light Scattering Textured Back Electrodes in Thin Film n-i-p-type Silicon Solar Cells*, Journal of Applied Physics, 102, 014503 (2007).
- [110] C. Rockstuhl, S. Fahr, F. Lederer, K. Bittkau, T. Beckers, R. Carius, *Local versus global absorption in thin-film solar cells with randomly textured surfaces*, Applied Physics Letters, 93, 6 (2008).
- [111] H. Sai, Y. Kanamori, K. Arafune, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, *Light trapping effect of submicron surface textures in crystalline Si solar cells*, Progress in Photovoltaics, 15, 5, 415 (2007).
- [112] A. A. Abouelsaood, S. A. El-Naggar, M. Y. Ghannam, *Shape and size dependence of the anti-reflective and light-trapping action of periodic grooves*, Progress in Photovoltaics, 10, 8, 513 (2002).

LITERATURVERZEICHNIS

- [113] R. Brendel, *Coupling of Light into Mechanically Textured Silicon Solar-Cells – A Ray Tracing Study*, Progress in Photovoltaics, 3, 1, 25 (1995).
- [114] R. Brendel, *Simple Prism Pyramids – a new Light Trapping Texture for Silicon Solar-Cells*, Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 252 (1993).
- [115] J. Zimmer, *Optoelektronisches Verhalten von Dünnschichtbauelementen aus amorphen und mikrokristallinem Silizium*, Dissertation, Technische Universität München (1999).
- [116] R. Carius, F. Becker, J. T. Zettler, J. Klomfass, H. Wagner, *Photo-thermal deflection spectroscopy on amorphous semiconductor heterojunctions and determination of the interface defect densities*, Electronic, Optoelectronic and Magnetic Thin Films, 1, 412 (1995).

Abkürzungen

Kürzel	Bedeutung
A	Absorbanz
a	Absorptionskoeffizient
ADF	Angular Distribution Function (Winkelverteilungsfunktion)
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
Ag	Silber
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition
Ar	Argon
Asahi	TCO-Schicht der Firma Asahi Glass mit Textur vom Typ U aus Zinndioxid
CIGS	Copper Indium Gallium Diselenid
δ_{rms}	Root Mean Square Roughness
$\vec{E}$	elektrisches Feld
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ	relative Permittivität
H	Haze
HWB	Halbwertsbreite
ITO	Indium Tin Oxide (Indiumzinnoxid)
λ	Wellenlänge
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapour Deposition
MSL	Mean Surface Level
μ_0	Permittivität des Vakuums
μ_0	relative Permittivität
n	Brechungsindex
n_{eff}	Effektive Masse eines Elektrons im Medium
n_{Im}	Imaginärteil des Brechungsindex
n_{Re}	Realteil des Brechungsindex
PbS	Bleisulfid
PDS	Photothermische Deflexions-Spektroskopie
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
$r_{Partikel}$	Partikelradius sphärischer Mie-Streuer
R_{total}	Totale Reflexion

LITERATURVERZEICHNIS

Kürzel	Bedeutung
SEM	Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronen- -mikroskopie)
SnO ₂	Zinndioxid
SNOM	Scanning Near-field Optical Microscope
TCO	Transparent Conducting Oxides
θ_z	Streuwinkel bezüglich der z-Achse, die durch die Richtung des einfallenden Lichtsstrahls definiert ist.
T_{diffus}	Diffuse Transmission
T_{spekular}	Diffuse Transmission
T_{gesamt}	Totale Transmission
Typ I-Schichten	Gesputterte und geätzte Zinkoxid-Schichten
Typ II-Schichten	Mit dem APCVD oder LPCVD deponierte Zinnoxid- oder Zinkoxid-Schichten
ZnO	Zinkoxid

Optische Konstanten der TCO

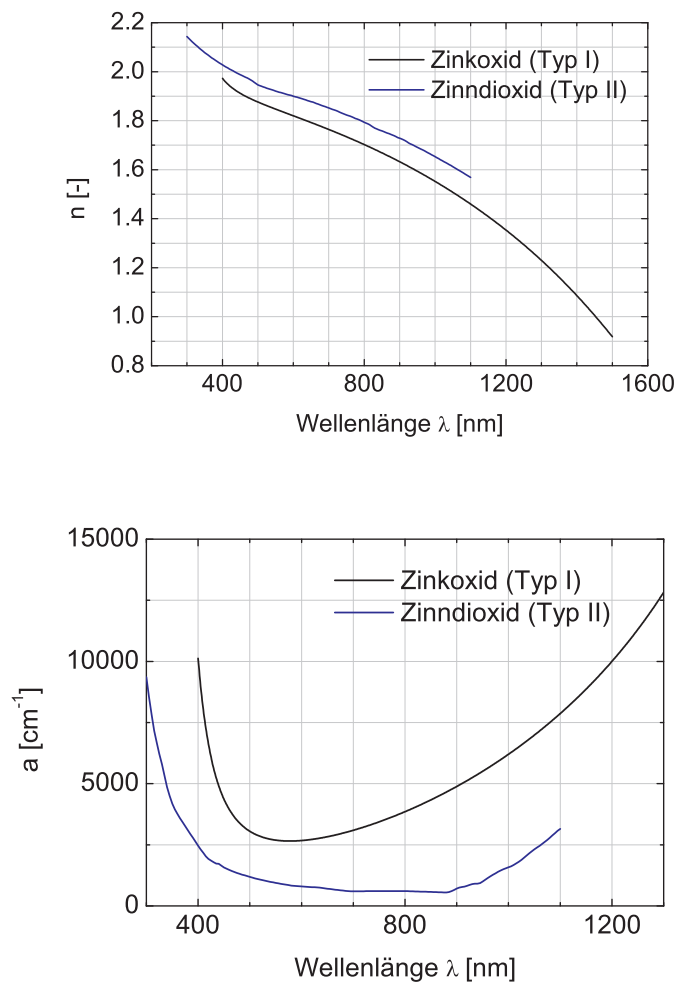


Abbildung 7.1: Brechungsindex n (oben) und Absorptionskoeffizient (unten) von gesputtertem Zinkoxid und der Asahi-Schicht (Zinndioxid).

Vorabveröffentlichungen

- [1] M. Schulte, C. Zahren, H. Stiebig, *Light Scattering of Nano-Textured Substrates for Solar Cell Application*, Proceedings of the 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden (2006).
- [2] M. Schulte, S. Jorke, C. Zahren, J. Hüpkes, H. Stiebig, *Analysis of the Scattering Properties of Textured TCO Structures for Thin Film Silicon Solar Cells*, Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Mailand (2007).
- [3] E. Moulin, P. Luo, J. Sukmanowski, M. Schulte, F. X. Royer, H. Stiebig, *Improved Light Absorption in Amorphous Silicon Thin-Film Solar Cells by Integration of Silver Nanoparticles and Silver Nanostructures*, Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Mailand (2007).
- [4] E. Moulin, J. Sukmanowski, M. Schulte, A. Gordijn, F. X. Royer, H. Stiebig, *Thin-Film Silicon Solar Cells with Integrated Silver Nanoparticles*, Thin Solid Films (2008).
- [5] H. Stiebig, C. Haase, M. Schulte, J. Hüpkes, W. Beyer, *Dünnschicht-Solarzellen mit strukturierten Oberflächen*, Ulmer Gespräche (2007).
- [6] H. Stiebig, M. Schulte, C. Zahren, C. Haase, B. Rech, P. Lechner, *Light Trapping in Thin-Film Silicon Solar Cells by Nano-Textured Interfaces* Proceedings of Photonics Europe, Strasbourg (2006).
- [7] M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, *The Effect of Front ZnO:Al Surface Texture and Optical Transparency on Efficient Light Trapping in Silicon Thin-Film Solar Cells*, Journal of Applied Physics (2007).

Danksagung

Zum Gelingen dieser umfangreichen Arbeit hat eine große Anzahl von Personen beigetragen, ohne die das Entstehen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- Prof. Dr. Dr. Hans Lüth für die Begutachtung dieser Arbeit und seine hilfreichen Anregungen zu der Thematik.
- Meinem Betreuer Dr. Helmut Stiebig für das schöne Thema der Dissertation, seine wissenschaftliche Anleitung, die zahlreichen Ideen und seine Fähigkeit, aus wenigen experimentellen Ergebnissen viele Schlussfolgerungen ziehen zu können.
- Unserem Institutsleiter und Zweitgutachter Prof. Dr. Uwe Rau für die ermutigenden Diskussionen, die wegweisenden Fragestellungen und seine Unterstützung beim Zusammentragen und Zusammenschreiben der Ergebnisse.
- Dipl.-Mathematikerin Silvia Jorke für Ihre engagierte programmier-technische Unterstützung bei der Entwicklung der Software. Ohne Ihren Einsatz wäre die Software sicherlich weniger umfangreich ausgefallen.
- Dr. Karsten Bittkau für die angenehme Zusammenarbeit, die vielen Diskussionen und das zur Verfügungstellen seiner Messdaten zur Rasternahfeldmikroskopie, sowie seine Rechnungen zur Lösung der Maxwellgleichungen im Nahfeld.

Des weiteren gilt mein Dank Dipl.-Ingenieur Christoph Zahren für seine Hilfe zur Experimentensteuerung des winkelabhängigen Messplatzes; Dr. Dzmitry Grunsky für seine Anregungen und Tipps; Silke Lynen für die angenehme Büroatmosphäre; Gunnar Schöpe, Thomas Melle und Hilde Siekmann für die Präparierung und Deposition der Schichten; Dr. Thoma Stoica sowie den Mitarbeitern Dr. Mrakawa und Dr. Fuss der Firma SIS für die erfahrene Hilfe bei Messungen am Rasterkraftmikroskop; Herr Bochem für die vielen SEM-Aufnahmen und seine Hinweise zur Interpretation der SEM-Messergebnisse; Dr. Jürgen Hüpkes, Dr. Wolfhard Beyer, Dr. Bart Pieters, Andreas Lambertz, Dr. Karsten Bittkau, Thomas Beckers, Thomas Kirchartz, Florian Einsele und Thomas Beckers für das Korrekturlesen dieser Arbeit; Dr. Torsten Bronger für seine Hilfe bei Fragen zum Latex-Programm; Andrea Mülheims

LITERATURVERZEICHNIS

und Irene Schumacher für ihre Unterstützung in den vielen organisatorischen Angelegenheiten; Dem IMT Neuchatel und der Firma Malibu zur Verfügungstellen von TCO-Schichten; Dr. Reinhard Carius für wichtige Hinweise zur Interpretation der Messergebnisse des Rasternahfeldmikroskops; der Firma Veeco zur Verfügungstellung des SEM-Bilds der SNOM-Spitze; Dr. Carsten Rockstuhl von der Friedrich-Schiller-Universität Jena für das Zusenden seiner Simulationsdaten.

Den restlichen Mitarbeitern IEF-5-Teams, die ich hier nicht namentlich genannt habe, möchte ich mich auch für die gute Zusammenarbeit bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mein Dank gilt auch dem Forschungszentrum Jülich, durch dessen zahlreichen, experimentellen Möglichkeiten und die gute Infrastruktur, beispielsweise bei der Beschaffung von Literatur, optimale Forschungsbedingungen zur Verfügung standen.

Schließlich bedanke ich mich auch noch bei meinen Eltern Wilhelm und Renate Schulte, meinem Freund Alfredo Stefani, meinem Bruder Simon Schulte und meinen Freunden für Ihre Unterstützung und Geduld, vor allem in der Periode des Zusammenschreibens, in der ich vieles andere vernachlässigen musste.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name *Schulte*

Vorname *Melanie*

Geburtstag *7. Dezember 1978*

Geburtsort *Paderborn*

Staatsangehörigkeit *Deutsch*

Qualifikationen:

1998 *Abitur*

1998 *Studienbeginn im Fach Physik an der Universität zu Köln*

2004 *Abschluss als Diplom-Physikerin*

ab 2005 *Beginn der Promotion im Fach Physik an der RWTH Aachen*