

Kristalline Silizium-Dünnschichten auf nanoimprintstrukturiertem Glas

– Wachstum, Lichteinfang und Solarzellen –

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Veit Preidel
geb. in Regensburg

von der Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss

Vorsitzender:	Prof. Dr. Bernd Szyszka
Gutachter:	Prof. Dr. Bernd Rech
Gutachterin:	Prof. Dr. Christiane Becker
Gutachter:	Prof. Dr. Marko Topič

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.03.2015

Berlin 2015

D83

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	7
2.1	Rekombination	7
2.2	Defekte in polykristallinem Silizium	9
2.3	Oberflächenrekombination an der Si-SiO ₂ -Grenzfläche	9
2.4	Mikrostruktur von elektronenstrahlverdampftem Silizium	10
2.5	Kenngrößen der Solarzelle	12
2.6	Erhöhung der Absorption in dünnen Schichten	14
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	UV-Nanoimprintlithographie	17
3.2	Elektronenstrahlverdampfung von Silizium	18
3.3	Kristallisation von Silizium-Dünnschichten	19
3.3.1	Thermische Festphasenkristallisation	19
3.3.2	Flüssigphasenkristallisation	19
3.4	Flüssigphasenkristallisierte Silizium-Dünnschichtsolarzellen	21
3.4.1	Herstellung kristalliner Silizium-Absorberschichten	21
3.4.2	Solarzellenkontaktsysteme	22
4	Charakterisierung	27
4.1	Strukturelle Eigenschaften	27
4.1.1	Elektronenmikroskopie	27
4.1.2	Ramanspektroskopie	28
4.2	Elektrische Eigenschaften	29
4.2.1	Photolumineszenzspektroskopie	29
4.2.2	Messung des elektronenstrahlinduzierten Stroms	29
4.2.3	Elektronenspinresonanz	30
4.3	Optische Eigenschaften	31
4.4	Solarzellen	32
4.4.1	Charakterisierung der Hellkennlinie	32
4.4.2	SunsV _{oc} -Methode	32
5	Herstellung und optische Eigenschaften strukturierter kristalliner Siliziumschichten auf Glas	35

5.1	Nanoimprintstrukturierte Substrate	35
5.2	Festphasenkristallisierte Silizium-Mikrostrukturen auf Glas	38
5.2.1	Herstellungsprozess	38
5.2.2	Korrelation von Geometrie und Absorptionserhöhung	39
5.3	Flüssigphasenkristallisierte strukturierte Siliziumschichten auf Glas	45
5.3.1	Verfahren zur Herstellung strukturierter Siliziumschichten	45
5.3.2	Stark und moderat strukturierte Substrate als Modellsysteme	45
5.3.3	Präparation einseitig strukturierter Siliziumschichten	46
5.3.4	Präparation beidseitig strukturierter Siliziumschichten	47
5.3.5	Optische Eigenschaften	49
5.4	Diskussion	55
5.5	Zusammenfassung	56
6	Einfluss der Substrattextur auf die Silizium-Materialqualität	57
6.1	Materialqualität festphasenkristallisierter Silizium-Mikrostrukturen	57
6.1.1	Probenpräparation	58
6.1.2	Korrelation von Defektabsorption und Substratgeometrie	59
6.1.3	Strukturelle Eigenschaften	60
6.1.4	Elektrische Eigenschaften	61
6.1.5	Diskussion	63
6.1.6	Fazit	64
6.2	Materialqualität flüssigphasenkristallisierter strukturierter Siliziumschichten	64
6.2.1	Strukturelle Eigenschaften	65
6.2.2	Elektrische Eigenschaften	76
6.2.3	Chemische Eigenschaften	82
6.3	Zusammenfassung	84
7	Flüssigphasenkristallisierte Silizium-Dünnschichtsolarzellen	87
7.1	Solarzellen mit stark strukturiertem Si(p)-Absorber auf SiC _x	87
7.1.1	Probenpräparation	87
7.1.2	Ergebnisse	88
7.2	Solarzellen mit stark strukturiertem Si(p)-Absorber auf SiO _x	91
7.2.1	Probenpräparation	91
7.2.2	Ergebnisse	92
7.3	Solarzellen mit stark strukturiertem Si(n)-Absorber auf SiO _x	96
7.3.1	Probenpräparation und Charakterisierung	97
7.3.2	Ergebnisse	98
7.4	Solarzellen mit moderat strukturiertem Si(n)-Absorber auf SiO _x	104
7.4.1	Probenpräparation und Charakterisierung	104
7.4.2	Ergebnisse	104
7.5	Zusammenfassung	107
8	Herausforderungen bei der Optimierung der optischen und elektrischen Eigenschaften	111

9 Zusammenfassung	115
Literaturverzeichnis	119
A Ergänzende Ergebnisse	133
B Liste der Publikationen	137
C Danksagung	139

KAPITEL 1

Einleitung

Im Jahr 2013 lag der Anteil der erneuerbaren Energien am Brutto-Inlandsstromverbrauch in Deutschland bei 25,3 % [1]. Im Rahmen der Energiewende soll dieser bis zum Jahr 2030 auf 50 % sowie bis zum Jahr 2050 auf 80 % steigen [1]. Die Photovoltaik soll hierbei als Teil des geplanten Energiemixes eine tragende Rolle spielen [2]. Um den Umstieg von konventioneller auf regenerative Energieerzeugung nachhaltig zu gestalten, müssen die Kosten der photovoltaischen Stromerzeugung weiter gesenkt werden.

Der Markt für Solarmodule wird derzeit zu ca. 90 % von Solarmodulen, welche auf Wafern aus kristallinem Silizium (Si) basieren, dominiert [3]. Bei deren Herstellung entfallen ca. 30 % der Kosten auf die Silizium- und die Waferproduktion [4]. Ein bedeutendes Kostensenkungspotential besteht deshalb darin, den Siliziumverbrauch durch die Verwendung dünnerer Wafer zu reduzieren. Aufgrund der damit verbundenen geringeren mechanischen Stabilität der Siliziumwafer stößt man dabei jedoch an prozesstechnologische Limitierungen [4]. Unvermeidbar ist weiterhin der Verlust von Silizium, welcher beim Zersägen der Siliziumblöcke in die einzelnen Wafer entsteht. Ziel und großes Potential der Silizium-Dünnschichtphotovoltaik sind es, den Siliziumverbrauch durch die Realisierung dünner kristalliner Siliziumschichten auf Fremdsubstraten deutlich zu senken und dabei gleichzeitig die Vorteile der Dünnschichttechnologien zu nutzen. Dies sind im Wesentlichen, dass große Flächen beschichtet und einzelne Solarzellen monolithisch zu Modulen verschaltet werden können.

Kristalline Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf Glas

Zur Realisierung von kristallinen Si-Dünnschichten auf Fremdsubstraten für eine Anwendung im Bereich der Photovoltaik wurden in der Vergangenheit unterschiedliche technologische Ansätze verfolgt: Im Rahmen des sogenannten Saatschichtansatzes wird eine dünne kristalline Siliziumschicht exzellenter kristallographischer Qualität über aluminium-induzierte oder laserbasierte Kristallisation epitaktisch verdickt [5–7]. Dabei können Kristallkörner mit einer Größe von 10 μm bis 20 μm [6, 8] bzw. von bis zu 100 μm [9] realisiert werden. Die höchste mit diesem Ansatz erreichte Solarzelleneffizienz liegt bei 8,5 % [10]. Alternativ werden die Siliziumschichten bei erhöhten Temperaturen in der nanokristallinen Phase auf das Substrat abgeschieden. Hiermit wurden Korngrößen von bis zu 200 nm sowie eine maximale Effizienz von 5 % realisiert [11]. Die bislang einzige

kristalline Si-Dünnschichttechnologie, die bereits industrielle Anwendung fand, ist die thermische Festphasenkristallisation von amorph abgeschiedenem Silizium [12–14]. Mit dieser Methode wurden Korngrößen von 1 μm bis 5 μm realisiert. Basierend auf diesem Ansatz präsentierten Matsuyama *et al.* [14] von der Firma Sanyo Mitte der 1990er Jahre eine Solarzelle auf einem metallischen Substrat mit einer offenen Klemmspannung von 553 mV und einer Effizienz von 9,7 % (aktive Fläche). Im Jahr 2007 stellten Keevers *et al.* [15] von der Firma CSG Solar ein Dünnschichtminimodul mit einer Effizienz von 10,4 % vor. Dies ist die bislang höchste Effizienz, welche auf Basis von festphasenkristallisiertem Silizium erreicht wurde. Die derzeit vielversprechendste Technologie ist hingegen die gerichtete Rekristallisation von Silizium über die flüssige Phase mittels Laser oder Elektronenstrahl, die sogenannte Laser- bzw. Elektronenstrahlkristallisation [16–18]. Die damit realisierten Körner besitzen eine Ausdehnung von einigen Millimetern senkrecht zur Ziehrichtung sowie von bis zu einigen Zentimetern in Ziehrichtung und sind somit vergleichbar mit multikristallinen Siliziumwafern. Für laserkristallisierte Siliziumschichten liegt die maximale Effizienz derzeit bei 11,7 % [17] und für elektronenstrahlkristallisierte bei 11,8 % [19]. Der höchste Wert der offenen Klemmspannung mit 656 mV wurde mit elektronenstrahlkristallisiertem Silizium erreicht [20].

Lichteinfangkonzepete für kristalline Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Aufgrund der Tatsache, dass kristallines Silizium ein indirekter Halbleiter ist und im nahen Infrarot einen kleinen Absorptionskoeffizienten besitzt, sind kristalline Si-Dünnschichtsolarzellen, unabhängig vom Herstellungsprozess, auf Lichteinfangkonzepete angewiesen [21, 22].

Das Thema Lichteinfang in dünnen Halbleiterschichten ist Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Forschungsarbeiten und erstreckt sich von statistisch streuenden Oberflächen [23–25] über periodisch angeordnete Gitterstrukturen und photonische Kristalle [26–28], plasmonische Effekte [29, 30] und MIE-Streuern [31] bis hin zu neuartigen Geometrien wie draht- [32–35], loch- [36–39], konus- [40, 41], pyramiden- [42] und kuppelförmigen Absorberstrukturen [43] mit Abmessungen im Mikro- und Nanometerbereich. Ein geeignetes Lichteinfangkonzepete darf die Materialeigenschaften der aktiven Solarzellenschichten nicht beeinträchtigen und muss auf großen Flächen industriell umsetzbar sein.

In der Praxis fanden bei kristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen bislang hauptsächlich statistische Lichteinfangkonzepete Anwendung: Diesbezüglich wurden sowohl mechanisch und chemisch aufgeraute [15, 44, 45] als auch mit Glaskugeln beschichtete Glassubstrate [15, 46] verwendet. Diese Konzepete bieten den Vorteil, dass die resultierende Siliziumschicht von beiden Seiten strukturiert ist, sind jedoch im Allgemeinen nur mit konformalen Beschichtungsmethoden, wie der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD), kompatibel. Im Fall der Elektronenstrahlverdampfung von Silizium, welche gegenüber der PECVD deutlich erhöhte Abscheideraten ermöglicht, kommt es hingegen aufgrund der gerichteten Dampfstrahlcharakteristik durch Abschattungseffekte an steilen Flanken der Substrattextur zur Degradation der Si-Mikrostruktur [47]. Sontheimer

et al. entwickelten eine Prozesstechnologie, welche es erlaubt, periodisch angeordnete kristalline Si-Mikroarchitekturen auf nanoimprintstrukturierten Substraten zu realisieren [48], und bei der die Degradation der Si-Mikrostruktur gezielt genutzt wird: Mithilfe einer geeigneten Substrattextur kann die Si-Mikrostruktur in regelmäßigen Abständen variiert und durch anschließendes selektives Ätzen die gewünschte Schichtstrukturierung erreicht werden. Sontheimer *et al.* wiesen mit diesem Ansatz eine starke Absorptionserhöhung gegenüber einer planaren Referenzschicht nach. Zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet sollten neben den optischen Eigenschaften auch die strukturelle und elektrische Materialqualität untersuchen.

Zum Thema Lichteinfangkonzeppte in flüssigphasenkristallisierten Si-Dünnschichtsolarzellen wurden bislang nur wenige Arbeiten veröffentlicht: Dore *et al.* präsentierten eine 1 cm^2 große Solarzelle mit einer statistisch strukturierten Siliziumoberfläche, welche eine anfängliche Effizienz von 11,7% aufwies [17]. Jia *et al.* strukturierten die Oberfläche einer Siliziumschicht durch metall-unterstütztes chemisches Ätzen zu einer Nanodrahtanordnung und erreichten damit auf Basis einer $2,62\text{ mm}^2$ großen Solarzelle eine Effizienz von 10% [49]. In beiden Fällen wurden die Absorberschichten mittels Laserkristallisation hergestellt. Aufgrund unzureichender Statistik bzw. fehlender unstrukturierter Referenzsolarzellen kann der Einfluss des jeweiligen Lichteinfangkonzeppts in diesen Arbeiten jedoch nicht beurteilt werden. Amkreutz *et al.* präsentierten eine elektronenstrahlkristallisierte Siliziumschicht auf einem sandgestrahlten Glassubstrat [50]. Diese wies jedoch aufgrund der hohen Rauigkeit des verwendeten Substrats Hohlräume im Schichtstapel nahe der strukturierten Grenzfläche auf. Solarzellenergebnisse basierend auf diesem Schichttyp wurden nicht veröffentlicht.

Bislang wurde demnach noch kein Lichteinfangkonzeppt vorgestellt, welches es ermöglicht, flüssigphasenkristallisierte Si-Dünnschichtsolarzellen mit einer strukturierten substratseitigen Grenzfläche zu realisieren. Um Effizienzen zu erreichen, welche vergleichbar mit waferbasierten multikristallinen Solarzellen sind, ist es jedoch unabdingbar, auch die dem Licht zugewandte substratseitige Siliziumoberfläche zu strukturieren.

Thematische Zielsetzung dieser Arbeit

Aus dieser Motivation heraus befasst sich diese Arbeit mit der Entwicklung strukturierter Siliziumschichten auf nanoimprintstrukturiertem Glas zur Erhöhung des Lichteinfangs in fest- und flüssigphasenkristallisierten Si-Dünnschichtsolarzellen.

Als technologische Grundlage dienen in beiden Fällen hochoberflächstabile, mittels UV-Nanoimprinttechnologie strukturierte Sol-Gel-Glassubstrate, welche in Zusammenarbeit mit der Firma Schott AG hergestellt wurden [51, 52]. Die Nanoimprintlithographie ist eine industriekompatible Strukturierungstechnologie und ermöglicht aufgrund der hohen Auflösung im Nanometerbereich und der Designfreiheit die Realisierung unterschiedlichster strukturierter Oberflächen mit Abmessungen im Bereich der Lichtwellenlänge [53–57].

Den ersten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Weiterentwicklung der von Sontheimer *et al.* [48] vorgestellten festphasenkristallisierten Si-Mikroarchitekturen. Für eine

erfolgreiche Anwendung in einer kristallinen Si-Dünnschichtsolarzelle, müssen diese Lichteinfangstrukturen neben einer Erhöhung der Absorption auch eine entsprechende strukturelle und elektrische Materialqualität aufweisen. Diese Arbeit soll daher ein Verständnis für die Korrelation der elektrischen, strukturellen und optischen Eigenschaften der Si-Mikrostrukturen mit der zugrunde liegenden Substratgeometrie schaffen. Anschließend sollen Wege aufgezeigt werden, wie eine zu planaren Siliziumschichten vergleichbare elektrische Materialqualität erreicht werden kann.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Flüssigphasenkristallisation von Silizium auf nanoimprintstrukturierten Sol-Gel-Glassubstraten. Durch die Strukturierung der substratseitigen Oberfläche der Siliziumschicht sollen die Absorptionseigenschaften bei Beleuchtung über die Glasseite sowohl durch einen Antireflexionseffekt als auch durch einen erhöhten Lichteinfang substanziell verbessert werden. Die bei der Flüssigphasenkristallisation vorherrschenden Prozesstemperaturen von über 1000 °C sowie die damit verbundenen Temperaturgradienten stellen hohe Anforderungen an die Stabilität und Haftung der strukturierten Sol-Gel-Schichten. Daher soll zunächst herausgefunden werden, ob die Flüssigphasenkristallisation von Silizium direkt auf nanoimprintstrukturierten Sol-Gel-Glassubstraten überhaupt durchführbar ist. Durch Verwendung unterschiedlicher Substrate soll im Anschluss der Einfluss der Substratgeometrie auf die strukturellen, elektrischen sowie die optischen Schichteigenschaften untersucht und dabei geprüft werden, ob und auf welche Weise ein erhöhter Lichteinfang bei gleichbleibender Materialqualität realisierbar ist. Abschließend sollen auf Basis der entwickelten strukturierten Absorberschichten amorph/kristalline Heterosolarzellen auf Glas realisiert und der Einfluss des Lichteinfangs sowie der jeweiligen Materialeigenschaften auf die Solarzellenparameter analysiert werden.

Das Ziel dieser Arbeit besteht also darin, für fest- sowie flüssigphasenkristallisierte Si-Absorberschichten eine möglichst hohe Absorption zu erreichen und gleichzeitig exzellente strukturelle und elektrische Materialeigenschaften beizubehalten.

Aufbau dieser Arbeit

In Kapitel 2 werden grundlegende Mechanismen, Methoden und Aspekte erklärt, welche für das Verständnis des experimentellen Teils dieser Arbeit von Bedeutung sind.

Kapitel 3 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Technologieprozesse, ausgehend von der UV-Nanoimprintlithographie zur Strukturierung von Substraten, über die Abscheidung und Kristallisation von Si-Dünnschichten bis hin zu den verwendeten Solarzellenkonzepten.

In Kapitel 4 werden Methoden zur Charakterisierung der strukturellen, elektrischen und optischen Schichteigenschaften sowie der Solarzellenparameter vorgestellt.

Kapitel 5 befasst sich mit der Realisierung fest- und flüssigphasenkristallisierter, strukturierter Si-Schichten. Dabei werden zunächst die hier verwendeten strukturierten Substrate aufgeführt. Im Bereich der festphasenkristallisierten Strukturen wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Mikrolochgeometrie, im Bereich der Flüssigphasenkristallisation wird ein Verfahren zur Realisierung einseitig und beidseitig strukturierter

kristalliner Siliziumschichten auf Glas vorgestellt. Für beide Probenotypen wird anschließend die Korrelation zwischen der Substratgeometrie bzw. der Schichtstrukturierung und den optischen Eigenschaften untersucht.

In Kapitel 6 werden die strukturellen und elektrischen Materialeigenschaften der in Kapitel 5 vorgestellten Absorberstrukturen analysiert und dabei die Korrelation von Substratgeometrie und resultierender Materialqualität eingehend diskutiert.

In Kapitel 7 werden flüssigphasenkristallisierte amorph/kristalline Si-Dünnschichtsolarzellen auf Basis der in Kapitel 5 und 6 untersuchten strukturierten Absorberschichten präsentiert. Dabei werden Solarzellen auf strukturierten und planaren Substraten gegenübergestellt und anhand von Schlüsselexperimenten die jeweiligen effizienzlimitierenden Effekte im Hinblick auf die Schichtstrukturierung diskutiert.

Die Herausforderungen bei der Realisierung hochabsorbierender flüssigphasenkristallisierter strukturierter Si-Schichten mit exzellenter elektrischer Materialqualität werden in Kapitel 8 diskutiert.

Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 9 zusammengefasst.

KAPITEL 2

Grundlagen

2.1 Rekombination

Rekombinationsprozesse von Ladungsträgern limitieren den Ladungstransport und damit die Solarzelleneffizienz. Ladungsträgerrekombination kann sowohl unter Aussendung eines Photons (strahlende Rekombination) als auch unter Erzeugung von Gitterphononen (nichtstrahlende Rekombination) erfolgen. Der zeitliche Abbau einer Überschussladungsträgerkonzentration Δn durch einen Rekombinationsprozess mit der Rate R lässt sich in erster Näherung durch eine Exponentialfunktion mit einer Abklingkonstante τ beschreiben [58]:

$$\tau(\Delta n) := \frac{\Delta n}{R(\Delta n)}. \quad (2.1)$$

Die Konstante τ wird auch als Lebensdauer bezeichnet. Als wichtige Rekombinationsprozesse sind die strahlende Band-Band-Rekombination, die Shockley-Read-Hall-Rekombination über Störstellen, die Auger-Rekombination sowie die Oberflächenrekombination zu nennen, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll:

- Bei Band-Band-Übergängen rekombinieren Elektronen aus dem Leitungsband mit Löchern aus dem Valenzband unter Aussendung eines Photons. Die Energie $\hbar\omega$ des dabei abgestrahlten Photons entspricht der Energie der Bandlücke. Bei indirekten Halbleitern, wie z. B. Silizium, wird aus Gründen der Impulserhaltung zusätzlich ein Phonon emittiert oder absorbiert, was diesen Prozess im Vergleich zu direkten Halbleitern unwahrscheinlicher werden lässt.
- Unter der Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH-Rekombination) versteht man Rekombinationsprozesse, bei denen Elektronen und Löcher über Defektzustände (meist tiefe Störstellen) rekombinieren. Die dabei frei werdende Energie kann sowohl in Form von Photonen als auch in Form von Phononen abgegeben werden. Erfolgt die Rekombination strahlend, so entspricht die Energie der Photonen der Energiedifferenz zwischen Leitungsband und Störstellenniveau bzw. Störstellenniveau und Valenzband. In der Regel ist dies der dominierende Rekombinationsmechanismus in kristallinen Si-Solarzellen [59].

- Bei der Auger-Rekombination wird die durch die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares freiwerdende Energie von einem dritten Teilchen, entweder einem Elektron oder einem Loch, aufgenommen, welches daraufhin seine Energie in Form von Gitterschwingungen an den Kristall abgibt. Da es sich bei dieser Rekombinationsart um eine Wechselwirkung zwischen drei Teilchen handelt, ist die Rekombinationsrate stark von der Ladungsträgerdichte abhängig. Je nach Defektdichte spielt die Auger-Rekombination erst oberhalb von Dotierstoffkonzentrationen von ca. 10^{17} cm^{-3} bis 10^{18} cm^{-3} eine Rolle [59, 60].
- Bei der Oberflächenrekombination bilden sich an einer Halbleiteroberfläche elektronische Zustände aus, welche sowohl diskret als auch kontinuierlich in Bändern über die Bandlücke verteilt sein können [61]. Diese Störstellen können mit Elektronen und Löchern wechselwirken und so zu einer Oberflächenrekombination führen. Oberflächenrekombination lässt sich als ein Spezialfall der Shockley-Read-Hall-Störstellenrekombination im Volumenmaterial behandeln. In Analogie zur Lebensdauer bei der Volumenrekombination definiert man die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) S durch $S = R_s / \Delta n_s$, wobei Δn_s die Überschussladungsträgerdichte und R_s die Rekombinationsrate an der Oberfläche sind.

Jedem dieser Rekombinationsmechanismen kann eine Lebensdauer τ_i zugeordnet werden. Für die resultierende Gesamtlebensdauer der Minoritätsladungsträger im Volumen τ_v gilt:

$$\tau_v = \left(\frac{1}{\tau_{\text{BB}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} \right)^{-1}, \quad (2.2)$$

wobei τ_{BB} , τ_{Auger} und τ_{SRH} der Ladungsträgerlebensdauer der strahlenden Band-Band-Rekombination, der Auger-Rekombination bzw. der SRH-Rekombination entsprechen. Die Gesamtlebensdauer ist also immer kleiner, als die kleinste Lebensdauer der einzelnen Rekombinationsmechanismen und ist über den Diffusionskoeffizienten D der Minoritätsladungsträger mit der Diffusionslänge L gemäß

$$L = \sqrt{D\tau_v} \quad (2.3)$$

verknüpft [58]. Berücksichtigt man zusätzlich Rekombinationsprozesse an der Oberfläche, so ergibt sich die effektive Lebensdauer τ_{eff} , welche im Grenzfall niedriger bzw. hoher ORG durch

$$\tau_{\text{eff}} \approx \begin{cases} \left(\frac{1}{\tau_v} + \frac{2S}{W} \right)^{-1} & \text{für } \frac{SW}{D} < \frac{1}{4} \\ \left(\frac{1}{\tau_v} + D \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \right)^{-1} & \text{für } \frac{SW}{D} > 100 \end{cases} \quad (2.4)$$

approximiert werden kann. Hierbei entspricht D dem Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Minoritätsladungsträger und W die Dicke der Halbleiterschicht [62]. Für ein hohe ORG ist τ_{eff} demnach unabhängig von S . In diesem Bereich ist die Rate der

Oberflächenrekombination durch die Diffusion von Ladungsträgern zur Oberfläche hin limitiert.

2.2 Defekte in polykristallinem Silizium

In polykristallinen Siliziumdünnschichten wird der Ladungsträgertransport durch die SRH-Rekombination limitiert. Störungen der Gitterstruktur wie Leerstellen oder Zwischengitteratome, Versetzungen sowie Korngrenzen und Stapelfehler führen hierbei zur Ausbildung von Rekombinationszentren und Ladungsträgerfallen. Eine wichtige Rolle spielen dabei offene Siliziumbindungen, die sogenannten *dangling bonds* (DB), welche tiefe Störstellen in der Bandlücke darstellen [63, 64] und hauptsächlich im Bereich von Versetzungsstrukturen und Korngrenzen auftreten [65–69]. Während in festphasenkristallisiertem Silizium DB-Defekte sowohl an Intrakorn- als auch an Korngrenzen lokalisierten Defektstrukturen zugeschrieben werden, führt man DB-Defekte in flüssigphasenkristallisiertem Silizium hauptsächlich auf Intrakorndefekte zurück [70]. Nach einem Modell von Steffens *et al.* [71] ist die offene Klemmspannung in kristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen für DB-Defektdichten von $> 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ durch DB-Defekte limitiert. Dies ist zum Beispiel für nicht-defektpassiviertes festphasenkristallisiertes Silizium der Fall. Für DB-Defektdichten von $< 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ hingegen wird die offene Klemmspannung gemäß der Berechnungen von Steffens *et al.* durch Rekombination über die von Versetzungen hervorgerufenen flachen Defektzustände begrenzt. DB-Defektdichten unterhalb von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ liegen beispielsweise für defektpassiviertes festphasenkristallisiertes Silizium sowie für großkörniges flüssigphasenkristallisiertes Silizium vor.

2.3 Oberflächenrekombination an der Si-SiO₂-Grenzfläche

Da flüssigphasenkristallisierte Si-Absorber in dieser Arbeit auf Zwischenschichten aus Siliziumoxid (SiO_x) realisiert werden, spielen die elektrischen Eigenschaften der Si-SiO_x-Grenzfläche eine wichtige Rolle. Die effektive ORG einer mit SiO₂ beschichteten Si-Oberfläche ist eine Funktion der Überschussladungsträgerdichte sowie der Dotierstoffkonzentration. Abbildung 2.1 enthält die von Glunz *et al.* berechnete effektive ORG S_{eff} für die c-Si(p)-SiO₂- (a) bzw. c-Si(n)-SiO₂-Grenzfläche (b) in Abhängigkeit der Überschussladungsträgerdichte Δn und der Dotierstoffkonzentration N_A bzw. N_D [72]. Wie hier zu sehen ist, ist die Injektionsabhängigkeit von S_{eff} für p-dotiertes Silizium deutlich ausgeprägter als für n-dotiertes. Im Bereich der unter Standardtestbedingungen in kristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen vorliegenden Überschussladungsträgerkonzentrationen von $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ bis $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [73] kann S_{eff} für p-dotiertes Silizium um mehrere Größenordnungen variieren und nimmt speziell für Dotierstoffkonzentrationen $> 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit abnehmender Überschussladungsträgerdichte stark zu. Für n-dotiertes Silizium hingegen ist die Abhängigkeit von der Injektionsdichte weniger stark ausgeprägt und die effektive ORG liegt für eine gegebene Dotierung sowie Überschussladungsträgerdichte ($\Delta n < 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) auf deutlich niedrigerem Niveau als für p-dotiertes Silizium.

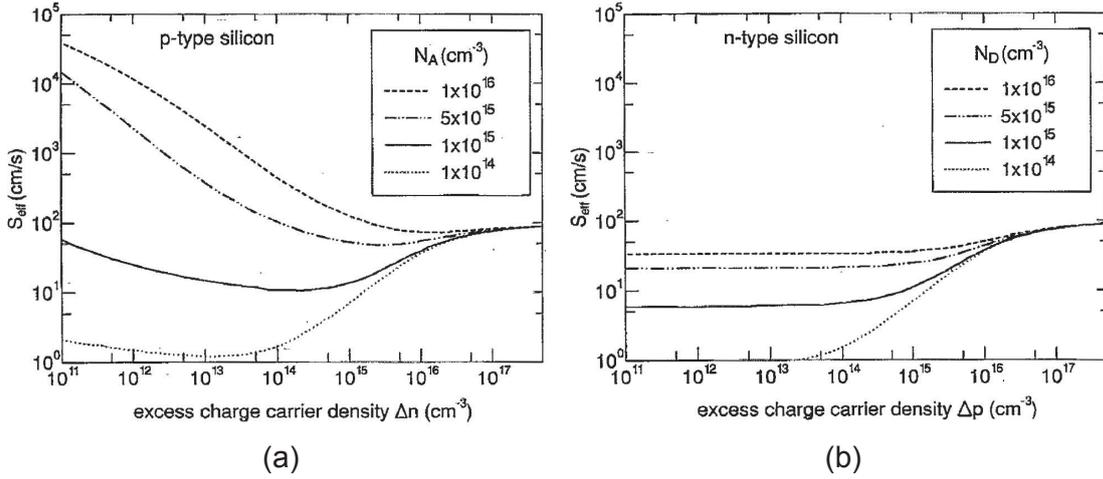


Abbildung 2.1: Effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} an der Si-SiO₂-Grenzfläche in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte Δn und der Dotierstoffkonzentration N_A bzw. N_D im Fall von p-dotiertem (a) bzw. n-dotiertem Silizium (b). Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus [72]. Copyright Journal of Applied Physics, AIP Publishing LLC.

2.4 Mikrostruktur von elektronenstrahlverdampftem Silizium

Amorphes Silizium (a-Si) wurde in dieser Arbeit mittels Elektronenstrahlverdampfung, einem gerichteten, physikalischen Beschichtungsverfahren abgeschieden (siehe Abschnitt 3.2). Die resultierende Schichtmorphologie besitzt eine kolumnare Struktur und ist vom jeweiligen Aufdampfwinkel abhängig. Der Zusammenhang zwischen der kolumnaren Orientierung und dem Aufdampfwinkel lässt sich näherungsweise durch die sogenannte Tangens- [74] bzw. Kosinusregel [75]

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha \quad \text{für } \alpha \leq 60^\circ \quad (2.5)$$

$$\beta = \alpha - \arcsin \left[\frac{(1 - \cos \alpha)}{2} \right] \quad \text{für } \alpha \geq 70^\circ \quad (2.6)$$

beschreiben und ist in Abbildung 2.2 (a) schematisch dargestellt. Hierbei entspricht der Aufdampfwinkel α dem Winkel zwischen dem einfallenden Dampfstrom und der Substratnormalen und der Winkel β dem Winkel zwischen Orientierung der Schichtstruktur und der Substratnormalen. Die Gleichungen 2.5 und 2.6 wurden empirisch abgeleitet und lassen sich generell auf mittels physikalischer Gasphasenabscheidung deponierte Dünnschichten anwenden. Mit zunehmendem Aufdampfwinkel vergrößern sich weiterhin die zwischen den kolumnaren Strukturen liegenden Hohlräume und Bereiche niedriger Materialdichte. Die Zusammenhänge zwischen der kolumnaren Schichtstruktur und dem Aufdampfwinkel können durch atomare Abschattungseffekte infolge geringer Oberflächenmobilität erklärt werden [76–79]. In Hinblick auf den Einsatz strukturierter Substrate für Si-Dünnschichtsolarzellen untersuchten Merkel *et al.* die Eigenschaften schräg aufgedampfter und im Anschluss festphasenkristallisierter a-Si-Schichten [80]. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Aufgetragen jeweils in Abhängigkeit des Aufdampfwinkels α sind in Abbildung (a) der Quotient aus gemess-

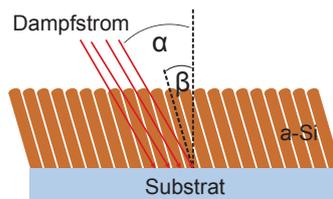


Abbildung 2.2: Schematische Abbildung einer mittels physikalischer Gasphasenabscheidung unter schrägem Winkel abgeschiedenen Dünnschicht. Die Orientierung der kolumnaren Strukturen, welche durch den Winkel β beschrieben wird, ist gemäß den Gleichungen 2.5 und 2.6 eine Funktion der Aufdampfwinkels α .

sener d_{Ist} und berechneter Schichtdicke d_{Soll} (Maß für die Schichtporosität) und die Sauerstoffkonzentration C_{O} sowie in Abbildung (b) die Kristallinität und die offene Klemmspannung V_{oc} von Solarzellen, welche auf Basis der jeweiligen Schichten hergestellt wurden. Für Aufdampfwinkel $\alpha > 30^\circ$ beobachtet man eine deutliche Erhöhung der Schichtporosität, welche mit einem verstärkten Einbau von Sauerstoff einhergeht. Hierfür werden nanometergroße Hohlräume zwischen den einzelnen kolumnaren Strukturen als ursächlich angesehen. Oberhalb von 40° kommt es weiterhin zu einer starken Reduktion der Kristallinität. Für sehr große Winkel bleibt das Material amorph. Die Unterdrückung der Kristallisation wird von den Autoren auf eine starke Oxidation der Schicht zurückgeführt. Wie anhand der Reduktion der offenen Klemmspannung zu erkennen ist, wirken sich diese Schichtmodifikationen negativ auf die elektrische Materialqualität aus¹. Diese Zusammenhänge bilden die physikalische Grundlage der in dieser Arbeit verwendeten Prozesstechnologie zur Herstellung periodischer Si-Mikrostrukturen (siehe Abschnitt 5.2.1).

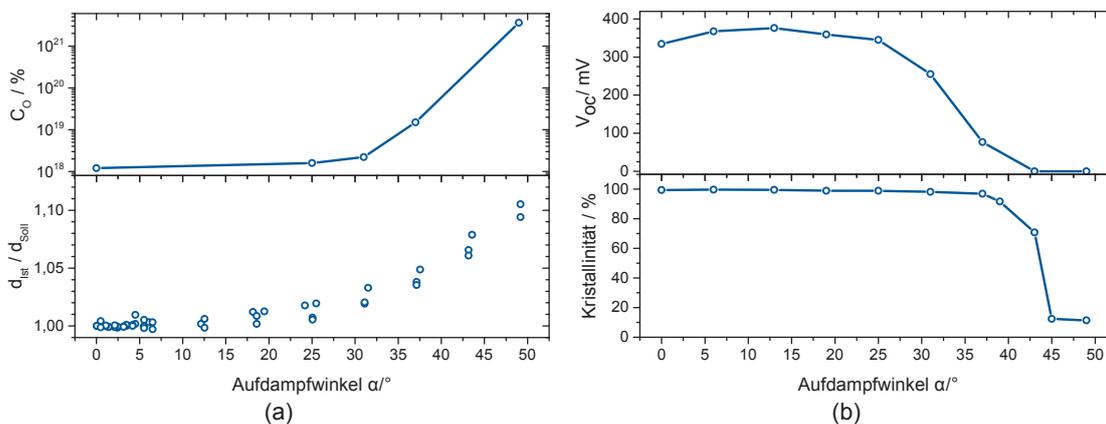


Abbildung 2.3: Schichteigenschaften von elektronenstrahlverdampften, festphasenkristallisierten Si-Schichten in Abhängigkeit des Aufdampfwinkels α [80]. Abbildung (a) zeigt das Verhältnis aus gemessener d_{Ist} und berechneter Schichtdicke d_{Soll} sowie die Sauerstoffkonzentration C_{O} . In Abbildung (b) sind die offene Klemmspannung V_{oc} von Solarzellen, welche auf Basis der jeweiligen Si-Schichten realisiert wurden, sowie die Kristallinität der Schichten aufgetragen.

¹ Diese Zusammenhänge verhinderten bislang die Realisierung effizienter, mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellter, festphasenkristallisierter kristalliner Si-Solarzellen auf rauen Substraten [47, 81, 82].

2.5 Kenngrößen der Solarzelle

Die wichtigsten Parameter zur elektrooptischen Charakterisierung einer Solarzelle sind die Kurzschlussstromdichte J_{sc} (engl. *short circuit current density*), die offene Klemmspannung V_{oc} (engl. *open circuit voltage*) sowie der Füllfaktor FF . Die Kurzschlussstromdichte erhält man, wenn an der Solarzelle ein Lastwiderstand R mit $R \rightarrow 0$ anliegt. Als Leerlaufspannung einer Solarzelle bezeichnet man die Spannung bei einem Lastwiderstand von $R \rightarrow \infty$, d. h. wenn kein externer Strom fließt. Der Füllfaktor ist ein Maß dafür, wie stark der Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristik (J - V -Kennlinie) unter Beleuchtung einem Rechteck gleicht. Diese Parameter können allesamt aus der I - V -Kennlinie einer Solarzelle extrahiert werden.

Eindiodenmodell

Nach dem Eindiodenmodell des p - n -Übergangs lässt sich die idealisierte Strom-Spannungs-Charakteristik einer beleuchteten Solarzelle gemäß der Formel

$$J(U) = J_{01} \left(\exp \left[\frac{qU}{n_1 k_b T} \right] - 1 \right) - J_{ph} \quad (2.7)$$

beschreiben [83]. Hierbei sind $J(U)$ die über den p - n -Übergang fließende Stromdichte, U die anliegende Spannung, q die Elementarladung, k_b die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, J_{ph} der durch die Beleuchtung generierte Photostrom und J_{01} die Sättigungsstromdichte. Der sogenannte Diodenqualitätsfaktor n_1 besitzt der Theorie nach den Wert 1 [59]. Im Rahmen der Diffusionsstromnäherung lässt sich J_{01} durch die Diffusionskonstanten $D_{n,p}$ und die Diffusionslängen $L_{n,p}$ für Elektronen bzw. Löcher, die Akzeptor- und Donorkonzentrationen N_A , N_D sowie die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i wie folgt ausdrücken:

$$J_{01} = \left(\frac{qD_n n_i^2}{L_n N_A} + \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D} \right) \quad (2.8)$$

Parameter zur Charakterisierung einer Solarzelle

Gemäß Gleichung 2.7 gilt für die Kurzschlussstromdichte J_{sc} die Beziehung $J_{sc} = -J_{ph}$. J_{sc} ist der von der Solarzelle maximal erzeugte Strom. Für die Leerlaufspannung V_{oc} erhält man mit $J(U) = 0$ aus Gleichung 2.7 den Ausdruck

$$V_{oc} = \frac{n_1 k_b T}{q} \cdot \ln \left[\frac{J_{ph}}{J_{01}} + 1 \right]. \quad (2.9)$$

Der optimale Arbeitspunkt einer Solarzelle wird durch die maximal entnehmbare Leistungsdichte $P_{mpp} = J_{mpp} U_{mpp}$ bestimmt, wobei J_{mpp} die Stromdichte und U_{mpp} die an der Solarzellen anliegende Spannung am Punkt maximaler Leistung (MPP, engl. *maximum power point*) ist. Das Verhältnis von maximaler Leistungsdichte und dem

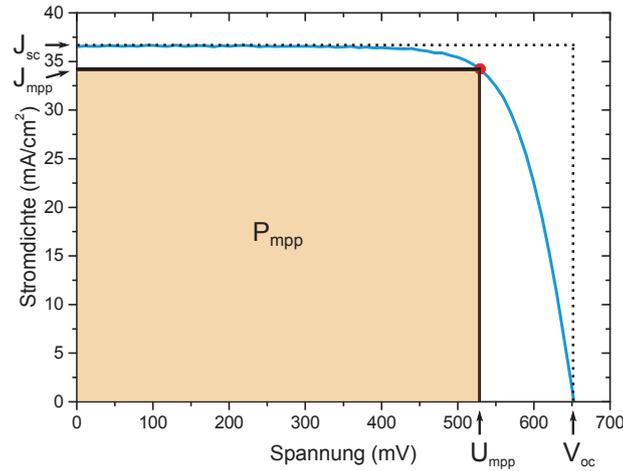


Abbildung 2.4: Strom-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle sowie wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung einer Solarzelle: Die Leerlaufspannung V_{oc} , die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , die Spannung U_{mpp} sowie die Stromdichte J_{mpp} am optimalen Arbeitspunkt, bei welchem eine maximale Leistungsdichte P_{mpp} , repräsentiert durch das durchgezogene Rechteck, entnommen werden kann. Der Füllfaktor FF entspricht dem Verhältnis der Flächen der Rechtecke $J_{mpp} \cdot U_{mpp}$ (durchgezogene Linie) und $J_{sc} \cdot V_{oc}$ (gestrichelte Linie).

Produkt $J_{sc}V_{oc}$ bezeichnet man als Füllfaktor FF :

$$FF = \frac{J_{mpp}U_{mpp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (2.10)$$

Abbildung 2.4 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Gezeigt sind die Strom-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten Si-Solarzelle (blau) sowie die Solarzellenparameter J_{sc} , V_{oc} , J_{mpp} und U_{mpp} . Der Füllfaktor bildet sich gemäß Gleichung 2.10 aus dem Verhältnis der Flächen des gestrichelten und des durchgezogenen Rechtecks. Weiterhin lässt sich mit diesen Größen die Effizienz η einer Solarzelle gemäß

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{ph}} = \frac{J_{mpp}U_{mpp}}{P_{ph}} = \frac{FFJ_{sc}V_{oc}}{P_{ph}} \quad (2.11)$$

berechnen, wobei P_{out} die der Solarzelle entnommene und P_{ph} die auf die Solarzelle eingestrahlte Leistungsdichte ist.

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Solarzelle ist die externe Quanteneffizienz EQE. Sie entspricht dem Verhältnis der pro Zeiteinheit an den Kontakten der Solarzelle gesammelten Ladungsträger und der in diesem Zeitintervall auf die Solarzelle auftreffenden Photonen und lässt sich durch

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{q} \cdot \frac{hc}{\lambda E(\lambda)} \quad (2.12)$$

beschreiben [84]. Hierbei sind h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit sowie λ und $E(\lambda)$ die Wellenlänge und Bestrahlungsstärke des eingestrahlten Lichts. Die Messung der EQE erlaubt es, die Sammlungseigenschaften einer Solarzelle wellenlängenaufgelöst zu analysieren und wird daher standardmäßig zur Evaluierung von Lichteinfangkzepten herangezogen.

Erweitertes Zweiodenmodell

Das oben vorgestellte Eindiodenmodell beschreibt die Kennlinie einer realen Solarzelle nur unzureichend. Aus diesem Grund verwendet man das sogenannte erweiterte Zweiodenmodell, in welchem neben ohmschen Verlusten in der Solarzelle auch SRH-Rekombinationsprozesse in der Raumladungszone des p - n -Übergangs berücksichtigt werden:

- Die SRH-Rekombination an Störstellen in der Raumladungszone wird formal über eine zweite Diode mit der Sättigungsstromdichte J_{02} und dem Diodenqualitätsfaktor $n_2 = 2$ in Form von $J_{02} \left(\exp \left[\frac{qU}{n_2 k_b T} \right] - 1 \right)$ berücksichtigt.
- Das Eindiodenmodell wird um den Einfluss parasitärer serieller r_s und paralleler Widerstände r_p modifiziert.

Mit diesen Modifikationen lässt sich die Strom-Spannungs-Charakteristik einer realen Solarzelle nach dem erweiterten Zweiodenmodell durch die Gleichung

$$J(U) = J_{01} \left(\exp \left[\frac{q(U - Jr_s)}{n_1 k_b T} \right] - 1 \right) + J_{02} \left(\exp \left[\frac{q(U - Jr_s)}{n_2 k_b T} \right] - 1 \right) + \frac{U - Jr_s}{r_p} - J_{ph} \quad (2.13)$$

beschreiben [59]. Das zugehörige Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Der Schaltkreis enthält eine Parallelschaltung aus einer Stromquelle, die den generierten Photostrom repräsentiert, aus den Dioden $D1$ und $D2$ mit den Sättigungsstromdichten J_{01} und J_{02} sowie einem ohmschen Widerstand r_p . Den seriellen Widerständen der Solarzelle wird durch einen in Reihe geschalteten ohmschen Widerstand r_s Rechnung getragen.

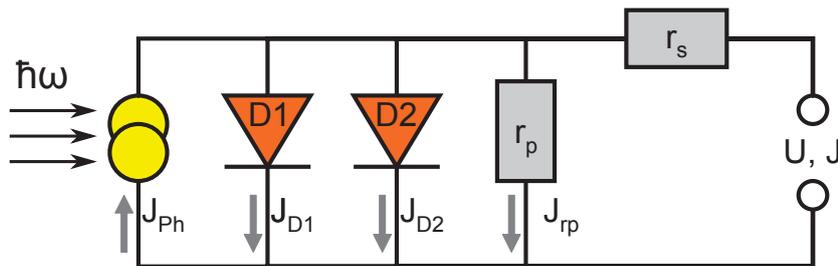


Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild einer Solarzelle nach dem erweiterten Zweiodenmodell. Die Generation des Photostroms J_{ph} wird durch eine Stromquelle dargestellt. Zusätzlich zu einer herkömmlichen Diode $D1$ über welche der Strom J_{D1} fließt, ist eine weitere Diode $D2$, welche Rekombinationsmechanismen in der Raumladungszone in Form eines Stromflusses J_{D2} berücksichtigt, sowie ein ohmscher Widerstand r_p parallel geschaltet. Serielle Widerstände in der Solarzelle werden durch einen in Reihe geschalteten Widerstand r_s berücksichtigt.

2.6 Erhöhung der Absorption in dünnen Schichten

Die Erhöhung der Absorption in dünnen Schichten kann durch Reduktion der Reflexion sowie durch Lichteinfang in der Schicht erreicht werden. Lichteinfang wird gewöhnlich

durch eine Modifikation der Oberfläche realisiert, durch welche man das einfallende Licht in möglichst große Winkel lenkt. Dies kann über Streueffekte an statistisch strukturierten Oberflächen sowie über Beugungseffekte an periodischen Strukturen erfolgen.

Statistisch strukturierte Oberflächen, wie z. B. geätztes aluminiumdotiertes Zinkoxid, welches bei amorphen Siliziumsolarzellen als Streu- und Kontaktschicht zur Anwendung kommt, erlauben einen effektiven Lichteinfang über einen weiten Winkel- und Spektralbereich [23]. Die charakteristischen Dimensionen dieser Texturen liegen im Bereich einiger hundert Nanometer bis weniger Mikrometer. Kleinere Texturen von bis zu einigen zehn Nanometern erlauben es bereits, die Reflexion ohne nennenswerte Streuung zu senken. Dieser Effekt beruht auf einem graduellen Übergang des Brechungsindex vom Ausgangsmedium (Streuschicht oder Luft) in das absorbierende Medium und wird als *graded index effect* bezeichnet. Sofern die Periode p viel kleiner als die Wellenlänge λ ist, kann dieser Effekt auch in periodisch strukturierten Dünnschichten zur einer Reduktion der Reflexion führen. Ein Beispiel hierfür ist die Mottenaugenstruktur [85, 86].

Gilt $p \leq \lambda$ (im Medium) kann die Reflexion hingegen durch Beugungseffekte reduziert werden: In diesem Fall stehen im Medium eine Vielzahl an Moden zur Verfügung, in welche die Lichteinkopplung erfolgen kann, während das Licht im Ausgangsmedium bzw. der Luft lediglich in die nullte Beugungsordnung gekoppelt werden kann [22]. Folglich sinkt die Reflexion.

Um Streuung in eine homogene Schicht durch eine periodische Strukturierung zu erreichen, müssen die Oberflächen derart modifiziert werden, dass das einfallende Licht in höhere Beugungsordnungen (für ein dickes Medium mit einer kontinuierlichen Zustandsdichte), welche die Bedingungen der Totalreflexion erfüllen, oder in sogenannte geführte Moden (dünnem Medium mit diskreten Zuständen) einkoppeln kann.

Ein hoher Lichteinfang bei senkrechtem Lichteinfall geht dabei jedoch stets zu Lasten der Winkeltoleranz. Strukturen mit größeren Perioden erlauben im Allgemeinen einen breitbandigeren Lichteinfang sowie eine erhöhte Winkeltoleranz als Strukturen mit kleineren Perioden. Einen Überblick über das Thema Lichteinfang geben die Arbeiten von Mokkaapati *et al.* [22], Mallick *et al.* [87] und Brendel [21].

Der durch eine isotrop streuende Oberfläche (Lambertsche Streuung) erreichte Lichteinfang ist der in der geometrischen Optik theoretisch maximale Lichteinfang (für isotrop einfallende Strahlung), welcher sich mit strukturierten Streuschichten erzielen lässt und wird als Yablonovitch-Limit bezeichnet [88]. Für eine verschwindende Vorseitenreflexion, einen idealen Rückreflektor und Lambertsche Streuung lässt sich die Absorption einer dünnen Schicht der Dicke d mit dem Absorptionskoeffizienten α und dem Brechungsindex n näherungsweise durch die Gleichung

$$A_{\text{Yabl}} \approx \frac{\alpha}{\alpha + \frac{1}{4n^2d}} \quad (2.14)$$

beschreiben [89]. Für Silizium ist diese Gleichung bis zu einer Absorption A von 0,9 eine gute Näherung. Für $A > 0,9$ steigt die Absorption mit größer werdendem α stärker an als durch Gleichung 2.14 beschrieben. Da jedoch obige Näherung in diesem Bereich bereits fast den Wert 1 annimmt, ist diese Abweichung nicht signifikant [89].

Im Yablonovitch-Limit mit einem perfekten Rückreflektor beträgt die mittlere Weglängenerhöhung in einem schwach absorbierenden Medium $4n^2$ [88]. Theoretische Studien haben gezeigt, dass die Weglängenerhöhung für periodische Strukturen das Yablonovitch-Limit von $4n^2$ in einem weiten Spektralbereich übertreffen und im Fall einer 2D-Gitterstruktur einen maximalen Wert von $4\pi n^2$ annehmen kann [90]. Dies gilt jedoch nur bei senkrechtem Lichteinfall. Für schräg auftreffendes Licht nimmt die maximale Lichtwegerhöhung ab und kann abhängig von der Periode unter das Yablonovitch-Limit fallen.

KAPITEL 3

Experimentelle Methoden

3.1 UV-Nanoimprintlithographie

Zur Herstellung hochtemperaturstabiler strukturierter Substrate wurde die UV-Nanoimprintlithographie (UV-NIL) verwendet. Die Nanoimprinttechnologie eignet sich zur Nanostrukturierung großer Flächen (mehrere 10 cm^2), kann industriell umgesetzt werden und findet in zahlreichen Gebieten wie der Elektronik, der Photonik und der Photovoltaik Anwendung [39, 53, 54, 56, 91]. Abbildung 3.1 skizziert den Prozessablauf der UV-NIL. Ein Stempel aus Polydimethylsiloxan (PDMS), welcher einen Negativabdruck der gewünschten Struktur enthält, wird auf ein mit Sol-Gel beschichtetes Glassubstrat abgerollt (a). Im Anschluss wird die nun strukturierte Sol-Gel-Schicht durch den Stempel hindurch mittels UV-Licht bestrahlt (b). Dabei wird der im Sol-Gel enthaltene UV-empfindliche Photostarter aktiviert und die Sol-Gel-Schicht vorgehärtet (b). Nach dem Ablösen des Stempels (c) erfolgt eine einstündige Temperaturbehandlung bei 500 °C mit einer Aufheizrate von 5 K min^{-1} (d). Hierbei zersetzen sich die organischen Bestandteile der Sol-Gel-Schicht und man erhält eine aus SiO_x bestehende hochtemperaturstabile mikro- oder nanostrukturierte Oberfläche. Durch den damit einhergehenden Verdichtungsprozess kommt es zum Schrumpfen der Ausgangsstruktur (vgl. Abschnitt 5.1).

Da bei der Herstellung von kristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen kurzzeitig Temperaturen von über 1000 °C herrschen, ist eine hohe thermische Stabilität der strukturierten Substratoberfläche von entscheidender Bedeutung. Die in dieser Arbeit verwendeten Masterstrukturen wurden mittels Interferenz- und Photolithographie (periodische Struk-

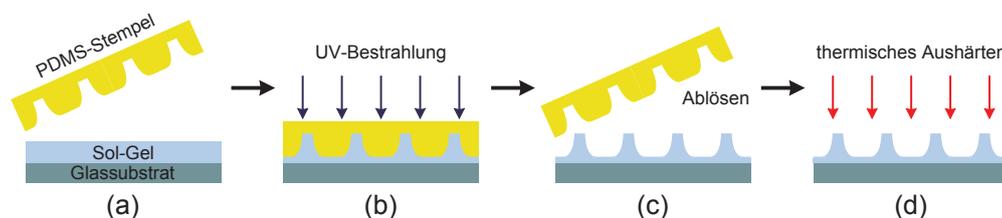


Abbildung 3.1: Schematische Abbildung der UV-basierten Nanoimprintlithographie. Die gewünschte Struktur wird mit einem Stempel aus Polydimethylsiloxan (PDMS) auf ein mit Sol-Gel beschichtetes Glassubstrat übertragen. Nach einer UV-Härtung kann der Stempel abgelöst werden. Zur Zersetzung der organischen Bestandteile der Sol-Gel-Schicht erfolgt eine Temperung bei 500 °C .

turen) sowie durch chemisches Ätzen (statistisch strukturierte Oberflächen) angefertigt. Zur Fabrikation der Stempel wurde das flüssige PDMS über die Masterstruktur gegossen und ausgehärtet. Das Sol-Gel wurde mittels Tauchbeschichtung aufgebracht. Durch Variation der Ziehgeschwindigkeiten zwischen 5 cm min^{-1} und 40 cm min^{-1} lässt sich dabei die Dicke der Sol-Gel-Schicht zwischen 200 nm und $5 \mu\text{m}$ einstellen. Als Substrate wurden $7,5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ große Gläser verwendet. Als Sol-Gel diente ein Hybridpolymer basierend auf Tetraethoxysilane und 3-Glycidoxypropyltriethoxysilane, welches von der Schott AG entwickelt wurde [51]. Die UV-Härtung wurde mit einer 400 W -Lampe für 60 s durchgeführt.

3.2 Elektronenstrahlverdampfung von Silizium

Die Deposition von Silizium erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mittels Elektronenstrahlverdampfung. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Anlagen benutzt, welche eine Beschichtungsfläche von $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ (Verdampfer 1) und $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ (Verdampfer 2) aufweisen, sich in Bezug auf den Aufbau jedoch nicht prinzipiell unterscheiden. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau dieser Elektronenstrahlverdampfer, bestehend aus einer Vakuumkammer, einer Elektronenquelle, einem Tiegel, einem Substrathalter und -heizer sowie einer Effusionszelle. Durch den Elektronenstrahl wird das Silizium im Tiegel aufgeschmolzen und ein direktonaler Si-Dampfstrom zur Beschichtung des über dem Tiegel gehaltenen Substrats erzeugt. Die Elektronenquelle wird bei einer Spannung von 10 kV und einem Emissionsstrom von 200 mA (Verdampfer 1) bzw. 600 mA (Verdampfer 2) betrieben. Dadurch lässt sich eine Abscheiderate von bis zu 300 nm min^{-1} (Verdampfer 1) bzw. 650 nm min^{-1} (Verdampfer 2) erreichen. Das Si-Ausgangsmaterial besteht aus einem hochreinen Si-Ingot. Die Substrattemperatur kann durch einen Graphitheizer zwischen Raumtemperatur und $750 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert werden. Eine p-Dotierung der

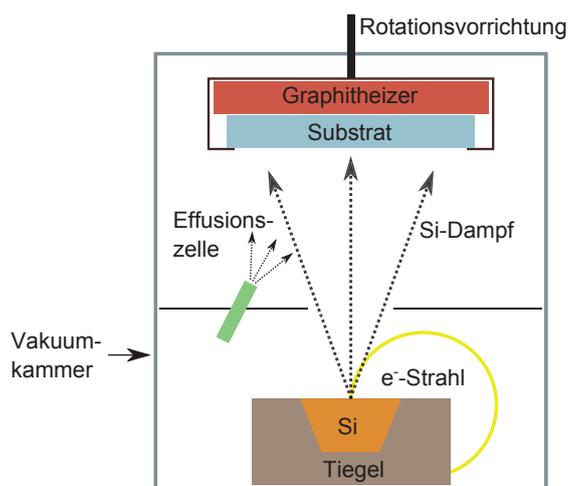


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers. Mithilfe des Elektronenstrahls (e^- -Strahl) wird das Silizium (Si) im Tiegel aufgeschmolzen und so das an einem rotierbaren Halter befestigte Substrat beschichtet. Zur Dotierung steht eine Effusionszelle zur Verfügung. Über einen Graphitheizer wird das Substrat auf die jeweilige Prozesstemperatur erhitzt.

Schichten zwischen $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ wird über die Koevaporation von elementarem Bor mittels einer Hochtemperaturreffusionszelle erreicht. Um eine homogene Temperaturverteilung, Dotierstoffkonzentration sowie Schichtdicke sicherzustellen, wird der Substrathalter mit einer Geschwindigkeit von fünf Umdrehungen pro Minute rotiert. Der Basisdruck liegt typischerweise bei $1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ bis $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ und steigt während der Beschichtung um ca. eine Größenordnung an.

Abhängig von der Substrattemperatur T_{dep} lässt sich amorphes ($T_{\text{dep}} < 300 \text{ °C}$), amorph/nanokristallines ($T_{\text{dep}} = 400 \text{ °C}$) sowie gänzlich nanokristallines Si ($T_{\text{dep}} \geq 500 \text{ °C}$) abscheiden [92]. Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, hängt die Si-Mikrostruktur vom Auftreffwinkel der Si-Atome beim Beschichtungsvorgang ab.

3.3 Kristallisation von Silizium-Dünnschichten

3.3.1 Thermische Festphasenkristallisation

Zur thermischen Festphasenkristallisation werden amorph abgeschiedene Si-Schichten auf Glas in einem Quarzrohr für 20 h bei 600 °C unter Stickstoffatmosphäre getempert. Um Rissbildung in der Schicht durch thermisch induzierte mechanische Spannungen zu verhindern, werden langsame Heiz- und Abkühlrampen mit einer Rate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ zwischen der Basistemperatur des Ofens von 250 °C und der Plateautemperatur von 600 °C gefahren. Das resultierende polykristalline Silizium weist mittlere Korngrößen von $1 \text{ }\mu\text{m}$ bis $3 \text{ }\mu\text{m}$ sowie eine statistisch verteilte Orientierung der einzelnen Kristallite auf. Dies ist in der EBSD-Aufnahme² in Abbildung 3.3 (a) gut zu erkennen. Die unterschiedlichen Farbbereiche entsprechen hier jeweils einem Kristallkorn einer bestimmten Kristallorientierung. Die Nukleation, das Kristallwachstum sowie die Si-Mikrostruktur hängen bei der thermischen Festphasenkristallisation von der Kristallisationstemperatur, der Depositionstemperatur, der Topografie des Substrats sowie der an das Silizium angrenzenden Materialschicht ab [13, 93].

3.3.2 Flüssigphasenkristallisation

Bei der Flüssigphasenkristallisation wird eine $6 \text{ }\mu\text{m}$ bis $10 \text{ }\mu\text{m}$ dicke nanokristalline Si-Schicht durch einen Elektronenstrahl lokal über die Schmelztemperatur von 1410 °C erhitzt. Durch Verfahren der Probe wird anschließend ein laterales Kristallwachstum erzeugt. Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau der verwendeten Elektronenstrahlquelle. Die Elektronen werden von einer Wolframkathode emittiert, durch eine Anordnung aus Pierce-Elektroden und der Spannung U_p fokussiert und mithilfe einer Spannung U_a auf einen Graphitteller, auf welchem sich die Probe befindet, beschleunigt. Der Fokus des linienförmigen Elektronenstrahls betrug ca. $85 \text{ mm} \times 0,8 \text{ mm}$. Der Graphitteller wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 6 mm s^{-1} verfahren. Die beim Umschmelzprozess

² Die Methode der Elektronenrückstreuung (EBSD, Abkürzung für *electron backscatter diffraction*) ermöglicht die Bestimmung der Kristallstruktur sowie der Kristallorientierung (siehe Abschnitt 4.1.1).

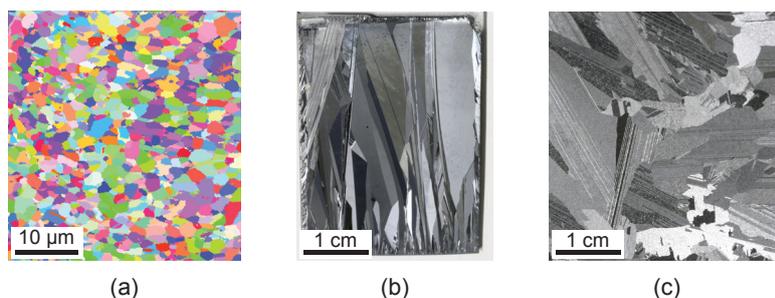


Abbildung 3.3: EBSD-Aufnahme einer festphasenkristallisierten Si-Schicht auf Glas (a) sowie Photographien einer elektronenstrahlkristallisierten Si-Schicht auf Glas (b) und eines multikristallinen Si-Wafers (c) nach Behandlung mit einer alkalischen Ätzlösung. Abbildung (b) und (c) entnommen aus [20] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

in die Si-Schicht eingetragene Energiedichte w ist gemäß der Gleichung

$$w = \Theta \frac{U_a I}{lv} \quad (3.1)$$

eine Funktion der Beschleunigungsspannung U_a , des Emissionsstroms I und der Verfahrensgeschwindigkeit v , wobei Θ dem Wirkungsgrad des Umwandlungsprozesses von kinetischer in thermische Energie und l der Länge des Elektronenstrahls entspricht [94]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Energiedichten zwischen $0,92 \text{ J mm}^{-2}$ und $1,26 \text{ J mm}^{-2}$ verwendet.

Bei geeigneten physikalischen Bedingungen (minimale Anzahl an Kristallisationskeimen, hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeit) erfolgt ein laterales Kristallwachstum mit großkörniger Morphologie [16, 94]. Dabei lassen sich Korngrößen von einigen Millimetern senkrecht zur Ziehrichtung und von bis zu einigen Zentimetern in Ziehrichtung realisieren. Abbildung 3.3 zeigt eine Photographie einer elektronenstrahlkristallisierten Si-Schicht (b) sowie eines multikristallinen (mc) Si-Wafers [20]. Wie zu erkennen ist, lassen sich mit der Flüssigphasenkristallisation dünne Si-Schichten mit zu mc-Si-Wafern vergleichbaren Korngrößen realisieren.

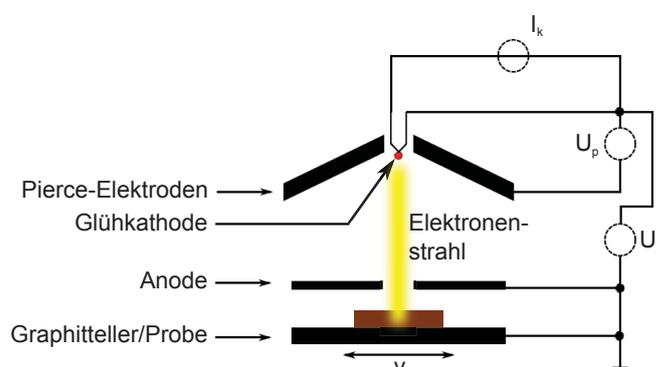


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der Elektronenstrahlquelle. Die Elektronen werden von einer Glühkathode, durch welche der Kathodenheizstrom I_k fließt, emittiert, mithilfe von Pierce-Elektroden und einer Spannung U_p fokussiert und durch die Spannung U_a auf die Anode bzw. den mit der Geschwindigkeit v verfahrenen Graphitteller beschleunigt. Die Abbildung wurde der Arbeit von Amkreutz [94] entnommen und leicht modifiziert.

Zur Reduktion mechanischer Spannungen wird die Probe vor dem Kristallisationsprozess mit einem Strahlungsheizer auf 650 °C vorgewärmt. Der gesamte Aufbau befindet sich in einer Vakuumkammer, in welcher ein Druck von 10^{-6} mbar herrscht. Eine vergleichbare Schichtmorphologie kann auch mit laser- [17] oder halogenlampenbasierter (ZMR-Methode) Flüssigphasenkristallisation [95] erreicht werden.

3.4 Flüssigphasenkristallisierte Silizium-Dünnschichtsolarzellen

3.4.1 Herstellung kristalliner Silizium-Absorberschichten

Der erste Schritt bei der Präparation des Schichtstapels ist die Reinigung der Glassubstrate in einer 5%igen Mucosal[®]-Lösung bei ca. 90 °C für 20 min. Dieser Reinigungsschritt ist essentiell für die Haftung des Schichtsystems während des Kristallisationsprozesses. Nanoimprintstrukturierte Substrate werden nach dem Prägeprozess zusätzlich mit einer 10%igen Isopropanollösung ($T = 60$ °C, $t = 20$ min) behandelt. Im Anschluss werden die funktionalen Zwischenschichten abgeschieden. Dies beinhaltet eine 200 nm bis 300 nm dicke SiO_x -Diffusionsbarriere sowie je nach Prozessvariante entweder eine 10 nm dicke Benetzungsschicht aus Siliziumkarbid (SiC_x) oder eine 80 nm dicke Antireflexionsschicht aus Siliziumnitrid (SiN_x) in Verbindung mit einer 10 nm bis 20 nm dünnen SiO_x -Passivierungsschicht. Die SiC_x -Schicht wird dabei mittels nichtreaktiver, die SiO_x - und SiN_x -Schicht mittels reaktiver Kathodenzerstäubung abgeschieden. Aufgrund der vergrößerten Oberfläche der strukturierten Substrate müssen die jeweiligen Prozesszeiten entsprechend angepasst werden. Daraufhin werden 6 μm bis 10 μm nanokristallines Silizium (nc-Si) bei einer Temperatur von 450 °C mittels Elektronenstrahlverdampfung bei einer Rate zwischen 250 und 650 nm min^{-1} deponiert. Zur Dotierung werden, je nachdem, ob die resultierende Absorberschicht n- oder p-dotiert sein soll, unterschiedliche Verfahren angewendet: Eine p-Dotierung der Schicht wird über die Koevaporation von Bor bei der Elektronenstrahlverdampfung des Siliziums mittels einer Hochtemperatureffusionszelle erreicht. Für eine n-Dotierung wird nach der Deposition der nc-Si-Schicht eine wenige Nanometer dünne Schicht phosphordotiertes amorphes hydrogenisiertes Silizium (a-Si:H) abgeschieden. Diese dient bei der Flüssigphasenkristallisation als Dotierstoffquelle. Zur Effusion des in der a-Si:H(n)-Schicht enthaltenen Wasserstoffs wird eine sechsstündige Temperung unter Stickstoffatmosphäre bei 600 °C durchgeführt. Im Anschluss wird eine 300 nm bis 500 nm dicke SiO_x -Deckschicht mittels reaktiver Kathodenzerstäubung abgeschieden. Für Proben, welche eine SiC_x -Benetzungsschicht unter der nc-Si-Schicht aufweisen, entfällt dieser Schritt. Anschließend wird die nc-Si-Schicht mittels Elektronenstrahlkristallisation über die flüssige Phase rekristallisiert (siehe Abschnitt 3.3.2). Die nach der Kristallisation leicht gekrümmten Substrate werden zur Entspannung und Planarisierung in einem schnellen Heizprozess (RTA-Prozess³) thermisch nachbehandelt ($T = 950$ °C, $t = 60$ s) [96]. Im nächsten Schritt werden die SiO_x -Deckschicht mittels einer gepufferten Oxidätze ($t = 5$ min) sowie defektreiche oberflächennahe Schichtbereiche

3 Englische Abkürzung für *rapid thermal annealing*

(300 nm bis 500 nm) mit einer poly-Si-Ätze ($t = 1$ min) entfernt⁴. Anschließend wird eine Wasserstoffplasmaaktivierung durchgeführt ($T = 600$ °C, $t = 15$ min, $p = 1,0$ mbar) [97]. Im Fall planarer Si-Schichten werden hierbei in erster Linie offene Si-Bindungen an der Si-SiO_x-Grenzfläche abgesättigt [98]. Da für planare Si-Schichten auf SiC_x keine Verbesserung der Solarzellenparameter festgestellt werden konnte [98], wird die Plasmaaktivierung nur für Si-Schichten auf SiO_x angewendet. Um plasmageschädigtes Silizium auf der Oberfläche zu entfernen, wird nach der Wasserstoffaktivierung ein weiterer poly-Si-Ätzschritt ($t = 1$ min) durchgeführt. Im Anschluss werden die Proben einer RCA-Reinigung unterzogen [99]. Hierdurch soll eine möglichst defektarmer a-Si:H/c-Si-Grenzfläche gewährleistet werden.

Weitere Prozessschritte beinhalten die Abscheidung von a-Si:H-Puffer- und Emitter-schichten mittels PECVD bei einer Temperatur von 150 °C sowie die Deposition von Indiumzinnoxid (ITO) als Kontaktschicht mittels reaktiver Kathodenzerstäubung. Diese fungiert zugleich als Antireflexionsschicht. Die ITO-Schicht wird bei Raumtemperatur abgeschieden und im Anschluss zur Verbesserung der elektrischen und optischen Schichteigenschaften bei 200 °C für 5 min getempert [100]. Weiterhin werden metallische Kontaktschichten (Aluminium, Titan, Palladium, Silber) aufgebracht. Diese werden, sofern nicht anders vermerkt, mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden.

3.4.2 Solarzellenkontaktsysteme

Zur Realisierung von a-Si:H/c-Si-Heterosolarzellen wurden ein Mesakontaktsystem sowie ein Kontaktsystem zur einseitigen Kontaktierung verwendet. Hierfür sind verschiedene photolithographische Strukturierungsprozesse in Verbindung mit Ätz- und Lift-Off-Schritten erforderlich, auf welche im Detail nicht weiter eingegangen werden soll. Diesbezüglich wird auf die Arbeiten von Haschke *et al.* verwiesen [20, 101]. Weiterhin wurde ein vereinfachtes Kontaktsystem zur Herstellung von Solarzellenteststrukturen, für welches keine photolithographischen Prozessschritte erforderlich sind, herangezogen.

Mesakontaktsystem

Der Aufbau der Mesatypsolarzelle ist in Abbildung 3.5 skizziert. Dieses Kontaktsystem wurde für Solarzellen mit c-Si(p)-Absorberschichten auf SiC_x-Benetzungsschichten eingesetzt. Als Substrat wurde das Glas Schott AF 37[®] der Firma Schott AG mit einer Dicke von 0,7 mm und einer Fläche von 2,5 cm × 2,5 cm verwendet. Auf der c-Si(p)-Absorberschicht befinden sich eine 10 nm dicke a-Si:H(n)-Emitter- sowie eine 80 nm dicke ITO-Kontakt- und Antireflexionsschicht. Die Kontaktierung erfolgt durch eine 0,5 µm dicke Aluminiumschicht, welche sich in dem 2 µm bis 3 µm tiefen Mesagraben befindet, sowie durch einen Schichtstapel, der aus 50 nm Titan (Ti), 50 nm Palladium (Pd) und 0,5 µm Silber (Ag) besteht. Zur Strukturierung der Aufdampfmasken sowie

⁴ Die gepufferte Oxidätze enthält Ammoniumfluorid (35 %), Flußsäure (6 %) und Wasser (58 %). Die poly-Si-Ätze ist eine Mischung aus 65 %iger Salpetersäure (HNO₃), 85 %iger Phosphorsäure (H₃PO₄), 50 %iger Flußsäure (HF) und Wasser (H₂O) im Verhältnis HNO₃ : H₃PO₄ : HF : H₂O = 30 : 10 : 1 : 15.

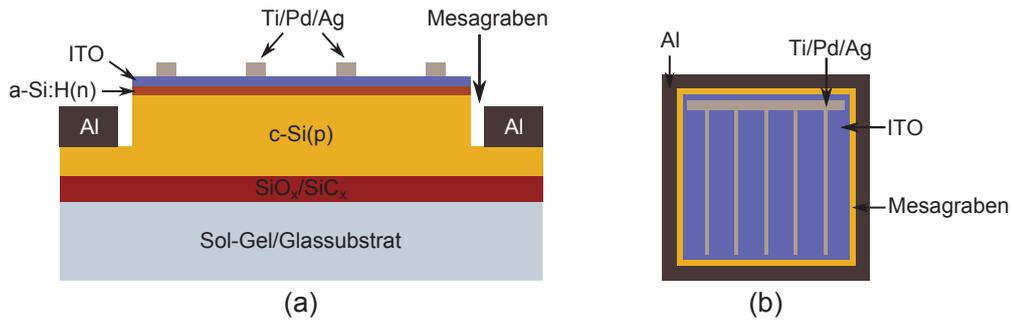


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Mesatypsolarzelle im Querschnitt (a) sowie in Aufsicht (b). Die durch den Mesagraben definierte Zellfläche beträgt $12,2 \text{ mm}^2$.

zur Definition des Ätzgrabens sind zwei Photolithographieschritte nötig. Die durch den Mesagraben definierte Solarzellenfläche beträgt $12,2 \text{ mm}^2$, die aktive Fläche ohne Berücksichtigung der Kontaktgrids $10,7 \text{ mm}^2$.

Einseitig kontaktierte Solarzellen

Die einseitig kontaktierten Solarzellen wurden nach dem sogenannten FrontERA-Kontaktssystem⁵ hergestellt [20, 101]. Der Aufbau der FrontERA-Solarzelle ist in Abbildung 3.6 für einen p-dotierten (a) sowie n-dotierten Si-Absorber (b) dargestellt. Zur Vereinfachung sind nur zwei der insgesamt 15 Kontaktfinger abgebildet. Abbildung 3.6 (c) zeigt ein

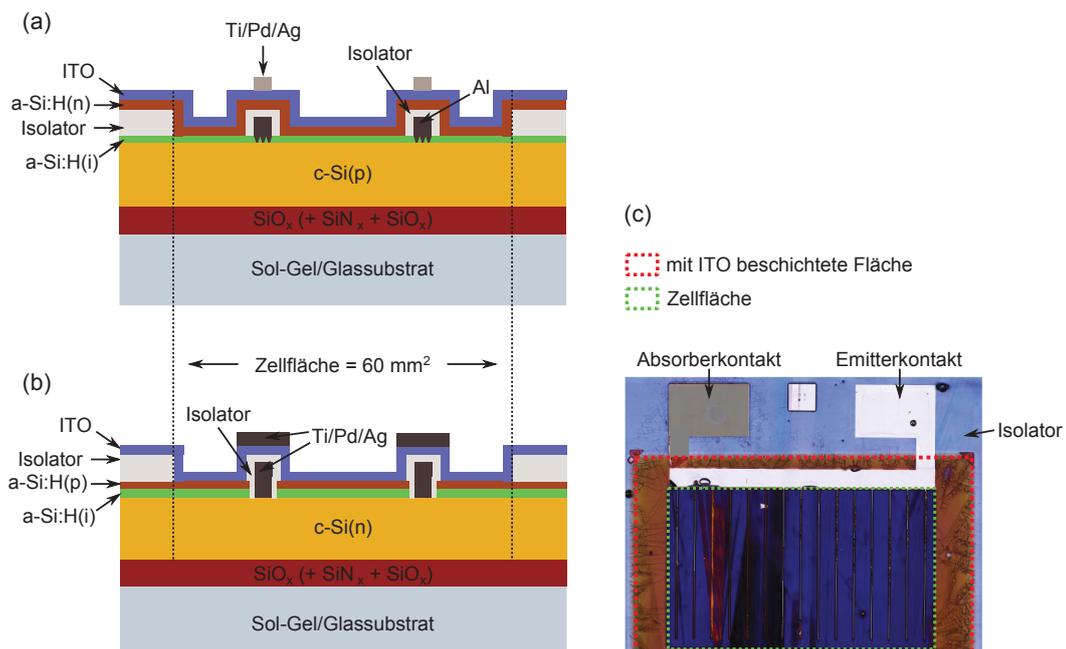


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der einseitig kontaktierten FrontERA-Solarzelle für einen c-Si(p)-Absorber (a) und einen c-Si(n)-Absorber (b), vereinfacht für zwei Kontaktfinger dargestellt. Abbildung (c) zeigt ein bearbeitetes Lichtmikroskopbild einer FrontERA-Solarzelle mit c-Si(p)-Absorber. Der blaue Bereich entspricht der durch den Emitter definierten Zellfläche von 60 mm^2 .

⁵ Die Bezeichnung FrontERA steht für *front contacted eletron beam recrystallized absorber*.

bearbeitetes Lichtmikroskopbild einer FrontERA-Solarzelle mit einem c-Si(p)-Absorber. Als Substrat wurde das Glas Corning Eagle XG[®] der Firma Dow Corning mit einer Dicke von 1,1 mm und einer Fläche von 5 cm × 5 cm verwendet.

- c-Si(p)-Absorber: In dieser Konfiguration liegen Emitter- und Absorberkontaktgrid übereinander und sind durch eine strukturierte Photolackschicht voneinander elektrisch isoliert. Hierdurch sollen Abschattungsverluste bei Messung in Substratkonfiguration minimiert werden. Der Absorber ist mit einer 5 nm dicken a-Si:H(i)-Schicht passiviert und wird über ein 1 µm dickes Aluminiumgrid nach der sogenannten COSIMA-Methode kontaktiert. Bei der COSIMA-Methode werden ohmsche Kontakte zur c-Si(p)-Schicht durch Diffusion von Aluminium in das a-Si:H(i) realisiert. Hierfür ist eine Temperung bei 200 °C für 5 min nötig [102]. Nach der Isolierung der Absorberkontakte und der außerhalb der Zellfläche liegenden Bereiche werden eine 10 nm dicke a-Si:H(n)-Emitterschicht sowie eine 80 nm dicke ITO-Schicht deponiert und ein Kontaktgrid, bestehend aus 50 nm Ti, 50 nm Pd und 1 µm Ag (Ti/Pd/Ag-Schichtstapel), aufgebracht. Zur Strukturierung des Isolators sowie der Lackmasken für die Kontakte werden insgesamt drei Photolithographie-schritte durchgeführt. Vernachlässigt man die Kontaktfinger, so beträgt die durch den Emitter definierte Solarzellenfläche ca. 60 mm². Unter Berücksichtigung der Kontaktgridstrukturen ergibt sich eine aktive Solarzellenfläche von ca. 51,7 mm².
- c-Si(n)-Absorber: Bei dieser Konfiguration werden die 5 nm dicke a-Si:H(i)-Puffer und die 10 nm dicke a-Si:H(p)-Emitterschicht direkt hintereinander abgeschieden. Zur Kontaktierung des Absorbers über einen Ti/Pd/Ag-Schichtstapel wird das a-Si:H(p) bzw. a-Si:H(i) lokal entfernt. Es folgt die Isolation des Absorberkontaktgrids sowie die Deposition einer 80 nm dicken ITO-Schicht. Während im Fall einer c-Si(p)-Absorberschicht der Emitterkontakt photolithographisch strukturiert wird, verwendet man hier eine Durchdampfmaske⁶. Die mit ITO bedeckten Emitterbereiche besitzen ebenso wie im Fall des Kontaktsystems für c-Si(p)-Absorber eine Fläche von 60 mm². Berücksichtigt man die für den Absorberkontakt entfernte Emitterfläche, so ergibt sich eine Fläche von ca. 56,1 mm². Diese Fläche wurde zur Normierung der Stromwerte in Superstratkonfiguration herangezogen. Bezieht man zudem die Abschattung durch das Emitterkontaktgrid mit ein, beträgt die aktive Fläche ca. 46,7 mm². Dieser Flächenwert wurde zur Normierung der Stromwerte in Substratkonfiguration verwendet.

Einseitig kontaktierte Solarzellenteststrukturen

Der Aufbau der Solarzellenteststrukturen für c-Si(p) und c-si(n)-Absorberschichten ist in Abbildung 3.7 skizziert. Als Substrate wurden 5 cm × 5 cm große Corning Eagle

⁶ Grund hierfür ist, dass die Solarzellen mit c-Si(n)-Absorberschicht für eine Beleuchtung in Superstratkonfiguration ausgelegt wurden und daher eine erhöhte Abschattung des Emitters durch breite Kontaktfinger keine negativen Auswirkungen hat. In der sogenannten Superstratkonfiguration erfolgt die Beleuchtung des Schichtstapels durch das Glassubstrat, in der Substratkonfiguration von der Schichtseite aus.

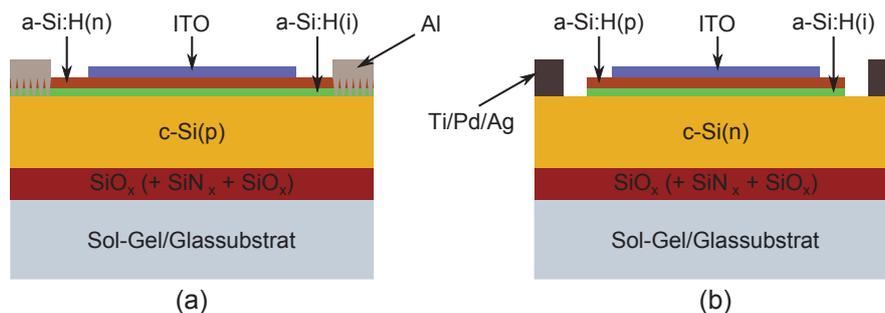


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der 64 mm² großen Solarzellenteststrukturen mit c-Si(p)-Absorber (a) und c-Si(n)-Absorber (b).

XG[®]-Gläser mit einer Dicke von 1,1 mm verwendet. Auf dem c-Si-Absorber werden eine 5 nm dicke a-Si:H(i)-Pufferschicht sowie eine 10 nm dicke a-Si:H(n)- bzw. a-Si:H(p)-Emitterschicht abgeschieden.

- Im Fall von c-Si(p) als Absorberschicht werden im Anschluss eine 1 µm dicke Al-Schicht durch eine Schattenmaske mittels thermischer Verdampfung aufgebracht und durch eine Temperaturbehandlung nach der COSIMA-Methode ohmsche Absorberkontakte realisiert. Die aktive Fläche der Solarzellenteststruktur wird durch 8 mm × 8 mm große ITO-Kontakte mit einer Schichtdicke von 80 nm definiert, welche ebenfalls mithilfe einer Schattenmaske abgeschieden werden.
- Im Fall von c-Si(n)-Absorberschichten werden zunächst die einzelnen 8 mm × 8 mm großen ITO-Kontakte über eine Schattenmaske aufgebracht und mit Kapton[®]-Band überklebt. Im Anschluss wird der a-Si:H(i)/a-S:H(p)-Schichtstapel in den umliegenden Bereichen mittels einer poly-Si-Ätze entfernt und ein ganzflächiger Ti/Pd/Ag-Absorberkontakt deponiert, wobei das aufgeklebte Kapton[®]-Band als Maske fungiert.

Im Gegensatz zu den FrontERA-Solarzellen sind zur Herstellung der Solarzellenteststrukturen keine photolithographischen Strukturierungsschritte nötig. Aufgrund des durch die fehlenden Kontaktfinger bedingten hohen Serienwiderstands weisen die Solarzellenteststrukturen einen schlechten Füllfaktor und somit eine reduzierte Effizienz auf. Unabhängig davon können jedoch die offene Klemmspannung sowie, in Rückwärtsrichtung, die Kurzschlussstromdichte bestimmt werden.

KAPITEL 4

Charakterisierung

4.1 Strukturelle Eigenschaften

4.1.1 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Durch inelastische Wechselwirkung mit der Probe werden dabei Sekundärelektronen generiert, welche anschließend zur Bildaufzeichnung verwendet werden. Die Informationstiefe beträgt abhängig vom untersuchten Material einige Nanometer (für Metalle ca. 5 nm, für Isolatoren ca. 50 nm) [103]. An Erhebungen auf der Probenoberfläche können aufgrund der kürzeren Weglänge mehr Sekundärelektronen aus der Probe austreten als in flachen Bereichen. Aus diesen Gründen eignet sich die Rasterelektronenmikroskopie vorwiegend zur Analyse der Probenmorphologie.

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Hitachi (S41000) mit einer kalten Feldemissionskathode bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV verwendet. Für hochauflösende Aufnahmen (Vergrößerung $\geq 20k\times$) sowie für Aufnahmen strukturierter Sol-Gel-Glassubstrate wurden die Proben mit einer 15 nm dicken Goldschicht überzogen.

EBSD-Methode

Die EBSD-Methode⁷ beruht auf der Beugung divergent rückgestreuter Elektronen an den Gitterebenen des Kristalls. Aus dem dabei entstehenden charakteristischen Beugungsmuster, dem sogenannten Kikuchi-Muster, können die Symmetrie sowie die Ausrichtung des untersuchten Kristalls bestimmt werden. Die Anregung erfolgt durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops.

In dieser Arbeit wurde ein EBSD-System der Firma EDAX/TSL sowie das Analyseprogramm OIM DATA ANALYSIS benutzt. Zur Aufnahme der Beugungsmuster

⁷ Abkürzung für *electron backscatter diffraction*

wurde die Probe um 70° gekippt sowie eine Beschleunigungsspannung von 25 kV und eine Rasterschrittweite von $2\ \mu\text{m}$ verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie

Im Gegensatz zum Rasterelektronenmikroskop arbeitet das Transmissionselektronenmikroskop im Transmissionsmodus. Die zu untersuchenden Proben müssen daher elektronentransparent sein. Die durch die Probe transmittierten Elektronen, welche der Wechselwirkung mit der Probe untergegangen sind (Absorption, Beugung, elastische und inelastische Streuung), werden zur Bildgebung verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Transmissionselektronenmikroskope verwendet: Für die TEM-Analysen auf Seite 60 wurde ein CM12-Rastertransmissionselektronenmikroskop der Firma Philips verwendet. Im Fall der auf Seite 72, 73 und 74 gezeigten TEM-Aufnahmen wurde das Transmissionselektronenmikroskop Libra 200FE der Firma Carl Zeiss AG benutzt.

Im Rahmen der Probenpräparation wurden kleine Stücke der Probe mit der Schichtseite aufeinander geklebt und in ca. 5 mm dünne Scheiben geschnitten. Durch mechanisches Schleifen und Polieren wurde diese Scheibe auf eine Dicke von $4\ \mu\text{m}$ bis $6\ \mu\text{m}$ abgedünnt und auf einen Ring aus Molybdän aufgeklebt. Anschließend wurde die Probe mittels Ionenstrahlätzen unter einem Winkel von 6° zur Oberfläche weiter abgedünnt, bis elektronentransparente Bereiche in der Probe entstanden. Zur Beseitigung amorpher oberflächennaher Materialgebiete wurde daraufhin eine Ionenpolitur angewendet. Die Dicke der resultierenden Materiallamelle betrug 30 nm bis 40 nm.

4.1.2 Ramanspektroskopie

Zur Charakterisierung der kristallinen Qualität wurde die Ramanspektroskopie herangezogen. Der Ramaneffekt beruht auf der inelastischen Streuung von Photonen an Molekülen oder Kristallen [104]. Die Frequenzverschiebung zwischen eingestrahlttem und gestreutem Licht entspricht der Energie, welche für die Generation eines Phonons (Stokes-Verschiebung) aufgewandt bzw. durch Vernichtung eines Phonons freigegeben wird (Anti-Stokesverschiebung). Das Ramanspektrum besitzt einen charakteristischen Verlauf und erlaubt Rückschlüsse auf den strukturellen Aufbau der untersuchten Probe. Die ramanaktive TO-Phononenmode von kristallinem Silizium liegt bei ca. $520\ \text{cm}^{-1}$. Die Halbwertsbreite dieser Mode ist ein Maß für die strukturelle Nahordnung im Kristallgitter, die spektrale Position erlaubt Rückschlüsse auf den Spannungszustand des untersuchten Materialvolumens [105–107].

Es wurde ein Aufbau der Firma Roper Scientific mit einem BX51 Olympus-Mikroskop und einem elektronisch ansteuerbaren xyz-Probentisch verwendet. Zur Anregung diente die 488 nm-Linie eines Argonionenlasers. Bei dieser Wellenlänge liegt die Eindringtiefe in kristallinem Silizium bei $0,6\ \mu\text{m}$. Die Laserleistung betrug 500 mW, der Durchmesser des Messflecks auf der Probe ca. $1\ \mu\text{m}$.

4.2 Elektrische Eigenschaften

4.2.1 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode, um elektronische Übergänge in Halbleitern und Isolatoren zu charakterisieren [61]. Der Vorgang der Photolumineszenz (PL) lässt sich in drei Schritte unterteilen: Anregung, Thermalisierung und Rekombination von Ladungsträgern unter Aussendung eines Photons. Aus der Intensität und der spektralen Verteilung des gemessenen Lumineszenzsignals kann auf die Band- und Defektstruktur des untersuchten Materials geschlossen werden.

Die PL-Messungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm, einer Laserleistung von 100 mW sowie einer Messtemperatur von 80 K durchgeführt. Der Durchmesser des Anregungsflecks auf der Probe betrug ca. 10 μm . Aufgrund der örtlich variierenden Materialeigenschaften in flüssigphasenkristallisiertem Silizium hängt das Photolumineszenzspektrum vom jeweiligen Messort auf der Probe ab. Um repräsentative Schlüsse aus den PL-Messungen ziehen zu können, wurde daher eine Probenfläche von 14 cm \times 10 cm abgerastert.

Sämtliche PL-Messungen wurden von André Klossek (BTU Cottbus/IHP GmbH) durchgeführt.

4.2.2 Messung des elektronenstrahlinduzierten Stroms

Zur ortsaufgelösten Bestimmung der Rekombinationsaktivität sowie zur Abschätzung der effektiven Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger wurde die Methode des elektronenstrahlinduzierten Stroms (EBIC⁸) verwendet [108]. Bei der EBIC-Methode wird die zu untersuchende Probe mit dem Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops abgerastert. Durch den Elektronenbeschuss werden lokal Elektron-Loch-Paare im Halbleiter generiert und durch einen pn-Übergang oder einen Schottky-Kontakt getrennt. Der dabei entstehende Potentialunterschied führt zu einem Stromfluss im externen Messkreis. Umso geringer die Rekombination, desto heller erscheint der jeweilige Probenort auf dem EBIC-Bild. Auf diese Weise lassen sich die Rekombinationseigenschaften der Probe ortsaufgelöst darstellen. Der EBIC-Strom wird jedoch nicht nur durch die Rekombinationsaktivität der Schicht, sondern auch durch elektrische Verluste im EBIC-Messkreis sowie durch die Diodencharakteristik der jeweiligen Probe beeinflusst. Ein quantitativer Vergleich von verschiedenen EBIC-Aufnahmen ist daher nicht ohne Weiteres möglich. Bei geeigneten Messbedingungen ist jedoch das Verhältnis der Sammlungseffizienzen bei verschiedenen Strahlenergien unabhängig von elektrischen Verlusten im EBIC-Messkreis und kann daher zur Ermittlung der effektiven Diffusionslänge L_{eff} herangezogen werden. Hierfür wird das theoretische Verhältnis der Sammlungseffizienzen für die im EBIC-Experiment verwendeten Strahlenergien als Funktion der Diffusionslänge berechnet und mit dem experimentell bestimmten Verhältnis verglichen. Diese Methode geht auf Wu und Wittry [109] zurück und ist laut Kittler *et al.* [110] für die Bestimmung von Diffusionslängen bis

8 Abkürzung für *electron beam induced current*

zu 15 μm geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedlich Proben typen untersucht:

1. Solarzellenteststrukturen, welche einen pn-Übergang aufwiesen (vgl. Abschnitt 3.4.2). Die Probe wurde dabei über die bereits bestehenden ITO- und Ti/Pd/Ag-Schichten kontaktiert. Die Anregung erfolgte durch die ITO-Kontaktschicht hindurch.
2. Eine einfache Si-Schicht ohne einen pn-Übergang. Hierfür wurde durch Aufdampfen einer ca. 10 nm dünnen Al-Schicht ein Schottky-Kontakt realisiert. Der ohmsche Kontakt zur Absorberschicht wurde durch Aufreiben einer Indium-Gallium-Paste erzeugt. Die Anregung erfolgte durch die Al-Kontaktschicht hindurch. Vor dem Aufbringen der Kontakte wurde die Probe in einer Piranha-Lösung gereinigt.

Die Messungen erfolgten in einem EVO 40 Elektronenmikroskop der Firma Carl Zeiss AG mit einem EBIC System der Firma Gatan sowie dem Analyseprogramm DigitalMicrograph und wurden ebenso wie die Abschätzung von L_{eff} von Winfried Seifert (BTU Cottbus/IHP GmbH) durchgeführt.

4.2.3 Elektronenspinresonanz

Zur Bestimmung der Dichte offener Si-Bindungen, welche tiefe Störstellen in der Bandlücke darstellen [63, 64], wurde die Elektronenspinresonanz (ESR) verwendet [111]. Diese Methode beruht, wie in Abbildung 4.1 skizziert, auf dem Zeemaneffekt: In einem äußeren Magnetfeld \vec{B} spalten sich die entarteten Spinzustände des ungepaarten Elektrons in zwei Energieniveaus $E_{+\frac{1}{2}}$ und $E_{-\frac{1}{2}}$ mit den Spinquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ auf. Für die Aufspaltung der Energieniveaus ΔE in Abhängigkeit des Magnetfelds gilt folgende Beziehung:

$$\Delta E = g\mu_B B, \quad (4.1)$$

wobei g der Landé-Faktor bzw. g -Faktor des Elektrons, welcher von der magnetischen Umgebung des Elektrons abhängt, μ_B das Bohrsche Magneton und B die magnetische Flussdichte ist. Durch Einstrahlen von Mikrowellen, deren Energie $h\nu$ der Zeemanaufspaltung ΔE entspricht, können Übergänge zwischen beiden Niveaus induziert werden. Da bei Raumtemperatur das untere Energieniveau gemäß dem Boltzmannschen Gesetz stärker besetzt ist als das obere, lassen sich die induzierten Übergänge durch die Absorption der Mikrowellenstrahlung nachweisen, welche bei der ESR das Messsignal darstellt [111].

Mithilfe einer am HZB entwickelten kalibrierten Auswerterroutine wurde aus dem ESR-Signal die absolute Anzahl paramagnetischer Defekte bestimmt und unter Berücksichtigung des Probenvolumens die ESR-Defektdichte ermittelt [112]. Die untere Auflösungsgrenze liegt bei 10^{11} Defekten (absolut). Als ESR-Spektrometer wurde ein Bruker ESP 300 X-Band Spektrometer mit einem TE011-Mikrowellenresonator verwendet. Die Frequenz der eingestrahlten Mikrowelle wurde konstant bei 9,88 GHz gehalten

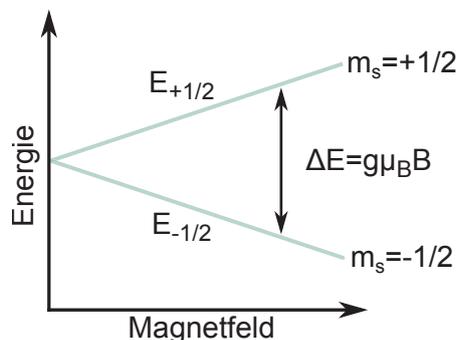


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Zeeman-Effekts. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds B kommt es zur Aufspaltung ΔE entarteter Elektronenzustände in die Zustände $E_{+\frac{1}{2}}$ und $E_{-\frac{1}{2}}$ mit den jeweiligen Spinquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

und das Magnetfeld entsprechend im Bereich der Mikrowellenresonanz variiert. Um die Messung mithilfe eines Lock-In-Verstärkers zu ermöglichen, wurde das Magnetfeld mit einer Frequenz von 100 kHz moduliert.

Zur Messung muss die zu untersuchende Si-Schicht vom Substrat entfernt werden. Hierfür wurde die Probe mit der Schichtseite auf ein Klebeband geklebt und das Glassubstrat im Anschluss samt der strukturierten Sol-Gel-Schicht in 50%iger Flusssäure abgeätzt. Im Fall von festphasenkristallisierten Si-Schichten wurde ein ca. $2\text{ cm} \times 4\text{ mm}$ großes Probenstück zurechtgeschnitten und auf eine Probenhalterung aus Quarzglas geklebt. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde im Fall der deutlich defektarmeren flüssigphasenkristallisierten Si-Schichten eine Probengröße von ca. $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ gewählt. Um die Probe trotz ihrer Größe im Bereich homogener Magnetfeldstärke im Resonator platzieren zu können, wurde sie der Länge nach aufgerollt und zur Halterung in einen rohrförmigen Probenhalter aus Quarzglas gesteckt.

4.3 Optische Eigenschaften

Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften von dünnen Si-Schichten und Substraten erfolgte mit dem UV/VIS/NIR-Spektrometer LAMBDA1050 der Firma Perkin Elmer. Die schematische Abbildung 4.2 zeigt die verwendete Messanordnung, bestehend aus der Ulbrichtkugel mit einem Durchmesser von 15 cm, dem Proben- und Referenzstrahl, der Detektoreinheit sowie dem Probenhalter bzw. der Probe. Das Gerät ist mit einer Deuterium-Lichtquelle sowie einer Wolfram-Halogenlampe ausgestattet. Zur Detektion stehen ein hochempfindlicher Photomultiplier sowie ein Blei-Sulfid-Infrarotdetektor zur Verfügung, welche im unteren Bereich der Kugel angeordnet sind. Mithilfe eines drehbaren Mittelpositionshalters können die Proben innerhalb der Ulbrichtkugel vermessen werden. Auf diese Weise wird bei einer Messung zugleich das reflektierte, das transmittierte sowie das seitlich aus der Probe gestreute Licht detektiert.

Zur Messung der Absorption wurden die Proben in der Ulbrichtkugel platziert und um 8° gegenüber dem einfallenden Lichtstrahl verkippt. Die vom Probenstrahl beleuchtete Probenfläche betrug ca. 20 mm^2 . Die Messungen wurden im Spektralbereich 250 nm

bis 1500 nm durchgeführt. Für winkelabhängige Messungen wurde der Probenhalter zwischen 8° und 50° verdreht.

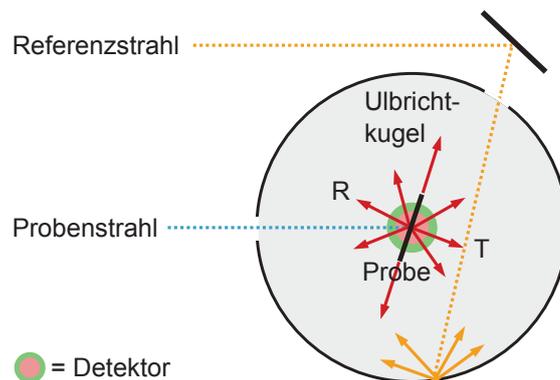


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Messung der Absorption streuender Dünnschichten. Die Probe wird in einem drehbaren Halter in der Mitte der Ulbrichtkugel platziert. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit wird ein Referenzstrahl verwendet. Die Detektoreinheit, bestehend aus einem Photomultiplier sowie einem Blei-Sulfid-Infrarotdetektor, befindet sich unterhalb der Probe am Boden der Kugel.

4.4 Solarzellen

4.4.1 Charakterisierung der Hellkennlinie

Zur Messung der Stromspannungshellkennlinie wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Sonnensimulatoren verwendet. Für die in den Abschnitten 7.2 und 7.3 abgebildeten Messungen wurden der Sonnensimulator WXS-156SL2 der Firma WACOM ELECTRONIC CO. benutzt. Dieser ist mit zwei Lichtquellen ausgestattet (Xenon- und Halogenlampe) und besitzt sowohl in Bezug auf die Abbildung des AM1.5g-Spektrums als auch auf die Homogenität und zeitliche Stabilität gemäß IEC-Norm die Klassifizierung A. Für die in Abschnitt 7.1 präsentierten Solarzellen wurde ein Sonnensimulator der Firma Karl Süss KG mit der Klassifizierung C verwendet. Dieser besitzt eine Metall-Halogenid-Lampe als einzige Lichtquelle und weist daher im Wellenlängenbereich 300 nm bis 500 nm eine höhere sowie oberhalb von 600 nm eine geringere Lichtintensität als das AM1.5g-Spektrum auf. Sämtliche Messungen wurden entsprechend den Standardtestbedingungen unter einer Bestrahlungsstärke von 100 mW cm^{-2} bei einer konstanten Temperatur von 25°C durchgeführt.

4.4.2 Suns V_{oc} -Methode

Bei der sogenannten Suns V_{oc} -Methode misst man die offene Klemmspannung der Solarzelle V_{oc} als Funktion der Lichtintensität [113]. Unter der Voraussetzung, dass die Stromdichte der Solarzelle eine lineare Funktion der Beleuchtungsintensität ist, kann man daraus eine Pseudostromspannungshellkennlinie bestimmen. Da bei der Messung kein Stromfluss stattfindet, bleibt der Serienwiderstand der Solarzelle unberücksichtigt. Der aus der Pseudokennlinie bestimmte Füllfaktor wird als Pseudofüllfaktor bezeichnet. Die Variation der Lichtintensität wird über eine Blitzlampe realisiert. Eine Referenzdiode

dient dabei der zeitabhängigen Messung der Beleuchtungsintensität. Da die Abklingkonstante des Blitzes viel kleiner als die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist, befindet sich die Solarzelle bei jedem Messpunkt im quasi-stationären Gleichgewicht. Für die SunsV_{OC}-Methode wurde ein Aufbau der Firma Sinton Instruments mit einer Xenon-Blitzlampe verwendet. Sofern nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Messungen in Substratkonfiguration mit einem Rückreflektor aus weißem Papier durchgeführt.

KAPITEL 5

Herstellung und optische Eigenschaften strukturierter kristalliner Siliziumschichten auf Glas

Im vorliegenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit realisierten strukturierten fest- und flüssigphasenkristallisierten Si-Schichten vorgestellt. Nach einer kurzen Einführung in den Prozess zur Herstellung festphasenkristallisierter periodischer Si-Mikroarchitekturen, wird die Korrelation der Substratgeometrie mit den jeweiligen Absorptionseigenschaften ausführlich behandelt. Als Ergebnis dieser Untersuchungen werden optimierte festphasenkristallisierte Si-Lichteinfangstrukturen präsentiert. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird ein Verfahren zur Herstellung strukturierter flüssigphasenkristallisierter Si-Schichten auf Glas vorgestellt. Als Modellsysteme werden strukturierte Si-Schichten auf zwei sehr gegensätzlichen Substrattexturen, einer stark ausgeprägten periodischen sowie eine moderat strukturierten statistischen, vorgestellt und in Bezug auf ihre jeweiligen optischen Eigenschaften evaluiert.

5.1 Nanoimprintstrukturierte Substrate

Die in dieser Arbeit verwendeten nanoimprintgeprägten Substrattexturen lassen sich in periodisch und statistisch strukturierte Substrate unterteilen sowie bezüglich ihrer jeweiligen Strukturhöhen voneinander unterscheiden.

Periodisch strukturierte Substrate

Im Bereich periodisch strukturierter Substrate wurden folgende Rechtecksgitterstrukturen mit unterschiedlichen Perioden, Abmessungen und Flankenprofilen verwendet:

- 2 μm -periodische Substrattextur mit u-förmigem Flankenprofil (wie in der REM-Aufnahme in Abbildung 5.1 (a) gezeigt). Die Masterstruktur⁹ für diese Substrattextur besitzt eine Fläche von 10 cm \times 10 cm.
- Binäre Textur mit einer Periode von 2,3 μm (binär I), 4,5 μm (binär II) und 8,8 μm (binär III). Im Unterschied zur u-förmigen Substrattextur weist diese,

⁹ Die Masterstruktur wurde von der Firma Schott AG zur Verfügung gestellt. Die Herstellung erfolgte mittels Zweistrahlinterferenzlithographie durch das Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme.

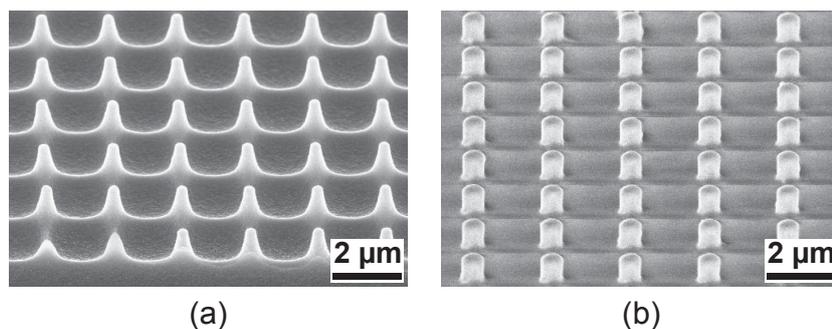


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen der u-förmigen Substrattextur mit einer Periode von $2\ \mu\text{m}$ (a) sowie der binären Substrattextur mit senkrechtem Flankenprofil und einer Periode von $2,3\ \mu\text{m}$ (b). (Die horizontalen Streifen in der rechten REM-Aufnahme wurden durch Aufladungseffekte hervorgerufen und stellen keine realen Strukturen dar.)

wie in Abbildung 5.1 (b) anhand der Substrattextur binär I zu sehen ist, ein weitestgehend senkrechtes Flankenprofil auf. Die jeweiligen Masterstrukturen¹⁰ besitzen eine Fläche von $2\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$.

Aufgrund des beim thermischen Aushärten stattfindenden Verdichtungsprozesses der Sol-Gel-Schicht kommt es zum Schrumpfen der Substrattextur. Dieser Effekt kann auf die Zersetzung der organischen Bestandteile zurückgeführt werden [51]. Back *et. al* zeigten am Beispiel der u-förmigen Substrattextur, dass dieser Schrumpfprozess im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Sol-Gel-Systems mit einer Abnahme des Volumens um 64 % verbunden ist [52]. Die im Fall der binären Substrattextur abgerundeten Oberseiten der einzelnen Säulen können ebenfalls auf den Schrumpfprozess zurückgeführt werden.

Zur Übersicht sind die Abmessungen der einzelnen Strukturen sowie das jeweilige Aspektverhältnis in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Während auf der u-förmigen Substrattextur im Rahmen dieser Arbeit sowohl fest- als auch flüssigphasenkristallisierte Absorberschichten realisiert wurden, fand die binäre Substratgeometrie nur im Bereich der Festphasenkristallisation Anwendung.

Statistisch strukturiertes Substrat

Zur Realisierung einer statistisch strukturierten Oberfläche wurde mittels Salzsäure nasschemisch texturiertes, aluminiumdotiertes Zinkoxid ($\text{ZnO}:\text{Al}$) als Masterstruktur

Tabelle 5.1: Abmessungen der in dieser Arbeit verwendeten periodischen Nanoimprintstrukturen

Textur	u-förmig	binär I	binär II	binär III
Periode (μm)	2,0	2,3	4,5	8,8
Strukturhöhe (μm)	1,0	0,7	0,8	0,8
Strukturbreite (μm)	0,6	0,8	2,2	3,9
Aspektverhältnis	1,7	0,9	0,4	0,2

¹⁰ Die Masterstruktur wurde mittels UV-Lithographie und reaktiven Ionenätzens (RIE, engl. für *reactive ion etching*) am Institut für Nanometeroptik und Technologie des Helmholtz-Zentrums Berlin hergestellt.

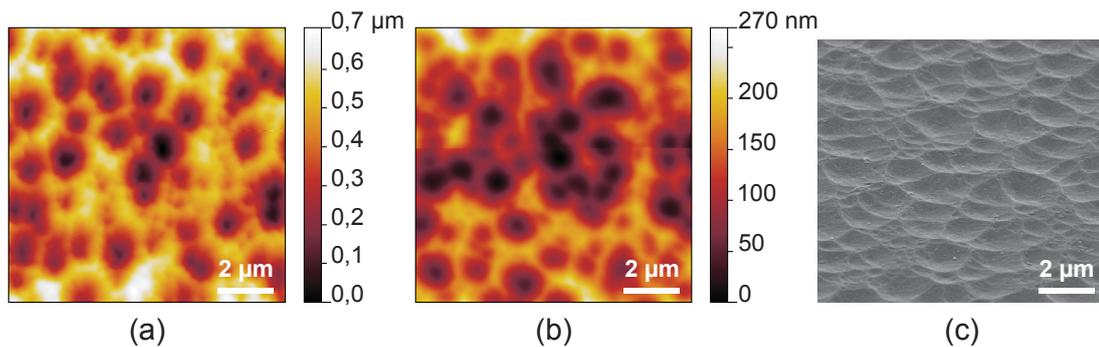


Abbildung 5.2: AFM-Aufnahmen der nasschemisch texturierten ZnO:Al-Masterstruktur mit einer quadratischen Rauheit R_{rms} von 125 nm (a) sowie der replizierten Substrattextur nach dem thermischen Aushärteprozess mit $R_{\text{rms}} = 46$ nm (b). Aus dem Vergleich der Skalen wird der starke Schrumpfprozess der Sol-Gel-Schicht deutlich. Eine entsprechende REM-Aufnahme des nanoimprint-geprägten, ausgehärteten Substrats ist in Abbildung (c) gezeigt.

verwendet. Die Abscheidung der ZnO:Al-Schicht erfolgte mittels nichtreaktiver Kathodenzerstäubung¹¹. Die Oberfläche dieser Struktur zeichnet sich durch moderat ausgebildete Kraterstrukturen mit flachen Öffnungswinkeln und charakteristischen lateralen Abmessungen im Bereich von ca. $1 \mu\text{m}$ aus und wurde auf Lichteinfang in amorphen Silizium-Dünnschichtsolarzellen optimiert. Aufgrund des Verdichtungsprozesses des Sol-Gels beim Aushärten besitzt die replizierte Oberfläche eine weniger stark ausgeprägte Topographie als die zugehörige Masterstruktur. Dies wird beim Vergleich der AFM-Aufnahmen der Masterstruktur in Abbildung 5.2 (a) und des strukturierten, ausgehärteten Substrats in Abbildung 5.2 (b) deutlich. Bedingt durch den Schrumpfprozess nimmt die quadratische Rauheit R_{rms} von 125 nm auf 46 nm ab. Eine REM-Aufnahme des strukturierten Substrats ist in Abbildung 5.2 (c) dargestellt. Durch den Einbau von SiO_x -Nanopartikeln in das Sol-Gel-Lacksystem lässt sich der Verdichtungsprozess abschwächen und die Strukturtreue erhöhen [52], wodurch die Reduktion der Oberflächenrauheit auf $R_{\text{rms}} = 84$ nm begrenzt werden kann. Obwohl die partikelgefüllten Sol-Gel-Systeme eine niedrigere Schichtspannung nach dem thermischen Aushärten als das Sol-Gel-System ohne Partikel aufweisen [52], neigen diese bei weiterer thermischer Belastung wie der Abscheidung von nc-Si bei ca. 650°C sowie der Flüssigphasenkristallisation von Silizium zu Rissbildung und können daher in dieser Arbeit nicht zur Herstellung flüssigphasenkristallisierter Absorberschichten verwendet werden. Dies könnte unter anderem auf die im Fall der partikelgefüllten Sol-Gel-Systeme deutlich erhöhte Schichtporosität¹² zurückzuführen sein [52].

¹¹ Die ZnO:Al-Schichten wurden von der Firma Euroglas hergestellt.

¹² Während das in dieser Arbeit verwendete Sol-Gel-System ohne Partikel eine Schichtporosität von $< 10\%$ aufweist, liegt diese für partikelgefüllte Sol-Gel-Systeme (mit einem Gewichtsanteil der Partikel von 40%) bereits bei 35% (sphärische Partikel) bzw. 41% (verzweigte Partikel).

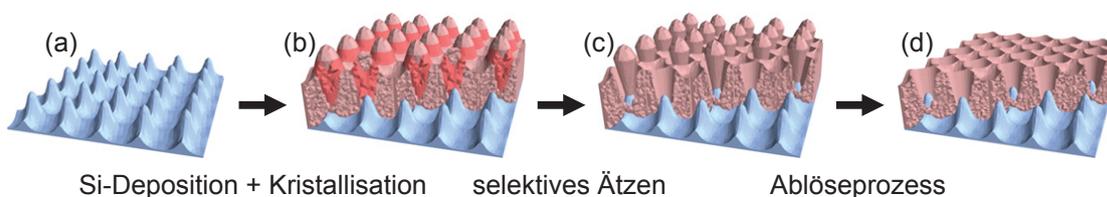


Abbildung 5.3: Prozess zur Herstellung von Si-Mikrostrukturen, bestehend aus Substratstrukturierung (a), Si-Deposition und thermischer Festphasenkristallisation (b) sowie anschließender Entfernung poröser Materialgebiete im Bereich der Flanken (c). In einem letzten Schritt kann diese Struktur durch mechanisches Entfernen der Si-Kegelstümpfe zu einer Lochanordnung modifiziert werden (d). Die schematische Abbildung wurde der Arbeit von Sontheimer *et al.* mit Genehmigung von Journal of Applied Physics, AIP Publishing LLC. entnommen [114].

5.2 Festphasenkristallisierte Silizium-Mikrostrukturen auf Glas

5.2.1 Herstellungsprozess

Durch Kombination von gerichteter Si-Abscheidung und selbstorganisierter Festphasenkristallisation lassen sich hochabsorbierende Si-Mikro- und Si-Nanoarchitekturen für den Einsatz als Lichteinfangstrukturen realisieren [48]. Die Herstellung dieser festphasenkristallisierten Strukturen auf periodisch strukturierten Substraten ist in Abbildung 5.3 skizziert. Nach der Substratstrukturierung mittels UV-NIL (a) wird eine dünne Schicht (typischerweise $1,5\ \mu\text{m}$ bis $2\ \mu\text{m}$) amorphes Silizium mittels Elektronenstrahlverdampfung bei einer Temperatur von $300\ ^\circ\text{C}$ auf das Substrat aufgebracht (b). Aufgrund von Abschattungseffekten während des Schichtwachstums, hängt die resultierende Schichtmorphologie stark vom jeweiligen Aufdampfwinkel ab (siehe Abschnitt 3.3.1 und die Arbeit von Merkel *et al.* [80]): Die Beschichtung von steilen Flanken unter einem Aufdampfwinkel von $> 40^\circ$ führt zu einer kolumnar-porösen Schichtbeschaffenheit (rot eingefärbt), die Beschichtung von Oberflächen unter einem Winkel von $< 40^\circ$ hingegen resultiert in einer kompakten Schichtstruktur (rosa eingefärbte Bereiche). Im Fall der in Abschnitt 5.1 vorgestellten periodischen Substrattexturen mit steilen Flankenprofilen kommt es dadurch zur Ausbildung periodisch alternierender Gebiete mit jeweils poröser und kompakter Schichtmorphologie. Im anschließenden Festphasenkristallisationsprozess kristallisieren lediglich die kompakten Schichtgebiete, das auf die steilen Flanken der Textur abgetrennte poröse Material bleibt bedingt durch den Einbau von Sauerstoff amorph [80]. Durch einen nasschemischen Ätzschritt werden diese porösen Anteile anschließend mit einer poly-Si-Ätzlösung¹³ selektiv entfernt. Es entstehen freistehende polykristalline Siliziumkonusse, welche von einer ebenso polykristallinen Lochschicht umgeben sind (c). Diese Art von Mikroarchitektur wird im Folgenden als Konus-Lochstruktur bezeichnet. Optional lassen sich die Siliziumkonusse durch ein einfaches mechanisches Ablösever-

¹³ Die verwendete Ätzlösung bestand aus konzentrierter Salpetersäure (60 %), Phosphorsäure (85 %) und Flusssäure (50 %) sowie deionisiertem Wasser in einem Mischungsverhältnis von $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 30:10:1:15$.

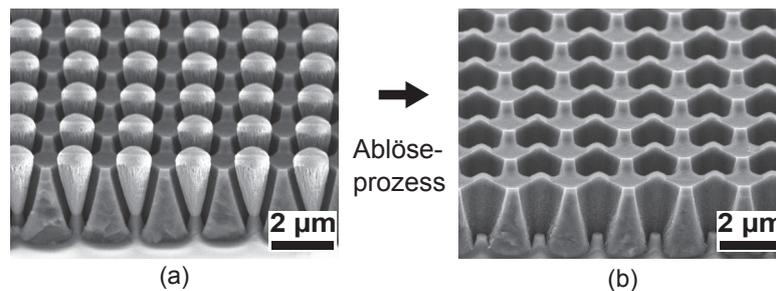


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen der Si-Mikrostrukturen auf der u-förmigen Substrattextur vor (a) sowie nach dem Ablösen der Siliziumkonusse (b). Im Folgenden werden diese Konus- bzw. einfache Lochstrukturen genannt.

fahren¹⁴ entfernen und auf diese Weise großflächige Mikro- und Nanolochanordnungen realisieren (d) [115, 116]. Diese im Folgenden als einfache Lochstrukturen bezeichneten Mikroarchitekturen besitzen einen Öffnungswinkel von ca. 17° und zeichnen sich durch eine hohe mechanische Stabilität aus. Abbildung 5.4 zeigt REM-Aufnahmen der resultierenden Si-Mikrostrukturen vor (a) und nach dem Ablösen der Siliziumkonusse (b). Da die einfachen Lochstrukturen aufgrund der weniger komplexen Geometrie leichter kontaktiert werden können und gleichzeitig eine erhöhte mechanische Stabilität aufweisen, sind diese gegenüber den Konus-Lochstrukturen im Hinblick auf technologische Umsetzung für die Solarzellenanwendung als vielversprechender zu bewerten.

5.2.2 Korrelation von Geometrie und Absorptionserhöhung

Strategien zur Optimierung der optischen Eigenschaften

Als Ausgangspunkt für die Entwicklung hochabsorbierender festphasenkristallisierter Si-Lichteinfangstrukturen dienten die vorgestellten Konus- bzw. einfachen Lochstrukturen. Wie aus der REM-Aufnahme 5.4 (a) jedoch ersichtlich wird, weist diese Absorbergeometrie mit einem Flächenanteil von 52 % (in Bezug auf die Einheitszelle) trotz der Strukturierung große Bereiche mit planparallelen Oberflächen auf.

Eine Strategie, die Absorption dieser Strukturen zu erhöhen, bestand darin, den Anteil planarer Schichtbereiche zu reduzieren und durch Bereiche mit nicht-planparallelen Oberflächen zu ersetzen. Einerseits sollten hierdurch interne Vielfachreflexionen durch Totalreflexion begünstigt werden. Die Grenzwinkel der Totalreflexion liegen bei ca. 16° für die Si-Luft- bzw. bei 26° für die Si-Sol-Gel-Grenzfläche¹⁵. Andererseits sollte die Lichteinkopplung infolge eines sanfteren Brechungsindexübergangs von Luft zu Silizium (*graded index effect*) verbessert werden. Dies kann durch breitere Konusse mit abgerundeten Oberflächen im Fall der Konus-Lochstruktur sowie größere Lochöffnungen mit schrägen Seitenwänden im Fall der einfachen Lochstruktur erreicht werden.

¹⁴ Hierbei wird über ein auf die Konus-Lochstruktur aufgedrücktes Reinraumtuch eine Scherkraft ausgeübt, wodurch die Si-Konusse vom Substrat gelöst werden. Im Anschluss können diese mit deionisiertem Wasser von der Probe gespült werden.

¹⁵ Diese Werte wurden für eine Wellenlänge von 1000 nm bestimmt.

Herstellung von Teststrukturen

Um die im obigen Abschnitt formulierten Zusammenhänge experimentell zu analysieren, wurden die lateralen Abmessungen der Lichteinfangstrukturen, ausgehend von den in Abbildung 5.4 gezeigten Konus- und einfachen Lochstrukturen, variiert und dabei der Einfluss auf die optischen Eigenschaften untersucht. Hierfür wurden zunächst die Substrattexturen vor der Si-Beschichtung durch konformal abgeschiedene, unterschiedlich dicke SiN_x -Schichten modifiziert¹⁶ und auf diese Weise die Breite der Textur w , gemessen auf halber Höhe, zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und $1,3\ \mu\text{m}$ eingestellt. Dies ist in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt. Abbildung 5.6 zeigt die mithilfe dieses Prozesses realisierten Lichteinfangstrukturen: Durch die funktionale Zwischenschicht kann die Lichteinfangstruktur von einem durch planare Schichtanteile dominierten Design, wie in Abbildung 5.6 (a) und (e) gezeigt, sukzessive bis hin zu einer von Mikrosäulen dominier- ten Geometrie (vergleiche Abbildung 5.6 (d)) modifiziert werden. Für eine Texturbreite von $w = 0,5\ \mu\text{m}$, $w = 0,7\ \mu\text{m}$ und $w = 0,9\ \mu\text{m}$ wurden sowohl Konus- (a, b, c) als auch einfache Lochstrukturen (e, f, g) angefertigt¹⁷. Für eine Texturbreite von $w = 1,3\ \mu\text{m}$ wurde lediglich eine Konus-Lochstruktur (d) realisiert, da hier das mechanische Ablösen aufgrund der breiten, sehr stabilen Konusse nicht möglich war. Im Fall der Ausgangsstrukturen in Abbildung 5.5 (a) und (e) mit $w = 0,5\ \mu\text{m}$ beträgt der planare Schichtanteil ca. 52 %. Für die einfache Lochstruktur mit $w = 0,9\ \mu\text{m}$ bzw. die Konus-Lochstruktur mit $w = 1,3\ \mu\text{m}$ liegt der Anteil der planaren Schichten nur noch bei 33 % bzw. 12 %. Um eventuelle volumenbedingte Einflüsse auf die Absorptionserhöhung abzuschätzen, wurde für jede der untersuchten Lichteinfangstrukturen die effektive Siliziumschichtdicke d_{eff} anhand von REM-Querschnittsaufnahmen bestimmt¹⁸. Während im Fall der Konus-Lochstrukturen die effektive Schichtdicke unabhängig von der Texturbreite w bei ca. $1,6\ \mu\text{m}$ lag, nahm sie bei einfachen Lochstrukturen mit breiter werdender Textur von $1,5\ \mu\text{m}$ bei $w = 0,5\ \mu\text{m}$ über $1,4\ \mu\text{m}$ bei $w = 0,7\ \mu\text{m}$ auf $1,1\ \mu\text{m}$ bei $w = 0,9\ \mu\text{m}$ ab. Die nominell abgeschiedene, an einem parallel prozessierten planaren Substrat gemessene Siliziumschichtdicke betrug $2,0\ \mu\text{m}$.

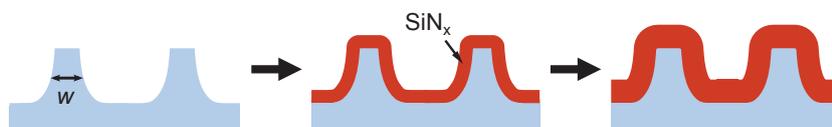


Abbildung 5.5: Modifikation der Substratgeometrie durch konformale Deposition unterschiedlich dicker SiN_x -Schichten. Zur Charakterisierung der Texturgeometrie wird hier die auf halber Höhe der Struktur gemessene Texturbreite w herangezogen.

16 Durch die Modifikation der Substratgeometrie mit einer SiN_x -Dünnschicht konnte auf die aufwendige und kostspielige Herstellung neuer Masterstrukturen verzichtet werden. Die SiN_x -Schichten wurden mittels PECVD abgeschieden.

17 Als Glassubstrat wurde das Glas Schott AF 37 der Firma Schott AG mit einer Dicke von $0,7\ \text{mm}$ verwendet. Weiterhin wurden die Si-Schichten durch Koevaporation von Bor schwach p-dotiert ($p = 4 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$).

18 Zur Berechnung von d_{eff} wurde das Volumen des durch den Ätzprozess im Flankenbereich entstandenen ringförmigen Hohlraums sowie das Volumen des jeweiligen Siliziumkegels bestimmt und vom Volumen der Einheitszelle, welches durch Schichtdickenmessungen ermittelt wurde, subtrahiert.

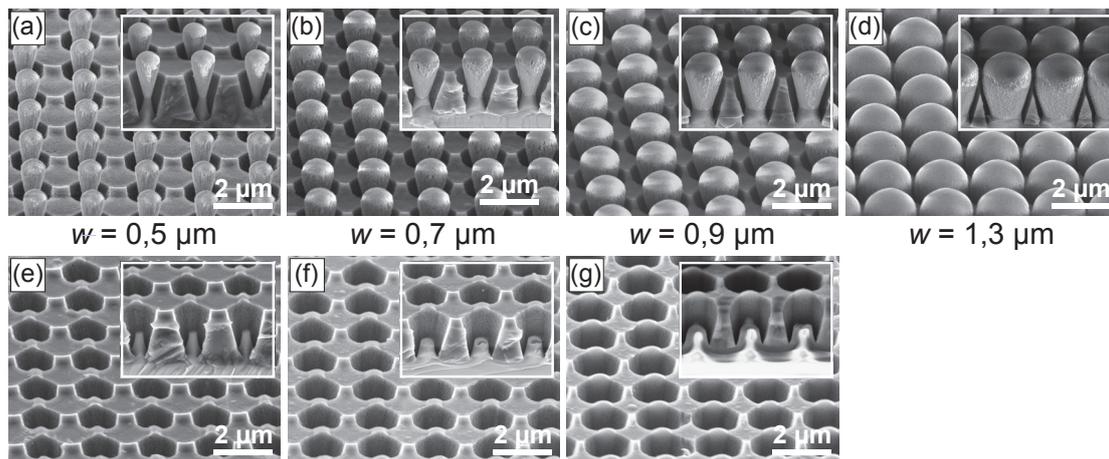


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der mittels konformal abgeschiedener SiN_x -Zwischenschichten realisierten unterschiedlichen Lichteinfangstrukturen mit Texturbreiten zwischen $w = 0,5 \mu\text{m}$ und $w = 0,9 \mu\text{m}$ im Fall der einfachen Lochstrukturen bzw. $w = 1,3 \mu\text{m}$ im Fall der Konus-Loch-Strukturen. Die abgebildeten REM-Aufnahmen wurden in leicht abgeänderter Form bereits durch den Autor dieser Arbeit in einer Fachzeitschrift veröffentlicht [117].

Analyse der Absorptionserhöhung

In Abbildung 5.7 sind Absorptionsmessungen der im vorigen Abschnitt vorgestellten Mikroarchitekturen aufgetragen¹⁹. Weiterhin ist die Absorptionskurve einer $2 \mu\text{m}$ dicken, planaren Referenzschicht aus Polysilizium auf einem unstrukturierten Glassubstrat gezeigt. Sämtliche Messungen wurden in Substratkonfiguration durchgeführt²⁰. Für alle Lichteinfangstrukturen lässt sich eine gegenüber der planaren Schicht im gesamten Spektralbereich stark erhöhte Absorption beobachten. Die Tatsache, dass auch für Wellenlängen oberhalb von 1100 nm eine signifikante Absorption gemessen wird, kann auf Defektabsorption im Silizium der Lichteinfangstrukturen in Verbindung mit einer in diesem Spektralbereich sehr starken Lichtwegerverhöhung [118] zurückgeführt werden (siehe hierzu Abschnitt 6.1.2). Wie in Abbildung 5.7 zu erkennen ist, korreliert die Absorptionserhöhung mit der Strukturgeometrie: So kann die mittlere Absorption (im Bereich 350 nm bis 1000 nm) im Fall der einfachen Lochstrukturen von 59% auf 70% sowie im Fall der Konus-Lochstrukturen von 61% auf 74% durch Verbreiterung der Substrattextur von $0,5 \mu\text{m}$ auf $0,9 \mu\text{m}$ bzw. $1,3 \mu\text{m}$ erhöht werden. Im Vergleich dazu beträgt die mittlere Absorption der $2,0 \mu\text{m}$ dicken, planaren Schicht nur ca. 37% . Die verbesserten Absorptionseigenschaften mit steigender Texturbreite w lassen sich auf eine Reduktion der Reflexion sowie auf einen erhöhten Lichteinfang innerhalb der Strukturen zurückführen. Dies soll im Folgenden erläutert werden:

¹⁹ Die Messung der Absorption erfolgte in der Ulbrichtkugel des UVVIS-Spektrometers unter einem Winkel von 8° . Soweit nicht anders vermerkt, gilt dies für sämtliche in dieser Arbeit gezeigten Absorptionsmessungen. Zur Übersicht sind im Fall der Konus-Lochstrukturen nur Absorptionsspektren der Proben mit $w = 0,5 \mu\text{m}$, $0,9 \mu\text{m}$ und $1,3 \mu\text{m}$ aufgetragen. Die im folgenden Abschnitt diskutierten Zusammenhänge sind jedoch auch für die Konus-Lochstrukturen mit $w = 0,7 \mu\text{m}$ gültig.

²⁰ In der sogenannten Substratkonfiguration erfolgt die Beleuchtung des Schichtstapels von der Schichtseite aus, während in der Superstratkonfiguration der Schichtstapel von der Substratseite her durch das Glas beleuchtet wird. Sämtliche in diesem Abschnitt (Kapitel 5.2) dargestellten Absorptionsspektren wurden in Substratkonfiguration aufgenommen.

- Im kurzwelligigen Spektralbereich zwischen 300 nm und 500 nm – in diesem Bereich liegt die Eindringtiefe in kristallinem Silizium aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten unter $0,8\ \mu\text{m}$ – wird die Absorption hauptsächlich durch die Reflexionseigenschaften der nanostrukturierten Oberfläche bestimmt²¹. Daher gilt in diesem Wellenlängenbereich die Beziehung $R = 100 - A$, wobei R die Reflexion und A die Absorption ist. Die in Abbildung 5.7 unterhalb von 500 nm sowohl im Fall der Konus- als auch im Fall der einfachen Lochstrukturen gegenüber der planaren Referenzschicht erhöhte Absorption lässt demnach auf eine reduzierte Reflexion schließen. Dieser Antireflexionseffekt kann durch die abgerundeten Oberflächen der Siliziumkonusse sowie die konisch zulaufenden Mikrolöcher in der Si-Schicht erklärt werden, welche zu Vielfachreflexionen an der Oberfläche führen können sowie einen durch die Strukturierung der Oberfläche bedingten sanften Brechungsindexübergang zwischen Luft und Silizium hervorrufen [117].
- Weiterhin ist der Antireflexionseffekt umso ausgeprägter, je größer w ist. Dies kann durch die Reduktion der planaren Schichtbereiche sowie die daraus resultierende Vergrößerung der Lochdurchmesser und Verbreiterung der Siliziumkegel erklärt werden. Eine Ausnahme bildet hier die Konus-Lochstruktur mit $w = 1,3\ \mu\text{m}$. Diese besitzt trotz der größeren Texturbreite nur minimal verbesserte Reflexionseigenschaften als die entsprechende Struktur mit $w = 0,9\ \mu\text{m}$ im Wellenlängenbereich unterhalb von 500 nm. Zusätzlich zu den Antireflexionseigenschaften infolge der nanostrukturierten Oberfläche kann auch eine Verbesserung der Einkopplung durch Beugung an der periodischen Struktur zur Absorptionserhöhung beitragen.

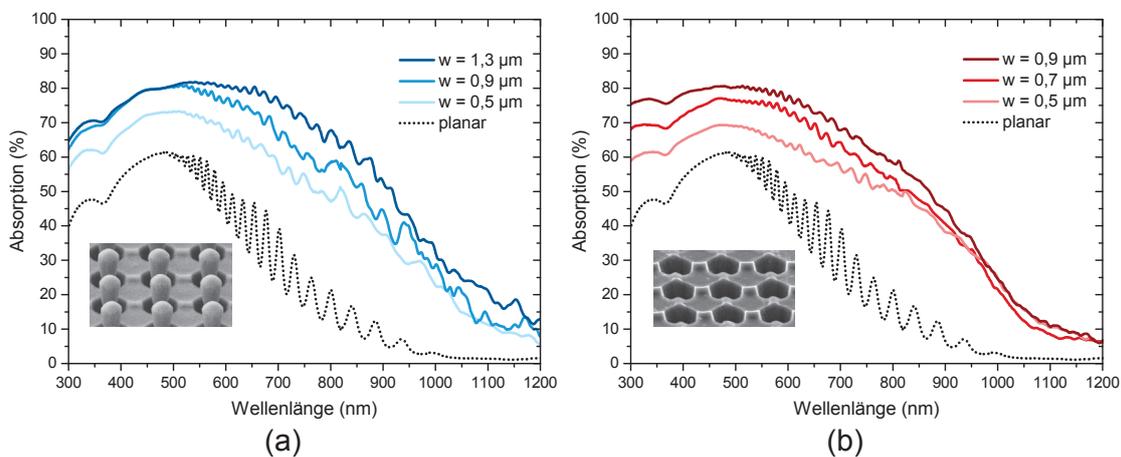


Abbildung 5.7: Absorptionsspektren der in Abbildung 5.6 dargestellten Konus- (a) und einfachen Lochstrukturen (b) mit unterschiedlicher Texturbreite w sowie einer planaren Referenzschicht [117]. Die Messungen wurden in Substratkonfiguration unter einem Einfallswinkel von 8° durchgeführt. Sämtliche Lichteinfangstrukturen weisen eine gegenüber der planaren Referenzschicht im gesamten Spektralbereich erhöhte Absorption auf. Mit steigender Texturbreite beobachtet man eine Zunahme der Absorption.

²¹ Dies ist auch aus der Tatsache ersichtlich, dass in diesem Wellenlängenbereich keine hochfrequenten Oszillationen in den Absorptionsspektren beobachtet werden können.

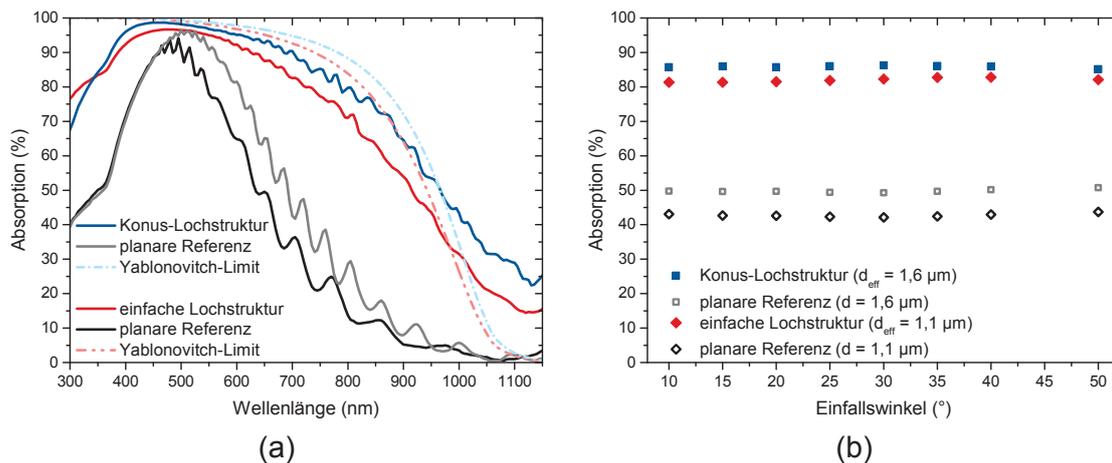


Abbildung 5.8: Absorptionskurven der jeweils am besten absorbierenden Konus- bzw. einfachen Lochstruktur mit einer Texturbreite $w = 1,3 \mu\text{m}$ bzw. $w = 0,9 \mu\text{m}$ sowie der zugehörigen planaren Referenzschichten (a). Sämtliche Proben besitzen eine SiN_x -Antireflexionsschicht auf der Si-Schichtseite sowie einen diffus streuenden Rückseitenreflektor auf dem Glassubstrat und wurden in Substratkonfiguration vermessen. Zu sehen ist weiterhin die zugehörige mittlere Absorption im Wellenlängenbereich 350 nm bis 1000 nm in Abhängigkeit des Einfallswinkels (b). Sowohl für die Konus- als auch die einfache Lochstruktur ist die Absorptionserhöhung stabil gegenüber einer Veränderung des Einfallswinkels bis 50° .

- Im Wellenlängenbereich oberhalb von ca. 600 nm treten breite Resonanzen in den Absorptionsspektren auf. Daraus lässt sich schließen, dass das einfallende Licht bis zur substratseitigen Grenzfläche vordringt und in diesem Spektralbereich der Lichteinfang durch interne Vielfachreflexion zur Absorptionserhöhung beiträgt. Dieser Effekt wird ebenfalls umso stärker, je mehr planare Schichtanteile mit steigender Texturbreite w durch Volumina mit nicht-planparallelen Oberflächen ersetzt werden.

Theoretisch maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte

Um das auf den optischen Eigenschaften basierende Strompotential der untersuchten Mikrostrukturen abzuschätzen, wurde die jeweils am besten absorbierende Konus- bzw. einfache Lochstruktur mit einer SiN_x -Antireflexionsschicht (ARS) versehen und mit einem diffus streuenden Rückseitenreflektor (RR) aus weißem Papier optisch vermessen. Als Referenzsysteme wurden zudem planare Siliziumschichten charakterisiert, deren Dicken mit $1,6 \mu\text{m}$ und $1,1 \mu\text{m}$ den effektiven Schichtdicken der untersuchten Lichteinfangarchitekturen entsprachen und die ebenso mit einer ARS und einem RR versehen waren. Die jeweiligen Absorptionskurven sind in Abbildung 5.8 (a) gezeigt. Weiterhin sind die auf Basis des Yablonovitch-Limits für die jeweilige effektive Schichtdicke berechneten Absorptionsspektren aufgetragen. Durch das Aufbringen der ARS und des RR konnte die Absorption weiter erhöht werden und betrug bei einer Wellenlänge von 900 nm 55 % im Fall der einfachen Lochstrukturen und 65 % im Fall der Konus-Lochstrukturen sowie 5 % bzw. 10 % im Fall der planaren Referenzsysteme. Die im Fall der Lichteinfangstrukturen oberhalb von 1100 nm gemessene Absorption kann ähnlich wie im Fall der in Abbildung 5.7 gezeigten Spektren auf Defektabsorption im Silizium sowie auf eine parasitäre Ab-

Tabelle 5.2: Theoretisch maximal erreichbare Kurzschlussstromdichten $J_{sc,max}$ der am besten absorbierenden Konus- sowie einfachen Lochstruktur, der zugehörigen planaren Referenzschichten mit äquivalenter Schichtdicke sowie die jeweilige auf Basis des Yablonovitch-Limits berechnete Kurzschlussstromdichte. Die effektive Schichtdicke betrug $1,6 \mu\text{m}$ im Fall der Konus- sowie $1,1 \mu\text{m}$ im Fall der einfachen Lochstruktur.

	Lichteinfangstruktur	planare Referenz	Yablonovitch-Limit
Konus-Lochstruktur	32,8	19,6	34,0
einfache Lochstruktur	31,4	16,5	32,8

sorption im RR und eine durch den RR bedingte Lichtwegverlängerung zurückgeführt werden.

Basierend auf der jeweiligen Absorption $A(\lambda)$ wurde die theoretisch maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte $J_{sc,max}$ gemäß der Formel

$$J_{sc,max} = \int_{300 \text{ nm}}^{1000 \text{ nm}} \frac{q S(\lambda) A(\lambda) \lambda}{h c} d\lambda \quad (5.1)$$

berechnet, wobei $S(\lambda)$ der spektralen Bestrahlungsstärke des ASTM1.5g-Spektrums [119], hc/λ der Photonenenergie und q der Elementarladung entspricht. Hierbei wird angenommen, dass jedes absorbierte Photon ein Elektron-Loch-Paar generiert, welches im Anschluss über die Kontakte der Solarzelle ohne Verluste abgeführt werden kann. Um im langwelligen Spektralbereich Beiträge defektbedingter Absorption zur gemessenen Absorption, welche zu einer Überschätzung der berechneten Stromdichte führen würden, auszuschließen, wurde für die Berechnung von $J_{sc,max}$ nur die Absorption im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1000 nm berücksichtigt. Beiträge von parasitärer Absorption in der Sol-Gel-Schicht und im Glassubstrat (Schott AF 37) im Spektralbereich 300 nm bis 350 nm, welche im Fall der einfachen Lochstruktur zu einer Überschätzung der Stromdichte führen könnten, lassen sich auf $< 0,03 \text{ mA cm}^{-2}$ abschätzen und sind somit vernachlässigbar. Der mittels Gleichung 5.1 ermittelte $J_{sc,max}$ -Wert entspricht damit dem unteren Limit der theoretisch maximal erreichbaren Kurzschlussstromdichte. Tabelle 5.2 enthält eine Auflistung der $J_{sc,max}$ -Werte der Konus-Lochstruktur mit $w = 1,3 \mu\text{m}$ und der einfachen Lochstruktur mit $w = 0,9 \mu\text{m}$ sowie der jeweiligen planaren Referenzschichten. Weiterhin sind für die jeweilige Schichtdicke die auf Basis des Yablonovitch-Limits im Wellenlängenbereich 300 nm bis 1000 nm berechneten $J_{sc,max}$ -Werte aufgeführt. Im Fall der Konus-Lochstruktur lässt sich die maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte auf $32,8 \text{ mA cm}^{-2}$ abschätzen. Für die entsprechende planare Referenz bzw. das Yablonovitch-Limit wurde eine Stromdichte von $19,6 \text{ mA cm}^{-2}$ bzw. $34,0 \text{ mA cm}^{-2}$ berechnet. Für die einfache Lochstruktur errechnet sich ein $J_{sc,max}$ -Wert von $31,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Für die zugehörige planare Referenz bzw. das Yablonovitch-Limit ergibt sich eine maximale Kurzschlussstromdichte von $16,5 \text{ mA cm}^{-2}$ bzw. $32,8 \text{ mA cm}^{-2}$.

Voraussetzung für eine effiziente Absorberstruktur ist, dass der erhöhte Lichteinfang auch bei Lichtverhältnissen mit hohem diffusen Anteil gegeben ist. Um sicherzustellen, dass die unter einem Einfallswinkel von 8° beobachtete Absorptionserhöhung der untersuchten Mikrostrukturen nicht auf einen kleinen Winkelbereich begrenzt ist, wurde

die Winkelabhängigkeit der spektralen Absorption der best-absorbierenden einfachen Lochstruktur sowie der best-absorbierenden Konus-Lochstruktur sowie als Referenz auch die der planaren Schichtsysteme analysiert. Abbildung 5.8 (b) zeigt die gemittelte Absorption (350 nm bis 1000 nm) in Abhängigkeit des Einfallswinkels²². Wie darin ersichtlich, sind die Lichteinfangeigenschaften beider Mikrostrukturen stabil gegenüber einer Veränderung des Einfallswinkels im Bereich zwischen 10° und 50°.

5.3 Flüssigphasenkristallisierte strukturierte Siliziumschichten auf Glas

5.3.1 Verfahren zur Herstellung strukturierter Siliziumschichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Herstellung strukturierter flüssigphasenkristallisierter kristalliner Si-Schichten auf Glas entwickelt. Es ermöglicht die Realisierung einseitig sowie beidseitig strukturierter Si-Schichten auf Glas. Die substratseitige Oberflächenstruktur wird dabei durch die jeweilige Substrattextur vorgegeben.

Der Aufschmelzprozess während des Kristallisationsprozesses wird, wie in Abbildung 5.9 (a) gezeigt, zum Einebnen der Oberfläche genutzt. Die hierdurch entstehende planare Schichtoberfläche kann im Anschluss nach Bedarf mittels gängiger nass- und trocken-chemischer Ätzverfahren zur Erhöhung des Lichteinfangs oder Reduktion der Reflexion strukturiert werden [17, 35, 40, 56, 120, 121].

Optional kann durch eine SiO_x -Deckschicht, wie in Abbildung 5.9 (b) dargestellt, die Topographie der Si-Schicht beibehalten und eine beidseitig strukturierte Si-Schicht realisiert werden. Für dieses Verfahren wurde beim Deutschen Patent- und Markenamt eine Patentanmeldung hinterlegt²³.

Da mithilfe der Nanoimprinttechnologie unterschiedlichste maßgeschneiderte Mikro- und Nanostrukturen realisiert werden können, kann die Topographie der Si-Oberflächen über die Geometrie der Substrattextur präzise eingestellt und im Hinblick auf Antireflexion oder Lichteinfang gezielt optimiert werden. Weiterhin kann eine Antireflexionsschicht, wie z.B. SiN_x , in den Schichtstapel zwischen Substrattextur und Si-Schicht implementiert werden. Beide Prozesstechnologien können sowohl mittels elektronenstrahl- als auch laserbasierter Flüssigphasenkristallisation durchgeführt werden. Bei der Verwendung der Elektronenstrahlkristallisation zur Herstellung einseitig strukturierter Schichten wird eine Benetzungsschicht, z.B. amorphes SiC_x , benötigt. Im Fall der Laserkristallisation kann hingegen ohne eine Benetzungshilfe direkt auf einer SiO_x -Diffusionsbarriere kristallisiert werden.

5.3.2 Stark und moderat strukturierte Substrate als Modellsysteme

In Folgenden wird das oben beschriebene Verfahren am Beispiel der in Abschnitt 5.1 vorgestellten stark ausgeprägten, u-förmigen, periodischen sowie der moderat strukturier-

²² Für die Messung wurden die Lichteinfangstrukturen jeweils um eine der beiden Einheitsvektoren der Kreuzgittergeometrie gekippt. Aus messtechnischen Gründen konnte der Einfallswinkel nur zwischen 8° und 50° variiert werden.

²³ Deutsches Patent 102013109163.9, angemeldet am 23. August 2013

ten, statistischen Substrattextur demonstriert. Diese beiden Substrattexturen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Modellsysteme herangezogen, um die Korrelation von Substrattextur und den optischen sowie strukturellen und elektrischen Eigenschaften zu analysieren. Da der Fokus auf dem Einfluss der Strukturhöhe der jeweiligen Substrattextur und nicht auf der periodischen oder statistischen Natur der Anordnung liegt, werden die beiden Substrattexturen, bzw. die darauf realisierten Si-Schichten, verkürzt als stark ausgeprägte sowie moderate Textur bzw. Schicht bezeichnet.

5.3.3 Präparation einseitig strukturierter Siliziumschichten

Das mittels UV-NIL strukturierte Substrat wird zunächst mit einer 200 nm dicken Diffusionsbarriere aus SiO_x beschichtet. Dies erfolgt wahlweise mittels reaktiver Kathodenzerstäubung oder PECVD²⁴. Im Anschluss wird eine dünne SiC_x -Schicht (10 nm bis 50 nm) mittels reaktiver Kathodenzerstäubung aufgebracht. Diese Schicht gewährleistet die Benetzung des Substrats mit der Si-Schmelze während des Kristallisationsprozesses (siehe Abschnitt 3.3.2). Im nächsten Schritt werden 6 μm bis 10 μm nanokristallines Silizium per Elektronenstrahlverdampfung bei einer Substrattemperatur von 650 °C abgeschieden und anschließend mittels eines Elektronenstrahls über die Flüssigphase rekristallisiert. Abbildung 5.10 (a) zeigt eine REM-Aufnahme der nanokristallinen Si-Absorberschicht vor dem Kristallisationsprozess. Im unteren Schichtbereich ist die, durch die steilen Texturflanken hervorgerufene, kolumnare und poröse Morphologie deutlich zu erkennen. Die durch die Substratgeometrie vorgegebene Oberfläche besteht

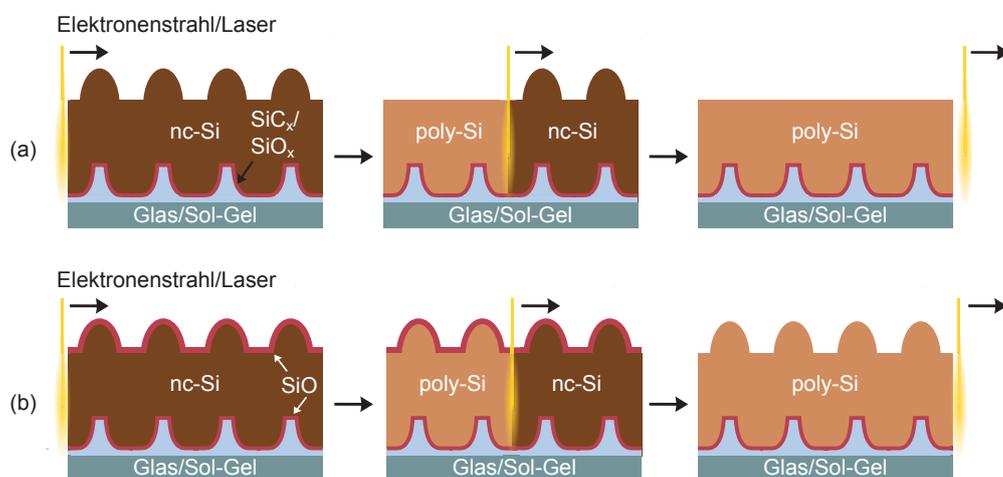


Abbildung 5.9: Verfahren zur Herstellung einseitig strukturierter (a) sowie beidseitig strukturierter (b) polykristalliner Si-Schichten auf Glas. Ausgangspunkt ist eine 6 μm bis 10 μm dicke nanokristalline (nc)-Si-Schicht, welche mittels eines Lasers oder Elektronenstrahls über die flüssige Phase rekristallisiert wird. Die resultierenden kristallinen Si-Schichten besitzen eine strukturierte substratseitige Oberfläche und je nachdem ob, eine Deckschicht aufgebracht wird, eine planare (a) oder strukturierte Schichtoberseite (b).

²⁴ Bei der Verwendung von PECVD als Beschichtungsmethode wurde eine Substrattemperatur von ca. 320 °C gewählt. Durch diese für PECVD-Prozesse relativ hohe Temperatur soll der Einbau von Wasserstoff in die SiO_x -Schicht minimiert werden.

aus periodisch angeordneten kuppelförmigen Si-Strukturen. Der Schichtstapel nach dem Kristallisationsvorgang ist in der Querschnittsaufnahme in Abbildung 5.10 (b) gezeigt. Die nun polykristalline Si-Schicht weist auf der dem Substrat zugewandten Seite eine periodisch strukturierte sowie, bedingt durch den Aufschmelzprozess, auf der der Luft zu gewandten Seite eine planare Oberfläche auf.

5.3.4 Präparation beidseitig strukturierter Siliziumschichten

Die Benetzung während des Schmelzvorgangs wird durch eine auf die Siliziumschicht aufgebraute SiO_x -Deckschicht gewährleistet. Eine SiC_x -Zwischenschicht muss daher nicht verwendet werden. Die SiO_x -Deckschicht wird mittels reaktiver Kathodenzerstreuung abgeschieden. Es wird vermutet, dass diese aufgrund des hohen Schmelzpunkts von SiO_x während des Kristallisationsprozesses in der festen Phase verbleibt²⁵. Auf diese Weise können, wie in der REM-Querschnittsaufnahme in Abbildung 5.10 (c) am Beispiel der $2\ \mu\text{m}$ -periodischen Substrattextur gezeigt, beidseitig strukturierte kristalline Si-Schichten ohne den Einsatz zusätzlicher Texturierungsschritte realisiert werden.

Abbildung 5.11 zeigt die Topographie der stark strukturierten Si-Oberfläche nach der Si-Deposition (a), nach der Kristallisation (mit SiO_x -Deckschicht) in der Aufsichtsperspektive sowie im Querschnitt (b) sowie nach Entfernen der Deckschicht²⁶ und anschließender Behandlung mit einer poly-Si-Ätzlösung²⁷. Zur Verbesserung der substratseitigen Lichteinkopplung kann optional eine $80\ \text{nm}$ dicke SiN_x -Antireflexionsschicht in den Schichtstapel implementiert werden. Diese wird mittels reaktiver Kathodenzerstreuung direkt nach der Deposition der $200\ \text{nm}$ dicken SiO_x -Diffusionsbarriere abgeschieden.

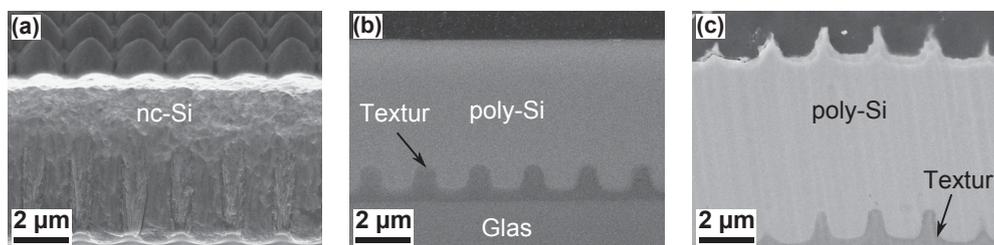


Abbildung 5.10: REM-Aufnahme einer $10\ \mu\text{m}$ dicken nanokristallinen Si-Schicht zunächst mit porösen, kolumnaren Materialbereichen (a). Einseitig (b) und beidseitig (c) strukturierte Absorberschichten mit einer Dicke von $6\ \mu\text{m}$ bzw. $10\ \mu\text{m}$ nach der Flüssigphasenkristallisation. Während die Oberflächenstruktur ohne eine zusätzliche Deckschicht infolge des Schmelzprozesses verloren geht (b), lässt sich durch Anwendung einer $200\ \text{nm}$ bis $500\ \text{nm}$ dicken SiO_x -Deckschicht die Oberflächenstruktur beibehalten (c).

25 Der Schmelzpunkt von Siliziumdioxid liegt bei ca. $1700\ ^\circ\text{C}$, der von kristallinem Silizium bei $1410\ ^\circ\text{C}$ [122]. Die Abscheidung der SiO_x -Deckschicht erfolgte bei $390\ ^\circ\text{C}$ (stark ausgeprägte periodische Substrattextur) bzw. $260\ ^\circ\text{C}$ (moderate statistische Substrattextur). Im Fall der stark ausgeprägten periodischen Substrattextur sollte durch die erhöhte Temperatur eine kompaktere Schichtmorphologie erreicht werden.

26 Die Deckschicht wird mittels einer gepufferter Oxidätze aus Ammoniumfluorid (36 %), Flußsäure (6 %) und Wasser (58 %) entfernt.

27 Um eine möglichst defektarme Si-Oberfläche zu gewährleisten, wird die Si-Schicht nach Entfernen der Deckschicht mit einer poly-Si-Ätzlösung behandelt. Dadurch werden oberflächennahe defektreiche Schichtbereiche abgetragen. Gleichzeitig wird hierbei die Oberflächenstruktur verändert. Dies wird aus einem Vergleich von Abbildung 5.11 (a) und (c) deutlich.

Um die substratseitige Absorberoberfläche zu passivieren, wird im Anschluss eine weitere ca. 10 nm bis 20 nm dünne SiO_x -Schicht deponiert. Dieser Schichtstapel, bestehend aus SiO_x , SiN_x und SiO_x wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als ONO-Schichtstapel bezeichnet. Abbildung 5.12 (a) zeigt eine REM-Querschnittsaufnahme einer auf dieser moderaten Substrattextur kristallisierten Absorberschicht. In Abbildung 5.12 (b) ist der substratnahe Bereich der Probe vergrößert dargestellt. Die strukturierte Oberfläche der Si-Schicht nach Entfernen der Deckschicht ist in Abbildung 5.12 (c) gezeigt. Diese weist Vertiefungen mit charakteristischen lateralen Abmessungen im Bereich von ca. 1 μm auf und ist aufgrund der moderaten Substrattextur nur schwach strukturiert.

Korrelation zwischen Texturgeometrie und Stabilität der Sol-Gel-Schicht

Die Geometrie der Substrattextur beeinflusst die Stabilität der Sol-Gel-Schicht beim Flüssigphasenkristallisationsprozess: Im Gegensatz zur stark strukturierten Substrattextur mit einem Aspektverhältnis von 1,7 kann der Kristallisationsprozess auf der moderaten Substrattextur, für welche eine Oberflächenrauigkeit von 46 nm ermittelt wurde, nur unter Verwendung eines ONO-Schichtstapels erfolgreich durchgeführt werden. In Versuchen, bei welchen lediglich eine SiO_x -Barrierschicht als Zwischenschicht verwendet wurde, kam es zu Rissbildung in der Sol-Gel-Struktur und dadurch zur Delamination der Si-Schicht. Es wird angenommen, dass diese Unterschiede auf verschiedene Spannungszustände des ausgehärteten Sol-Gels zurückgeführt werden können: Im Fall einer stark strukturierten Sol-Gel-Schicht können während des thermischen Aushärtens große Bereiche in drei Dimensionen relaxieren. Beschreibt man die moderat strukturierte Sol-Gel-Schicht in erster Näherung als eine planare Schicht, so wird ersichtlich, dass Relaxationsvorgänge in der moderaten Schicht hauptsächlich senkrecht zur Schichtebene stattfinden. Spannungen in der Schichtebene können in diesem Schichttyp weniger gut abgebaut werden. Auch der Einbau zusätzlicher Pufferschichten zwischen Glas und Sol-Gel-Schicht wie $\text{SiO}_x\text{:P}$ oder SiO_xN_y lässt keine erfolgreiche Kristallisation zu. Die Verwendung eines ONO-Schichtstapels auf der Substrattextur scheint demzufolge die Sol-Gel-Schicht zu stabilisieren.

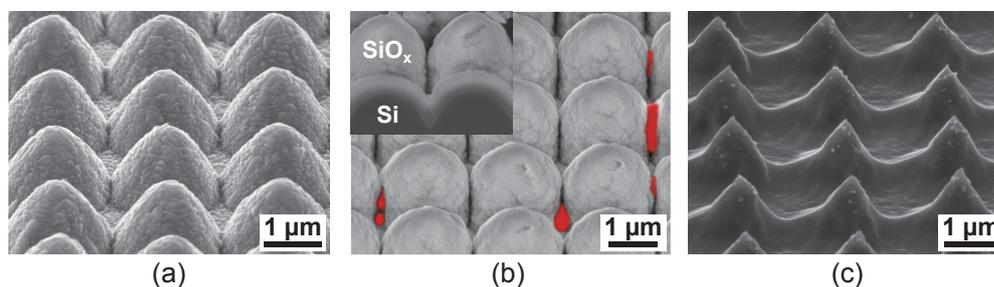


Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen der Oberfläche der periodisch strukturierten Si-Schicht unmittelbar nach der Si-Deposition (a) sowie nach Aufbringen der SiO_x -Deckschicht und der Flüssigphasenkristallisation (b). Zwischen den einzelnen Si-Erhebungen kommt es während der Kristallisation teilweise zum Austreten der Si-Schmelze (rot eingefärbte Bereiche). In Abbildung (c) ist die Oberfläche nach Entfernen der Deckschicht und einem poly-Si-Ätzschritt zur Entfernung defektreicher oberflächennaher Materialbereiche gezeigt.

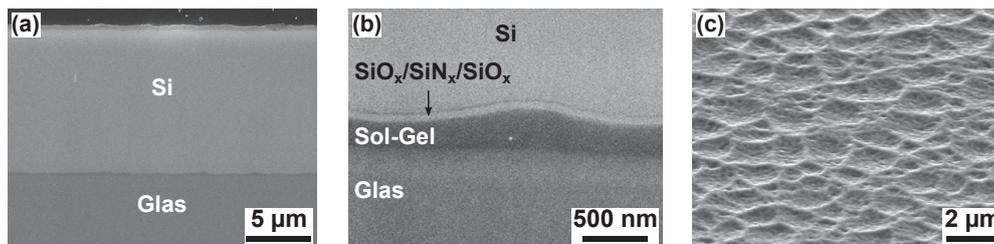


Abbildung 5.12: REM-Übersichtsaufnahme einer 10 µm dicken flüssigphasenkristallisierten Si-Schicht auf einem moderat strukturierten Substrat (a). In Aufnahme (b) ist der substratnahe Bereich, bestehend aus der strukturierten Sol-Gel-Schicht, dem $\text{SiO}_x\text{-SiN}_x\text{-SiO}_x$ -Schichtstapel und daran angrenzend dem Si-Absorber, vergrößert dargestellt. Bild (c) zeigt die strukturierte Si-Oberfläche nach Entfernen der Deckschicht.

Einfluss der Dicke der SiO_x -Deckschicht

Um den Einfluss der Dicke der Deckschicht zu untersuchen, wurde diese für das stark strukturierte Substrat zwischen 125 nm und 500 nm (jeweils gemessen auf einer Si-Spitze) variiert. Bei einer Dicke von 125 nm kam es bei der Kristallisation zum Aufbrechen der Deckschicht im Bereich zwischen den einzelnen Si-Erhebungen. Ab einer Dicke von ca. 250 nm war die Kristallisation reproduzierbar durchführbar. Mit steigender Schichtdicke vergrößerte sich das für die Kristallisation anwendbare Energiefenster. Eine robuste Prozessführung konnte bei einer Schichtdicke von ca. 500 nm gewährleistet werden. Im Fall der moderat strukturierten Substrattextur war ein stabiler Kristallisationsprozess bereits ab einer Schichtdicke von 200 nm möglich. Unterschiede in Bezug auf die Korngrößen der resultierenden Si-Schicht in Abhängigkeit der Dicke der Deckschicht konnten nicht festgestellt werden.

5.3.5 Optische Eigenschaften

Vergleich einseitig und beidseitig strukturierter Siliziumschichten

Um zu beurteilen, inwieweit im Fall der stark ausgeprägten Substrattextur eine zusätzliche strukturierte Oberfläche zu einem erhöhten Lichteinfall beiträgt, sind in Abbildung 5.13 die Absorptionseigenschaften einer einseitig periodisch strukturierten Si-Schicht auf SiC_x , einer zweiseitig strukturierten Si-Schicht auf SiO_x sowie einer planaren Referenzschicht auf SiC_x in Substratkonfiguration (links) sowie in Superstratkonfiguration (rechts) gegenübergestellt²⁸. Die Si-Schichtdicke beträgt jeweils 6 µm. Im Fall der strukturierten Si-Schichten beobachtet man für beide Messkonfigurationen eine im Vergleich zur planaren Referenzschicht stark erhöhte Absorption für Wellenlängen oberhalb von 550 nm. Dies kann durch die periodisch strukturierte Oberfläche sowie die gekrümmten, nicht-planparallelen Oberflächengebiete, welche mittels Beugung und interner Vielfachreflexion zu einer Lichtwegverlängerung im Absorber führen, erklärt werden. Im Fall der beidseitig strukturierten Si-Schicht ist die Absorptionserhöhung in diesem

²⁸ Als Substrat wurde hier das Glas Schott AF 37 mit einer Dicke von 0,7 mm verwendet.

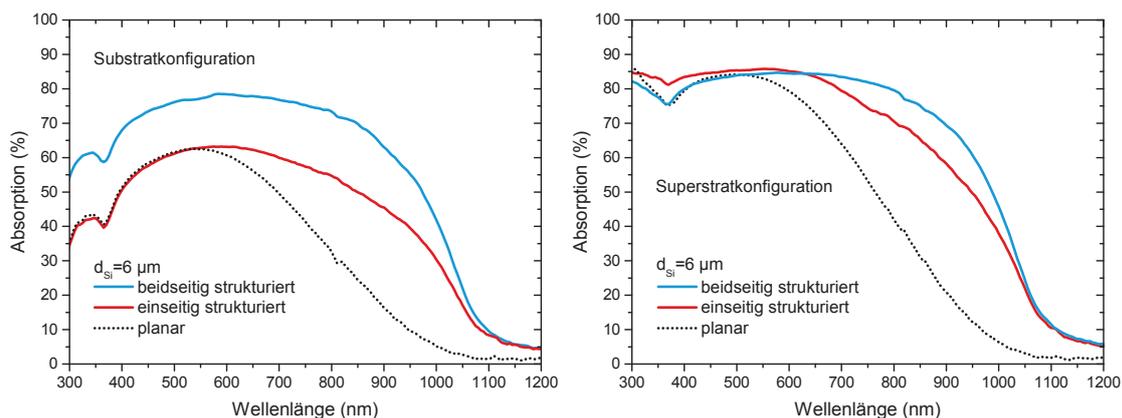


Abbildung 5.13: Absorptionsspektren einseitig und beidseitig strukturierte Si-Schichten sowie einer planaren Referenzschicht in Substrat- (links) und Superstratkonfiguration (rechts). Die effektive Schichtdicke beträgt ca. $6 \mu\text{m}$. Für beide Absorbertypen lässt sich eine infolge der Strukturierung stark erhöhte Absorption beobachten. In Substratkonfiguration führt die strukturierte Oberfläche zusätzlich zur einer Reduktion der Reflexion.

Wellenlängenbereich deutlich ausgeprägter als für die einseitig strukturierte Schicht²⁹. Weiterhin führt die Oberflächenstrukturierung zu einer breitbandigen Reduktion der Reflexion. Dies wird aus einem Vergleich der Spektren in Substratkonfiguration deutlich und spiegelt sich in diesem Fall in einer um ca. 15 % höheren Absorption im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 500 nm wider, in welchem die Absorption ausschließlich durch die Reflexionseigenschaften der Absorbervorderseite bestimmt wird.

Wird die Absorberstruktur in Superstratkonfiguration beleuchtet und das Licht für beide Proben über eine strukturierte Oberfläche eingekoppelt, ist der Einfluss der zusätzlichen, sich nun auf der Rückseite befindenden strukturierten Oberfläche auf die Schichtabsorption deutlich geringer. Dennoch lässt sich im Wellenlängenbereich zwischen 650 nm und 1050 nm im Fall der beidseitig strukturierten Schicht eine signifikante Erhöhung der Absorption beobachten. In diesem Wellenlängenbereich wird die mittlere Absorption durch die zusätzlich strukturierte Oberfläche von ca. 56 % auf 63 % erhöht. Der Einfluss der Vorderseitentextur in Superstratkonfiguration wird im Wellenlängenbereich 300 nm bis 500 nm durch den Einfluss der SiC_x -Benetzungsschicht sowie durch parasitäre Absorption im Glassubstrat und der Sol-Gel-Schicht überlagert. Wie in Kapitel 6 anhand von TEM-Aufnahmen gezeigt werden wird, besteht die SiC_x -Schicht nach dem Kristallisationsprozess aus ca. 10 nm bis 50 nm großen nanokristallinen Strukturen. Diese können die Reflexion an Si- SiC_x -Grenzfläche maßgeblich beeinflussen. Dies ist aus dem Vergleich zweier planarer Si-Schichten auf mit SiO_x beschichtetem Glas mit und ohne SiC_x -Benetzungsschicht ersichtlich (hier nicht gezeigt, siehe Abschnitt A). Bei einer Wellenlänge von 500 nm beträgt der Unterschied der jeweiligen Absorption in

²⁹ Die bei den strukturierten Si-Schichten oberhalb von 1100 nm gemessene Absorption kann auf defektbedingte und parasitäre Absorption, welche durch die Lichtwegerhöhung verstärkt wird, zurückgeführt werden: Im Fall der einseitig strukturierten Schicht auf SiC_x kann dies durch defektreiche Materialgebiete an der Si- SiC_x -Grenzfläche sowie parasitäre Absorption in der SiC_x -Schicht erklärt werden [123]. Im Fall der beidseitig strukturierten Schicht auf SiO_x wird eine defektreiche Si-Oberfläche als ursächlich für die oberhalb von 1100 nm auftretende Absorption angesehen.

Superstratkonfiguration ca. 10 %. Weiterhin weisen das Glassubstrat bzw. die Sol-Gel-Schicht unterhalb von 400 nm sowie die SiC_x -Schicht bereits ab 550 nm (im Zustand vor der Kristallisation) eine nicht vernachlässigbare parasitäre Absorption auf (siehe hierzu Abschnitt A). Aus diesen Gründen ist eine detaillierte Interpretation der Auswirkung der strukturierten Oberfläche auf die Schichtabsorption in diesem Spektralbereich nicht möglich. Jedoch kann aus dem Vergleich von Absorptionsmessungen an planaren Schichtsystemen mit und ohne SiC_x geschlossen werden (Abschnitt A), dass die nach dem Flüssigphasenkristallisationsprozess ebenso kristalline SiC_x -Schicht zu einer reduzierten Reflexion und damit zu einer Erhöhung der Absorption führt. Aus diesem Grund verläuft die Absorption der planaren Schicht im Wellenlängenbereich bis ca. 550 nm auf ähnlich hohem Niveau wie die der strukturierten Si-Schichten.

Zusammenfassend ergibt sich aus den in Abbildung 5.13 dargestellten Messergebnissen, dass die beidseitig strukturierte Si-Schicht nicht nur in Substratkonfiguration, sondern auch in Superstratkonfiguration eine höhere Schichtabsorption als die einseitig strukturierte Absorberschicht aufweist.

Theoretisch maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte

Um das durch die optischen Eigenschaften gegebene Strompotential der beidseitig strukturierten Si-Absorberschichten zu erfassen, wurde der Schichtstapel mit einer SiN_x -ARS sowie mit einem diffus streuenden RR aus BaSO_4 versehen³⁰ und optisch charakterisiert. Für die Substratmessung wurde die ARS nachträglich mittels PECVD auf den bereits kristallisierten Absorber abgeschieden. Für die Messung in Superstratkonfiguration wurden hingegen auf ONO-Schichtstapel kristallisierte Absorberschichten verwendet. Diese beiden Schichtsysteme sind in Abbildung 5.14 schematisch skizziert. Zur besseren Übersicht wurde in der Skizze auf eine Darstellung der periodischen Substratstrukturierung verzichtet.

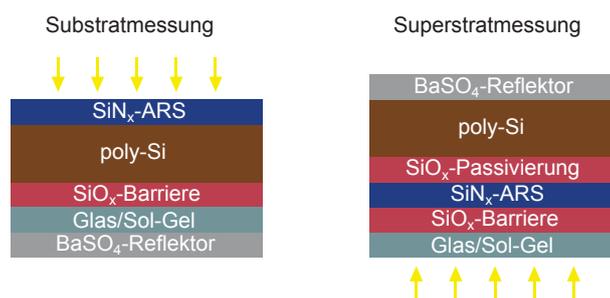


Abbildung 5.14: Schichtaufbau der Teststrukturen zur Beurteilung des Strompotentials. Während für die Substratmessung die Antireflexionsschicht (SiN_x -ARS) auf die Si-Oberfläche und der diffus streuende BaSO_4 -Reflektor auf das Glas aufgebracht wurde, ist die Antireflexionsschicht für die Superstratmessung bereits im ONO-Schichtstapel integriert. Der Rückseitenreflektor wird in diesem Fall direkt auf die strukturierte Si-Oberfläche aufgebracht.

³⁰ Der Rückseitenreflektor wurde mittels Sprühbeschichtung aufgebracht. Die hierfür verwendete BaSO_4 -Farbe wurde von der Firma Optopolymer hergestellt.

In Abbildung 5.15 (a) sind die Absorptionseigenschaften der stark strukturierten Absorberschicht ohne zusätzliche ARS bzw. RR, mit ARS sowie mit ARS und RR gegenübergestellt³¹. Um die Einordnung der Absorptionsspektren zu erleichtern, sind weiterhin die durch das Yablonovitch-Limit gegebene Absorption A_{Yabl} nach Gleichung 2.14 sowie die im Fall eines einfachen Lichtdurchgangs nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnete Absorption A_{LB} aufgetragen. In beiden Fällen wurde eine Si-Schichtdicke von 10 μm sowie eine Reflexion von 0 angenommen. Die Verwendung einer ARS führt zu einer deutlichen Absorptionserhöhung im gesamten Spektralbereich. Der zusätzliche Rückseitenreflektor bewirkt eine weitere Erhöhung der Absorption im langwelligen Bereich oberhalb von ca. 650 nm. Die oberhalb von 1100 nm gemessene Absorption kann auf parasitäre Absorption in der BaSO_4 -Rückseitenverspiegelung zurückgeführt werden. Während für $\lambda < 550$ nm aufgrund von Reflexionsverlusten ein deutlicher Unterschied zwischen der Absorption der strukturierten Si-Schicht (mit ARS und RR) und dem Yablonovitch-Limit besteht, liegt die Absorption im Wellenlängenbereich 550 nm bis 1100 nm mit einer maximalen Differenz von ca. 7% bereits nahe an diesem Limit.

Abbildung 5.15 (b) zeigt Sub- und Superstratabsorptionsspektren der beidseitig periodisch texturierten Absorberschichten sowie der zugehörigen planaren Referenzsysteme jeweils mit ARS und RR. Zudem sind die nach dem Yablonovitch-Limit und dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechneten Absorptionswerte A_{Yabl} bzw. A_{LB} aufgetragen. Die Si-Schichtdicke beträgt auch hier 10 μm . Die durch die periodische Strukturierung hervorgerufene Absorptionserhöhung ist im NIR-Bereich besonders ausgeprägt und entspricht bei einer Wellenlänge von 1000 nm ca. einem Faktor 3 im Vergleich zum planaren Schichtstapel. Zur Abschätzung des Strompotentials wurde auf Basis der in Abbildung 5.15 (b) gezeigten Absorptionsmessungen die theoretisch maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte $J_{sc,max}$ nach Gleichung 5.1 jedoch unter Berücksichtigung des Wellenlängenbereiches 300 nm bis 1100 nm bestimmt³². In Substratkonfiguration ergibt sich für die stark strukturierte Absorberschicht eine maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte von $38,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Für die planare Referenzschicht errechnet man $31,7 \text{ mA cm}^{-2}$. In Superstratkonfiguration ergeben sich aufgrund der Reflexionsverluste an der Luft-Glas-Grenzfläche mit $36,3 \text{ mA cm}^{-2}$ im Fall der stark strukturierten Schicht und mit $30,2 \text{ mA cm}^{-2}$ im Fall der planaren Schicht entsprechend niedrigere $J_{sc,max}$ -Werte. In beiden Fällen entspricht dies einer Erhöhung der maximal erreichbaren Kurzschlussstromdichte um ca. 20%. Die entsprechende auf Basis des Yablonovitch-Limits berechnete Kurzschlussstromdichte beträgt $39,7 \text{ mA cm}^{-2}$.

Abbildung 5.16 (a) zeigt Superstratabsorptionsspektren einer moderat strukturierten sowie einer planaren Schicht jeweils mit ARS sowie mit ARS und RR. Um die gemessenen

31 Alle im Folgenden diskutierten Si-Schichten wurden auf Corning Eagle XG-Glassubstraten mit einer Dicke von 1,1 mm kristallisiert.

32 Das verwendete Glassubstrat sowie die strukturierte Sol-Gel-Schicht weisen unterhalb von 350 nm eine parasitäre Absorption auf (vergleiche Abschnitt A). Der dadurch hervorgerufene Beitrag zur berechneten Kurzschlussstromdichte lässt sich, basierend auf den Absorptionsdaten des Glassubstrats bzw. des Glassubstrats und der Sol-Gel-Schicht auf ca. $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ abschätzen und wird im Folgenden vernachlässigt.

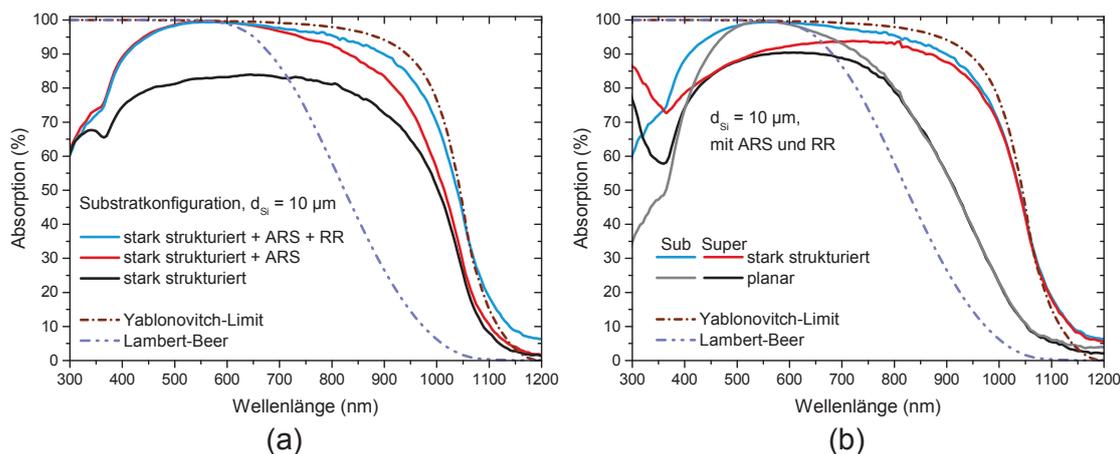


Abbildung 5.15: (a) Vergleich der Superstratabsorptionskurven des beidseitig stark strukturierten Absorbers ohne zusätzliche Antireflexionsschicht (ARS) und Rückseitenseitenreflektor (RR), mit ARS, sowie mit ARS und RR. Die Antireflexionsschicht führt zu einer breitbandigen Erhöhung der Absorption, der Rückseitenreflektor bewirkt zudem eine deutliche Absorptionserhöhung im NIR-Bereich. (b) Sub- und Superstratabsorptionsmessungen der beidseitig stark strukturierten strukturierten sowie einer planaren Absorberschicht mit einer SiN_x -ARS und einem RR aus $BaSO_4$. In beiden Abbildungen sind zudem die auf Basis des Yablonovitch-Limits sowie des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Einfachdurchgang des Lichts) bestimmten Absorptionskurven aufgetragen. Infolge optischer Verluste an der Luft-Glas-Grenzfläche ist die Absorption in Superstratkonfiguration gegenüber der Absorption in Substratkonfiguration in einem weiten Spektralbereich herabgesetzt.

Absorptionswerte besser einordnen zu können, ist neben dem Yablonovitch-Limit A_{Yabl} und der Absorption bei Einfachdurchgang des Lichts A_{LB} zusätzlich die entsprechende Absorptionskurve einer stark strukturierten Absorberschicht mit ARS und RR aufgetragen. Sämtliche Si-Schichten wurden auf ONO-Schichtsystemen kristallisiert. Bis zu einer Wellenlänge von ca. 750 nm verlaufen die Absorptionskurven der statistisch strukturierten und der planaren Schicht weitestgehend kongruent. In diesem Spektralbereich bestimmen die jeweiligen Reflexionseigenschaften die Schichtabsorption. Demnach hat die moderate Topographie des statistisch strukturierten Substrats keinen messbaren Einfluss auf die Lichteinkopplung in die Absorberschicht. Oberhalb von ca. 750 nm hingegen lässt sich eine deutliche Absorptionserhöhung beobachten. Diese kann auf eine Lichtwegverlängerung infolge von Streuung und interner Vielfachreflexion zurückgeführt werden und entspricht bei einer Wellenlänge von 1000 nm einem Faktor 1,7. Eine Abschätzung der maximal erreichbaren Kurzschlussstromdichte $J_{sc,max}$ ergibt $32,0 \text{ mA cm}^{-2}$ für die moderat strukturierte sowie $30,2 \text{ mA cm}^{-2}$ für die zugehörige planare Referenzschicht. Dies entspricht einer Erhöhung des Kurzschlussstromes um ca. 6% infolge der Oberflächenstrukturierung. In Tabelle 5.3 findet sich eine Auflistung der $J_{sc,max}$ -Werte der verschiedenen Probentypen und der zugehörigen planaren Referenzschichten sowie die auf Basis des Yablonovitch-Limits berechnete Kurzschlussstromdichte. Aufgrund der nur schwach ausgeprägten Substratstrukturierung liegt der $J_{sc,max}$ -Wert der moderat strukturierten deutlich unter dem der stark strukturierten Si-Schicht.

Abbildung 5.16 (b) zeigt die mittlere Absorption der beiden strukturierten Absorberschichttypen sowie einer planaren Referenzschicht in Abhängigkeit des Einfallswinkels.

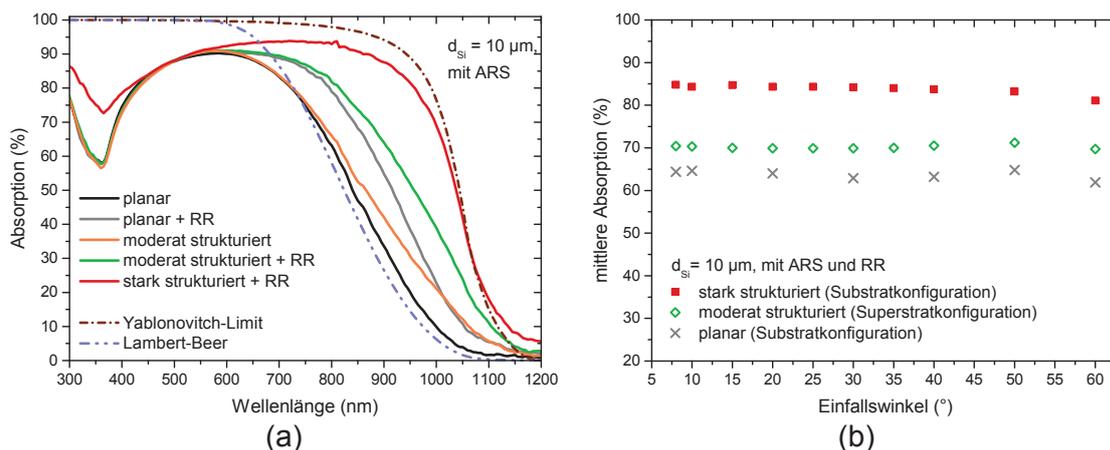


Abbildung 5.16: (a) Superstratabsorption der moderat strukturierten Si-Schicht und einer entsprechenden planaren Referenzschicht jeweils mit und ohne Rückseitenreflektor (RR). Zum Vergleich sind weiterhin die Absorption einer stark strukturierten Si-Schicht sowie die nach dem Yablonovitch-Limit und dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Einfachdurchgang des Lichts) berechneten Absorptionskurven aufgetragen. Alle Si-Schichten befinden sich auf einem ONO-Schichtstapel, welcher zugleich als Antireflexionsschicht (ARS) fungiert. Im Gegensatz zur stark strukturierten Schicht führt die Strukturierung bei der moderat strukturierten Schicht nur oberhalb von 750 nm zu einer Erhöhung der Absorption. (b) Mittlere Absorption der entsprechenden Absorberschichten in Abhängigkeit des Einfallswinkels. Bis zu 60° erweist sich die Absorptionserhöhung für beide strukturierten Probentypen als stabil gegenüber Veränderungen des Einfallswinkels.

Tabelle 5.3: Theoretisch maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte $J_{sc,max}$ (in mA/cm²) für verschiedene flüssigphasenkristallisierte strukturierte Si-Schichten. Die Werte wurden basierend auf Absorptionsmessungen (300 nm bis 1100 nm) unter Berücksichtigung des AM1.5g-Solarspektrums berechnet. Weiterhin ist die auf Basis des Yablonovitch-Limits für eine 10 µm dicke Si-Schicht berechnete Absorption aufgelistet.

Messkonfiguration	stark strukturiert	moderat strukturiert	planar	Yablonovitch-Limit
Superstrat	36,3	32,0	30,2	39,7
Substrat	38,2	-	31,7	

winkels³³. Ebenso wie für die in Abschnitt 5.2 vorgestellten festphasenkristallisierten Si-Mikrostrukturen ist die Absorptionserhöhung auch für die hier diskutierten flüssigphasenkristallisierten Si-Schichten stabil gegenüber Veränderung des Einfallswinkels in einem Bereich zwischen 8° und 60°. Dies ist vorteilhaft bei Beleuchtungsbedingungen mit einem hohen diffusen Lichtanteil, wie sie bei bewölktem Himmel vorherrschen.

³³ Bei der Berechnung der Mittelwerte wurde der Wellenlängenbereich 250 nm bis 1100 nm berücksichtigt. Sämtliche Proben waren mit einem BaSO₄-Rückseitenreflektor versehen. Die moderat strukturierte Schicht befand sich auf einem ONO-Schichtstapel und wurde in Superstratkonfiguration vermessen. Die stark strukturierte sowie die planare Schicht hingegen befanden sich lediglich auf einer SiO_x-Diffusionsbarriere und wurden deshalb nachträglich mit einer SiN_x-Antireflexionsschicht versehen und in Substratkonfiguration vermessen. Beim Vergleich der mittleren Absorption der einzelnen Proben müssen daher im Fall der moderat strukturierten Schicht zusätzliche Reflexionsverluste an der Luft-Glas-Grenzfläche beachtet werden. Die Winkelabhängigkeit der mittleren Absorption ist davon jedoch nicht betroffen.

5.4 Diskussion

Die für die festphasenkristallisierten Konus- und einfachen Lochstrukturen abgeschätzten $J_{sc,max}$ -Werte von $32,8 \text{ mA cm}^{-2}$ und $31,4 \text{ mA cm}^{-2}$ unterscheiden sich lediglich um $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ bzw. $1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ von den im Spektralbereich 300 nm bis 1000 nm auf Basis des Yablonovitch-Limits ermittelten Kurzschlussstromdichten von $34,0 \text{ mA cm}^{-2}$ (für $d_{eff}=1,6 \text{ }\mu\text{m}$) bzw. $32,8 \text{ mA cm}^{-2}$ (für $d_{eff}=1,1 \text{ }\mu\text{m}$). Um vergleichbare Kurzschlussstromdichten in Solarzellen zu realisieren, müssen die Si-Mikrostrukturen eine geringe Defektdichte sowie eine gute Oberflächenpassivierung besitzen. Zum Vergleich sei hier das von CSG-Solar vorgestellte Rekord-Minimodul aufgeführt, mit welchem auf Basis eines optimierten statistischen Lichteinfangkonzpts und einer $2 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Si-Schicht eine Kurzschlussstromdichte von $29,5 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht werden konnte [15].

Auch wenn auf Basis der Konus-Lochstrukturen höhere $J_{sc,max}$ -Werte demonstriert werden konnten, erscheinen die einfachen Lochstrukturen, aufgrund der reduzierten Komplexität sowie erhöhten mechanischen Stabilität, im Hinblick auf eine Implementierung in eine Solarzelle als geeigneter. Im Gegensatz zur einfachen Lochstruktur müssten im Fall der Konus-Lochstruktur die frei stehenden Konusse mittels eines aufwendigen Kontaktsystems kontaktiert werden.

Der $J_{sc,max}$ -Wert der stark strukturierten flüssigphasenkristallisierten Si-Schicht unterscheidet sich mit $38,2 \text{ mA cm}^{-2}$ lediglich um $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ vom Yablonovitch-Limit, welches für eine $10 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Si-Schicht bei $39,7 \text{ mA cm}^{-2}$ liegt. Ein Vergleich der zugehörigen Absorptionskurve mit der auf Basis des Yablonovitch-Limits berechneten Absorption zeigt, dass der Lichteinfang im langwelligen Spektralbereich mit einem Unterschied von ca. 4% bei 900 nm bereits sehr gut ist. Optimierungsbedarf hinsichtlich der optischen Eigenschaften besteht bei diesem Schichttyp hauptsächlich darin, die Reflexion im kurzwelligen Spektralbereich zwischen 300 nm und 500 nm zu minimieren. Dies könnte beispielsweise durch Erzeugung einer zusätzlichen Rauigkeit im Nanometerbereich auf der periodischen Substrattextur mittels chemischer Ätzprozesse erfolgen.

Im Gegensatz zur stark strukturierten Si-Schicht weist die moderat strukturierte Si-Schicht mit einem $J_{sc,max}$ -Wert von $32,0 \text{ mA cm}^{-2}$ eine deutlich geringere Absorptionserhöhung gegenüber der planaren Referenzschicht auf, für welche man einen $J_{sc,max}$ -Wert von $30,2 \text{ mA cm}^{-2}$ erhält. Neben dem geringen Lichteinfang im NIR besitzt die moderate Substrattextur mit einer Oberflächenrauigkeit von ca. 40 nm bis 50 nm, welche durch die funktionalen Zwischenschichten weiter reduziert wird, keinerlei Einfluss auf die Reflexion im kurzwelligen Spektralbereich. Absorptionsmessungen an nanokristallinen Si-Schichten auf einer statistischen Substrattextur haben jedoch gezeigt, dass bereits eine Erhöhung der Rauigkeit auf ca. 80 nm durch Verwendung eines partikelgefüllten Sol-Gel-Systems [52] zu einem starken Anstieg der Absorption im NIR (um 20% bei 900 nm) sowie zu einer Reduktion der Reflexion (um 10% bei 400 nm) führt. Die Flüssigphasenkristallisation von Silizium auf partikelgefüllten Sol-Gel-Schichten konnte, wie bereits in Abschnitt 5.1 erläutert, jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Da, wie in den folgenden Kapitel gezeigt werden wird, die elektrische Materialqualität von der jeweiligen Substrattextur abhängt, ist die moderat strukturierte Si-Schicht als

Modellsystem trotz der im Vergleich geringen Absorptionserhöhung für den Einsatz in einer kristallinen Si-Dünnschichtsolarzelle interessant.

5.5 Zusammenfassung

Durch gezielte Modifikation der Substratgeometrie wurden hochabsorbierende festphasenkristallisierte 2 μm -periodische Si-Mikroarchitekturen realisiert: Eine Mikrolochstruktur mit einer Lochöffnung von 1,9 μm , einem planaren Oberflächenanteil von 30 % und einer effektiven Schichtdicke von 1,1 μm sowie eine von 1,9 μm breiten Mikrosäulen dominierte Konus-Lochstruktur mit einem planaren Oberflächenanteil von 12 % und einer effektiven Schichtdicke von 1,6 μm . Die theoretisch maximal erreichbaren Kurzschlussstromdichten wurden basierend auf den jeweiligen optischen Eigenschaften zu 31,4 mA cm^{-2} im Fall der Loch- sowie 32,8 mA cm^{-2} im Fall der Konus-Lochstruktur abgeschätzt.

Im Bereich der Flüssigphasenkristallisation wurde ein Verfahren zur Herstellung strukturierter kristalliner Si-Schichten auf hochtemperaturstabilem nanoimprint-geprägtem Glas entwickelt. Dieses Verfahren ist sowohl mit laser- als auch elektronenstrahlbasierter Flüssigphasenkristallisation kompatibel. Die resultierende Oberflächenstruktur der Si-Schicht kann über die Geometrie der Substrattextur präzise eingestellt und in Bezug auf die gewünschten optischen Eigenschaften (Antireflexion oder Lichteinfang) optimiert werden. Durch die Verwendung einer SiO_x -Deckschicht kann die Topographie der Si-Oberfläche während der Kristallisation erhalten und so eine beidseitig strukturierte Si-Schicht realisiert werden. Optional lässt sich die Kristallisation auch ohne Deckschicht durchführen. Auf diese Weise kann die Si-Oberseite eingeebnet und eine einseitig strukturierte Si-Schicht hergestellt werden, welche im Anschluss mittels gängiger Ätzverfahren zur Erhöhung des Lichteinfangs oder Reduktion der Reflexion strukturiert werden kann [17, 35, 40, 56, 120, 121].

Als Modellsysteme wurden mittels Elektronenstrahlkristallisation strukturierte Si-Schichten auf einer stark ausgeprägten, periodischen Substrattextur mit einer Periode von 2 μm , einem Aspektverhältnis von 1,7 und einer maximalen Strukturhöhe von 1 μm sowie auf einer moderaten, statistischen Substrattextur mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit von ca. 45 nm realisiert. Eine Abschätzung der theoretisch maximal erreichbaren Kurzschlussstromdichte $J_{\text{sc,max}}$, basierend auf den Absorptionseigenschaften dieser 10 μm dicken Schichten, ergab für die Si-Schicht auf der stark ausgeprägten, periodischen Substrattextur einen Wert von 38,2 mA cm^{-2} in Substrat- bzw. von 36,3 mA cm^{-2} in Superstratkonfiguration. In beiden Fällen entspricht dies einer Erhöhung um ca. 20 % gegenüber den auf Basis planarer Si-Schichten berechneten $J_{\text{sc,max}}$ -Werten. Für die Si-Schicht auf dem moderat, statistisch strukturierten Substrat wurde eine maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte von 32,0 mA cm^{-2} (Superstratkonfiguration) ermittelt, was einer Erhöhung von 6 % entspricht.

Des Weiteren wurde sowohl für die festphasenkristallisierten Si-Mikroarchitekturen als auch für die flüssigphasenkristallisierten strukturierten Si-Schichten gezeigt, dass die Absorptionserhöhung gegenüber einer Veränderung des Einfallswinkels im Bereich zwischen 10° und 50° bzw. 8° und 60° stabil ist.

KAPITEL 6

Einfluss der Substrattextur auf die Silizium-Materialqualität

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit der Fragestellung, inwieweit die Substrattextur neben den optischen Eigenschaften auch die strukturelle und elektrische Materialqualität beeinflusst. Primäres Ziel ist es hierbei, die Korrelation von Materialqualität und Geometrie der Substrattextur aufzuzeigen und dadurch die Grundlagen für die Realisierung einer sowohl im Hinblick auf die optischen als auch elektrischen Eigenschaften optimalen Substrattextur zu erarbeiten. Im Fall der flüssigphasenkristallisierten Si-Schichten wird zudem die Auswirkung der strukturierten Substratoberfläche auf die chemische Zusammensetzung untersucht.

6.1 Materialqualität festphasenkristallisierter Silizium-Mikrostrukturen

Im vorangegangenen Kapitel wurden hochabsorbierende Si-Mikroarchitekturen auf einer u-förmigen $2\ \mu\text{m}$ -periodischen Substrattextur vorgestellt. Neben einer Absorptionserhöhung im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Infrarot wurde dabei auch eine signifikante Absorption oberhalb von $1100\ \text{nm}$ beobachtet. Nach Jackson *et al.* korreliert die Absorption in nanokristallinem poly-Si unterhalb der Bandkante mit der ESR-Defektdichte und kann daher auf offene Siliziumbindungen (DB-Defekte) zurückgeführt werden, welche elektronischen Zuständen in der Bandlücke entsprechen. Vor diesem Hintergrund weist die im Fall der periodischen Si-Mikrostrukturen gemessene Absorption für $1100\ \mu\text{m}$ auf das Vorhandensein von Defekten im Silizium hin.

Im Fall der u-förmig strukturierten, $2\ \mu\text{m}$ -periodischen Substrate existiert im Bereich der Flanken beim Bedampfungsprozess mit Silizium eine kontinuierliche Verteilung der Aufdampfwinkel zwischen 0° und ca. 80° . Es ist deswegen anzunehmen, dass innerhalb eines Winkelbereich $\Delta\alpha$ der Aufdampfwinkel α weder klein genug ist, um die Ausbildung von kompaktem Silizium zu ermöglichen, noch ausreichend groß ist, um zu porösen und nasschemisch entfernbaren Materialgebieten zu führen (siehe Abschnitt 2.4). Dieser Zusammenhang ist in der schematischen Abbildung 6.1 (a) verdeutlicht. Der Aufdampfwinkel α ist definiert als der Winkel zwischen dem Si-Dampfstrom und der Normalen der Tangentialebene des betrachteten Auftreffpunktes. Die Bereiche auf der Substrattextur, für die der Aufdampfwinkel innerhalb des Winkelintervalls $\Delta\alpha$ liegt, sind gelb markiert. Vor dem Hintergrund der in Abschnitt 5.2.2 aufgezeigten Defektabsorption wurde vermu-

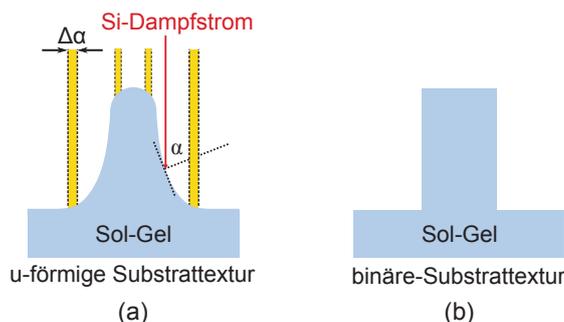


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der u-förmigen (a) sowie der binären Substrattextur (b). Die Substratbereiche der u-förmigen Substrattextur, für die der Aufdampfwinkel α innerhalb des Winkelbereichs $\Delta\alpha$ liegt, sind gelb markiert.

tet, dass sich im Bereich der Flanken sowie der abgerundeten Spitzen der Substrattextur defektreiche Materialgebiete ausbilden. In diesem Fall sollten Si-Mikrostrukturen auf der in Abschnitt 5.1 vorgestellten binären Substrattextur eine reduzierte Defektabsorption bzw. Defektdichte aufweisen. Denn im Gegensatz zur u-förmigen Substrattextur zeichnet sich die binäre Substrattextur, wie in Abbildung 6.1 (b) skizziert, durch einen abrupten Verlauf zwischen Sol-Gel-Basis und Texturflanke aus. Um dies zu überprüfen, wurde eine umfassende Analyse der Korrelation von Defektabsorption sowie strukturellen und elektrischen Materialeigenschaften mit der jeweiligen Substrattextur durchgeführt. Neben optischen Messungen wurden hierfür die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Charakterisierung der strukturellen sowie die Elektronenspinresonanz (ESR) zur Charakterisierung der elektrischen Materialqualität herangezogen.

6.1.1 Probenpräparation

Zur Analyse der Defektabsorption wurden, basierend auf der u-förmigen sowie der binären Substrattextur (binär I), nach dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Prozessablauf einfache Lochstrukturen mit einer effektiven Siliziumschichtdicke von $2\ \mu\text{m}$ angefertigt. Diese sind in Abbildung 6.2 (a) und (b) gezeigt. Da beide Texturvarianten abgerundete Texturspitzen aufweisen, an welchen sich potentiell defektreiche Si-Bereiche ausbilden können, wurden für diese Untersuchungen keine Konus-Lochstrukturen herangezogen. Zur Charakterisierung der elektrischen Materialqualität wurden hingegen sowohl Konus- als auch einfache Lochstrukturen auf u-förmig und binär strukturierten Substraten hergestellt. Hierfür wurden nominell intrinsische Si-Schichten mit einer nominellen Dicke von $2,6\ \mu\text{m}$ (gemessen an einer planaren Referenzschicht) abgeschieden. Um strukturelle Defekte auszuheilen sowie offene Si-Bindungen abzusättigen, wurden die Proben im Anschluss an die Festphasenkristallisation in einem RTA-Prozess ($T=950\ \text{°C}$, $t=60\ \text{s}$) thermisch nachbehandelt [96] und in einem Wasserstoffplasma ($T = 600\ \text{°C}$, $t = 15\ \text{min}$, $p = 0,3\ \text{mbar}$) passiviert [97]. Um die Oberfläche zu passivieren, wurden die Si-Mikrostrukturen weiterhin mit $100\ \text{nm}$ a-Si:H(i) beschichtet (Schichtdicke auf planaren Referenzsubstraten) [124]. Zudem wurden nach diesem Prozessablauf auch Si-Referenzschichten auf planaren Glassubstraten hergestellt. Zur Messung der ESR-Defektdichte wurde, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, das Glassubstrat mittels konzentrierter Flusssäure entfernt. Zur Analyse der

strukturellen Materialeigenschaften wurden im Anschluss durch mechanisches Abdünnen und Ionenstrahlätzen 30 nm bis 40 nm dünne Materiallamellen für die TEM-Analyse hergestellt³⁴.

6.1.2 Korrelation von Defektabsorption und Substratgeometrie

Abbildung 6.2 (c) zeigt die Absorptionsmessungen der in Abbildung 6.2 (a) und (b) dargestellten Lochstrukturen auf der u-förmigen 2 μm -periodischen bzw. der binären 2,3 μm -periodischen Kreuzgittertextur mit einer effektiven Schichtdicke von 2 μm . Weiterhin ist die Absorption einer planaren Referenzschicht sowie die simulierte Absorption einer Lochstruktur auf der binären Substrattextur aufgetragen³⁵. Wie in Abbildung 6.2 (c) zu erkennen ist, weist die Lochstruktur auf der binären Substrattextur im Vergleich zur Lochstruktur auf der u-förmigen Textur eine deutlich reduzierte Absorption im Spektralbereich oberhalb von 1100 nm auf. Während die Absorption im Fall der u-förmigen Substrattextur bei einer Wellenlänge von 1150 nm ca. 5,5 % beträgt, liegt sie im Fall der binären Substrattextur bei lediglich 2 %. Weiterhin lässt sich eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment insbesondere im langewelligen Spektralbereich feststellen. Die niedrigere Absorption oberhalb von 1100 nm im Fall der binären Substrattextur deutet auf eine geringere DB-Defektdichte im Silizium hin. Da der wesentliche Unterschied der untersuchten Substrattexturen hinsichtlich der potentiellen Defektentstehung in der Form des Flankenprofils besteht, ist es wahrscheinlich, dass die Defekte vor allem an den Flanken lokalisiert sind. Da für die in Abbildung 6.2 gezeigte

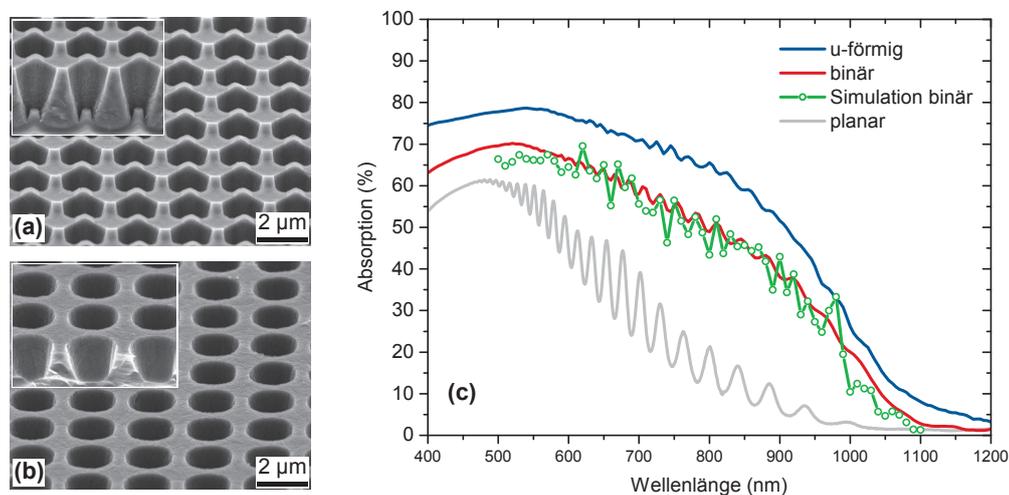


Abbildung 6.2: Einfache Lochstrukturen auf einer 2 μm -periodischen u-förmigen (a) sowie auf einer 2,3 μm -periodischen binären Substrattextur (b). Abbildung (c) zeigt die Absorption dieser Lochstrukturen, einer planaren Referenzschicht sowie die simulierte Absorption einer einfachen Lochstruktur auf binärer Substrattextur [114]. Die effektive Si-Schichtdicke beträgt 2 μm . Die Messungen wurden in Substratkonfiguration durchgeführt.

34 Die Probenpräparation und TEM-Untersuchungen wurden von Ulrike Bloeck (Institut E-IN, HZB) durchgeführt.

35 Die Simulation wurde von Daniel Lockau (HZB) mithilfe des kommerziell erhältlichen 3D-FEM-Softwarepakets JCMSuite durchgeführt [125]. Das hierfür notwendige 3D-Modell wurde anhand von REM- und TEM-Querschnittsaufnahmen erstellt.

Simulation Materialparameter von kristallinem Silizium verwendet wurden [126], lässt auch die Übereinstimmung von Simulation und Experiment im Fall der binären Textur auf eine defektarme Struktur schließen.

Es sei hier angemerkt, dass die gemessene Absorption sowohl eine Funktion des Absorptionskoeffizienten als auch der Lichtwegerrhöhung ist. Die Lichtwegerrhöhung hängt von der Geometrie der verwendeten Struktur ab und kann sich daher für die beiden Lochstrukturen unterscheiden. Aus diesem Grund kann der Unterschied der Defektabsorption lediglich als Hinweis auf eine unterschiedliche Defektdichte gewertet werden. Eine eindeutige Aussage diesbezüglich ermöglichen erst die im Folgenden vorgestellten TEM- und ESR-Analysen.

6.1.3 Strukturelle Eigenschaften

Abbildung 6.3 zeigt TEM-Querschnittsaufnahmen einer Konus-Lochstruktur auf der $2\text{ }\mu\text{m}$ -periodischen u-förmigen Substrattextur. Neben einer Übersicht (a) sind in den Aufnahmen (b) und (c) vergrößerte Ausschnitte des Randbereichs eines Si-Konus gezeigt (siehe rotes bzw. grünes Rechteck). Wie aus der mittleren TEM-Aufnahme ersichtlich ist, existieren im Randbereich poröse lamellenartige Schichtgebiete, welche sich mantelförmig um das Si-Volumen legen. Im Fall der hier untersuchten Stelle erstrecken sich diese etwa 50 nm in das Si-Volumen hinein. Im Inneren des Si-Konus hingegen liegt eine kompakte Schichtmorphologie vor. Die einzelnen kolumnaren Materialgebiete, welche in der hochauflösenden TEM-Aufnahme in Abbildung 6.3 (c) durch den alternierenden Hell-Dunkel-Kontrast erkennbar sind, besitzen eine Ausdehnung von ca. 2 nm bis 3 nm senkrecht zur Oberfläche. Äquivalente Bereiche, in der Übersichtsaufnahme gelb markiert, lassen sich an sämtlichen Stellen entlang der Ränder der Si-Konusse sowie in den Randbereichen der Seitenwände der Lochstrukturen nachweisen. Entsprechende TEM-Aufnahmen der Lochstruktur auf der $2,3\text{ }\mu\text{m}$ -periodischen binären Substrattextur sind in Abbildung 6.4 gezeigt. Abgebildet ist eine Querschnittsaufnahme einer sich zwischen zwei Löchern befindenden Si-Seitenwand (a) sowie vergrößert der zugehörige oberflächennahe Bereich (b). Im Unterschied zur Lichteinfangstruktur auf dem u-förmig strukturierten

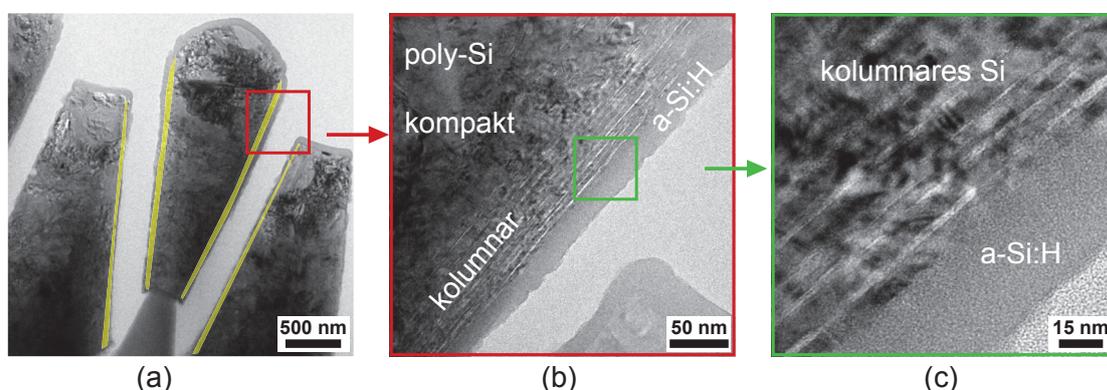


Abbildung 6.3: TEM-Querschnittsaufnahmen einer Konus-Lochstruktur auf u-förmig strukturiertem Substrat (a). Nahe der Oberfläche existieren kolumnare Schichtbereiche (gelb eingefärbte Bereiche). Diese sind in den TEM-Aufnahmen (b) und (c) vergrößert dargestellt.

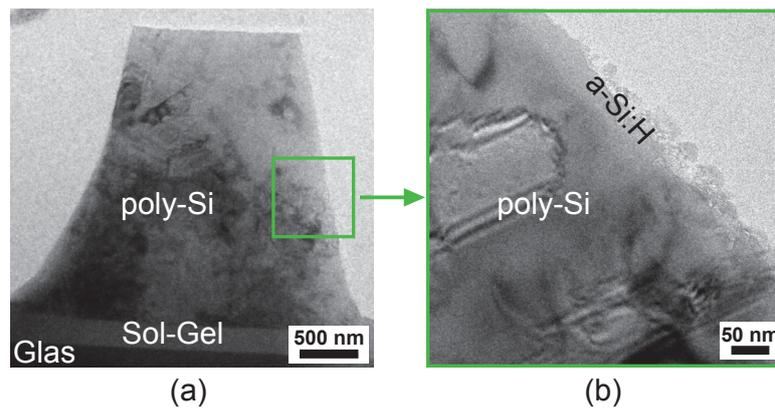


Abbildung 6.4: TEM-Querschnittsaufnahmen einer Lochstruktur auf dem binär strukturierten Substrat mit einer Periode von $2,3\ \mu\text{m}$. Gezeigt sind eine Übersichtsaufnahme der angeschrägten Si-Seitenwand zwischen zwei Löchern (a) sowie eine Vergrößerung des randnahen Bereichs, welcher eine durchgehend kompakte Schichtmorphologie aufweist (b).

Substrat, besitzt die Si-Lochstruktur auf dem binär strukturierten Substrat auch im Randbereich eine durchgehend kompakte Schichtmorphologie. Kolumnare, parallel zur Oberfläche ausgerichtete Schichtbereiche, wie man sie in Abbildung 6.3 sieht, sind hier nicht zu erkennen.

6.1.4 Elektrische Eigenschaften

Die Erkenntnisse der strukturellen Analyse werfen die Frage auf, inwiefern die im TEM sichtbaren kolumnaren Materialbereiche die elektrische Si-Materialqualität beeinträchtigen. Als Maß für die elektrische Materialqualität wird im Folgenden die ESR-Defektdichte herangezogen³⁶. Wie Fehr *et al.* gezeigt haben, besteht für festphasenkristallisierte Si-Schichten auf planaren Glassubstraten eine direkte Korrelation zwischen ESR-Defektdichte und der resultierenden Leerlaufspannung [112]. Im Hinblick auf eine photovoltaische Anwendung stellt die ESR-Defektkonzentration somit einen geeigneten Parameter zur Beurteilung der elektrischen Materialqualität dar. Zur Ermittlung der ESR-Defektdichte wird zunächst die absolute Anzahl paramagnetischer Defekte anhand einer am HZB entwickelten kalibrierten Auswerterroutine aus den jeweiligen ESR-Signalen bestimmt [112] und im Anschluss unter Berücksichtigung des Probenvolumens in eine Defektdichte umgerechnet. Abbildung 6.5 zeigt die ESR-Defektdichten der verschiedenen Lichteinfangstrukturen sowie einer Si-Referenzschicht auf einem planaren Glassubstrat. Im Fall der binär strukturierten Substrate wurden zusätzlich zu der $2,3\ \mu\text{m}$ -periodischen Textur (binär I) auch die im Abschnitt 5.1 vorgestellten Substrattexturen binär II und binär III mit Perioden von $4,5\ \mu\text{m}$ und $9\ \mu\text{m}$ verwendet. Die Defektkonzentration der planaren Referenzschicht beträgt $(1,2 \pm 1,0) \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ und ist durch die schwarze Linie bzw. den grauen Balken (Fehlerbereich) dargestellt. Die ESR-Defektkonzentrationen der einfachen Lochstrukturen auf dem u-förmig strukturierten Substrat sowie die der Konus-

³⁶ Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in Zusammenarbeit mit Tobias Sontheimer (vormals HZB) erarbeitet. Die Bestimmung der im Folgenden angeführten ESR-Defektdichten sowie die ESR-Messungen selbst wurden von Tobias Sontheimer durchgeführt.

Lochstrukturen auf u-förmiger und binärer Substrattextur hingegen liegen deutlich über der Defektkonzentration der planaren Schicht. Im Fall der Konus-Lochstrukturen auf den binär strukturierten Substraten beobachtet man mit Erhöhung der Periode von $2,3\ \mu\text{m}$ auf $8,8\ \mu\text{m}$ einen Anstieg der Defektdichte von $N_{ESR} = (8,8 \pm 2,0) \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ auf $N_{ESR} = (2,4 \pm 0,3) \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$. Im Gegensatz dazu ergeben sich für die einfachen Lochstrukturen auf den binären Substrattexturen deutlich niedrigere ESR-Defektdichten. Mit $(2,7 \pm 1,5) \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$, $(1,9 \pm 1,8) \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ und $(1,8 \pm 0,7) \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ sind diese im Rahmen der Fehler unabhängig von der Periode bzw. den Strukturgrößen der Substrattextur und vergleichbar zur Defektdichte der planaren Referenzschicht. Für den Fall des u-förmig strukturierten Substrats misst man sowohl für die einfache Lochstruktur mit $N_{ESR} = (9,4 \pm 1,0) \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ als auch für die Konus-Lochstruktur mit $N_{ESR} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ eine gegenüber der planaren Referenzschicht um circa eine Größenordnung erhöhte ESR-Defektdichte.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Tatsache, dass die ESR-Defektdichte der Konus-Lochstrukturen auf der binären Substrattextur von der Periode abhängt, deutet auf eine inhomogene Verteilung der paramagnetischen Defekte in den Si-Strukturen hin.

Weiterhin zeigt der Vergleich der Defektdichten der einfachen und der Konus-Lochstrukturen auf den binär strukturierten Substraten, dass die dominierenden Defekte in den Si-Konussen lokalisiert sind. Da sich die Si-Konusse bei beiden Substratgeometrien auf abgerundeten Sol-Gel-Spitzen befinden, kann angenommen werden, dass dies ebenso für die Konusse auf der u-förmigen Substrattextur gilt. Im Fall der u-förmigen Substrattextur weisen demnach sowohl die Konusse als auch die Lochstruktur eine hohe ESR-Defektdichte auf. Im Vergleich dazu befinden sich die Defekte bei Strukturen auf der binären Substrattextur hauptsächlich in den Konussen, während die entsprechenden

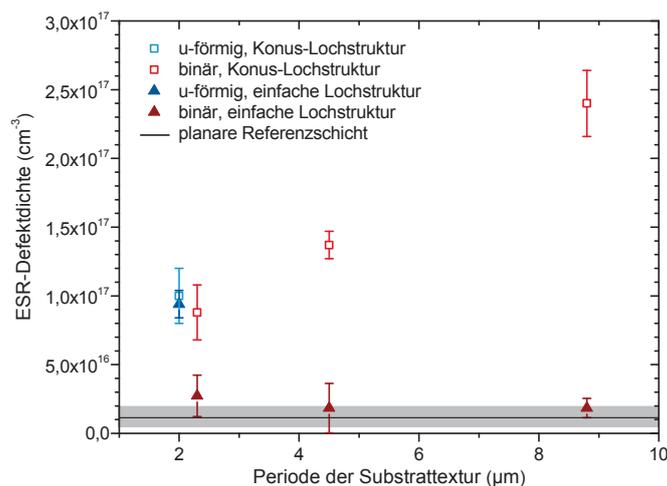


Abbildung 6.5: ESR-Defektdichten von einfachen sowie Konus-Lochstrukturen auf u-förmig und binär strukturierten Substraten in Abhängigkeit der Periode [114]. Die ESR-Defektdichte einer planaren Referenzschicht ist durch die schwarze Linie gekennzeichnet. Lediglich die einfachen Lochstrukturen auf den binär strukturierten Substraten weisen eine zur planaren Referenz vergleichbare ESR-Defektdichte auf.

einfachen Lochstrukturen zur planaren Referenzschicht vergleichbare ESR-Defektdichten aufweisen.

6.1.5 Diskussion

Die Ergebnisse der TEM-Analysen sowie der ESR-Messungen unterstützen die zu Beginn dieses Abschnitts formulierte Hypothese, nach welcher sich in Bereichen der Substrattextur mit einem kontinuierlichen Übergang des Flankenprofils von flach zu steil defektreiche und elektronisch schlechte Materialgebiete ausbilden (vergleiche hierzu die Skizze in Abbildung 6.1). Eine kolumnare und poröse Schichtmorphologie bei schräg aufgedampften Dünnschichten kann im Allgemeinen auf Abschattungseffekte auf der Probenoberfläche sowie eine geringe Mobilität der adsorbierten Si-Spezies zurückgeführt werden [76–79]. Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, hängt die Kristallinität festphasenkristallisierter Si-Schichten auf planaren Glassubstraten maßgeblich vom jeweiligen Aufdampfwinkel ab: Während die resultierende Schicht für Winkel $< 30^\circ$ eine Kristallinität von über 98 % aufweist, liegt diese für Winkel $> 45^\circ$ unterhalb von 13 % [80]. Vor diesem Hintergrund kann davon ausgegangen werden, dass die im TEM nachgewiesenen kolumnaren Schichtgebiete aus abwechselnd amorphen und kristallinen Materiallamellen bestehen und an Stellen der Substrattextur auftreten, an welchen die Aufdampfwinkel in oben genanntem Übergangsbereich zwischen 30° und 45° liegen. In diesem Bereich sind die jeweiligen Aufdampfwinkel einerseits zu groß, um eine kompakte Schichtmorphologie zu ermöglichen, und gleichzeitig zu klein, um zu stark porösen, amorphen und somit nasschemisch leicht entfernbaren Materialbereichen zu führen.

Durch Korrelation der TEM-Aufnahmen und ESR-Messungen konnte gezeigt werden, dass die kolumnaren Randbereiche der Lichteinfangstrukturen eine erhöhte Dichte paramagnetischer Defekte aufweisen. ESR-aktive paramagnetische Defekte lassen sich offenen Siliziumbindungen zuordnen, welche SRH-Rekombinationszentren in der Mitte der Bandlücke darstellen [63, 64]. Gemäß theoretischer Modelle, zur Beschreibung der Abhängigkeit von Leerlaufspannung und ESR-Defektdichte für planare Homoübergangssolarzellen entsprechen die im Fall der defektreichen Randgebiete sehr hohen ESR-Defektkonzentrationen Leerlaufspannungen unterhalb von 350 mV [71, 112]. Experimentell konnte der negative Einfluss kolumnarer poröser Schichtgebiete an Si-Solarzellen auf mit Glaskügelchen beschichteten Substraten nachgewiesen werden. Hier führten die defektreichen Materialbereiche entlang der Flanken der einzelnen Glaskügelchen zu einer starken Reduktion der Leerlaufspannung [127].

Um effiziente Solarzellen zu realisieren, darf die verwendete Lichteinfangstruktur somit keine defektreichen kolumnaren Randgebiete enthalten. Nach den hier gewonnenen Erkenntnissen kann dies durch eine Substrattextur mit abrupten Übergängen von flach zu steil zwischen der Sol-Gel-Flanke und der Sol-Gel-Basisschicht bzw. der Sol-Gel-Spitze gewährleistet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit realisierten einfachen Lochstrukturen auf dem binär strukturierten Substrat entsprechen diesen Vorgaben in Bezug auf den Texturverlauf zwischen Sol-Gel-Basisschicht und Sol-Gel-Flanke und weisen dementsprechend eine zu planaren Schichten vergleichbare niedrige ESR-Defektdichte auf.

Demnach sollte es möglich sein, mit einer Konus-Lochstruktur eine zu planaren Schichten vergleichbare Materialqualität zu erreichen. Allerdings muss das dafür verwendete Substrat entsprechend kantige Sol-Gel-Spitzen aufweisen. Da eine solche Substrattextur aufgrund des Schrumpfprozesses des Sol-Gels nicht realisiert werden konnte, war eine experimentelle Überprüfung bislang nicht möglich.

6.1.6 Fazit

Obwohl somit im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass sich mit dem von Sontheimer *et al.* [48] entwickelten Ansatz Lichteinfangstrukturen mit zu planaren Schichten vergleichbarer elektrischer Materialqualität herstellen lassen, wurde auf die Realisierung eines entsprechenden Solarzellenprototyps verzichtet. Grund hierfür war, dass es trotz intensiver Forschung verschiedener Gruppen nicht gelungen ist, die Defektdichte in festphasenkristallisiertem Silizium zu reduzieren und offene Klemmspannungen deutlich oberhalb von 500 mV zu realisieren [128, 129], während gleichzeitig auf dem Gebiet der Flüssigphasenkristallisation große Fortschritte gemacht und Solarzellen mit offenen Klemmspannungen von über 580 mV hergestellt werden konnten [16, 101, 130]. Deshalb wurde der Schwerpunkt dieser Arbeit auf das Thema Lichteinfang in flüssigphasenkristallisierten Si-Solarzellen gelegt und infolge dessen die Entwicklung festphasenkristallisierter strukturierter Solarzellen eingestellt. Dennoch finden die Ergebnisse dieses Abschnitts bei der Herstellung optimierter 2D-photonischer Kristalle Anwendung [116, 131]. Denn auch hier ist eine möglichst niedrige Absorption oberhalb von 1100 nm erforderlich und somit eine möglichst geringe Defektdichte in der strukturierten Si-Schicht von Bedeutung.

6.2 Materialqualität flüssigphasenkristallisierter strukturierter Siliziumschichten

Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich mit der elektrischen und strukturellen Materialqualität der in Kapitel 5 vorgestellten flüssigphasenkristallisierten strukturierten Si-Schichten. Im Unterschied zu den festphasenkristallisierten Si-Mikroarchitekturen kann im Fall der flüssigphasenkristallisierten Si-Schichten angenommen werden, dass infolge des Aufschmelzprozesses die Schichtmorphologie vor der Kristallisation keinen Einfluss auf die resultierende Schichtqualität hat. In diesem Fall können hingegen thermisch induzierte Verspannungen während des Abkühlprozesses zur Ausbildung von Kristalldefekten führen [132]. Diese können nicht nur an der Grenzfläche zum Substrat bzw. den funktionalen Zwischenschichten, sondern auch an der Grenzfläche zur Deckschicht auftreten. Darüber hinaus befindet sich mit der Sol-Gel-Textur eine weitere Materialschicht in der Probe, welche einen Einfluss auf den mechanischen Spannungszustand an der Grenzfläche zum Silizium haben kann. Durch die dreidimensionale Strukturierung der vorder- und rückseitigen Oberfläche des Siliziums können Verspannungen darüber hinaus nicht nur in der Ebene der Grenzfläche auftreten, sondern auch senkrecht dazu wirken.

In Kapitel 6.2.1 wird daher aufgezeigt, welche Auswirkungen die texturierte Substratoberfläche auf die strukturellen Materialeigenschaften hat. Hierzu wurden für die

verschiedenen strukturierten sowie die entsprechenden planaren Si-Schichten folgende Untersuchungen durchgeführt: Zunächst wurde die Kornstruktur sowie die strukturelle Ordnung mittels EBSD und Ramanspektroskopie charakterisiert. Für einen qualitativen Vergleich der Versetzungsdichten wurde eine Secco-Defektätzanalyse durchgeführt. Im Fall der strukturierten Schichten wurden zudem der Schichtbereich nahe der Substrattextur sowie die jeweilige Grenzfläche mittels TEM auf das Vorhandensein von Defektstrukturen untersucht.

Kapitel 6.2.2 beschäftigt sich mit der jeweiligen elektrischen Materialqualität. Diesbezüglich wurden zunächst die Rekombinationseigenschaften der stark strukturierten, der moderat strukturierten sowie einer planaren Si-Schicht mittels EBIC bestimmt. Für die stark strukturierte Schicht, welche sich, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, in Bezug auf die Defektdichte deutlich von einer planaren Schicht unterscheidet, wurden darüber hinaus die Dichte offener Si-Bindungen sowie die durch Defektzustände hervorgerufenen elektronischen Übergänge mittels Elektronenspinresonanz und Photolumineszenzspektroskopie charakterisiert und mit planaren Schichten verglichen.

Um eine Diffusion von Verunreinigungen aus dem Substrat bzw. Sol-Gel sowie einen Einbau von Verunreinigungen über poröse Materialgebiete auszuschließen, wurde weiterhin eine Elementanalyse mittels Sekundärionenmassenspektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse werden in Kapitel 6.2.3 vorgestellt.

6.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Analyse der Kornstruktur mittels EBSD

Die meisten Korngrenztypen in polykristallinem Silizium stellen Flächen erhöhter Ladungsträgerrekombination dar und haben daher im Allgemeinen negative Auswirkung auf die Solarzellenleistung [133–136]³⁷. Zur Realisierung einer effizienten Solarzelle sind daher neben einer möglichst niedrigen Intra-Korn-Defektdichte großflächige Kristallkörner, welche sich von der Oberfläche bis hin zum Substrat erstrecken, von Bedeutung. Auf planaren Glassubstraten lässt sich dies, wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert, mittels elektronenstrahl- oder laserbasierter Flüssigphasenkristallisation erreichen. Um zu überprüfen, ob dies auch auf strukturierten Substraten der Fall ist, wurden die Kornstrukturen der in dieser Arbeit realisierten strukturierten Absorberschichten zunächst mittels EBSD ortsaufgelöst vermessen. Die resultierenden EBSD-Übersichtsaufnahmen sowie eine Skizze der jeweiligen Probe sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Zu sehen sind die Kornstrukturen der beidseitig strukturierten Absorberschichten auf SiO_x auf der moderaten (a) und der stark ausgeprägten Substrattextur (b) sowie der einseitig strukturierten Absorberschicht auf SiC_x auf der stark ausgeprägten Substrattextur (c)³⁸. Zum Vergleich ist weiterhin

³⁷ Hiervon ausgenommen sind die elektrisch schwach aktiven $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenzen (siehe [133, 135] sowie Abschnitt 2.2).

³⁸ Die in Abbildung 6.6 gezeigten EBSD-Übersichtsaufnahmen wurden aus mehreren Einzelaufnahmen zusammengesetzt. Aus messtechnischen Gründen sind ein leichter Versatz sowie ein geringer Sprung der bestimmten Kristallorientierung zwischen den jeweiligen Einzelmessungen unvermeidbar.

eine EBSD-Übersichtsaufnahme einer planaren Si-Schicht abgebildet (d). Aus diesen Aufnahmen können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

1. Auch auf strukturierten Substraten lässt sich eine für gerichtete Flüssigphasenkristallisation von Silizium typische Kornstruktur mit einer lateralen Ausdehnung der Körner von bis zu mehreren Millimetern realisieren. Im Gegensatz zu den beidseitig strukturierten Si-Schichten auf SiO_x (a, b) sowie der planaren Schicht (d) weist die einseitig strukturierte Si-Schicht auf SiC_x (c) neben lang ausgedehnten Körnern auch Bereiche mit kleinflächigen Kristallkörnern auf. Weiterhin sind die Körner im Fall der beidseitig stark strukturierten Schicht kleiner als im Fall der planaren und der moderat strukturierten Schicht (vergleiche hierzu die in Abschnitt A gezeigten Aufnahmen).
2. Für keine der untersuchten Si-Schichten ist eine Vorzugsorientierung der Kristallkörner festzustellen. Die im Fall der moderat strukturierten Schicht vorliegende 001-Vorzugsorientierung ist, wie Einzelaufnahmen anderer Stellen zeigen, nicht repräsentativ für diesen Schichttyp (siehe Abschnitt A).
3. Eine Analyse der Korngrenzen in Tabelle 6.1 zeigt, dass ein Großteil der Korngrenzen aus den CLS-Korngrenzen $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$ besteht und dabei die elektrisch schwach aktiven $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenzen bei allen Schichttypen dominieren. Vergleichbare Ergebnisse in Bezug auf die Kornstruktur und die Art der Korngrenzen wurden für Si-Schichten auf planaren Glassubstraten vorgestellt [137, 138].

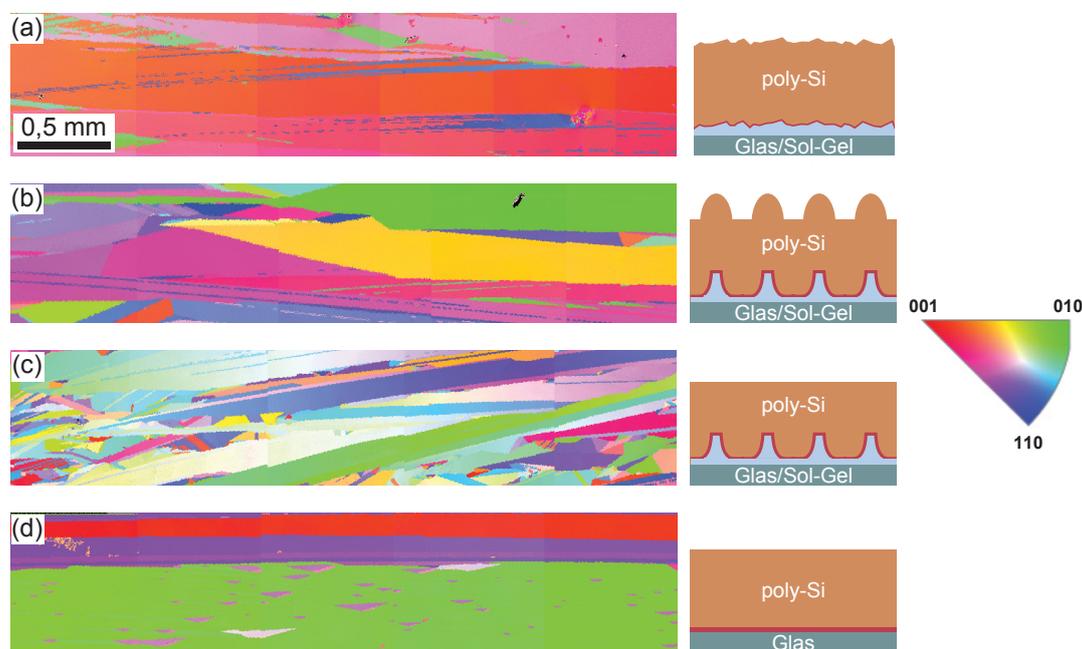


Abbildung 6.6: EBSD-Aufnahmen beidseitig strukturierter Si-Schichten auf der moderaten Substrattextur (a) sowie auf der stark ausgeprägten Substrattextur (b). Weiterhin sind EBSD-Aufnahmen einer einseitig strukturierten Si-Schicht auf der stark ausgeprägten Substrattextur (c) sowie einer planaren Si-Schicht gezeigt (d). Während die beidseitig strukturierten Schichten sowie die planare auf SiO_x abgeschieden wurden, befindet sich die einseitig strukturierte Schicht auf SiC_x . Im rechten Teil der Abbildung ist die jeweilige Probenstruktur schematisch dargestellt.

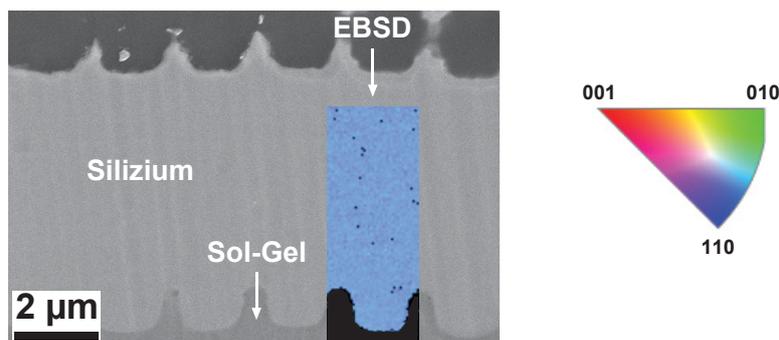


Abbildung 6.7: REM- und EBSD-Querschnittsaufnahme einer beidseitig strukturierten Si-Schicht auf der stark ausgeprägten Substrattextur. Anhand der homogenen Farbverteilung der EBSD-Aufnahme (hellblau) ist zu erkennen, dass sich das betrachtete Si-Korn bis zur Substrattextur (schwarz) erstreckt.

Um zu überprüfen, ob sich die einzelnen Körner in vertikaler Richtung bis hin zur Substrattextur erstrecken, wurde auch der Schichtquerschnitt mittels EBSD untersucht³⁹. Abbildung 6.7 zeigt eine ausgewählte EBSD-Querschnittsaufnahme einer stark strukturierten Absorberschicht auf SiO_x . Zur besseren Übersicht ist diese in eine entsprechende REM-Aufnahme eingebettet. Die sich über die gesamte EBSD-Scanfläche erstreckende homogene Farbverteilung (hellblau) belegt, dass sich das betrachtete Si-Korn bis hin zur Substrattextur (schwarz) erstreckt und demnach eine stark strukturierte Substratoberfläche nicht zwingend zur Ausbildung kleinkristalliner Si-Gebiete nahe der strukturierten Grenzfläche führt⁴⁰. Äquivalente Ergebnisse ergeben sich für die einseitig strukturierte Absorberschicht auf SiC_x .

Analyse der strukturellen Nahordnung mittels Ramanspektroskopie

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Kornstruktur von Si in Bezug auf die laterale und vertikale Ausdehnung der einzelnen Körner auf strukturierten und planaren Substraten weitestgehend vergleichbar ist. Im Weiteren bestand jedoch die Frage,

Tabelle 6.1: Anteile der CLS-Korngrenzen $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ und $\Sigma 27$ der im Rahmen dieser Arbeit realisierten strukturierten Si-Schichttypen sowie einer planaren Si-Schicht in %. Die Werte wurden aus den in Abbildung 6.6 dargestellten EBSD-Aufnahmen ermittelt.

Probe	$\Sigma 3$	$\Sigma 9$	$\Sigma 27$
stark strukt. (einseitig)	49	3	7
stark strukt. (beidseitig)	49	12	7
moderat strukt.	58	12	7
planar	70	14	9

³⁹ Aufgrund der Tatsache, dass ein möglicher Einfluss der Substrattextur auf die vertikale Ausdehnung der Si-Körner eher im Fall der stark ausgeprägten als im Fall der moderaten Substrattextur zu erwarten ist, wurden für die EBSD-Querschnittsanalyse lediglich eine einseitig und eine beidseitig strukturierte Absorberschicht auf einem stark strukturierten Substrat auf SiC_x bzw. SiO_x herangezogen.

⁴⁰ Diese Aussage bezieht sich auf Kristallkörner mit minimalen Abmessungen von ca. 100 nm, welche mit der EBSD-Methode in der hier gewählten Vergrößerung noch zuverlässig identifiziert werden können.

Tabelle 6.2: Mittelwerte sowie Standardabweichungen der Peaklage und der Halbwertsbreite der TO-Phononenmode von kristallinem Silizium der beidseitig strukturierten Absorberschichten (stark ausgeprägte und moderate Substrattextur), einer planaren Absorberschicht sowie eines c-Si-Wafers. Die Messung erfolgte bei einer Wellenlänge von 488 nm.

Probentyp	Peakposition (cm^{-1})	Halbwertsbreite (cm^{-1})
stark ausgeprägte Substrattextur	$519,6 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,6$
moderate Substrattextur	$519,8 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,5$
planares Substrat	$519,9 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$
Si-Wafer	$519,9 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$

inwiefern die strukturelle Qualität auf Nanometerskala durch die Anwesenheit einer strukturierten Substratoberfläche beeinflusst wird. Im Hinblick auf diese Fragestellung wurde zunächst die kristalline Nahordnung der jeweiligen Si-Schichten mittels Raman-spektroskopie analysiert⁴¹. Dabei wurde die TO-Phononenmode von kristallinem Silizium, welche bei ca. 520 cm^{-1} liegt, ausgewertet. Die Halbwertsbreite dieser Mode ist ein Maß für die strukturelle Nahordnung im Kristallgitter, die spektrale Position dieser Mode erlaubt Rückschlüsse auf den Spannungszustand des untersuchten Materialvolumens [105–107]. Tabelle 6.2 listet die Mittelwerte und die zugehörigen Standardabweichungen der Peaklage und der Halbwertsbreite der TO-Phononenmode der beidseitig strukturierten Absorberschichten, einer planaren Referenzschicht sowie eines Si-Referenzwafers⁴². Alle Si-Schichten wurden einem ONO-Schichtsystem abgeschieden.

Sowohl die mittlere Peakposition als auch die mittlere Halbwertsbreite der einzelnen Proben sind vergleichbar. Dies spricht für eine auf planaren und strukturierten Substraten im Mittel vergleichbare kristalline Ordnung und belegt, dass auch im Fall einer stark ausgeprägten Substrattextur weitestgehend spannungsfreies Silizium realisiert werden kann. Allerdings unterliegen die Halbwertsbreiten der strukturierten Schichten deutlich höheren Schwankungen als die der planaren Schicht und des Si-Wafers. Grund hierfür kann sowohl eine lokal variierende kristalline Qualität und als auch ein messtechnischer Artefakt sein. Denn im Fall einer strukturierten Oberfläche ist der Fokus der Messung nicht eindeutig definiert. Dies kann zu einem von Messung zu Messung leicht unterschiedlichen Strahldurchmesser am Eintrittsspalt des Monochromators führen und dadurch die spektrale Breite des Messsignals beeinflussen.

Um ein repräsentatives Bild über das Vorhandensein und die Verteilung von ausgedehnten Defekten auch auf Flächen, welche groß im Vergleich zu den charakteristischen Abmessungen der Substrattexturen sind, zu erhalten, wurde an sämtlichen Si-Schichten eine Secco-Defektätzanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

41 Hierfür wurde das in Abschnitt 4.1 beschriebene Ramanspektrometer bei einer Wellenlänge des Anregungslasers von 488 nm benutzt. Dies entspricht einer Eindringtiefe von ungefähr $1 \mu\text{m}$. Der Durchmesser des Anregungsstrahls auf der Probe betrug ca. $1 \mu\text{m}$.

42 Diese Werte wurden durch Anpassung einer Lorentzkurve an die experimentellen Daten gewonnen. Für jede Probe wurden dabei fünf Messungen an zufällig ausgewählten Stellen durchgeführt. Die Mittelwerte des c-Si-Referenzwafers basieren auf vier Messwerten (siehe Tabelle 6.2)

Visualisierung von strukturellen Defekten mittels einer Secco-Defektätze

Mit der sogenannten Secco-Ätzlösung [139] lassen sich Defekte in kristallinem Silizium für eine rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung sichtbar machen. Die Funktionsweise dieser Ätze beruht auf der Tatsache, dass Atome im Spannungsfeld eines strukturellen Defekts schwächer gebunden sind als in defektfreien Gebieten des Kristalls und somit selektiv durch die Ätze entfernt werden können [132, 140]⁴³. Im Fall von Versetzungen lassen sich hierdurch die Durchstoßpunkte der jeweiligen Versetzungslinien an der Oberfläche lokalisieren. Sämtliche Proben, die strukturierten Absorberschichten sowie die zugehörigen planaren Referenzschichten, wurden für 4 Sekunden mit der Secco-Ätzlösung behandelt. Aufgrund der inhomogenen Schichtbeschaffenheit wurde auf eine quantitative Auswertung der untersuchten Proben verzichtet. Um dennoch fundierte Schlussfolgerungen ziehen zu können, wurden jeweils fünf zufällig ausgewählte Stellen (mit einer Fläche von ca. $18\ \mu\text{m} \times 24\ \mu\text{m}$) mittels REM auf das Vorhandensein von Ätzgruben untersucht.

Beidseitig strukturierte Si-Schichten auf SiO_x und ONO

Abbildung 6.8 enthält repräsentative REM-Aufnahmen der defektgeätzten beidseitig strukturierten Si-Schichten (moderat und stark strukturiert) sowie einer entsprechenden planaren Si-Schicht⁴⁴. Eine Übersichtsaufnahme der defektgeätzten Oberfläche der moderat strukturierten Si-Schicht ist in Abbildung 6.8 (a) dargestellt. Im linken Teil sowie am rechten Rand dieses REM-Bilds sind durch die Ätze angegriffene Korngrenzen zu sehen. Ätzgruben, welche auf das Vorhandensein von Defekten innerhalb eines Kornes hindeuten, sind lediglich im oberen rechten Teil (rotes Rechteck und roter Kreis) erkennbar. In der Vergrößerung des durch das grüne Quadrat gekennzeichneten Bereichs in Abbildung 6.8 (b) erscheinen diese als kleine dunkle Punkte. Diese treten ausschließlich an den vergleichsweise spitz zulaufenden und in der Aufnahme hell erscheinenden Rändern zwischen den einzelnen Vertiefungen der Oberfläche auf. Die restlichen Bereiche der REM-Aufnahme in Abbildung 6.8 (a) und sowie die weiteren vier REM-Aufnahmen dieser Probe (nicht gezeigt) weisen keine Ätzgruben auf.

Repräsentative Aufnahmen der Oberfläche der stark strukturierten Si-Schicht zweier unterschiedlicher Stellen sind in Abbildung 6.8 (c) und (d) abgebildet. Die Aufnahme (c) wurde unter einer Verkippung von 30° gemacht. Im Gegensatz zur moderat strukturierten Si-Schicht beobachtet man bei der stark strukturierten Si-Schicht an allen Stellen der Probe Ansammlungen von Ätzgruben (rote Kreise). Diese treten vermehrt an den Spitzen der Si-Halbsphären auf⁴⁵ und korrelieren somit mit der Geometrie der Substrattextur.

⁴³ Die Secco-Ätzlösung enthält eine 0,15 molare Lösung aus Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) sowie konzentrierter Flusssäure (50%) im Verhältnis von 1 : 2.

⁴⁴ Im Fall der moderat strukturierten und der planaren Probe wurden die Si-Schichten auf einem ONO-Schichtstapel abgeschieden. Im Fall der stark strukturierten Probe befindet sich die Si-Schicht lediglich auf einer SiO_x -Diffusionsbarriere.

⁴⁵ Da die einzelnen Ätzgruben aufgrund ihrer geringen Ausdehnung sowie der stark strukturierten Oberfläche nur schlecht erkennbar sind, werden hier nur sehr kleine Ausschnitte der Oberfläche gezeigt.

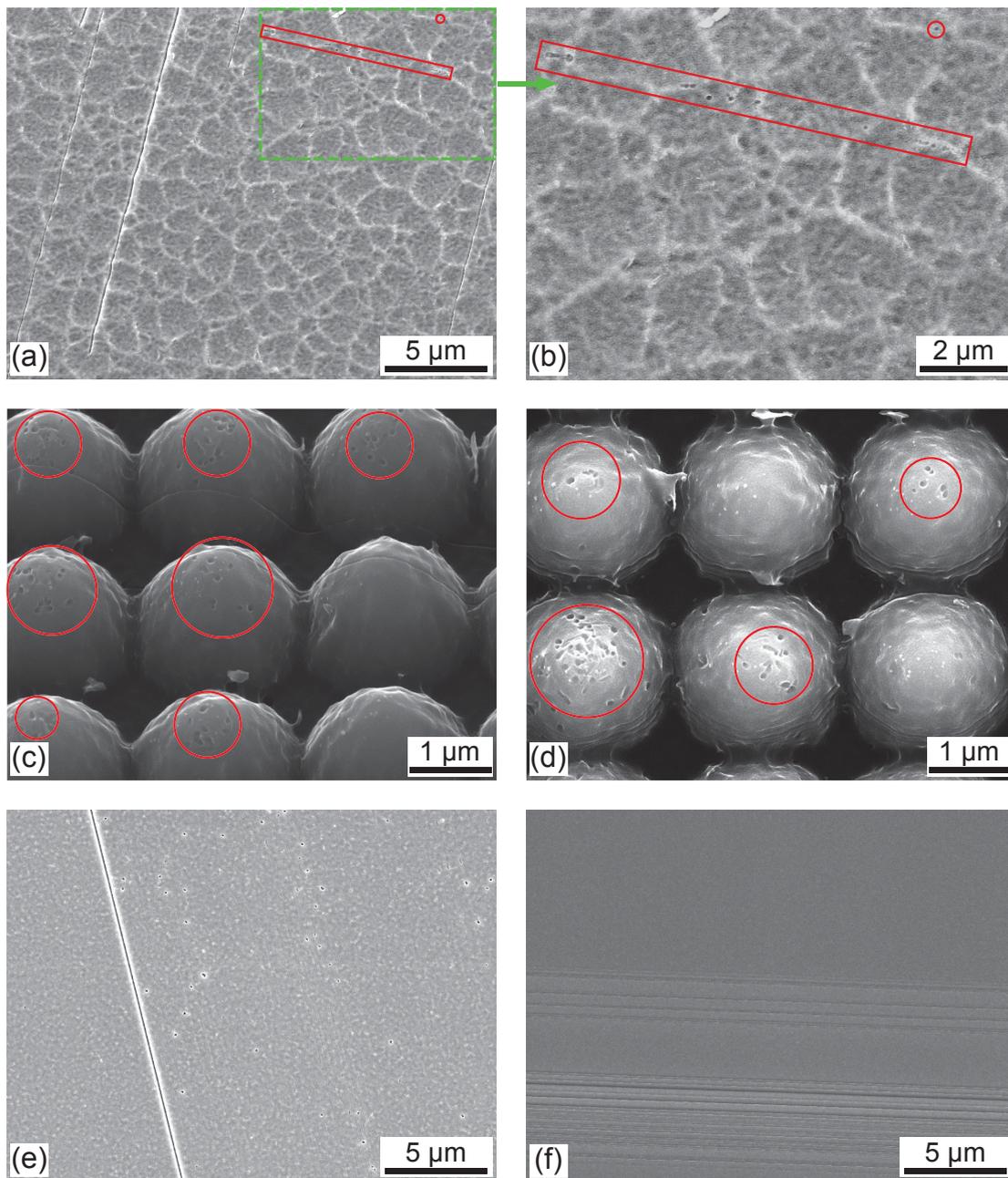


Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen der defektgeätzten Oberfläche einer moderat (a, b) und einer stark strukturierten Si-Schicht (c, d) auf ONO bzw. SiO_x sowie einer planaren Si-Schicht auf ONO (e, f). Die Aufnahme (c) wurde unter einer Verkippung um 30° gemacht. Die übrigen REM-Bilder wurden ohne Verkippung aufgenommen. Die Übersichtsaufnahme (a) zeigt, dass im Fall der moderat strukturierten Schicht nur wenige Ätzgruben vorhanden sind. Letztere befinden sich innerhalb des roten Rechtecks bzw. Kreises. Der durch das grüne Rechteck eingerahmte Bereich ist in der Aufnahme (b) vergrößert dargestellt. Ätzgruben treten ausschließlich an den hell erscheinenden, spitzen Bereichen zwischen den einzelnen muldenförmigen Vertiefungen auf. Im Fall der stark strukturierten Si-Schicht weisen sämtliche mittels REM untersuchten Bereiche Ätzgruben auf. Diese treten bevorzugt im oberen Bereich der Si-Hügel auf (rote Kreise). Auf der planaren Si-Schicht ließen sich an zwei von fünf untersuchten Bereichen vereinzelte Ätzgruben auffinden (vergleiche Aufnahme (e)). Die übrigen untersuchten Bereiche wiesen keine Defektstrukturen auf und entsprechen der in der Aufnahme (f) abgebildeten Stelle.

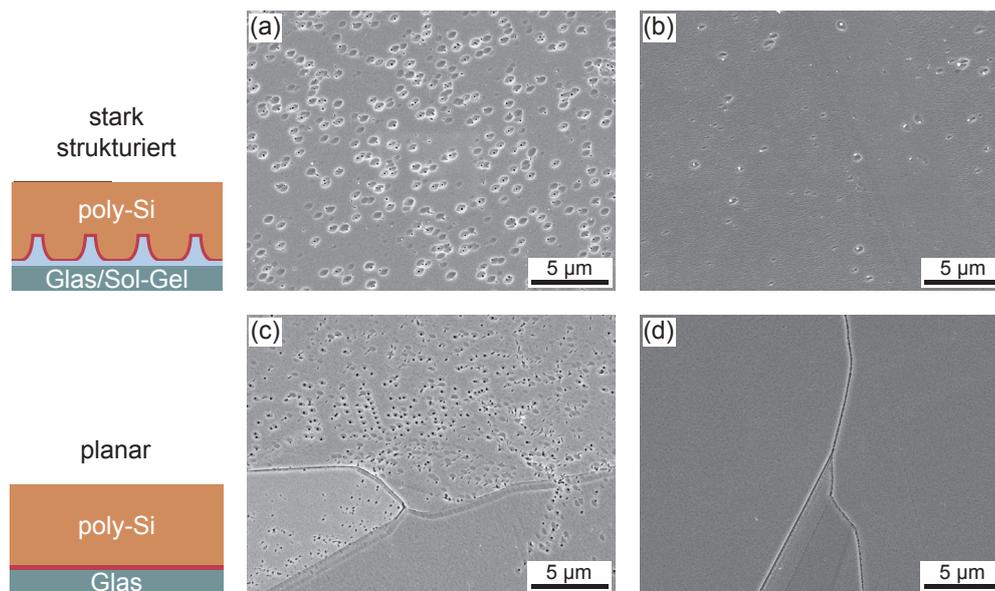


Abbildung 6.9: Defektgeätzte Oberflächen flüssigphasenkristallisierter Si-Schichten auf SiC_x auf der stark ausgeprägten Substrattextur (a, b) sowie auf planarem Glas (c, d). Die Abbildungen (c) und (d) der planaren Referenzschicht entstammen der Arbeit von Steffens *et al.* [138]. Vier von fünf bzw. fünf von sechs untersuchten Bereichen entsprechen den Aufnahmen in (b) bzw. (d). Im Gegensatz zur Si-Schicht auf dem planaren Substrat, lassen sich im Fall des stark strukturierten Substrats keine Bereiche ohne Ätzgruben identifizieren.

Die defektgeätzte Oberfläche einer planaren Si-Schicht ist in Abbildung 6.8 (e) und (f) zu sehen. Gezeigt sind zwei repräsentative Bereiche: Vereinzelte Ätzgruben, wie in Abbildung 6.8 (e), lassen sich an zwei der fünf untersuchten Bereich auf der Probe beobachten. An den anderen drei Stellen hingegen sind, wie in Abbildung 6.8 (f) beispielhaft gezeigt, keine Ätzgruben nachweisbar.

Einseitig strukturierte Absorberschichten auf SiC_x

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.9 (a) und (b) zeigen zwei unterschiedliche Stellen auf einer einseitig strukturierten Schicht auf dem stark texturierten Substrat (periodisch). Die meisten Bereiche der Probe (vier von fünf) entsprechen der in Abbildung 6.9 (b) gezeigten Stelle. Großflächige Gebiete ohne Ätzgruben konnten nicht beobachtet werden.

Entsprechende Aufnahmen der planaren Si-Schicht sind in Abbildung 6.9 (c) und (d) gezeigt. Diese wurden der Arbeit von Steffens *et al.* entnommen [138]. Ähnlich wie im Fall der strukturierten Schicht existieren, wie in (c) zu sehen, auch bei der planaren Schicht Bereiche mit hoher Ätzgrubendichte. Im Gegensatz zur strukturierten Schicht weisen jedoch die meisten Bereiche der planaren Schicht (fünf von sechs untersuchten) keine bzw. nur vereinzelt Ätzgruben auf. Diese entsprechen der in (d) abgebildeten Stelle [71]. Entsprechende Bereiche ohne bzw. mit nur sehr wenigen Ätzgruben konnten auf der strukturierten Schicht nicht identifiziert werden. Weiterhin kann im Fall der einseitig strukturierten Schicht keine Korrelation zwischen der Verteilung der Ätzgruben und der sich unter der Schicht befindenden Substrattextur festgestellt werden.

TEM-Analyse der strukturierten Si-Schichten

Aus der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Defektätzanalyse konnten Erkenntnisse über das Vorhandensein sowie die Verteilung von Versetzungen im oberflächennahen Schichtbereich gewonnen werden. Um zusätzliche Informationen über strukturelle Defekte in der Nähe der Substrattextur sowie an der Grenzfläche⁴⁶ zwischen dem Substrat bzw. den Zwischenschichten und der Si-Schicht zu erhalten, wurden die verschiedenen strukturierten Schichttypen mittels TEM untersucht⁴⁷.

Beidseitig strukturierte Si-Schicht auf SiO_x

Abbildung 6.10 (a) zeigt eine TEM-Aufnahme des substratnahen Bereichs der stark strukturierten Si-Schicht auf SiO_x . Der abgebildete Ausschnitt entspricht einem leicht schrägen Schnitt durch zwei Spitzen und den dazwischen liegenden Verbindungssteg der Substrattextur. Zwischen der Sol-Gel-Textur und der Si-Schicht befindet sich eine ca. 50 nm dicke SiO_x -Diffusionsbarriere. Der durch das gestrichelte Rechteck markierte Bereich ist in Abbildung 6.10 (b) vergrößert dargestellt. Neben den im gesamten Absorberbereich auftretenden Beugungslinien – diese zeigen, dass die Si-Schicht kristallin ist – lassen sich an mehreren Stellen Versetzungen in der Si-Schicht beobachten. Diese erscheinen im TEM als dunkle, linienförmige Bereiche mit einer scharf begrenzten sowie einer diffus auslaufenden Seite⁴⁸ und sind in Abbildung 6.10 (a) rot markiert. An der hier

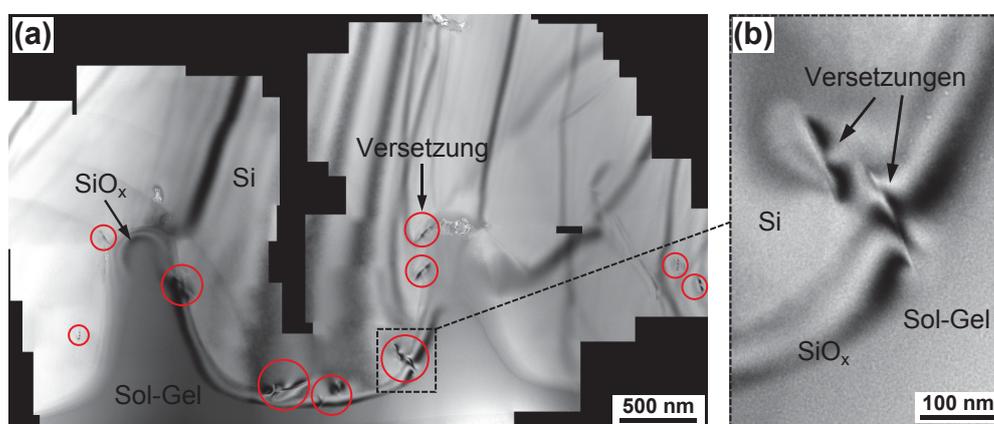


Abbildung 6.10: TEM-Aufnahmen der stark strukturierten Absorberschicht auf SiO_x . Abbildung (a) gibt eine Übersicht über den substratnahen Bereich der Probe. Entlang der Substrattextur lassen sich für Versetzungen typische Beugungskonturen beobachten. Diese sind durch die roten Kreise gekennzeichnet. Der durch das schwarze Rechteck markierte Ausschnitt ist in Abbildung (b) vergrößert dargestellt und zeigt zwei Versetzungsstrukturen im Silizium nahe der Grenzfläche, welche durch das Schichtdickeninterferenzmuster erkennbar ist.

46 Im Fall der stark strukturierten Si-Schicht auf SiC_x wurde eine defektreiche Grenzfläche vermutet. Diese Annahme gründet auf der Beobachtung einer signifikanten Absorption im langwelligen Spektralbereich oberhalb von 1200 nm sowie eines Einbruchs der externen Quanteneffizienz in Superstratkonfiguration für $\lambda < 400$ nm (siehe Abschnitt 7.1).

47 Die TEM-Analysen wurden durch Ulrike Bloeck (HZB) und Dr. Markus Wollgarten (HZB) durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte durch Ulrike Bloeck.

48 Die durch das Spannungsfeld der Versetzung hervorgerufene Verzerrung des Kristallgitters führt dazu, dass die Gitterebenen die Braggbedingung erfüllen. Die hierdurch hervorgerufenen Beugungsreflexe lassen sich im TEM beobachten [141].

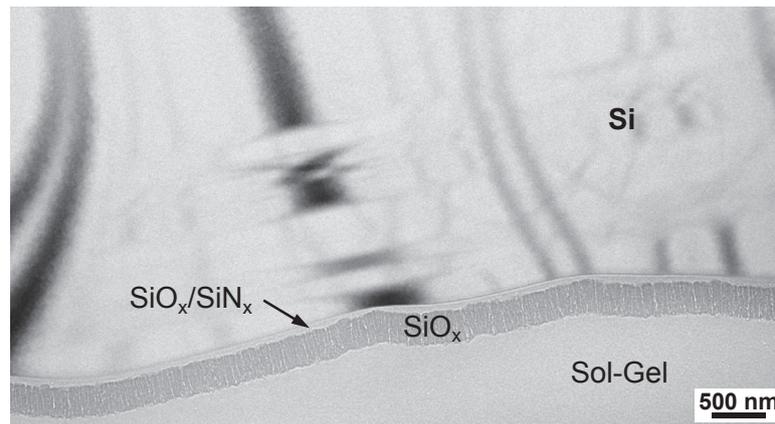


Abbildung 6.11: TEM-Übersichtsaufnahme der moderat strukturierten Absorberschicht auf einem $\text{SiO}_x\text{-SiN}_x\text{-SiO}_x$ -Schichtstapel. Im Gegensatz zu der in Abbildung 6.10 gezeigten TEM-Aufnahme der stark strukturierten Si-Schicht lassen sich hier keine für Versetzungen charakteristischen Beugungskonturen im Silizium erkennen.

untersuchten Stelle sind diese Versetzungen vorrangig an der Grenzfläche zur Substratstruktur zu beobachten⁴⁹. Dies ist in der Vergrößerung in (b) gut erkennbar. Gezeigt sind zwei Versetzungsstrukturen im Bereich der Grenzfläche. Aufgrund der Tatsache, dass der präparierte Querschnitt an dieser Stelle entlang der Flanke der Sol-Gel-Erhebung verläuft, entspricht der betrachtete Grenzflächenbereich einer Überlagerung aus keilförmig zulaufenden Schichten aus Sol-Gel, SiO_x und Si. Daher beobachtet man nahe der Substratstruktur die für eine variierende Schichtdicke charakteristischen Interferenzerscheinungen. Diese Interferenzmuster (*thickness fringes*) entstehen durch eine Überlagerung von direktem und gebeugtem Elektronenstrahl.

Der entsprechende grenzflächennahe Bereich der moderat strukturierten Si-Schicht ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Zu erkennen ist die Sol-Gel-Schicht, ein $\text{SiO}_x\text{-SiN}_x\text{-SiO}_x$ -Zwischenschichtstapel sowie das kristalline Silizium⁵⁰. Im Gegensatz zur stark strukturierten Schicht lassen sich im Fall der moderat strukturierten Schicht weder nahe der Grenzfläche noch im Si-Volumen durch Versetzungen hervorgerufene Beugungskontraste erkennen⁵¹.

Einseitig strukturierte Absorberschicht auf SiC_x

TEM-Aufnahmen der stark strukturierten Absorberschicht auf SiC_x sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Abbildung (a) gibt eine Übersicht über den substratnahen Bereich. Die SiO_x -Diffusionsbarriere ist anhand der kolumnaren Schichtstruktur deutlich von der Sol-Gel-Textur zu unterscheiden. Der durch das Rechteck markierte untere Flankenbereich der Substratstruktur ist in Abbildung (b) vergrößert dargestellt. Wie zu erkennen ist, kommt es im Bereich der SiC_x -Schicht infolge der hohen Temperatur während der

49 Auch TEM-Aufnahmen von zwei weiteren Stellen (hier nicht gezeigt) zeigen Versetzungen im Silizium nahe der Grenzfläche.

50 Der $\text{SiO}_x\text{-SiN}_x\text{-SiO}_x$ -Schichtstapel wurde mittels reaktiver Kathodenzerstäubung aufgebracht. Aus diesem Grund besitzt die hier 300 nm dicke SiO_x -Schicht eine kolumnare Morphologie.

51 Dies wurde mittels TEM an zwei weiteren Stellen überprüft (hier nicht gezeigt).

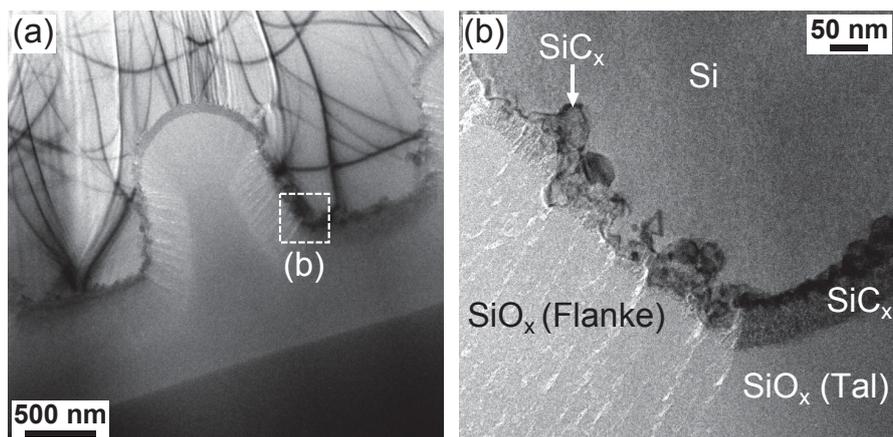


Abbildung 6.12: TEM-Aufnahmen der stark strukturierten Absorberschicht auf SiC_x . Das Übersichtsbild (a) zeigt einen Schnitt durch eine Sol-Gel-Spitze der Substrattextur. Im Bereich der SiC_x -Schicht bilden sich infolge des Kristallisationsprozesses nanokristalline Strukturen aus. Der durch das weiße Rechteck gekennzeichnete Ausschnitt ist in Abbildung (b) vergrößert dargestellt. Gezeigt ist der Übergangsbereich zwischen der Flanke und dem Tal der Substrattextur. Während im Talbereich eine kompakte Grenzfläche vorliegt, besitzt die Grenzfläche im Bereich der Flanke eine raue und ungeordnete Struktur.

Flüssigphasenkristallisation zur Ausbildung nanokristalliner Strukturen. Während die SiO_x -Diffusionsbarriere an den Spitzen und im Talbereich der Sol-Gel-Textur eine kompakte Schichtstruktur besitzt, beobachtet man an den steilen Seitenwänden der Textur längliche Hohlräume in der kolumnaren Schichtstruktur sowie eine erhöhte Oberflächenrauigkeit. Wie bereits in Abschnitt 6.1.5 am Beispiel von elektronenstrahlverdampftem Silizium diskutiert, lässt sich dies auf Abschattungseffekte während der Schichtdeposition⁵² zurückführen [76–79]. Es ist anzunehmen, dass sich diese Effekte in ähnlicher Weise auch auf die Morphologie der SiC_x -Schicht auswirken: Wie in Abbildung 6.12 (b) zu sehen ist, existiert an der rauhen Flanke der SiO_x -Diffusionsbarriere eine stark inkohärente Grenzfläche zum Silizium mit teilweise isolierten, bis zu 50 nm großen kristallinen Strukturen. Im Gegensatz dazu besitzt der Grenzflächenbereich im Tal der Sol-Gel-Textur einen kompakten Charakter. Der tiefer liegende und zum SiO_x angrenzende SiC_x -Schichtteil besteht, wie hochauflösende TEM-Aufnahmen zeigen, aus ca. 5 nm bis 10 nm großen nanokristallinen Strukturen. In verschiedenen Studien wurden an getemperten (1000 °C bis 1150 °C) sowie laserkristallisierten SiC_x -Schichten mikro- und nanokristalline Phasen von Si, C und sowie kristallines SiC_x nachgewiesen [94, 142–144]⁵³. Daher wird vermutet, dass die SiC_x -Benetzungsschicht nach dem Flüssigphasenkristallisationsprozess ebenso aus nanokristallinen Silizium- und Graphitclustern wie aus kristallinem SiC besteht. Trotz dieser Schichtmodifikationen wird die Benetzungsschicht in dieser Arbeit weiterhin als SiC_x bezeichnet. Für Versetzungen typische Beugungskonturen, wie sie im Fall der

⁵² Die SiO_x -Schicht wurde mittels reaktiver, die SiC_x -Schicht mittels nichtreaktiver Kathodenzerstäubung abgeschieden. Bei beiden Methoden handelt es sich um gerichtete Abscheidungsverfahren.

⁵³ Die Temperatur von 1150 °C entspricht der bei der Kristallisation auf dem Substrat vorherrschenden berechneten Temperatur [94].

stark strukturierten Si-Schicht auf SiO_x zu sehen waren (vgl. Abbildung 6.10), lassen sich im Fall der hier untersuchten Si-Schicht auf SiC_x nicht erkennen⁵⁴.

Diskussion der Defektätz- und TEM-Analysen

Zusammenfassend ergibt sich aus der Defektätzanalyse, dass die Verwendung des stark strukturierten Substrats (Periode = 2 μm , Strukturhöhe = 1 μm) für beide Technologieansätze (auf SiO_x mit Deckschicht sowie auf SiC_x ohne Deckschicht) zu einer im Vergleich zum planaren Substrat erhöhten Defektbildung in der Si-Schicht führt.

Wird die Kristallisation hingegen auf dem moderat strukturierten Substrat (statistisch, $R_{\text{rms}} = 45 \text{ nm}$, max. Strukturhöhe = 200 nm) durchgeführt, so ist die resultierende defektgeätzte Oberfläche, mit nur vereinzelt auftretenden Ätzgruben, vergleichbar zur planaren Schicht. Die Tatsache, dass sich trotz der sehr moderaten Substrattextur ausge dehnte Kristalldefekte entlang der Grate zwischen einzelnen Vertiefungen bilden können, zeigt, wie empfindlich die strukturelle Materialqualität von flüssigphasenkristallisiertem Silizium gegenüber Erhebungen in der Substrattextur ist.

Ein ähnliches Bild ergaben die TEM-Analysen: Im Fall der stark strukturierten Si-Schicht auf SiO_x konnte eine Vielzahl von Versetzungen nachgewiesen werden. Im Fall der Si-Schicht auf der moderaten Substrattextur wurden hingegen keine Versetzungen an den untersuchten Stellen beobachtet. Das lässt sich wie folgt erklären: Im Gegensatz zu einem planaren Schichtsystem können im Fall eines dreidimensional strukturierten Schichtstapels thermisch induzierte Kräfte nicht nur parallel, sondern auch senkrecht zur Ebene der Grenzfläche wirken. Dadurch kann es bei der stark ausgeprägten Substrattextur durch dreidimensionale Spannungszustände im Bereich der stark strukturierten Oberflächen verstärkt zur Ausbildung von Defekten kommen.

Auf stark strukturierten Substraten ist die Dichte der Ätzgruben im Fall der beidseitig strukturierten Schicht, welche unter Verwendung einer Deckschicht auf SiO_x kristallisiert wurde, weiterhin deutlich höher als im Fall der einseitig strukturierten Si-Schicht auf SiC_x und korreliert darüber hinaus mit der Geometrie der Substrattextur: Während die Ätzgruben für letztere willkürlich verteilt erscheinen, beobachtet man im Fall der beidseitig strukturierten Schichten eine Agglomeration von Ätzgruben im Bereich der Spitzen der Si-Erhebungen. Der Vergleich von TEM-Aufnahmen der beiden stark strukturierten Schichttypen weist auf einen ähnlichen Zusammenhang hin. Während in der beidseitig strukturierten Schicht auf SiO_x eine Vielzahl von Versetzungsstrukturen nachgewiesen werden konnte, enthielten TEM-Aufnahmen der einseitig strukturierten Schicht auf SiC_x keine Hinweise auf regelmäßig verteilte Versetzungen.

Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede ist, dass im Fall der beidseitig strukturierten Schicht auf SiO_x zwischen Deckschicht und Silizium eine zusätzliche strukturierte Grenzfläche existiert, an welcher thermisch induzierte Verspannungen entstehen können. Je nachdem, ob auf SiC_x oder SiO_x kristallisiert wird, existieren zudem unterschiedliche

⁵⁴ Insgesamt wurden vier unterschiedliche Stellen der Probe mittels TEM untersucht. An keiner der Stellen konnten dabei Versetzungen nachgewiesen werden.

Differenzen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der angrenzenden Materialien. Prinzipiell kann dies zu unterschiedlich stark ausgeprägten Spannungen an der Grenzfläche führen. Eine fundierte Aussage darüber, ob und wie stark Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Defektbildung beeinflussen, kann an dieser Stelle jedoch aufgrund des komplexen Schichtaufbaus, der unzureichenden Kenntnis über die nanokristallinen Spezies im Bereich der SiC_x -Schicht sowie der Streuung der in der Literatur aufgeführten Werte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht gemacht werden⁵⁵. Zur Klärung dieser Zusammenhänge wären weiterführende Kenntnisse über die Eigenschaften der grenzflächennahen Materialphasen sowie simulationsbasierte Untersuchungen nötig.

6.2.2 Elektrische Eigenschaften

Um den Einfluss der Substrattextur auf die elektrische Materialqualität zu analysieren, wurden zunächst die Rekombinationseigenschaften der stark strukturierten, der moderat strukturierten sowie einer planaren Si-Schicht mittels EBIC-Messungen bestimmt. Für die stark strukturierte Schicht, welche sich, wie bereits gezeigt, in Bezug auf die Defektdichte deutlich von einer planaren Schicht unterscheidet, wurden darüber hinaus die Dichte offener Si-Bindungen sowie die durch Defektzustände hervorgerufenen elektronischen Übergänge mittels Elektronenspinresonanz und Photolumineszenzspektroskopie charakterisiert und anschließend mit entsprechenden Messungen an planaren Schichten verglichen⁵⁶.

Analyse der Rekombinationsaktivität mittels EBIC

Abbildung 6.13 zeigt ortsaufgelöste EBIC-Messungen einer moderat strukturierten (a, d), einer stark strukturierten (b) sowie einer planaren Si-Schicht (c) bei einer Temperatur von 80 K und einer Elektronenstrahlenergie von 30 keV. Dies entspricht einer Eindringtiefe des Elektronenstrahls von ca. 6,5 μm . Die jeweiligen Si-Schichten sind mit $N_A \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ schwach n-dotiert und wurden in einem Wasserstoffplasma passiviert. Der Graustufenkontrast ist ein Maß für die Sammlungseffizienz η_s der durch den Elektronenstrahl generierten Ladungsträger. Je heller ein Bereich ist, desto höher ist η_s bzw. desto niedriger ist die Rekombinationsaktivität. Für die moderat strukturierte und planare Schicht in Abbildung (a, d) und (c) entspricht die Grauwertskalierung dem

⁵⁵ Kristallines Silizium besitzt einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [145]. Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SiO_2 finden sich in der Literatur Werte zwischen $0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $4,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [146, 147]. Für kristallines SiC werden Werte von $2,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis $3,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ berichtet [148]. Für Graphit liegt der Ausdehnungskoeffizient, je nachdem ob parallel oder senkrecht zu den Kristallebenen gemessen wird, bei $1,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $2,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [145]. Sämtliche Werte entsprechen dem Längenausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur.

⁵⁶ Die Messungen wurden durch das Jointlab BTU Cottbus/IHP GmbH durchgeführt.

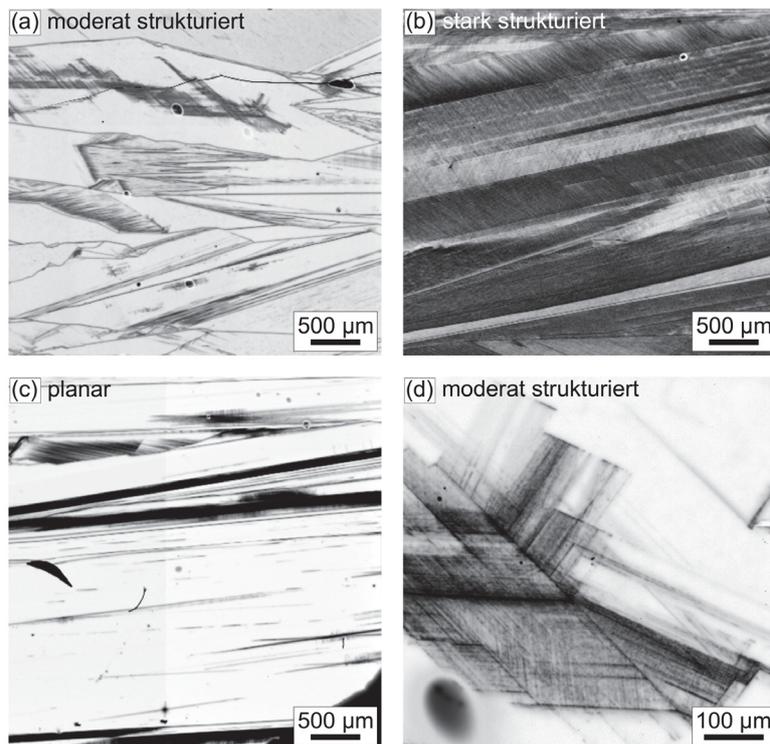


Abbildung 6.13: Ortsaufgelöste EBIC-Messungen einer moderat strukturierten (a, d), einer stark strukturierten (b) sowie einer planaren flüssigphasenkristallisierten Si-Schicht (c). Während die moderat strukturierte und die planare Schicht großflächige kontrastarme Gebiete aufweisen, zeigen sich auf der stark strukturierten Schicht überwiegend kontrastreiche Bereiche.

Bereich $\Delta\eta_s = 0,15$ (schwarz)– $0,95$ (weiß). Im Fall der stark strukturierten Schicht in Abbildung (b) gilt $\Delta\eta_s = 0,15$ (schwarz)– $0,75$ (weiß)⁵⁷.

Während die moderat strukturierte und die planare Absorberschicht großflächige helle Bereiche innerhalb der jeweiligen Körner mit nur schwachem EBIC-Kontrast aufweisen, enthält die stark strukturierte Schicht hauptsächlich kontrastreiche und daher rekombinationsaktive Gebiete. Dennoch existieren auch in der moderat strukturierten und planaren Schicht rekombinationsaktive Bereiche. Deren Flächenanteil ist im Vergleich jedoch gering. Bei Vergrößerung, wie für die moderat strukturierte Si-Schicht in Abbildung 6.13 (d) beispielhaft gezeigt, lassen sich in den EBIC-Bildern dunkle Linien beobachten. Diese können auf Versetzungen im Kristall zurückgeführt werden [137]. Vor diesem Hintergrund lässt sich schlussfolgern, dass im Fall der stark strukturierten Schicht der überwiegende Teil der Körner eine im Vergleich zur schwach strukturierten und planaren Schicht erhöhte Versetzungsdichte besitzt.

Weiterhin wurde für die in Abbildung 6.13 gezeigten Schichten sowie für eine stark strukturierte p-dotierte Si-Schicht auf SiO_x ($N \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) die effektive Diffusi-

⁵⁷ Die Sammlungseffizienz wird nicht nur durch die Rekombinationsaktivität der Schicht, sondern auch durch elektrische Verluste im EBIC-Messkreis sowie durch die Diodencharakteristik der jeweiligen Probe beeinflusst. Ein direkter quantitativer Vergleich der Sammlungseffizienz ist deshalb nicht ohne weiteres möglich.

onlänge der Minoritätsladungsträger im Absorber L_{eff} abgeschätzt⁵⁸. Hierfür wurden EBIC-Stromprofile bei Anregungsenergien zwischen 15 keV und 30 keV entlang einer in Bezug auf die jeweilige Probe rekombinationsschwachen Stelle ausgewertet. Bei geeigneten Messbedingungen ist das Verhältnis der Sammlungseffizienzen bei verschiedenen Strahlenergien unabhängig von elektrischen Verlusten im EBIC-Messkreis und kann daher zur Ermittlung der effektiven Diffusionslänge herangezogen werden (siehe Abschnitt 4.2.2) [109, 110].

Während sich sowohl für die planare als auch für die moderat strukturierte Si-Schicht eine Diffusionslänge von mindestens 15 μm ermitteln lässt, ergibt sich für die stark strukturierte Absorberschicht mit $L_{\text{eff}} = (9 \pm 1) \mu\text{m}$ ein deutlich niedrigerer Wert. Bei der p-dotierten stark strukturierten Schicht wurden ebenso wie bei der stark strukturierten n-dotierten Si-Schicht in faktisch allen Körnern Versetzungen festgestellt. Die zugehörige Diffusionslänge konnte auf ca. $(3 \pm 0,5) \mu\text{m}$ abgeschätzt werden und ist somit deutlich niedriger als im Fall der entsprechenden n-dotierten Schicht.

Ähnliche Zusammenhänge beobachtet man auch bei Si-Wafern. Hier misst man an n-dotierten Wafern eine im Vergleich zu p-dotierten Wafern deutlich höhere Lebensdauer [149–151]. Neben der Abwesenheit des Bor-Sauerstoffkomplexes [152] und der Reduktion von Störstellen durch Phosphor-Getter-Prozesse [149] wird dies auf die speziellen Eigenschaften der durch metallische Verunreinigungen hervorgerufenen Defekte zurückgeführt. Diese besitzen im Allgemeinen einen höheren Einfangquerschnitt für Elektronen als für Löcher⁵⁹ und sind deshalb in n-dotiertem Silizium weniger rekombinationsaktiv als in p-dotiertem Silizium [149–151]. Auch ausgedehnte Kristalldefekte, an welchen sich Verunreinigungen anlagern können [153–155], weisen in n-dotiertem Silizium eine niedrigere Rekombinationsaktivität auf: Cotter *et al.* zeigten anhand von durch Laserbearbeitung induzierten Versetzungen, dass im Fall eines n-dotierten Wafers die Lebensdauer weitestgehend unabhängig von der Versetzungsdichte ist. Für p-dotierte Wafer hingegen wurde eine deutliche Abnahme der Lebensdauer infolge von Versetzungen nachgewiesen. Ähnliche Ergebnisse werden von Martinuzzi *et al.* berichtet. Die Autoren wiesen mittels EBIC und Lebensdauermessungen nach, dass in n-dotiertem c-Si selbst Kristallbereiche mit Versetzungsdichten $> 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ nur schwach rekombinationsaktiv sind [156]. Wie Woditsch *et al.* [157] berichten, ist darüber hinaus auch die Rekombinationsaktivität von Korngrenzen in n-dotiertem multikristallinem Silizium deutlich geringer als in p-dotiertem. Vor diesem Hintergrund ist es wahrscheinlich, dass im Fall der stark

⁵⁸ Sämtliche EBIC-Messungen sowie die Abschätzung von L_{eff} wurden von Winfried Seifert (BTU Cottbus/IHP GmbH Cottbus) durchgeführt.

⁵⁹ Als Beispiel hierfür ist ein Eisenatom auf einem Zwischengitterplatz zu nennen. In diesem Fall beträgt der Einfangquerschnitt für Elektronen $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. Für Löcher hingegen liegt dieser bei $7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ [151].

strukturierten Absorberschicht ähnliche Mechanismen für den Unterschied der effektiven Diffusionslängen verantwortlich sind⁶⁰.

Dichte der offenen Elektronenbindungen

Für die stark strukturierte, versetzungsreiche Absorberschicht auf SiO_x wurde zusätzliche die ESR-Defektdichte bestimmt. Diese ist ein Maß für die Dichte der offenen Si-Bindungen und wird in flüssigphasenkristallisiertem Silizium vor allem auf ungepaarte Elektronenspins im Bereich von Versetzungen zurückgeführt [138]. Diese entsprechen tiefen Störstellen in der Bandlücke [63, 64, 155]. Im Gegensatz zu festphasenkristallisiertem Silizium schreibt man offenen Bindungen an den Korngrenzen aufgrund der bis zu einigen Millimeter großen Körner eine untergeordnete Rolle zu [70, 138]. Die ESR-Defektdichte einer planaren flüssigphasenkristallisierten Si-Schicht auf SiO_x beträgt ca. $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [71]. Für die stark strukturierte Si-Schicht auf SiO_x wurde die ESR-Defektdichte zu $(1,1 \pm 0,2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt und ist somit, trotz der in EBIC-Messungen nachgewiesenen deutlich höheren Versetzungsdichte, nur ca. um einen Faktor 1,4 gegenüber dem Wert der planaren Schicht erhöht⁶¹. Die geringe Differenz der ESR-Defektdichten könnte auf eine im Fall der strukturierten Schicht verstärkte Anlagerung von Verunreinigungen am Versetzungskern und eine damit verbundenen Absättigung von offenen Si-Bindungen [153–155], auf unterschiedliche Rekonstruktionsvorgänge in den Versetzungskernen [68, 159–161] oder aber auf unterschiedliche Versetzungsstrukturen zurückzuführen sein.

Der g -Wert des zugehörigen ESR-Signals liegt bei $g = 2,0031$ und ist somit vergleichbar mit den veröffentlichten Werten für flüssigphasenkristallisierte planare Si-Schichten auf SiO_x und SiC_x von $g = 2,0031$ bzw. $g = 2,0032$ [70, 138]. Da der g -Wert ein Indiz für die magnetische Umgebung des ungepaarten Elektronenspins ist [162], weist dies auf ähnliche paramagnetische Defekte in der strukturierten und in der planaren Schicht hin. Alexander *et al.* untersuchten plastisch verformtes, monokristallines Silizium mittels ESR und ermittelten dabei g -Werte zwischen $g = 2,0034$ und $g = 2,0052$, welche sie auf ungepaarte Elektronen im Versetzungskern zurückführten [69]. Den durch offene Si-Bindungen an Korngrenzen hervorgerufenen ESR-Signalen werden hingegen in der Literatur g -Werte von $g = 2,0050$ bis $2,0055$ zugeordnet [66, 67, 163]. Aufgrund der Tatsache, dass die Si-Schichten relativ große Körner aufweisen, erscheint es wahrscheinlich, dass das bei

⁶⁰ Wie in der Arbeit von Glunz *et al.* gezeigt wurde, weist die Grenzfläche von n-dotiertem Si zu SiO_2 eine niedrigere Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit auf, als die Grenzfläche von p-dotiertem Si zu SiO_2 . Da jedoch die mittels EBIC abgeschätzte Diffusionslänge der stark strukturierten, p-dotierten Si-Schicht mit $3 \mu\text{m}$ deutlich unter der Schichtdicke von $10 \mu\text{m}$ liegt, wird die SiO_2 -Si-Grenzfläche im Fall der p-dotierten Si-Schicht nicht als limitierend angesehen. Diese Annahme wird durch Messungen an Solarzellen, welche in Abschnitt 7.2.2 vorgestellt werden, experimentell gestützt.

⁶¹ Die untersuchte strukturierte Schicht wurde weder wasserstoffpassiviert noch in einem RTA-Prozess thermisch nachbehandelt. Weiterhin wurde sie intrinsisch abgeschieden und enthält somit keine absichtlich eingebrachten Dotierstoffe. Die von Steffens untersuchte planare Si-Schicht war mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} - 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ schwach p-dotiert und wurde ebenfalls weder wasserstoffpassiviert noch in einem RTA-Prozess thermisch nachbehandelt [138]. Für Dotierstoffkonzentrationen unterhalb von $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ kann der Einfluss der Dotierung auf die Dichte der paramagnetischen Defekte vernachlässigt werden (siehe Brendel *et al.* [158] sowie Steffens [138]).

$g = 2,0031$ detektierte ESR-Signal ebenso wie im Fall von flüssigphasenkristallisiertem Silizium auf planarem Glas (siehe Dissertation von Steffens [138]) auch im Fall der strukturierten Absorberschicht hauptsächlich auf ungepaarte Elektronen an Versetzungen zurückgeführt werden kann.

Strahlende Rekombinationsprozesse in strukturiertem Silizium

Anhand von EBIC-Messungen wurde bereits gezeigt, dass elektronenstrahlkristallisiertes Silizium auf einem stark strukturierten Substrat eine höhere Rekombinationsaktivität aufweist, als eine entsprechende Schicht auf einem moderat strukturierten bzw. planaren Substrat. Um herauszufinden, ob dies auch mit veränderten Rekombinationsprozessen einhergeht, wurde die stark strukturierte, versetzungsreiche Si-Schicht mittels Photolumineszenzspektroskopie charakterisiert und die resultierenden Messergebnisse den veröffentlichten Photolumineszenzspektren einer planaren elektronenstrahlkristallisierten Si-Schicht gegenübergestellt [138]. Für die Photolumineszenzmessungen wurde eine p-dotierte Si-Schicht ($N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) herangezogen. Dabei wurde eine Probenfläche von $10 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ abgescannt. Während der Messung wurde die Probenhalterung auf ca. 80 K gekühlt.

Neben der durch die Band-Band-Rekombination hervorgerufenen Lumineszenzlinie bei ca. 1,1 eV beobachtet man in multikristallinem sowie in deformiertem monokristallinem Silizium bei tiefen Temperaturen vier prominente defektinduzierte Lumineszenzlinien⁶². Diese liegen bei 0,812 eV, 0,875 eV, 0,934 eV sowie 1,000 eV und werden als D1-, D2-, D3- bzw. D4-Linien bezeichnet [166, 167]. Während man die D3- und D4-Lumineszenz in der Literatur einstimmig den durch das Spannungsfeld von Versetzungen hervorgerufenen flachen Energiebändern im Kristall zuordnet [168], herrscht über die Ursache der D1- und D2-Linie bislang kein Konsens. Diese werden sowohl mit durch Verunreinigungen induzierten ausgedehnten Kristalldefekten [169], als auch mit komplexen Versetzungsstrukturen in Verbindung gebracht (siehe Sauer *et al.* [170], Lelikov *et al.* [168] und Reiche *et al.* [159]).

Abbildung 6.14 (a) enthält Photolumineszenzspektren der stark strukturierten Absorberschicht auf SiO_x . Zum Vergleich sind in Abbildung 6.14 (b) entsprechende Spektren einer planaren Si-Schicht gegenübergestellt [138]. Weiterhin sind die Positionen der D1- bis D4-Linien gemäß der Arbeit von Drozdov *et al.* [166] in beiden Abbildungen eingezeichnet. Sämtliche Spektren wurden auf das jeweilige Maximum normiert. Im rechten Teil der Abbildung ist zur Übersicht die orts aufgelöste Intensität der Band-Band-Lumineszenz der jeweiligen Probe als Graustufenkontrast gezeigt. Die Positionen auf der Probe, an welchen die abgebildeten PL-Spektren gemessen wurden, sind durch die roten Kreuze markiert. Die Messungen an Position A entsprechen jeweils den defektärmsten Bereichen der Probe.

⁶² Tajima *et al.* zeigten für mittels des Czochralski-Verfahrens gewachsenes Silizium, dass bei Raumtemperatur das Lumineszenzspektrum zwischen 0,7 eV und 0,9 eV von einer weiteren Bande, der sogenannten D_b -Linie, dominiert wird. Diese wurde von den Autoren auf Sauerstoffpräzipitate zurückgeführt [164, 165].

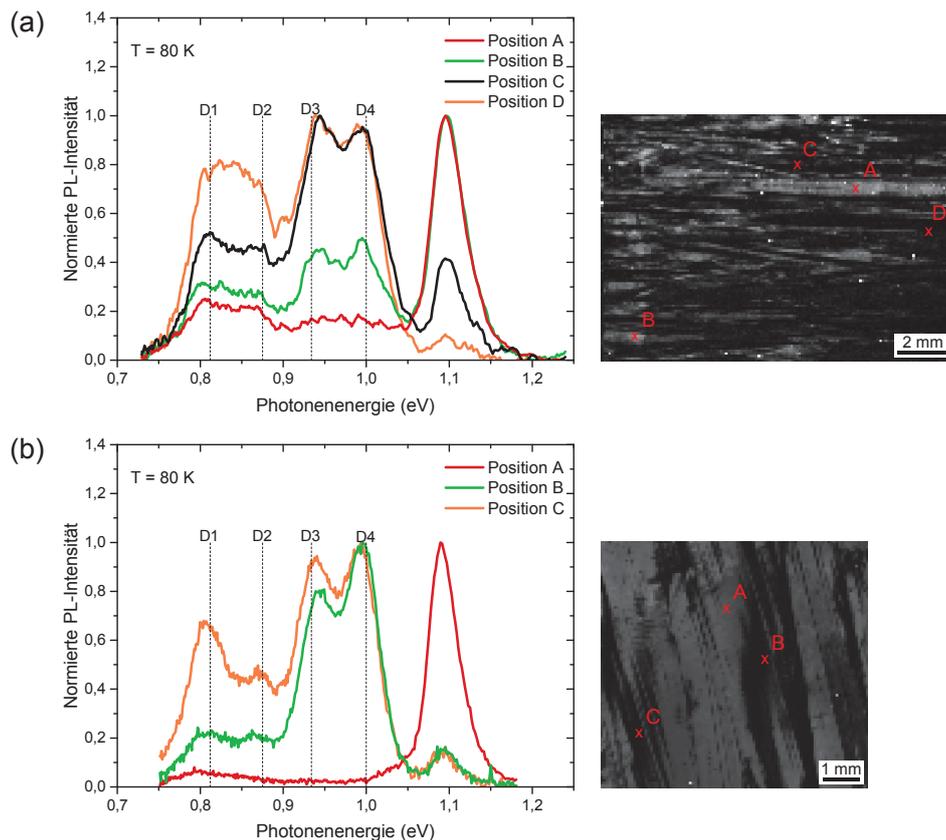


Abbildung 6.14: An verschiedenen Positionen der Probe aufgenommene Photolumineszenzspektren einer stark strukturierten (a) sowie einer planaren flüssigphasenkristallisierten Si-Schicht auf SiO_x (b). Im rechten Teil der Abbildung ist weiterhin die jeweilige orts aufgelöste Intensität der Band-Band-Lumineszenzlinie als Graustufenkontrast gezeigt. Die Markierungen entsprechen den Messpositionen der in den linken Abbildungen aufgetragenen Spektren. Die Messdaten der planaren Schicht wurden der Arbeit von Steffens entnommen [138]. Während die defektarmen Bereiche der planaren Schicht (Messposition A) ausschließlich Band-Band-Lumineszenz aufweisen, ist im Falle der strukturierten Schicht selbst in Bereichen hoher Band-Band-Linienintensität eine deutliche Defektlumineszenz zu erkennen.

Diese Gebiete zeichnen sich durch die stärkste Band-Band-Lumineszenz aus⁶³. Ebenso wie bei der planaren Schicht treten in den Spektren der strukturierten Schicht neben der Band-Band-Linie defektbedingte Lumineszenzbanden im Bereich der D1- bis D4-Linien auf. Zwischen der Höhe der Band-Band-Linie und den defektbedingten Lumineszenzbanden besteht, wie erwartet, eine negative Korrelation. In beiden Schichttypen lassen sich Bereiche mit niedrigerer Band-Band-Intensität und ausgeprägter Defektlumineszenz finden. Weiterhin weist die strukturierte Probe, ähnlich wie die planare, überwiegend eine dominante D3- bzw. D4-Lumineszenz auf. Nach Kveder *et al.* ist dies ein Hinweis auf einfache und nur schwach miteinander wechselwirkende Versetzungsstrukturen sowie auf

⁶³ Die Band-Band-Lumineszenz korreliert positiv mit der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger und ist somit ein Maß für die elektrische Materialqualität [167, 171].

Versetzungsdichten unterhalb von ca. $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ [172]⁶⁴. Für sehr hohe Versetzungsdichten, wie z. B. in festphasenkristallisiertem Silizium – hier liegt die Versetzungsdichte bei ca. 10^{10} cm^{-2} – beobachtet man ausschließlich Lumineszenzbanden im D1- und D2-Bereich [138]. Die im Fall der strukturierten Schicht zu beobachtende Dominanz der D3- und D4-Linien gegenüber der D1- und D2-Lumineszenz weist, wie auch von Steffens [138] für planare Si-Schichten aufgezeigt, zudem auf schwach kontaminierte Versetzungen hin [169]. Ein deutlicher Unterschied der Photolumineszenzspektren der strukturierten und der planaren Schicht lässt sich in Bereichen mit ausgeprägter Band-Band-Lumineszenz feststellen: Während die planare Schicht in „guten Bereichen“ (Messposition A) keine signifikante Defektlumineszenz aufweist, beobachtet man für die strukturierte Si-Schicht selbst in Bereichen mit der höchsten Band-Band-Linie eine ausgeprägte Defektlumineszenz. Dies zeigt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Defektätz-, EBIC- und TEM-Analysen, dass die stark strukturierte Absorberschicht auch in den besten Bereichen eine gegenüber der planaren Si-Schicht erhöhte Dichte an Versetzungen aufweist.

6.2.3 Chemische Eigenschaften

In Abschnitt 6.2.1 wurde festgestellt, dass die mittels reaktiver Kathodenzerstäubung auf steile Flanken der Substrattextur abgeschiedene SiO_x -Barriere eine kolumnare Schichtstruktur mit länglich ausgebildeten Hohlräumen aufweist (siehe Abbildung 6.10). Weiterhin wurde in Abschnitt 5.3 aufgezeigt, dass sich bei der Elektronenstrahlverdampfung von Silizium im Fall eines stark strukturierten Substrats auch bei hohen Substrattemperaturen (650°C) kolumnare Schichtgebiete an den Flanken der Substrattextur ausbilden (siehe Abbildung 5.10). Diese Zusammenhänge werfen folgende Fragen auf:

- Kann die SiO_x -Barrierschicht trotz der an den Flanken existierenden Hohlräume die Diffusion von Verunreinigungen aus dem Glassubstrat bzw. der Sol-Gel-Schicht in die Si-Schicht unterbinden?
- Kommt es darüber hinaus entlang der Hohlräume im Silizium an den steilen Flanken der Substrattextur zur Anlagerung von Verunreinigungen aus der Laborluft, welche im anschließenden Flüssigphasenkristallisationsprozess im gesamten Schichtvolumen verteilt werden?

Um diese Fragen zu klären, wurde an einer stark strukturierten sowie an einer planaren Si-Schicht (jeweils auf SiC_x) eine Elementanalyse mittels Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) durchgeführt⁶⁵. Neben der Sauerstoff- (O) und Kohlenstoffkonzentration (C) wurden dabei auch die Konzentration typischer Glasbestandteile wie Aluminium (Al),

⁶⁴ Die Autoren beobachteten, dass das defektinduzierte Lumineszenzspektrum von Silizium je nach Versetzungsdichte entweder durch die D1- und D2-Bande oder durch die D3- und D4-Lumineszenzlinie dominiert wird. Für Versetzungsdichten N_d im Bereich $\leq 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ beobachteten sie dabei dominante D3- und D4-Linien, für N_d im Bereich $\geq 3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ hingegen hauptsächlich D1- und D2-Lumineszenz.

⁶⁵ Dabei wurden die Schichten jeweils bis zu einer Tiefe von $3 \mu\text{m}$ untersucht. Die analysierte Fläche betrug $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$. Die Analyse wurde durch die Firma Evans Analytical Group, USA, durchgeführt.

Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) bestimmt [173, 174]. Die ermittelten Konzentrationen in einer Schichttiefe von 3 μm sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.

Tabelle 6.3: Mittels Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) bestimmte Konzentrationen von Aluminium (Al), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) in einer stark strukturierten sowie einer planaren flüssigphasenkristallisierten Si-Schicht auf einem $\text{SiC}_x\text{-SiO}_x$ -Schichtstapel in einer Schichttiefe von 3 μm .

	Al (cm^{-3})	Ca (cm^{-3})	Mg (cm^{-3})	C (cm^{-3})	O (cm^{-3})
strukturiert	8×10^{14}	1×10^{13}	$< 1 \times 10^{13}$	4×10^{18}	4×10^{17}
planar	2×10^{15}	8×10^{12}	$< 1 \times 10^{13}$	1×10^{18}	4×10^{17}

Die Tatsache, dass die Konzentrationen der Elemente Al und Ca für beide Schichttypen in der gleichen Größenordnung sowie die Mg-Konzentration unter der Nachweisgrenze von $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ liegen, spricht dafür, dass die SiO_x -Schicht bzw. das Schichtsystem aus SiO_x und Sol-Gel auf dem stark strukturierten Substrat ähnlich gute Barriereigenschaften besitzt, wie die SiO_x -Schicht auf dem planaren Substrat. Während die Konzentrationen von Al, Ca, und Mg über das gesamte Tiefenprofil konstant waren, wurde im Fall des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs ein Anstieg mit zunehmender Tiefe festgestellt:

- In einer Tiefe von 0,5 μm beträgt die Sauerstoffkonzentration ca. $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im Fall der strukturierten Schicht sowie $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ im Fall der planaren Schicht. In einer Tiefe von 3 μm liegt die Sauerstoffkonzentration hingegen für beide Schichttypen bei ca. $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und ist somit vergleichbar mit den in multikristallinen Si-Wafern auftretenden Konzentrationen [152, 175]. Vor dem Hintergrund konstanter Al-, Ca- und Mg-Konzentrationen deutet der Anstieg der Sauerstoffkonzentration auf eine Diffusion von Sauerstoffatomen aus der SiO_x -Barriere und im Fall der strukturierten Schicht potentiell auch aus der Sol-Gel-Schicht hin. Der Konzentrationsunterschied nahe der Oberfläche könnte auf den Einbau von Sauerstoff über Hohlräume in der Schicht vor der Kristallisation zurückzuführen sein.
- In Bezug auf die Kohlenstoffkonzentration wurde nur im Fall der strukturierten Schicht eine signifikante Erhöhung der Konzentration zum Substrat hin beobachtet. Hier steigt die Konzentration von ca. $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (0,5 μm Tiefe) auf $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (3 μm Tiefe). Für die planare Schicht beobachtet man hingegen nur einen sehr geringen Anstieg von ca. $1,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (0,5 μm Tiefe) auf $2,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (3 μm Tiefe). Diese Unterschiede könnten auf eine im Fall der strukturierten Schicht vergrößerte Grenzfläche zwischen dem Silizium und der SiC_x -Benetzungsschicht zurückzuführen sein: Allein durch die Substrattextur ist die Oberfläche bereits um den Faktor 1,7 vergrößert. Darüber hinaus führt die an den steilen Seitenwänden der Substrattextur erhöhte Rauigkeit der SiC_x -Schicht zu einer weiteren Vergrößerung der Grenzfläche zwischen SiC_x und Si^{66} .

66 Vergleichswerte aus der Literatur für die Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration von elektronenstrahl- sowie laserkristallisierten Si-Schichten auf Glas liegen im Bereich 10^{17} cm^{-3} bis 10^{18} cm^{-3} [50, 176].

Zusammenfassend ergibt sich aus der SIMS-Analyse, dass im Fall der strukturierten Substrattextur weder die Hohlräume in der SiO_x -Barrierschicht noch die kolumnar-porösen Gebiete im Silizium eine sich über das gesamte Schichtvolumen erstreckende Erhöhung der Konzentration von Verunreinigungen nach sich ziehen.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Korrelation der elektrischen und strukturellen Materialeigenschaften festphasenkristallisierter Si-Mikroarchitekturen sowie flüssigphasenkristallisierter Si-Schichten mit der Geometrie der zugrunde liegenden Substrattextur untersucht.

Es wurde nachgewiesen, dass festphasenkristallisierte Si-Mikrostrukturen auf Substrattexturen mit u-förmig verlaufendem Flankenprofil eine kolumnar-poröse Morphologie in oberflächennahen Materialbereichen aufweisen und dies zu einer mit $N_{ESR} \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ vergleichsweise hohen ESR-Defektdichte führt. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass auf binären Substrattexturen Mikrolochstrukturen mit durchgehend kompakter Schichtmorphologie und mit für festphasenkristallisierte planare Si-Schichten typischen ESR-Defektdichten von $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ hergestellt werden können. Voraussetzung für die Herstellung von defektarmen Mikrostrukturen sind demnach Substrattexturen mit einem abrupten Übergang zwischen horizontalen und vertikalen Bereichen.

Im Bereich flüssigphasenkristallisierter strukturierter Si-Schichten wurde der Einfluss der Substrattextur auf die Materialqualität für den Grenzfall einer moderaten Strukturierung anhand einer statistischen Textur sowie für den Grenzfall einer starken Strukturierung anhand einer periodischen Textur untersucht: Die moderate Substrattextur besaß eine Oberflächenrauigkeit von ca. 45 nm, eine maximale Höhendifferenz von ca. 200 nm sowie laterale Strukturgrößen im Bereich von 1 μm . Die stark ausgeprägte Substrattextur bestand aus einer 2 μm -periodischen Kreuzgitteranordnung mit einer Strukturhöhe von ca. 1 μm sowie einem u-förmig abfallendem Flankenprofil. Mittels EBSD- und Ramanmessungen wurde gezeigt, dass sowohl auf moderat als auch stark strukturierten Substraten ein laterales Kristallwachstum, eine großkörnige Schichtmorphologie sowie weitestgehend spannungsfreies Silizium realisiert werden können. Durch Defektätzanalysen sowie Transmissionselektronenmikroskopie konnte für Si-Schichten auf der stark ausgeprägten periodischen Substrattextur eine im Vergleich zu Si-Schichten auf der moderaten Substrattextur bzw. einem planaren Glassubstrat erhöhte Dichte struktureller Defekte nachgewiesen werden. Die Analyse der Rekombinationsaktivität mittels EBIC ergab für eine n-dotierte Si-Schicht auf einem stark strukturierten Substrat eine effektive Diffusionslänge L_{eff} von $(9 \pm 1) \mu\text{m}$. Für entsprechende Si-Schichten auf der moderaten Substrattextur bzw. auf einem planaren Substrat wurde L_{eff} zu $\geq 15 \mu\text{m}$ abgeschätzt. Ortsaufgelöste EBIC- und Photolumineszenzmessungen wiesen darauf hin, dass im Fall des stark strukturierten Substrats, im Gegensatz zu einem planaren oder moderat strukturierten, faktisch keine versetzungsfreien Si-Körner existieren.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine stark ausgeprägte periodische Substrattextur mit einer Strukturhöhe von 1 μm die strukturelle und elektrische Si-Materialqualität verschlechtert, während auf moderaten statistischen Substrattexturen mit einer

Oberflächenrauigkeit von ca. 45 nm eine zu planaren Si-Schichten vergleichbare Materialqualität erreicht werden kann. Damit ist gezeigt, dass auf Basis des entwickelten Verfahrens strukturierte Si-Schichten hoher elektrischer Materialqualität realisiert werden können und die Schichtqualität eine Funktion der Strukturhöhe der Substrattextur ist.

KAPITEL 7

Flüssigphasenkristallisierte Silizium-Dünnschichtsolarzellen

In diesem Kapitel werden amorph/kristalline Si-Heterosolarzellen präsentiert, welche auf Basis der in Kapitel 5 und 6 vorgestellten strukturierten, flüssigphasenkristallisierten Si-Schichten realisiert wurden. Dabei werden Solarzellen mit stark strukturierten Si-Schichten auf SiC_x bzw. SiO_x und moderat strukturierten Si-Schichten auf SiO_x gegenübergestellt. Aus dem Vergleich mit planaren Referenzsolarzellen sowie unter Berücksichtigung von Sub- und Superstratmessungen wird auf die elektrische Qualität der jeweiligen Si-Schicht sowie der substratseitigen Grenzfläche geschlossen.

7.1 Solarzellen mit stark strukturiertem Si(p)-Absorber auf SiC_x

Im Folgenden werden Solarzellen mit einseitig strukturierten Si(p)-Absorberschichten auf der in Abschnitt 5.1 vorgestellten stark ausgeprägten, u-förmigen $2\ \mu\text{m}$ -periodischen Substrattextur mit einer Strukturhöhe von $1\ \mu\text{m}$ vorgestellt. Zur Kontaktierung wurde das in Abschnitt 3.4.2 vorgestellte Mesa-Kontaktsystem verwendet. Im Folgenden werden Solarzellen auf strukturierten Substraten verkürzt als strukturierte Solarzellen bezeichnet.

7.1.1 Probenpräparation

Die Kristallisation der Si-Schichten erfolgte auf einer SiC_x -Benetzungsschicht ohne Verwendung einer SiO_x -Deckschicht. Auf eine Wasserstoffpassivierung sowie eine RTA-Behandlung wurde verzichtet⁶⁷. Die Si-Schichten wiesen eine Dicke von $6\ \mu\text{m}$ sowie eine p-Dotierung von $N_A \approx 4 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ auf. Die Dotierstoffkonzentration wurde anhand einer mittels SIMS bestimmten Eichkurve ermittelt.

⁶⁷ Für elektronenstrahlkristallisierte Si-Dünnschichtsolarzellen auf SiC_x bewirkt eine Wasserstoffplasma-passivierung keine Verbesserung der Solarzellenparameter [98]. Aufgrund der kleinen Substratgröße von $2,5\ \text{cm} \times 2,5\ \text{cm}$ waren die Substrate nur minimal gekrümmt und konnten somit ohne eine RTA-Behandlung prozessiert werden.

7.1.2 Ergebnisse

Externe Quanteneffizienz

Abbildung 7.1 zeigt die externe Quanteneffizienz (EQE) bzw. Absorption (A) der jeweils besten strukturierten und planaren Solarzelle in Substrat- (a) sowie Superstratkonfiguration (b). Die Messung der EQE erfolgte unter Bias-Licht⁶⁸ bei einem Arbeitspunkt von 0 V. Für die Bestimmung der Absorption wurde die jeweilige Solarzelle in der integrierenden Kugel des Spektrometers platziert. Die gemessene Lichtintensität entspricht somit der Summe von transmittiertem und reflektiertem Licht und beinhaltet auch das seitlich aus der Probe herausgestreute Licht. Sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Absorptionsmessungen wurden auf diese Weise durchgeführt. Weiterhin sind die auf Basis der EQE berechneten Kurzschlussstromdichten ($J_{sc,EQE}$) dargestellt.

Im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 800 nm ist die EQE der strukturierten Solarzelle in Substratkonfiguration gegenüber der planaren reduziert. Die Maxima der entsprechenden Kurven liegen bei 46 % bzw. 56 %. Oberhalb von ca. 850 nm hingegen ist die EQE der strukturierten gegenüber der planaren Solarzelle erhöht (Erhöhung um einen Faktor 2,6 bei $\lambda = 1000$ nm).

Die EQE-Kurven in Superstratkonfiguration liegen im Vergleich zu den Substratmessungen im gesamten Spektralbereich auf einem niedrigeren Niveau. Für Wellenlängen unterhalb von 400 nm fällt die EQE in dieser Messkonfiguration für beide Probenarten auf 0 % ab. Oberhalb von 750 nm lässt sich auch in Superstratkonfiguration eine Erhöhung der EQE der strukturierten Solarzelle gegenüber der planaren beobachten

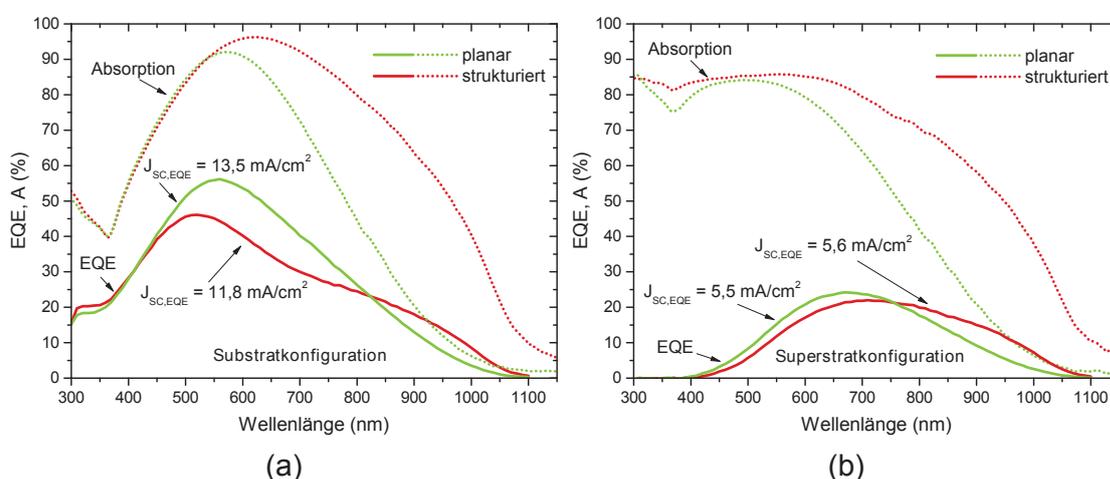


Abbildung 7.1: Externe Quanteneffizienz (EQE), Absorption (A) sowie zugehörige Kurzschlussstromdichte $J_{sc,EQE}$ der jeweils besten strukturierten und planaren Solarzelle auf SiC_x in Substratkonfiguration (a) sowie in Superstratkonfiguration (b). Trotz der erhöhten Absorption ist die EQE der strukturierten Solarzelle im sichtbaren Bereich gegenüber der EQE der planaren Solarzelle reduziert. Im NIR hingegen lässt sich eine Erhöhung der EQE der strukturierten Solarzelle im Vergleich zur planaren Solarzelle beobachten. Die Superstrat-EQE beider Proben liegt deutlich unter der jeweiligen Substratmessung. Für $\lambda < 400$ nm lässt sich darüber hinaus keine Ladungssammlung messen.

⁶⁸ Hierfür wurde eine Halogenlampe mit einer Beleuchtungsstärke von ca. 0,05 Sonnen verwendet.

(Erhöhung um Faktor 2,8 bei $\lambda = 1000$ nm). Aus diesen Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die im Fall der strukturierten Solarzelle im mittleren Wellenlängenbereich reduzierte Substrat-EQE deutet auf eine im Vergleich zur planaren Solarzelle geringere Diffusionslänge in der Si-Absorberschicht hin [177].
2. Die Tatsache, dass in Superstratkonfiguration unterhalb von 400 nm sowohl im Fall der strukturierten als auch der planaren Solarzelle keine Ladungsträgersammlung messbar ist, ist ein Hinweis auf eine starke Rekombination an der dem Licht zugewandten Si-SiC_x-Grenzfläche: Für $\lambda < 400$ nm wird ein Großteil der Ladungsträger nahe dieser Grenzfläche generiert⁶⁹. Daher ist die resultierende EQE in diesem Spektralbereich sehr sensitiv gegenüber Rekombinationsprozessen an der Si-SiC_x-Grenzfläche.

Neben einer hohen Grenzflächenrekombination kann jedoch auch eine unzureichende Diffusionslänge zu einer geringen EQE im kurzwelligen Spektralbereich führen. Dies lässt sich wie folgt erklären: Ladungsträger, welche nahe der substratseitigen Grenzfläche generiert werden, müssen, um zur Ladungssammlung beizutragen, durch den gesamten Absorber bis zum auf der anderen Seite gelegenen Emitter diffundieren. Je geringer die Diffusionslänge in der Absorberschicht und je größer die Distanz zwischen dem Ort der Generation und dem Emitter, umso höher ist dabei die Wahrscheinlichkeit, dass diese vor dem Erreichen des Emitters rekombinieren und somit nicht mehr zum EQE-Strom beitragen können.

3. Die Erhöhung der EQE der strukturierten Solarzelle im NIR lässt sich auf den durch die Strukturierung verursachten erhöhten Lichteinfang zurückführen. In diesem Spektralbereich ist der Absorptionskoeffizient α von kristallinem Silizium deutlich kleiner als im UV- und VIS-Bereich. Bei 850 nm liegt α bei $5,34 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$, bei 1000 nm bei $0,64 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ [178]. Dies entspricht Eindringtiefen von 19 μm bzw. 156 μm . Die Absorption des Lichtes findet also im gesamten Absorber und nicht wie für kürzere Wellenlängen nur in der Nähe der Oberfläche statt. Im Spektralbereich oberhalb von 750 nm (Superstratmessung) bzw. 850 nm (Substratmessung) überwiegt die zusätzliche Ladungsträgergeneration infolge des verbesserten Lichteinfangs die zusätzlichen Rekombinationsverluste, welche durch eine Reduktion der elektrischen Materialqualität infolge des strukturierten Substrats hervorgerufen werden.

Wie jedoch aus den auf Basis der EQE-Daten berechneten Kurzschlussstromdichten von 11,8 mA cm⁻² (Substratmessung) bzw. 5,6 mA cm⁻² (Superstratmessung) für die strukturierte Solarzelle und 13,5 mA cm⁻² (Substratmessung) bzw. 5,5 mA cm⁻² (Superstratmessung) für die planare Solarzelle deutlich wird, ist der Gewinn durch die Absorptionserhöhung bei Betrachtung des kompletten Wellenlängenbereichs

⁶⁹ Nach dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz werden bei einer Wellenlänge von 400 nm ca. 90 % des einfallenden Lichtes innerhalb der ersten 200 nm im Silizium absorbiert.

von 300 nm bis 1100 nm nicht ausreichend, um elektrische Verluste infolge der reduzierten Materialqualität auszugleichen und somit eine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte zu ermöglichen.

Strom-Spannungscharakteristik

Die gegenseitige Kompensation von erhöhter Ladungsträgergeneration und elektrischen Verlusten spiegelt sich auch in den zugehörigen Strom-Spannungshellkennlinien in Abbildung 7.2 wider. Abgebildet sind Hellkennlinien der jeweils besten strukturierten und planaren Solarzelle in Substratkonfiguration sowie die zugehörigen Solarzellenparameter. Es handelt sich um die gleichen Solarzellen, an welchen die im vorangegangenen Abschnitt gezeigten EQE-Messungen durchgeführt wurden. Eine Auflistung der Mittelwerte der Solarzellenparameter aller acht strukturierten und sieben planaren Solarzellen der Charge liefert Tabelle 7.1. Die Stromwerte wurden auf die nicht-abgeschattete Emitterfläche normiert. Die beste strukturierte Solarzelle besitzt mit $12,3 \text{ mA cm}^{-2}$ eine gegenüber der planaren Solarzelle mit $12,8 \text{ mA cm}^{-2}$ leicht reduzierte Kurzschlussstromdichte (J_{sc}). Ein deutlicher Unterschied zeigt sich in der offenen Klemmspannung (V_{oc}). Diese ist im Fall der besten strukturierten Solarzelle mit 452 mV gegenüber der besten planaren Solarzelle mit 497 mV um 45 mV reduziert. Die resultierende Effizienz (η) beträgt 3,1 % für die strukturierte sowie 4,1 % für die planare Solarzelle.

Auch im Mittel liegt die offene Klemmspannung der strukturierten Solarzellen mit $(353 \pm 105) \text{ mV}$ deutlich unter der der planaren Solarzellen von $(491 \pm 8) \text{ mV}$. Die entsprechenden mittleren Kurzschlussstromdichten liegen mit $(12,0 \pm 1,3) \text{ mA cm}^{-2}$ (strukturiert) und $(12,1 \pm 0,8) \text{ mA cm}^{-2}$ (planar) auf vergleichbarem Niveau. Dies lässt sich wiederum durch die gegenseitige Kompensation von erhöhter Ladungsträgergeneration infolge des verbesserten Lichteinfangs und zusätzlichen Rekombinationsverlusten infolge einer reduzierten Diffusionslänge erklären. Der mittlere Füllfaktor der struktu-

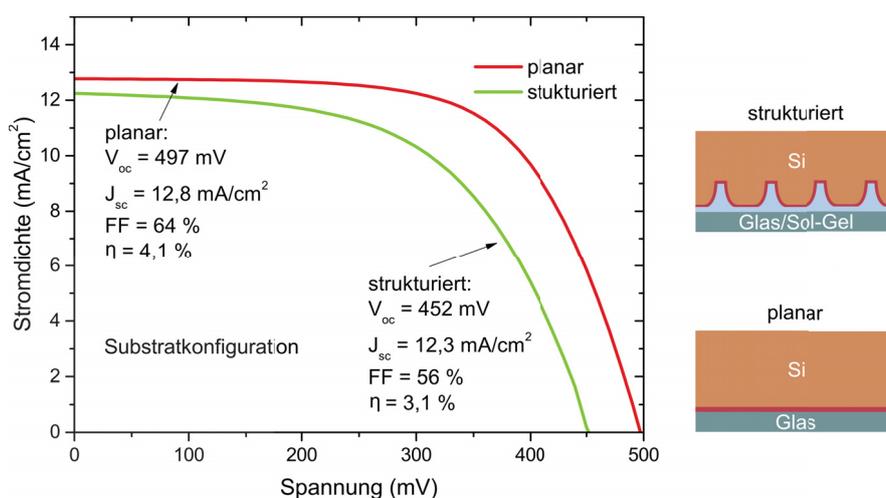


Abbildung 7.2: Hellkennlinien und zugehörige Solarzellenparameter der jeweils besten strukturierten und planaren Solarzelle auf SiC_x (Substratkonfiguration). Die Stromwerte wurden auf die nicht-abgeschattete Solarzellenfläche normiert. Sowohl die Kurzschlussstromdichte als auch die offene Klemmspannung sind im Fall der strukturierten Solarzelle gegenüber der planaren reduziert.

Tabelle 7.1: Mittelwerte und Standardabweichung der offenen Klemmspannung V_{oc} , der Kurzschlussstromdichte J_{sc} , des Füllfaktors FF und der Effizienz η einseitig strukturierter sowie planarer Solarzellen auf SiC_x. Die gemessenen Stromwerte wurden auf die nicht abgeschattete Solarzellenfläche innerhalb des Mesagrabens normiert. Die Mittelwertbildung wurde auf der Basis von sieben (planar) bzw. acht (strukturiert) Solarzellen durchgeführt. Sämtliche Messungen wurden in Superstratkonfiguration durchgeführt.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
planar	491 ± 8	12,1 ± 0,8	62,7 ± 1,0	3,7 ± 0,3
strukturiert	353 ± 105	12,0 ± 1,3	51,6 ± 9,2	2,2 ± 0,8

rierten Solarzellen ist mit $(51,6 \pm 9,2)\%$ gegenüber dem der planaren Solarzellen mit $(62,7 \pm 1,0)\%$ reduziert. Die mittlere Effizienz der strukturierten Solarzellen liegt mit $2,2\%$ deutlich unter der der planaren Solarzellen mit $3,7\%$.

Weiterhin fällt auf, dass die Solarzellenparameter, insbesondere die offene Klemmspannung und der Füllfaktor, im Fall der strukturierten Solarzelle deutlich höheren Schwankungen unterliegen als im Fall der planaren. Dies weist auf eine inhomogene Materialqualität hin und könnte durch kleinkristalline Gebiete, wie sie mittels EBSD an vergleichbaren einseitig strukturierten Si-Schichten nachgewiesen wurden (vgl. Abschnitt 6.2.1), zurückzuführen sein.

7.2 Solarzellen mit stark strukturiertem Si(p)-Absorber auf SiO_x

Im Folgenden werden FrontERA-Solarzellen mit beidseitig stark strukturierten Si(p)-Absorberschichten auf einer SiO_x-Barrierschichten vorgestellt.

7.2.1 Probenpräparation

Die Präparation beidseitig strukturierter Si-Schichten durch Verwendung einer SiO_x-Deckschicht ist in Abschnitt 5.3.4 beschrieben. Als Substrat wurde die stark ausgeprägte u-förmige, 2 μm-periodische Substrattextur mit einer Strukturhöhe von 1 μm verwendet (vgl. Abschnitt 5.1). Die Dicke der Si-Schichten betrug 10 μm. Die Dotierstoffkonzentration⁷⁰ lag bei $N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Auf Basis dieser Si-Schichten wurden sowohl Solarzellen nach dem in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten FrontERA-Prozess als auch Solarzellenteststrukturen ohne Emittetermetallisierung realisiert (siehe Abschnitt 3.4.2)⁷¹. Sämtliche Proben wurden nach der Kristallisation in einem RTA-Prozess thermisch nachbehandelt (950 °C, 60 s) sowie in einem Wasserstoffplasma (600 °C, 15 min) passiviert. Als Zwischenschicht zwischen Si-Schicht und Substrat wurde eine ca. 200 nm dicke SiO_x-Schicht verwendet. Auf die Integration einer SiN_x-Antireflexionsschicht wur-

⁷⁰ Die Dotierstoffkonzentration wurde aus institutsinternen Hall- sowie SIMS-Messungen [176] identisch hergestellter planarer Absorberschichten abgeleitet. Hallmessungen an strukturierten Schichten konnten aufgrund der anisotropen Schichteigenschaften nicht erfolgreich durchgeführt werden.

⁷¹ Die Solarzellenteststrukturen eignen sich gut zur Messung der EQE: Die bei der Bestimmung der EQE bestrahlte Fläche beträgt ca. 2 mm × 4 mm. Im Fall von Solarzellen mit Kontaktfingern kann die EQE aufgrund der kleinen Messfläche durch die Abschattung der Kontakte beeinflusst werden. Im Fall der Solarzellenteststrukturen ist dies nicht möglich.

de verzichtet. Hierdurch sollte ein möglicher Einfluss der Antireflexionsschicht auf die elektrische Materialqualität ausgeschlossen werden.

7.2.2 Ergebnisse

Externe Quanteneffizienz

In Abbildung 7.3 sind Messungen der EQE sowie der zugehörigen Absorption einer strukturierten und einer planaren Solarzellenteststruktur in Substrat- (a) sowie Superstratkonfiguration (b) aufgetragen. Die Messungen wurden unter Bias-Beleuchtung und einer angelegten Spannung von $-0,5\text{ V}$ durchgeführt⁷².

Die Absorption der strukturierten Solarzellenteststruktur liegt in den meisten Bereichen über der der planaren. Lediglich in Substratkonfiguration zwischen 450 nm und 600 nm sind die Absorptionskurven aufgrund der durch die ITO-Schicht gegebenen Entspiegelung auf gleichem Niveau. In Bezug auf die EQE lässt sich ein ähnlicher Verlauf wie im Fall der im vorangegangenen Abschnitt präsentierten einseitig strukturierten Solarzellen auf SiC_x beobachten: eine Reduktion der EQE der strukturierten Teststruktur verglichen mit der planaren unterhalb von 750 nm im Fall der Substratmessung sowie eine Erhöhung oberhalb von 800 nm sowohl in Substrat- als auch Superstratkonfiguration.

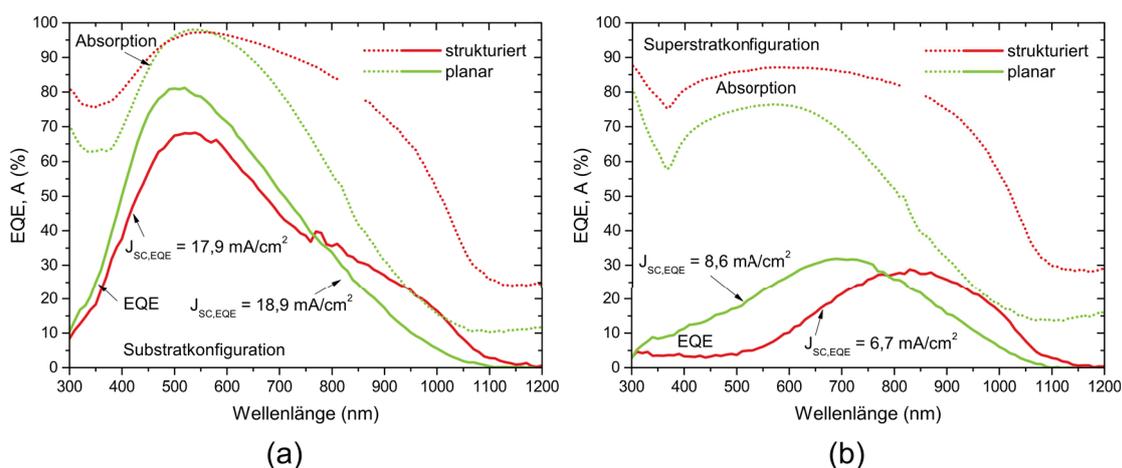


Abbildung 7.3: Repräsentative Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE), zugehörige Kurzschlussstromdichte $J_{sc,EQE}$ sowie Absorption (A) einer strukturierten sowie einer planaren Solarzellenteststruktur mit p-dotierter Absorberschicht auf SiO_x in Substrat- (a) bzw. Superstratkonfiguration (b). Für $\lambda < 800\text{ nm}$ ist die EQE der strukturierten Solarzellenteststruktur gegenüber der der planaren Solarzellenstruktur sowohl in Substrat- als auch Superstratkonfiguration reduziert. In Superstratkonfiguration lässt sich im Fall der strukturierten Solarzellenstruktur bis zu einer Wellenlänge von 500 nm mit 3% bis 5% eine im Vergleich zur planaren Probe sehr geringe Ladungssammlung messen. Die Absorptionsdaten zwischen 810 nm und 860 nm wurden durch ein messtechnisches Artefakt (Detektorwechsel) verfälscht und sind deshalb nicht abgebildet.

⁷² Hierfür wurde eine Halogenlampe bei einem Strom von 4 A sowie eine LED (Thorlabs M405L2) mit einer nominellen Wellenlänge von 405 nm bei einem Strom von $0,05\text{ A}$ verwendet. Die Beleuchtungsstärke wurde so eingestellt, dass die Differenz zwischen der aus der EQE und aus Messungen der Hellkennlinie bestimmten Kurzschlussstromdichte minimal ist. Aufgrund des hohen Serienwiderstands mussten die Solarzellenteststrukturen in Rückwärtsrichtung betrieben werden, um während der Messung einen Arbeitspunkt im gesättigten Bereich der Kennlinie sicherzustellen.

Die Reduktion der EQE könnte, wie bereits im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, durch eine geringere Diffusionslänge und möglicherweise zusätzlich durch eine erhöhte Oberflächenrekombination an der substratseitigen Grenzfläche hervorgerufen werden. Die Erhöhung der EQE kann durch einen verbesserten Lichteinfang in der strukturierten Absorberschicht erklärt werden.

In Superstratkonfiguration liegt die EQE der strukturierten Probe unterhalb von 500 nm mit 3 % bis 5 % auf einem sehr niedrigen Niveau. Die planare Referenz besitzt in diesem Spektralbereich mit bis zu 17 % eine deutlich höhere EQE, obwohl die entsprechende Absorption um 10 % bis 15 % unter der der strukturierten Probe liegt, und unterscheidet sich somit deutlich von der EQE der planaren Solarzelle auf SiC_x aus Abbildung 7.1, welche unterhalb von 400 nm keine messbare Ladungssammlung aufweist. Die im Fall der strukturierten Solarzelle für $\lambda < 780$ nm gegenüber der planaren Solarzelle reduzierte Superstrat-EQE kann sowohl durch eine geringere Diffusionslänge als auch durch eine erhöhte Grenzflächenrekombination verursacht werden.

Die Absorption oberhalb von 1100 nm kann durch parasitäre Absorption in der ITO-Kontaktschicht, welche im Fall der strukturierten Si-Schicht durch die Lichtwegerhöhung verstärkt wird, erklärt werden.

Injektions- und Dotierstoffabhängigkeit der EQE strukturierter und planarer Solarzellen

Die in Abbildung 7.4 dargestellten EQE-Messungen geben Aufschluss darüber, welcher der beiden Effekte, eine geringe Diffusionslänge oder eine hohe Grenzflächenrekombination, die Quanteneffizienz der strukturierten Solarzellen im kurzwelligen Spektralbereich in Superstratkonfiguration limitieren könnte. In Abbildung 7.4 (a) sind EQE-Kurven (Superstratkonfiguration) einer planaren sowie einer strukturierten Solarzellenteststruktur mit einer Dotierstoffkonzentration von $N_A \approx 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sowie von $N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ aufgetragen. Während die EQE der planaren Probe für $\lambda < 850$ nm mit Reduktion der Dotierstoffkonzentration deutlich zunimmt, verlaufen die EQE-Kurven der strukturierten Probe für beide Dotierstoffkonzentrationen auf vergleichbarem Niveau. Abbildung 7.4 (b) zeigt EQE-Spektren einer planaren sowie einer strukturierten Solarzellenteststruktur ($N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ebenso in Superstratkonfiguration mit und ohne Bias-Licht sowie für zwei unterschiedliche Beleuchtungsstärken. Im Fall der strukturierten Solarzellenteststruktur beobachtet man im kurzwelligen Spektralbereich ($\lambda < 450$ nm) eine schwache Abhängigkeit der EQE von der Beleuchtungsstärke. Für die planare Teststruktur existiert hingegen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Bias-Beleuchtung in diesem Wellenlängenbereich: Bei $\lambda = 400$ nm liegt die EQE der strukturierten sowie auch der planaren Probe bei ca. 0 %. Unter Bias-Beleuchtung ($I_{\text{LED}}=0,05 \text{ A} + I_{\text{Ha}}=4 \text{ A}$) ist im Fall der planaren Probe ein Anstieg auf 10 % zu beobachten. Im Gegensatz dazu erhöht sich die EQE der strukturierten Teststruktur bei dieser Wellenlänge auf lediglich ca. 3 %. Im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 450 nm liegt die Eindringtiefe in kristallinem Silizium zwischen ca. 6 nm und 330 nm. Bei ausreichend hoher Diffusionslänge im Si-Volumen sollte die EQE in Superstratkonfiguration demzufolge in diesem Wellenlängenbereich besonders sensitiv gegenüber Rekombinationsprozessen an der substratseitigen Grenzflä-

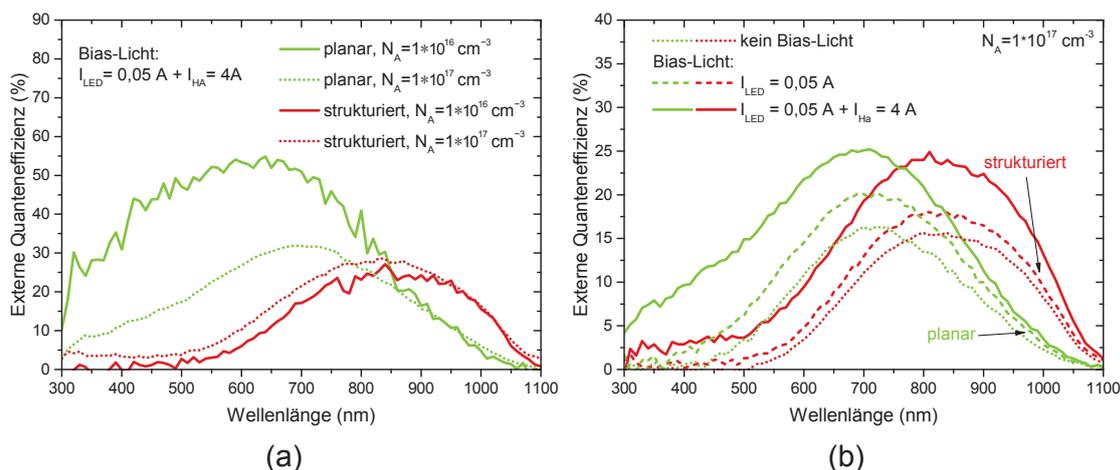


Abbildung 7.4: Messung der externen Quanteneffizienz (EQE) einer strukturierten sowie einer planaren Solarzellenteststruktur auf SiO_x in Superstratkonfiguration mit einer Dotierstoffkonzentration im Absorber von $N_A \approx 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (a). Im Fall der planaren Solarzellenteststruktur ist ein deutlicher Anstieg der EQE mit Reduktion der Dotierstoffkonzentration zu erkennen. Die Kurven der strukturierten Solarzellenteststrukturen liegen auf vergleichbarem Niveau. In Abbildung (b) sind EQE-Kurven einer planaren sowie strukturierten Solarzellenteststruktur in Superstratkonfiguration mit und ohne Bias-Licht sowie für zwei unterschiedliche Lichtstärken gegenübergestellt. Die jeweilige Dotierstoffkonzentration beträgt $N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. In beiden Fällen steigt die EQE mit zunehmender Bias-Lichtstärke an. Im kurzwelligen Spektralbereich unterhalb von 450 nm ist der Anstieg der EQE bei der planaren Solarzellenstruktur deutlich stärker als bei der strukturierten.

che sein. Im Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm beobachtet man sowohl für die strukturierte als auch die planare Solarzellenteststruktur einen deutlichen Anstieg der EQE mit Erhöhung der Bias-Lichtstärke.

Die im Fall der planaren Solarzellenteststruktur beobachtete Zunahme der EQE sowohl mit Reduktion der Dotierung als auch mit Erhöhung der Bias-Lichtstärke wurde bereits von Amkreutz *et al.* [98] sowie Haschke *et al.* [73] beobachtet und auf eine Reduktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) an der substratseitigen Si-SiO_x-Grenzfläche zurückgeführt. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, ist die effektive ORG einer mit SiO₂ beschichteten Si-Oberfläche eine Funktion der Überschussladungsträgerdichte sowie der Dotierstoffkonzentration. Gemäß der Arbeit von Glunz *et al.* [72] nimmt die effektive ORG für p-dotiertes Silizium und Überschussladungsträgerkonzentrationen zwischen $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ und $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit Reduktion der Dotierung sowie mit Erhöhung der Überschussladungsträgerdichte um mehrere Größenordnungen ab (vgl. Abbildung 2.1). Diese Zusammenhänge können zur Erklärung der Injektions- und Dotierstoffabhängigkeit der EQE der planaren Solarzellenteststrukturen herangezogen werden [73].

Da im Fall der strukturierten Solarzellenteststrukturen ebenso eine Si-SiO₂-Grenzfläche vorliegt und weiterhin die Erhöhung der effektiven ORG infolge einer strukturierten Oberfläche lediglich linear von der Oberflächenvergrößerung abhängt [179], welche hier ca. einem Faktor 1,7 entspricht, ist es wahrscheinlich, dass die von Glunz *et al.* berechneten Abhängigkeiten der effektiven ORG auch im Fall der strukturierten Solarzellenteststrukturen vorliegen. Aus der Tatsache, dass im Fall der strukturierten Solarzelle keine bzw. nur

eine schwache Abhängigkeit der EQE von der Dotierung bzw. von der Bias-Beleuchtung im Wellenbereich unterhalb von 450 nm beobachtet wird, ließe sich demnach ableiten, dass die Ladungssammlung in diesem Spektralbereich durch eine geringe Diffusionslänge im Si-Volumen limitiert ist.

Strom-Spannungscharakteristik

Abbildung 7.5 (a) zeigt die Hellkennlinien der jeweils besten strukturierten und planaren Solarzelle in Substratkonfiguration mit und ohne diffus streuendem Rückreflektor. Der Rückreflektor (RR) besteht aus Tipp-Ex[®] (ecosolutions Aqua) und wurde nach der Solarzellenprozessierung auf die Oberfläche des Glassubstrats aufgetragen. In Abbildung 7.5 (b) sind die entsprechenden Superstratmessungen aufgetragen (ohne RR). Weiterhin sind die entsprechenden Solarzellenparameter aufgeführt. Sämtliche Kennlinien wurden auf die Emitterfläche normiert. Bei Messungen, welche ohne Rückreflektor durchgeführt wurden, befand sich auf der Solarzellenrückseite eine schwarze, nichtreflektierende Oberfläche.

In Substratkonfiguration weist die beste strukturierte Solarzelle mit RR eine offene Klemmspannung von 554 mV, eine Kurzschlussstromdichte von 21,3 mA cm⁻² sowie einen Füllfaktor von 69,9% auf. Die beste planare Solarzelle besitzt eine offene Klemmspannung von 572 mV, eine Kurzschlussstromdichte von 21,2 mA cm⁻² und einen Füllfaktor von 73,4%. Die resultierenden Effizienzen betragen 8,2% im Fall der strukturierten sowie 8,9% im Fall der planaren Solarzelle. Ebenso wie bei den einseitig strukturierten Solarzellen auf SiC_x wird auch bei den beidseitig strukturierten Solarzellen auf SiO_x der optische Gewinn weitestgehend durch elektrische Verluste infolge einer reduzierten Materialqualität kompensiert und dadurch eine Erhöhung der Effizienz unterbunden. Das Aufbringen eines Rückreflektors auf der schichtabgewandten Glasseite bewirkt einen

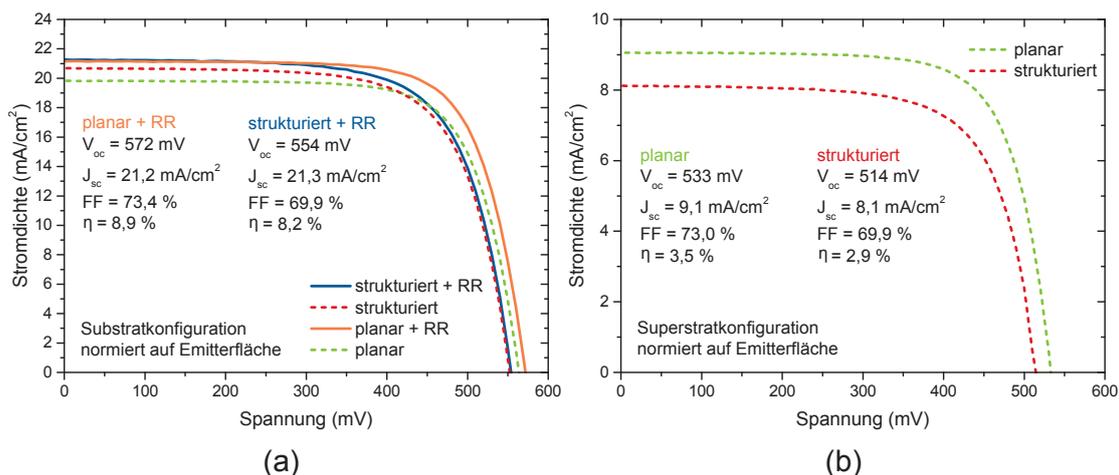


Abbildung 7.5: Hellkennlinien der jeweils besten strukturierten und planaren FrontERA-Solarzelle auf SiO_x mit p-dotierten Si-Absorberschichten ($N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$): in Substratkonfiguration mit und ohne diffus streuendem Rückseitenreflektor (RR) aus Tipp-Ex[®] (a) sowie in Superstratkonfiguration ohne RR (b). Zudem sind die zugehörigen Solarzellenparameter aufgelistet. Sowohl in Substrat- als auch Superstratkonfiguration liegt die Effizienz der strukturierten Solarzelle deutlich unter der planaren.

Tabelle 7.2: Mittelwerte sowie zugehörige Standardabweichung der Solarzellenparameter offene Klemmspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Füllfaktor FF und Effizienz η strukturierter sowie planarer FrontERA-Solarzellen mit p-dotiertem Absorber auf SiO_x . In Klammern gesetzt ist die Anzahl der jeweils berücksichtigten Messwerte.

Messkonfiguration	Probentyp	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Substrat	planar (15)	550 ± 14	$21,2 \pm 0,3$	$66,2 \pm 5,9$	$7,7 \pm 0,9$
	strukt. (15)	548 ± 5	$20,3 \pm 1,1$	$66,7 \pm 3,0$	$7,5 \pm 0,3$
Superstrat	planar (13)	500 ± 29	$9,6 \pm 0,6$	$64,2 \pm 6,5$	$3,1 \pm 0,5$
	strukt. (17)	504 ± 8	$6,8 \pm 0,4$	$66,2 \pm 3,8$	$2,3 \pm 0,2$

Anstieg der Kurzschlussstromdichte um $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ für die strukturierte bzw. um $1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ für die planare Solarzelle.

In Superstratkonfiguration weisen beide Solarzellentypen eine deutlich niedrigere Kurzschlussstromdichte auf. Dies kann neben einer fehlenden Antireflexionsschicht auf Rekombinationsprozesse an der Si-SiO_x-Grenzfläche sowie im Fall der strukturierten Solarzelle zusätzlich auf eine unzureichende Diffusionslänge zurückgeführt werden. Die Kurzschlussstromdichte der strukturierten Solarzelle liegt dementsprechend mit $8,1 \text{ mA cm}^{-2}$ deutlich unter der der planaren Referenz mit $9,1 \text{ mA cm}^{-2}$. Die jeweiligen Effizienzen belaufen sich auf $2,9 \%$ (strukturiert) und $3,5 \%$ (planar).

Ein vergleichbares Bild ergibt die Analyse der Mittelwerte der Solarzellenparameter in Tabelle 7.2. Für die Mittelwertbildung wurden jeweils 15 planare und strukturierte Solarzellen (Substratkonfiguration) bzw. 13 planare und 17 strukturierte Solarzellen (Superstratkonfiguration) berücksichtigt. Die Substratmessungen wurden auf einem aus Kupfer bestehenden Probentisch durchgeführt, welcher zugleich als Reflektor fungiert. Bei den Superstratmessungen befanden sich die Solarzellen vor einem schwarzen Hintergrund⁷³. Im Rahmen der statistischen Streuung erreicht man in Substratkonfiguration auf planaren bzw. strukturierten Substraten mit $(7,7 \pm 0,9) \%$ bzw. $(7,5 \pm 0,3) \%$ eine vergleichbare Solarzelleneffizienz. In Superstratkonfiguration weisen die strukturierten Solarzellen aufgrund der geringeren Kurzschlussstromdichte mit $(2,3 \pm 0,2) \%$ eine gegenüber den planaren Solarzellen mit $(3,1 \pm 0,5) \%$ deutlich reduzierte Effizienz auf.

7.3 Solarzellen mit stark strukturiertem Si(n)-Absorber auf SiO_x

Im Folgenden werden stark strukturierte Solarzellen mit n-dotierten Si-Absorberschichten vorgestellt. Für die Wahl einer n-Dotierung sind folgende Gründe zu nennen: Wie von Haschke *et al.* gezeigt, lassen sich mit n-Typ-Absorberschichten kristalline Si-Dünnschichtsolarzellen auf planaren Substraten mit offenen Klemmspannungen von bis zu 650 mV erreichen [20]. Neben einer niedrigeren effektiven Rekombinationsgeschwin-

⁷³ Da die Solarzellen in Superstratkonfiguration auf der lichtabgewandten Seite kontaktiert werden müssen, konnte der Probentisch aus Kupfer für diese Messungen nicht verwendet werden. Stattdessen wurden die Solarzellen in einem rotierbaren Probenhalter befestigt, welcher eine Aussparung besitzt, um die Beleuchtung der Glasseite zu ermöglichen. Dieser Probenhalter wurde auf einen schwarzen Untergrund gestellt.

digkeit S_{eff} an der Si-SiO_x-Grenzfläche⁷⁴ ist für n-dotiertes Silizium im Allgemeinen auch die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger deutlich höher als für p-dotiertes [149–151]. Letzteres wurde bereits in Kapitel 6.2.1 erläutert und wird auf unterschiedliche Einfangquerschnitte von Verunreinigungen sowie die Abwesenheit des Bor-Sauerstoffkomplexes zurückgeführt. Insbesondere ausgedehnten Kristalldefekten, wie Versetzungen oder Korngrenzen, wird in n-dotiertem Silizium eine geringere Rekombinationsaktivität zugeschrieben als in p-dotiertem Silizium [156, 157]. Folglich können, trotz der um einen Faktor 3 geringeren Mobilität der Minoritätsladungsträger, in n-dotiertem Silizium vergleichbare bzw. höhere effektive Diffusionslängen als in p-dotiertem Silizium erreicht werden [180].

Die im Fall der stark strukturierten p-dotierten Absorberschicht erhöhte Versetzungsdichte (vgl. Abbildung 6.10 und Abbildung 6.13) sowie die für planare Solarzellen mit p-dotierter Si-Absorberschicht limitierende Grenzflächenrekombination motivieren demnach die Verwendung von n-dotierten Silizium als Absorberschicht.

7.3.1 Probenpräparation und Charakterisierung

Auf Basis n-dotierter Absorberschichten ($N_D \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) auf planaren sowie stark strukturierten Substraten wurden sowohl FrontERA-Solarzellen (vgl. Abbildung 3.6) als auch Solarzellenteststrukturen (vgl. Abbildung 3.4.2) hergestellt. Die stark strukturierten Substrate entsprachen der in Abschnitt 5.1 vorgestellten 2 μm -periodischen Substratstruktur mit einer Strukturhöhe von 1 μm , einem Aspektverhältnis von 1,7 sowie einem u-förmigen Flankenprofil. Die Dotierstoffkonzentration wurde aus Schichtwiderstandsmessungen parallel prozessierter planarer Si-Schichten unter Berücksichtigung des von Haschke *et al.* für elektronenstrahlkristallisiertes Silizium angepassten Massetti-Modells [20] ermittelt. Die Absorberschichtdicke betrug 10 μm . Sämtliche Proben wurden in einem RTA-Prozess thermisch nachbehandelt (60 s, 950 °C) und in einem Wasserstoffplasma passiviert (20 min, 600 °C). Es wurde sowohl eine 200 nm dicke SiO_x-Schicht als auch ein SiO_x-SiN_x-SiO_x-Schichtstapel (ONO) als Zwischenschicht verwendet. Für Versuche zum Einfluss der Dicke der Zwischenschicht auf die Si-Materialqualität wurde weiterhin ein Schichtaufbau getestet, bei welchem die SiO_x-Diffusionsbarriere (200 nm) unterhalb der Sol-Gel-Textur liegt. In diesem Fall befindet sich auf dieser lediglich eine 20 nm dünne SiO_x-Schicht, welche die Oberflächenpassivierung der Si-Schicht sicherstellen soll.

Um trotz der hohen Abschattung infolge der mittels Durchdampfmasken aufgebrauchten Emittermetallisierung einen Vergleich zwischen Substrat- und Superstrathellkennlinien zu ermöglichen, wurden die Strom-Spannungskennlinien in Substratkonfiguration auf die nicht abgeschattete, mit ITO bedeckte Emitterfläche normiert. Diese wurde für jede Solarzelle mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen bestimmt. Der in Superstratkonfiguration gemessene Strom wurde jeweils auf die mit ITO bedeckte Emitterfläche normiert. Die im Bereich der Absorberkontaktfinger abgeätzten Emitterbereiche wurden hier ebenfalls berücksichtigt.

⁷⁴ Gemäß Glunz *et al.* gilt dies für Dotierstoffkonzentrationen $\geq 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und Überschussladungsträgerdichten $< 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [72].

7.3.2 Ergebnisse

Die folgenden Abschnitte beziehen sich lediglich auf FrontERA-Solarzellen auf einer SiO_x -Barrierschicht, da diese weitaus bessere Ergebnisse als entsprechende strukturierte Solarzellen auf ONO zeigten. Abschließend wird deshalb auch auf den Einfluss des ONO-Zwischenschichtstapels auf die Solarzellenparameter stark strukturierter Substraten eingegangen.

Externe Quanteneffizienz

In Abbildung 7.6 sind Messungen der externen Quanteneffizienz sowie der Absorption von Solarzellenteststrukturen bzw. FrontERA-Solarzellen mit p-dotierter sowie n-dotierter Si-Absorberschicht auf strukturierten (a) sowie planaren Substraten (b) gegenübergestellt. Für eine möglichst hohe Sensitivität gegenüber Änderungen der Diffusionslänge und der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit wurden sämtliche Messungen in Superstratkonfiguration durchgeführt.

Die EQE der strukturierten Solarzelle ist im Fall des n-dotierten Absorbers, insbesondere im kurzwelligen Bereich, deutlich höher als im Fall des p-dotierten. Bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ liegt die EQE der Solarzelle mit n-Absorberschicht beispielsweise bei ca. 20 %, die der Solarzelle mit p-Absorberschicht lediglich bei ca. 3 %. Die entsprechenden Kurzschlussstromdichten $J_{\text{sc,EQE}}$ betragen $11,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (n-Absorber) bzw. $6,7 \text{ mA cm}^{-2}$ (p-Absorber).

Im Fall der planaren Referenzsolarzellen ergibt sich ein ähnliches Bild: Die EQE der Solarzelle mit n-dotierter Absorberschicht liegt deutlich über der mit p-dotierter Absorberschicht. Die jeweiligen Kurzschlussstromdichten betragen $15,7 \text{ mA cm}^{-2}$ (n-Absorber) bzw. $8,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (p-Absorber). Die Absorptionskurven der strukturierten und planaren Solarzellen sind jeweils bis zu einer Wellenlänge von 950 nm bzw. 700 nm vergleichbar. Die Differenz der EQE-Kurven unterhalb dieser Wellenlängen kann also nicht durch unterschiedliche optische Eigenschaften hervorgerufen werden, sondern muss durch unterschiedliche Diffusionslängen bzw. Rekombinationsgeschwindigkeiten an der Si-SiO_x-Grenzfläche verursacht werden. Die Unterschiede der Absorption oberhalb von 950 nm zwischen n- und p-dotierter Probe in Abbildung 7.6 (a) lassen sich durch unterschiedliche Kontaktsysteme (Solarzellenteststruktur ohne Metallisierung und FrontERA-Solarzellen mit breiten Emitterkontaktfingern) erklären. Da die in Abbildung 7.6 (b) gezeigten Absorptionsspektren beide an Solarzellenteststrukturen ohne Metallisierung gemessen wurden, können Unterschiede der Absorption für $\lambda > 700 \text{ nm}$ nur durch die um ca. einen Faktor 1,4 unterschiedliche ITO-Schichtdicke erklärt werden.

Eine deutliche Abhängigkeit der EQE von der Bias-Beleuchtung, wie sie für Solarzellen mit p-dotierter Absorberschicht in Abschnitt 7.2 auftrat, wurde hingegen für Solarzellen mit n-dotierter Absorberschicht weder auf stark strukturierten noch auf planaren Substraten beobachtet.

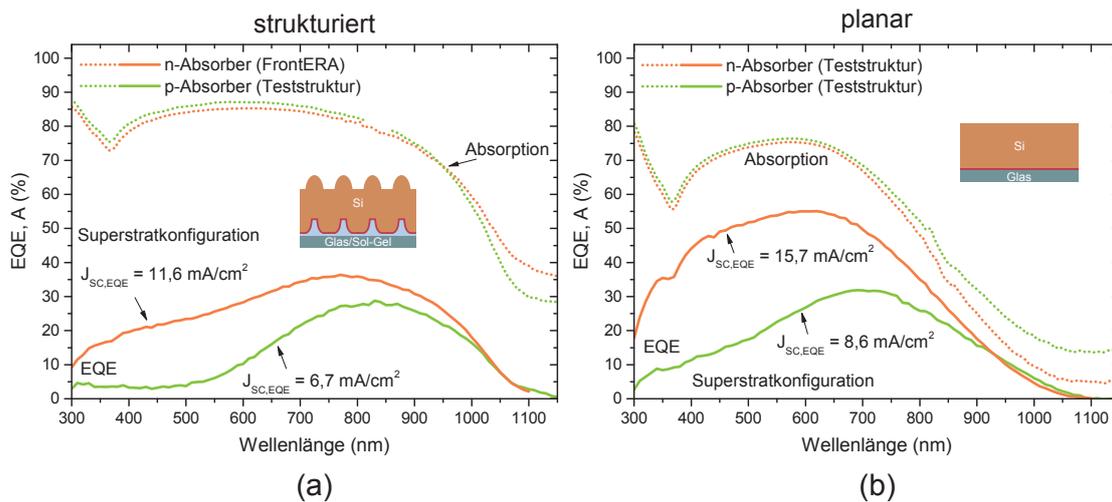


Abbildung 7.6: Repräsentative Messungen der EQE, zugehörige Kurzschlussstromdichten sowie Absorptionsspektren stark strukturierter (a) und planarer (b) Solarzellenteststrukturen bzw. FrontERA-Solarzellen mit p- und n-dotierten Absorberschichten auf SiO_x ($N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $N_D \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Sowohl die EQE der planaren als auch der strukturierter Solarzelle ist im Fall der n-dotierten Absorberschicht gegenüber der EQE der Solarzelle mit p-dotierter Absorberschicht erhöht.

Strom-Spannungscharakteristik

Abbildung 7.7 zeigt Hellkennlinien der jeweils besten strukturierter und planaren Solarzelle auf SiO_x in Substratkonfiguration (a) mit und ohne Tipp-Ex[®]-Rückreflektor (RR) sowie in Superstratkonfiguration (b) ohne RR. Zusätzlich sind die jeweiligen Solarzellenparameter aufgeführt. Die Stromwerte wurden jeweils auf die mit ITO bedeckte, nicht abgeschattete Emitterfläche normiert.

Im Fall der Substratmessungen ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die Solarzellen mit p-dotierter Absorberschicht im vorangegangenen Abschnitt: Die offene Klemmspannung der strukturierter Solarzelle ist mit 555 mV gegenüber der planaren mit 589 mV reduziert. Während die Kurzschlussstromdichten der strukturierter Solarzelle ohne RR um ca. $1,8 \text{ mA cm}^{-2}$ über der der planaren Solarzelle liegt, misst man mit RR mit $22,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (strukturiert) bzw. $22,4 \text{ mA cm}^{-2}$ (planar) vergleichbare J_{sc} -Werte. Mit vergleichbaren Füllfaktoren von 69,5 % (strukturiert) und 68,5 % (planar) ergeben sich die entsprechenden Effizienzen zu 8,7 % für die strukturierte und zu 9,0 % für die planare Solarzelle.

Auch in Superstratkonfiguration ist die offene Klemmspannung der strukturierter Solarzelle mit 544 mV geringer als die der planaren Solarzelle mit 586 mV. Die jeweiligen Kurzschlussstromdichten liegen bei $16,2 \text{ mA cm}^{-2}$ im Fall der planaren sowie $12,1 \text{ mA cm}^{-2}$ im Fall der strukturierter Solarzelle und unterscheiden sich somit deutlich. Die Füllfaktoren sind mit 68,5 % identisch. Die resultierende Solarzelleneffizienz beträgt 6,5 % für die planare bzw. 4,5 % für die strukturierte Solarzelle⁷⁵.

⁷⁵ Ein Großteil der Solarzellen dieser Charge wies infolge eines Defektes der Kristallisationsanlage (inhomogener Elektronenstrahl) kleinkristalline Bereiche auf. Diese wirken sich negativ auf die Solarzellenparameter aus. Daher wurde auf die Auflistung gemittelter Solarzellenparameter verzichtet.

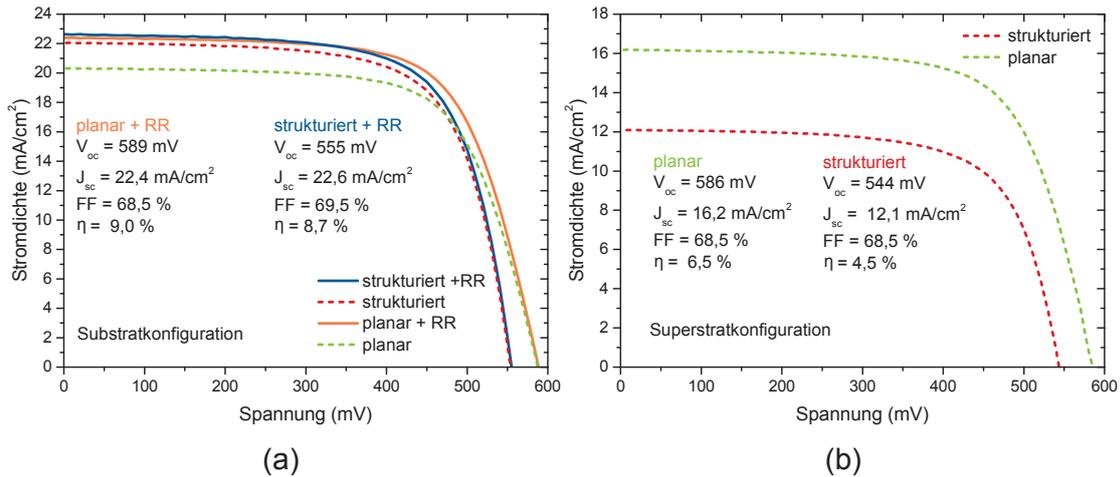


Abbildung 7.7: Hellkennlinien sowie zugehörige Solarzellenparameter strukturierter und planarer FrontERA-Solarzellen auf SiO_x mit n-dotiertem Si-Absorber ($N_D \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Abbildung (a) zeigt Substratmessungen mit und ohne diffus streuenden Rückreflektor (RR) aus Tipp-Ex[®]. In Abbildung (b) sind Superstratmessungen ohne RR aufgetragen.

Korrelation von Solarzellenparametern und Dicke der Zwischenschichten

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Frage, wie empfindlich die Solarzellenparameter auf Änderungen der Abmessungen der Textur reagieren. Um dies zu untersuchen, wurden beidseitig strukturierte Solarzellen bzw. Solarzellenteststrukturen mit einer Gesamtdicke der Zwischenschicht(en) d_{ges} von 20 nm (Probe A), 200 nm (Probe B) und 300 nm (Probe C) verglichen. Als Substrattextur wurde die 2 μm -periodische, u-förmige Textur mit einer Strukturhöhe von 1 μm und einem Aspektverhältnis von 1,7 verwendet. Der jeweilige Schichtaufbau (bis zur Absorberschicht) sowie die Art des Kontaktsystems haben sich dabei wie folgt unterschieden:

- Probe A (Solarzellenteststruktur): Substrat / 200 nm SiO_x / Sol-Gel-Textur / 20 nm SiO_x / 10 μm Si(n)
- Probe B (FrontERA-Solarzelle): Substrat / Sol-Gel-Textur / 200 nm SiO_x / 10 μm Si(n)
- Probe C (FrontERA-Solarzelle): Substrat / Sol-Gel-Textur / 200 nm SiO_x / 80 nm SiN_x / 20 nm SiO_x / 10 μm Si(n)

Die Dotierstoffkonzentration der Absorberschichten N_D betrug $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Um die Diffusion von Verunreinigungen aus dem Glassubstrat durch die Sol-Gel- und die 20 nm dünne SiO_x -Schicht in den Si-Absorber zu verhindern, befand sich bei Probe A eine 200 nm dicke SiO_x -Diffusionsbarriere zwischen der Sol-Gel-Textur und dem Substrat. Die dünne SiO_x -Schicht sollte primär eine zu den übrigen Proben vergleichbare Oberflächenpassivierung gewährleisten. Der Aufbau von Probe B entsprach der in den vorangehenden Abschnitten vorgestellten Standardschichtabfolge. Bei Probe C bestand der Zwischenschichtstapel aus dem ONO-Schichtsystem.

Abbildung 7.8 zeigt gemittelte EQE- und Absorptionskurven der Proben A, B und C⁷⁶. Im Fall der EQE-Kurven sind für die Wellenlängen 400 nm, 650 nm und 900 nm zusätzlich die jeweiligen Standardabweichungen gezeigt. Die zugehörigen mittleren Kurzschlussstromdichten $J_{sc,EQE}$ sowie offenen Klemmspannungen V_{oc}^{suns} , welche durch EQE- bzw. Suns V_{oc} -Messungen bestimmt wurden, sind in Tabelle 7.3 dargestellt. Die Absorptionsspektren von Probe A und B sind bis zu einer Wellenlänge von 800 nm vergleichbar. Bedingt durch die SiN_x-Antireflexionsschicht weist Probe C eine im Vergleich erhöhte Absorption auf. Die im Vergleich von Probe B zu Probe A für $\lambda > 800$ nm erhöhte Absorption kann sowohl durch Reflexion und Absorption an und in den Kontaktfingern als auch durch den infolge der breiteren Substrattextur verbesserten Lichteinfang erklärt werden: Je dicker der Zwischenschichtstapel, umso weniger planare Schichtanteile existieren in der resultierenden Si-Schicht und umso besser ist daher die Absorption. Dieser Effekt ist in Kapitel 5.2.2 beschrieben. Ähnliches gilt für Probe C: Infolge der zusätzlichen SiN_x-Schicht ist die Schichtstrukturierung in diesem Fall stärker ausgeprägt als bei Probe B.

In Bezug auf die EQE lässt sich Folgendes feststellen: Mit zunehmender Zwischenschichtdicke beobachtet man eine Reduktion der EQE im Wellenlängenbereich $\lambda < 800$ nm. Probe C besitzt trotz der höchsten Absorption über einen weiten Spektralbereich die niedrigste EQE. Entsprechend sinken die Kurzschlussstromdichten mit zunehmender

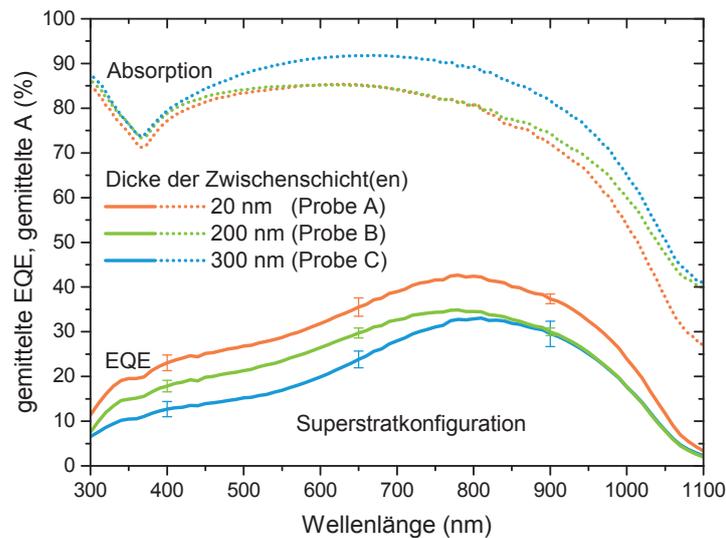


Abbildung 7.8: Gegenüberstellung gemittelter EQE-Spektren strukturierter Solarzellen für unterschiedliche Gesamtdicken der Zwischenschicht(en) d_{ges} von 20 nm (SiO_x, Solarzellenteststruktur), 200 nm (SiO_x, FrontERA-Solarzelle) sowie 300 nm (SiO_x-SiN_x-SiO_x-Schichtstapel, FrontERA-Solarzelle). Zusätzlich ist die mittlere Absorption der jeweiligen Solarzellen aufgetragen. Sämtliche Messungen wurden in Superstratkonfiguration durchgeführt. Die Dotierstoffkonzentration in den Absorberschichten lag bei $N_D \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Mit steigender Zwischenschichtdicke beobachtet man eine Reduktion der EQE.

⁷⁶ Aufgrund des kleinen EQE-Messflecks (2 mm × 4 mm) sowie der inhomogenen Si-Materialqualität wurde über fünf (Probe A und C) bzw. sechs EQE-Messungen (Probe B) gemittelt. Die zugehörige mittlere Absorption basiert auf jeweils zwei Messungen.

Zwischenschichtdicke von $(13,6 \pm 0,6) \text{ mA cm}^{-2}$ (Probe A) auf $(11,0 \pm 0,4) \text{ mA cm}^{-2}$ (Probe B) bzw. $(9,0 \pm 1,4) \text{ mA cm}^{-2}$ (Probe C). Auch der mittels der Suns- V_{oc} -Methode bestimmte Pseudo-Füllfaktor (pFF) fällt von $(76,9 \pm 2,2) \%$ (Probe A) auf $(72,6 \pm 6,7) \%$ (Probe B) bzw. $(68,0 \pm 7,0) \%$ (Probe C). Die mittlere offene Klemmspannung ist bei Probe A und B mit $(569 \pm 7) \text{ mV}$ und $(574 \pm 8) \text{ mV}$ vergleichbar. Für Probe C ist sie mit $(487 \pm 52) \text{ mV}$ hingegen deutlich reduziert.

Auch eine Minimierung der Texturbreite durch Reduktion der SiO_x -Schichtdicke auf 20 nm (Probe A) ermöglicht es also nicht, strukturierte Solarzellen auf der stark ausgeprägten Substrattextur zu realisieren, welche eine im Vergleich zu planaren Solarzellen im gesamten Spektralbereich erhöhte EQE aufweisen. Die Reduktion der EQE bzw. der Kurzschlussstromdichte mit steigender Zwischenschichtdicke bzw. mit Integration einer SiN_x -Antireflexionsschicht könnte durch eine Reduktion der Diffusionslänge verursacht werden. Da sich mit steigender Zwischenschichtdicke auch die strukturierte Oberfläche vergrößert, könnte auch eine erhöhte effektive ORG mitursächlich für die Reduktion der EQE sein. Der Umstand, dass für stark strukturierte Si-Schichten auf ONO eine im Vergleich zu entsprechenden Schichten auf SiO_x feinkörnigere Schichtmorphologie beobachtet wurde (vgl. Abschnitt A), spricht jedoch dafür, dass die Dicke der Zwischenschichten einen Einfluss auf die Si-Volumeneigenschaften hat und die Reduktion der EQE nicht alleine durch eine erhöhte ORG verursacht wird.

Vergleich der Passiviereigenschaften von SiO_x und Sol-Gel

In diesem Abschnitt wird der Frage nachgegangen, ob die strukturierte Sol-Gel-Schicht ebenso wie die mittels reaktiver Kathodenzerstäubung abgeschiedene SiO_x -Schicht als Passivierungsschicht fungieren kann. Hierfür wurden zwei Solarzellenteststrukturen auf strukturierten Substraten mit und ohne SiO_x -Passivierungsschicht zwischen Sol-Gel und n-dotierter Si-Schicht verglichen. Die SiO_x -Diffusionsbarriere (200 nm) wurde jeweils vor der Nanoimprintstrukturierung auf das Glassubstrat aufgebracht. Die Absorberschichtdicke betrug $10 \mu\text{m}$, die Dotierstoffkonzentration lag bei $N_D \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Abbildung 7.9 zeigt die gemittelte EQE der beiden Solarzellenteststrukturen in Sub- und Superstratkonfiguration⁷⁷. Weiterhin ist die jeweilige Absorption in Superstratkon-

Tabelle 7.3: Aus Suns- V_{oc} - und EQE-Messungen bestimmte Mittelwerte und Standardabweichung der offenen Klemmspannung V_{oc}^{suns} , der Kurzschlussstromdichte $J_{sc, \text{EQE}}$ sowie des Pseudofüllfaktors pFF strukturierter Solarzellen mit unterschiedlicher Gesamtdicke der Zwischenschicht(en) d_{ges} und einer Absorberdotierung von $N_D \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die EQE-Messungen wurden in Superstrat-, die Suns- V_{oc} -Messungen in Substratkonfiguration durchgeführt.

Probe	d_{ges} (nm)	$J_{sc, \text{EQE}}$ (mA/cm^2)	V_{oc}^{suns} (mV)	pFF (%)
A	20	$13,6 \pm 0,6$	569 ± 7	$76,9 \pm 2,2$
B	200	$11,0 \pm 0,4$	574 ± 8	$72,6 \pm 6,7$
C	300	$9,0 \pm 1,4$	487 ± 52	$68,0 \pm 7,0$

⁷⁷ Für die Mittelung der Superstratkurven wurden jeweils sechs Einzelmessungen berücksichtigt. Die gemittelten Substratkurven basieren auf je zwei Einzelmessungen.

figuration aufgetragen. Der Einfluss der zusätzlichen SiO_x-Schicht auf die Absorption ist, wie hier zu erkennen ist, vernachlässigbar. Die EQE-Spektren liegen in Substratkonfiguration bis ca. 550 nm auf vergleichbarem Niveau. Ab 550 nm verläuft die EQE der Solarzellenteststruktur auf SiO_x oberhalb der EQE der Solarzellenteststruktur auf der Sol-Gel-Schicht. In diesem Bereich erreicht das eingestrahlte Licht auch die substratseitige Si-Oberfläche. In Superstratkonfiguration liegt die EQE der Solarzelle auf SiO_x im gesamten Spektralbereich über der EQE der Solarzelle, welche direkt auf der Sol-Gel-Textur realisiert wurde. Für kurze Wellenlängen, bei welchen das Licht nahe an der substratseitigen Grenzfläche absorbiert wird, ist der Unterschied größer als für Wellenlängen im NIR-Bereich. Die mittleren Kurzschlussstromdichten in Superstratkonfiguration liegen bei $(11,0 \pm 0,4) \text{ mA cm}^{-2}$ (auf Sol-Gel) sowie $(13,3 \pm 0,9) \text{ mA cm}^{-2}$ (auf SiO_x).

Die im Rahmen der experimentellen Schwankungen vergleichbaren Maxima der EQE der Solarzellenteststrukturen auf SiO_x und auf Sol-Gel weisen auf eine vergleichbare Diffusionslänge der beiden Absorberschichten hin [177]. Eine signifikante Reduktion der elektrischen Materialqualität im Fall der Probe ohne SiO_x-Passivierungsschicht infolge von Verunreinigungen aus der Sol-Gel-Schicht scheint also nicht vorzuliegen. Vor diesem Hintergrund deuten die Unterschiede der EQE in Superstratkonfiguration sowie in Substratkonfiguration oberhalb von 550 nm auf eine im Fall der Si-Sol-Gel- gegenüber der Si-SiO_x-Grenzfläche erhöhte Oberflächenrekombination hin. Die Sol-Gel-Schicht kann also nicht zugleich als Passivierungsschicht verwendet werden.

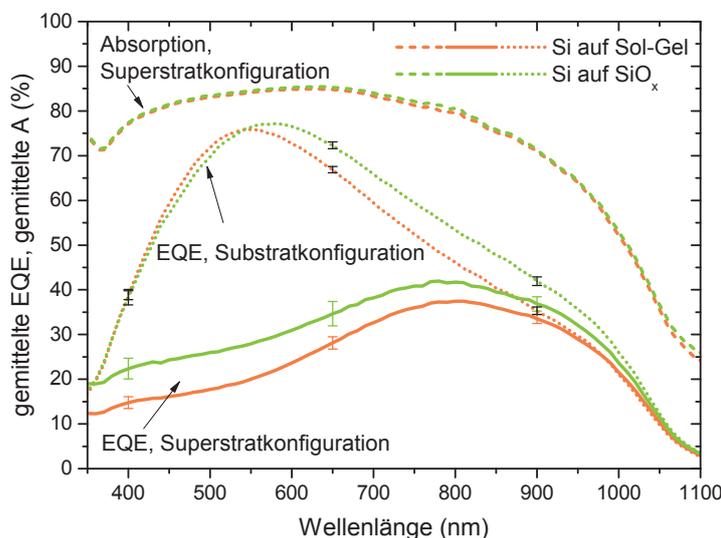


Abbildung 7.9: Gemittelte externe Quanteneffizienz strukturierter Solarzellenteststrukturen, deren Absorberschichten direkt auf der Sol-Gel-Textur kristallisiert wurden, sowie von Solarzellenteststrukturen, welche eine 20 nm dünne SiO_x-Passivierungsschicht zwischen der Si-Absorberschicht und der Sol-Gel-Textur aufweisen. Zusätzlich ist die Absorption beider Probentypen aufgetragen. Während die Absorptionskurven einen identischen Verlauf aufweisen, liegt die EQE der Solarzellenteststrukturen auf SiO_x im gesamten Spektralbereich (Superstratkonfiguration) bzw. für $\lambda > 550 \text{ nm}$ (Substratkonfiguration) über der der Solarzellenteststrukturen, welche sich direkt auf der Sol-Gel-Textur befinden.

7.4 Solarzellen mit moderat strukturiertem Si(n)-Absorber auf SiO_x

Im Folgenden werden Solarzellen mit moderat strukturierten Absorberschichten vorgestellt. Wie im Rahmen der Analysen zur Si-Materialqualität in Kapitel 6 gezeigt wurde, weisen die in dieser Arbeit untersuchten moderat strukturierten Si-Schichten eine geringere Defektdichte sowie eine höhere Diffusionslänge als entsprechende stark strukturierte Absorberschichten auf. Weiterhin wurde am Beispiel stark strukturierter Solarzellenteststrukturen demonstriert, dass die Ladungssammlung mit weniger stark ausgeprägter Strukturierung sowie reduzierter Oberfläche der Si-Schicht, zunimmt. Diese Umstände motivieren die Verwendung moderat strukturierter Schichten in Si-Dünnschichtsolarzellen trotz der im Vergleich zu stark strukturierten Schichten schlechteren Lichteinfeigenschaften.

7.4.1 Probenpräparation und Charakterisierung

Auf Basis der moderat strukturierten Absorberschichten (vgl. Abschnitt 5.3.4) sowie planarer Absorberschichten wurden sowohl Solarzellen (FrontERA) als auch Solarzellenteststrukturen realisiert. Die Dicke der Absorberschichten betrug 10 µm. Die Dotierstoffkonzentration (n-Typ) lag bei $N_D \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Sämtliche Absorberschichten wurden auf einem ONO-Schichtstapel kristallisiert. Neben der Stabilisierung⁷⁸ der strukturierten Sol-Gel-Schicht fungiert die zusätzliche SiN_x-Zwischenschicht als Antireflexionsschicht. Auf die rückseitige Glasoberfläche wurde ein diffus streuender Reflektor aus Tipp-Ex[®] aufgebracht.

Aufgrund mangelnder Haftung der strukturierten Fotolackschicht, welche die Absorber- und Emittmetallisierung voneinander isolieren soll, kam es beim Aufbringen der Emittmetallisierung zum Kurzschluss sämtlicher moderat strukturierter FrontERA-Solarzellen. Dies machte eine weitere Charakterisierung unmöglich. Aus diesem Grund existieren von den FrontERA-Solarzellen lediglich Suns-V_{oc}-Messungen. Diese wurden vor der Emittmetallisierung durchgeführt. Die Bestimmung der EQE und der Kurzschlussstromdichte erfolgte daher an Solarzellenteststrukturen. Diese befanden sich auf einem Substrat, welches zur Hälfte eine strukturierte und zur Hälfte eine planare Oberfläche aufwies.

7.4.2 Ergebnisse

Externe Quanteneffizienz

Abbildung 7.10 (a) zeigt Messungen der EQE moderat strukturierter sowie planarer Solarzellenteststrukturen. Für die Messungen wurden die Flächen von jeweils zwei strukturierten und planaren Solarzellenteststrukturen auf demselben Substrat mit dem EQE-Messfleck abgerastert. Sämtliche Teststrukturen waren mit einem diffus streuenden

⁷⁸ Wie bereits in Abschnitt 5.3.4 diskutiert, ist die Flüssigphasenkristallisation auf dem moderat strukturierten Substrat nur unter Verwendung eines ONO-Schichtstapels möglich. Es wird vermutet, dass die SiN_x-Schicht die infolge des thermischen Aushärtens und des damit verbundenen Verdichtungsprozesses unter Spannung stehende Sol-Gel-Schicht stabilisiert und so ein Aufbrechen der Sol-Gel-Schicht während der Kristallisation verhindert.

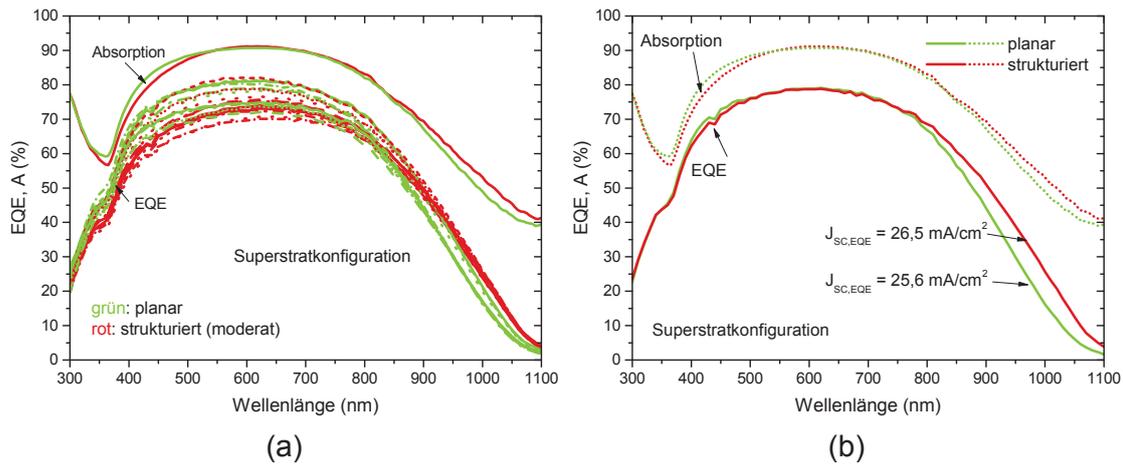


Abbildung 7.10: Abbildung (a) enthält EQE-Spektren moderat strukturierter (rot) und planarer Solarzellenteststrukturen (grün) sowie die zugehörige Absorption. Sämtliche Spektren wurden in Superstratkonfiguration unter Verwendung eines diffus streuenden Rückreflektors durchgeführt. Die Maxima der jeweils höchsten EQE-Kurven der strukturierten und der planaren Solarzellenteststruktur liegen auf vergleichbarem Niveau. Oberhalb von $\lambda = 850$ nm ist die EQE der strukturierten Solarzellen gegenüber der der planaren erhöht. In Abbildung (b) sind zwei ausgewählte EQE-Spektren, welche für $\lambda < 650$ nm einen vergleichbaren Verlauf aufweisen, gegenübergestellt. Die aus diesen Spektren bestimmten $J_{sc,EQE}$ -Werte liegen bei $26,5 \text{ mA cm}^{-2}$ im Fall der strukturierten sowie $25,6 \text{ mA cm}^{-2}$ im Fall der planaren Solarzellenteststruktur.

Rückreflektor aus Tipp-Ex[®] versehen und wurden in Superstratkonfiguration vermessen. Die hohe Absorption bei $\lambda = 1100$ nm von ca. 40 % kann auf parasitäre Absorption in der ITO-Schicht und im Tipp-Ex[®]-Rückreflektor zurückgeführt werden. Bedingt durch die für elektronenstrahlkristallisiertes Silizium typische inhomogene Materialqualität sowie die kleine Fläche des EQE-Messflecks ($4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) existieren große Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen. Im Bereich des Maximums bei $\lambda = 600$ nm beträgt die Streuung bis zu 12 % (absolut). Wie bereits in Abschnitt 5.3.5 gezeigt, wird auch aus den hier aufgetragenen Absorptionskurven ersichtlich, dass die Lichteinkopplung durch die Strukturierung weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Die Differenzen der beiden Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 500 nm können durch Differenzen der jeweiligen SiN_x-Schichtdicke infolge einer inhomogenen Beschichtung erklärt werden. Oberhalb von 850 nm ist der Einfluss der Strukturierung auf die Absorption erkennbar. Allerdings fällt auf, dass die Absorptionserhöhung hier deutlich geringer ist, als anhand der Si-Absorberschichten mit einem BaSO₄-Rückreflektor in Abschnitt 5.3.5 für diesen Probenotyp gezeigt. Hierfür können eine parasitäre Absorption in der ITO-Schicht und dem Tipp-Ex[®]-Rückreflektor, eine reduzierte Rauigkeit der strukturierten Absorberschicht infolge der im Rahmen der Solarzellenprozessierung durchgeführten Si-Ätzschritte sowie eine im Vergleich zum BaSO₄-Reflektor deutlich höhere Absorption im Tipp-Ex[®]-Reflektor verantwortlich sein⁷⁹.

⁷⁹ Aufgrund des geringeren Lichteinfangs der planaren Si-Schicht kann angenommen werden, dass die parasitäre Absorption im Rückreflektor bei der planaren Probe größer als bei der strukturierten ist. Die Absorption einer Tipp-Ex[®]-Schicht auf Glas beträgt im Wellenlängenbereich 700 nm bis 1100 nm ca. 15 % bis 20 %. Für einen Rückreflektor aus BaSO₄, wie er bei den in Abschnitt 5.3.5 vorgestellten Messungen verwendet wurde, liegt die Absorption in diesem Spektralbereich unter 3 %.

Ungeachtet dessen ergeben sich aus den in Abbildung 7.10 (a) aufgetragenen Messungen folgende Erkenntnisse: Für $\lambda < 800$ nm verlaufen die EQE-Kurven der strukturierten und der planaren Solarzellenteststrukturen auf vergleichbarem Niveau. Im Gegensatz zu sämtlichen Solarzellen auf stark strukturierten Substraten, lässt sich im Fall der moderat strukturierten Solarzellen kein Einbruch der EQE im kurzwelligen Spektralbereich beobachten. Dies spricht für eine vergleichbare elektrische Si-Materialqualität auf planaren und moderat strukturierten Substraten. Oberhalb von 850 nm ist der Einfluss der Oberflächenstrukturierung erkennbar. Die EQE-Kurven der strukturierten Teststrukturen liegen in diesem Wellenlängenbereich deutlich über den EQE-Werten der planaren Referenzen.

Um den Einfluss des Lichteinfangs auf die Kurzschlussstromdichte unabhängig von lokalen Schwankungen der Si-Materialqualität zu charakterisieren, wurden zwei für Wellenlängen unter 650 nm vergleichbare EQE-Spektren gegenübergestellt. Diese sind in Abbildung 7.10 (b) zusammen mit der jeweiligen Absorption aufgetragen. In Anbetracht der ähnlichen Absorption kann aus dem kongruenten Verlauf der EQE für $\lambda < 650$ nm auf eine an den untersuchten Stellen äquivalente Si-Materialqualität geschlossen werden. Unterschiede der entsprechenden Kurzschlussstromdichten $J_{sc,EQE}$ können daher hauptsächlich auf unterschiedliche Lichteinfangeigenschaften zurückgeführt werden. Für $\lambda > 750$ nm ist die EQE der strukturierten Solarzellenteststruktur gegenüber der planaren erhöht. Bei $\lambda = 1000$ nm entspricht diese Erhöhung einem Faktor von 1,6. Der resultierende Anstieg der Kurzschlussstromdichte von $25,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (planar) auf $26,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (strukturiert) entspricht einer Erhöhung um 3,5 %.

Solarzellenparameter

Tabelle 7.4 enthält die Mittel- und Maximalwerte der Kurzschlussstromdichte \bar{J}_{sc} und $J_{sc,max}$, der offenen Klemmspannung \bar{V}_{oc} und $V_{oc,max}$ sowie des Pseudofüllfaktors \overline{pFF} und pFF_{max} . Im Fall der Mittelwerte ist zudem die jeweilige Standardabweichung aufgeführt. Weiterhin ist das auf Basis der jeweiligen Maximalwerte ermittelte Effizienzpotential η_{pot} angegeben. Für die Bestimmung von \bar{J}_{sc} bzw. $J_{sc,max}$ wurden die Solarzellenteststrukturen herangezogen. Zur Berechnung des Mittel- und Maximalwerts der offenen Klemmspannung sowie des Pseudofüllfaktors wurden Suns- V_{oc} -Messungen von FrontERA-Solarzellen und Solarzellenteststrukturen berücksichtigt⁸⁰.

Die mittlere offene Klemmspannung sowie der mittlere Pseudofüllfaktor sind im Rahmen der statistischen Schwankungen vergleichbar. Mit einem $V_{oc,max}$ von 616 mV liegt die offene Klemmspannung einerseits deutlich über den Werten, welche auf stark strukturierten Substraten erreicht wurden, andererseits jedoch um 20 mV unter dem $V_{oc,max}$ -Wert der planaren Solarzellenstrukturen. Der Mittelwert der Kurzschlussstromdichte der moderat strukturierten Solarzellen beträgt $(25,2 \pm 1,1) \text{ mA cm}^{-2}$. Im Fall der planaren Solarzellen

⁸⁰ Für die Mittelung der offenen Klemmspannung sowie des Pseudofüllfaktors wurden 18 (strukturiert) bzw. 20 Messungen (planar) an jeweils unterschiedlichen Solarzellenteststrukturen sowie FrontERA-Solarzellen durchgeführt. Zur Bestimmung der mittleren Kurzschlussstromdichte wurden 16 (strukturiert) sowie 12 Messungen (planar) an jeweils zwei Solarzellenteststrukturen herangezogen.

Tabelle 7.4: Aus EQE- sowie Suns- V_{oc} -Messungen bestimmte Mittel- und Maximalwerte der Solarzellenparameter moderat strukturierter sowie planarer Solarzellenteststrukturen. Im Fall der Mittelwerte ist zudem die jeweilige Standardabweichung angegeben.

Typ	\bar{V}_{oc} (mV)	$V_{oc,max}$ (mV)	\bar{J}_{sc} (mA/cm ²)	$J_{sc,max}$ (mA/cm ²)	\overline{pFF} (%)	pFF_{max} (%)	η_{pot} (%)
strukturiert	595 ± 11	616	25,2 ± 1,1	27,4	73,6 ± 3,6	78,2	13,2
planar	600 ± 23	636	25,3 ± 1,2	27,0	72,8 ± 4,4	78,2	13,4

liegt dieser bei $(25,3 \pm 1,2) \text{ mA cm}^{-2}$. Die maximale gemessene Kurzschlussstromdichte ist jedoch im Fall der strukturierten Solarzellen mit $27,4 \text{ mA cm}^{-2}$ um $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ gegenüber dem an planaren Solarzellen gemessenen Wert von $27,0 \text{ mA cm}^{-2}$ erhöht. Das Effizienzpotential η_{pot} wurde zu 13,2% im Fall der moderat strukturierten sowie zu 13,4% im Fall der planaren Solarzellen bestimmt.

Demnach lässt sich im Rahmen der statistischen Schwankungen keine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte infolge der Schichtstrukturierung nachweisen. Hierzu sei allerdings Folgendes angemerkt: Wie eingangs beschrieben, standen für die Messung der EQE bzw. die Bestimmung der Kurzschlussstromdichte lediglich ein Substrat, auf welchem sich sowohl strukturierte als auch planare Solarzellenteststrukturen befanden, zur Verfügung. Um Schwankungen der lokalen Si-Materialqualität innerhalb einer Solarzellenstruktur auszugleichen, wurden bis zu acht Messungen an verschiedenen Positionen auf der jeweiligen Solarzellenteststruktur durchgeführt. Da die strukturierten und planaren Solarzellenteststrukturen jedoch jeweils gruppiert auf dem Substrat angeordnet waren, konnte der Einfluss einer inhomogenen Schichtdicke der SiN_x -Antireflexionsschicht sowie ein potentieller Gradient der Si-Materialqualität über das Substrat hinweg auf Basis der zur Verfügung stehenden Teststrukturen auch durch die Mittelwertbildung nicht berücksichtigt werden. In Anbetracht dieser Tatsache konnte auf Basis der mittleren Kurzschlussstromdichte nicht geklärt werden, ob ein prozesstechnologisch bedingter Gradient der Si-Materialqualität vorliegt, welcher einen negativen Effekt auf die EQE der moderat strukturierten Solarzellenteststrukturen hat und damit die EQE-Erhöhung im NIR kompensiert.

7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden flüssigphasenkristallisierte, amorph/kristalline Si-Heterosolarzellen auf nanoimprint-strukturierten Glassubstraten vorgestellt. Diese basierten auf einseitig bzw. beidseitig strukturierten Si-Absorberschichten auf einem SiO_x - SiC_x -Schichtstapel bzw. auf einer SiO_x -Schicht auf einer stark ausgeprägten periodischen Substrattextur sowie auf beidseitig strukturierten Si-Absorberschichten auf einem SiO_x - SiN_x - SiO_x -Zwischenschichtsystem und einer moderaten statistischen Substrattextur. Die stark ausgeprägte Substrattextur bestand aus einer Kreuzgittergeometrie mit einer Periode von $2 \mu\text{m}$, einer Strukturhöhe von $1 \mu\text{m}$, einem Aspektverhältnis von 1,7 und besaß u-förmig abfallende Flankenprofile. Die moderate Substrattextur bestand aus einer statistisch strukturierten Sol-Gel-Schicht mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit von

Tabelle 7.5: Auflistung der Solarzellenparameter der jeweils besten Solarzellen auf stark strukturierten Substraten sowie der besten zugehörigen planaren Referenzsolarzelle (oben). Im unteren Teil der Tabelle sind für eine Solarzellenteststruktur auf moderatem sowie planarem Substrat die Maximalwerte der mittels EQE- sowie Suns- V_{oc} -Messungen bestimmten Solarzellenparameter sowie das daraus ermittelte Effizienzpotential η_{pot} gezeigt.

Typ (Strukturierung, Zwischenschicht(en), Dotierung)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
einseitig stark strukt., SiO _x /SiC _x , p	452	12,3	56	3,1
planare Referenz	497	12,8	64	4,1
beidseitig stark strukt., SiO _x , p	554	21,3	69,9	8,2
planare Referenz	572	21,2	73,4	8,9
beidseitig stark strukt., SiO _x , n	555	22,6	69,5	8,7
planare Referenz	589	22,4	68,5	9,0
Typ (Strukturierung, Zwischenschicht(en), Dotierung)	$V_{oc,max}$ (mV)	$J_{sc,max}$ (mA/cm ²)	pFF_{max} (%)	η_{pot} (%)
beidseitig moderat strukt., SiO _x /SiN _x /SiO _x , n	616	27,4	78,2	13,2
planare Referenz	636	27,0	78,2	13,4

ca. 45 nm und charakteristischen lateralen Abmessungen im Bereich von 1 μ m. Tabelle 7.5 enthält eine Auflistung der Solarzellenparameter der jeweils besten Solarzelle auf dem stark strukturierten Substrat sowie der besten zugehörigen planaren Referenzsolarzelle. Weiterhin sind für Solarzellenteststrukturen auf der moderaten Substrattextur sowie auf einem planarem Substrat die Maximalwerte der mittels EQE- sowie Suns- V_{oc} -Messungen bestimmten Solarzellenparameter sowie das daraus ermittelte Effizienzpotential η_{pot} gezeigt. Bei den Solarzellen auf SiC_x beträgt die Si-Absorberschichtdicke 6 μ m. Bei den übrigen Solarzellen- bzw. Solarzellenteststrukturen ist die Si-Absorberschicht 10 μ m dick.

Solarzellen auf stark strukturierten periodischen Substraten

Sämtliche Solarzellen auf stark strukturierten Substraten wiesen im Vergleich zu entsprechenden planaren Solarzellen eine Reduktion der EQE im Spektralbereich zwischen 400 nm und 800 nm sowie eine Erhöhung der EQE für $\lambda > 800$ nm auf. Die Verringerung der EQE ist ein Hinweis auf eine reduzierte Diffusionslänge im Si-Absorber und/oder eine erhöhte effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Der Anstieg der EQE kann hingegen auf den erhöhten Lichteinfall infolge der Schichtstrukturierung zurückgeführt werden. Aus der Abhängigkeit der EQE von der Dotierstoffkonzentration sowie der Injektionsdichte wurde abgeleitet, dass die Effizienz der strukturierten Solarzellen mit Si(p)-Absorber auf SiO_x durch eine geringe Diffusionslänge in der Absorberschicht limitiert ist. Die elektrischen Verluste infolge einer reduzierten Materialqualität und/oder einer erhöhten Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit kompensieren den durch die Absorptionserhöhung im Wellenlängenbereich $\lambda > 800$ nm gegebenen Gewinn weitestgehend und verhindern somit eine signifikante Erhöhung der Kurzschlussstromdichte.

Für alle drei Solarzellentypen ist die offene Klemmspannung auf stark strukturierten Substraten gegenüber der auf planaren Substraten reduziert. Die Effizienz der jeweils

besten strukturierten Solarzelle liegt stets unter der der jeweiligen planaren Referenzsolarzelle. Die höchste Solarzelleneffizienz auf der stark ausgeprägten Substrattextur mit 8,7% wurde auf Basis einer beidseitig strukturierten c-Si(n)-Absorberschicht auf einer SiO_x-Barrierschicht erreicht. Die Effizienz der entsprechenden planaren Referenzsolarzelle beträgt 9,0%. Folglich beeinträchtigen Substrattexturen mit einem hohen Aspektverhältnis, wie die in dieser Arbeit als Modellsystem verwendete 2 μm-periodische u-förmige Substrattextur, die Materialqualität der Si-Schicht derart, dass trotz eines starken Lichteinfangs die Solarzelleneffizienz nicht erhöht werden kann.

Solarzellen auf moderat statistisch strukturierten Substraten

Im Gegensatz zu den stark ausgeprägten Substraten wurde für Solarzellenteststrukturen auf moderatem statistischem Substrat im Wellenlängenbereich 300 nm bis 700 nm, in dem die Absorption durch die Textur nicht beeinflusst wird, eine zu planaren Referenzstrukturen vergleichbare EQE beobachtet. Auf Basis zweier Messungen, welche an Orten vergleichbarer Si-Materialqualität durchgeführt wurden, konnte im Fall der moderaten Substrattextur eine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte um 3,5% nachgewiesen werden. Die maximale offene Klemmspannung betrug 616 mV im Fall des moderat strukturierten sowie 636 mV im Fall des planaren Substrats. Die mittleren Leerlaufspannungen waren mit (595 ± 11) mV (strukturiert) sowie (600 ± 23) mV (planar) vergleichbar. Diese Ergebnisse zeigen, dass auf einer moderaten Substrattextur mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit von ca. 45 nm eine hohe und dem aktuellen Stand der Technik entsprechende Si-Materialqualität erreicht werden kann [17, 20, 176].

KAPITEL 8

Herausforderungen bei der Optimierung der optischen und elektrischen Eigenschaften

Die Herausforderungen bei der Realisierung effizienter flüssigphasenkristallisierter Si-Dünnschichtsolarzellen auf nanoimprintstrukturierten Glassubstraten bestehen, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, in der Wechselbeziehung von optischen Eigenschaften und elektrischer Materialqualität.

Dies ist in Abbildung 8.1 verdeutlicht. Aufgetragen ist die theoretische Kurzschlussstromdichte als Funktion der Dicke der Siliziumschicht für einen einfachen Lichtdurchgang, einen doppelten Lichtdurchgang mit einem idealen Rückreflektor sowie für einen Lambertschen Lichteinfang, wobei jeweils eine Reflexion von 0 angenommen wird [22]⁸¹. Die höchsten in dieser Arbeit realisierten J_{sc} -Werte sind durch die grünen Rauten (stark ausgeprägte periodische Substrattextur) bzw. orangefarbenen Kreise (moderate statistische Substrattextur) dargestellt. Die geschlossenen Symbole entsprechen den auf Basis von Absorptionsmessungen ermittelten Kurzschlussstromdichten ($J_{sc,max}$). Die offenen Symbole repräsentieren die Kurzschlussstromdichten der entsprechenden Solarzellen. Weiterhin sind Ergebnisse anderer Arbeiten auf dem Gebiet der kristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen auf Glas sowie als Referenz die Kurzschlussstromdichte zweier multikristalliner Si-Wafersolarzellen aufgetragen. Die entsprechenden Solarzellenparameter sind in Tabelle 8.1 gegenübergestellt.

Wie aus dem Verlauf der J_{sc} -Kurve im Fall eines doppelten Lichtdurchgangs deutlich wird, benötigt man einen sehr effizienten Lichteinfang, um auch mit dünnen Schichten ($\leq 10 \mu\text{m}$) eine Absorption zu erreichen, die mit typischerweise ca. $150 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ dicken Si-Wafern vergleichbar ist. Dies wurde mit einer $10 \mu\text{m}$ dicken Si-Schicht auf einer stark ausgeprägten $2 \mu\text{m}$ -periodischen und $1 \mu\text{m}$ hohen Substrattextur mit einem $J_{sc,max}$ -Wert von $38,2 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht. Im Gegensatz dazu konnte auf Basis der moderaten statistischen Substrattextur mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit von ca. 45 nm und lateralen Strukturgrößen von ca. $1 \mu\text{m}$ eine gegenüber der planaren Vergleichsprobe lediglich leicht erhöhte maximale Kurzschlussstromdichte erzielt werden: $32,0 \text{ mA cm}^{-2}$ (strukturiert) im Vergleich zu $30,2 \text{ mA cm}^{-2}$ (planar).

⁸¹ Diese Abbildung wurde der Arbeit von Mokkaapati *et al.* [22] entnommen durch den Autor dieser Arbeit modifiziert.

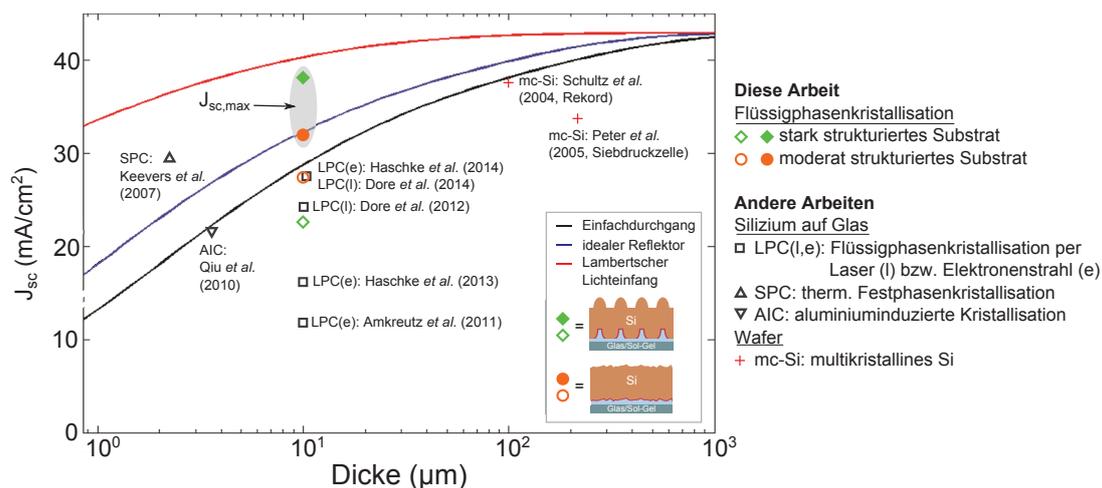


Abbildung 8.1: Theoretische Kurzschlussstromdichte für einen einfachen Lichtdurchgang (schwarz), für einen doppelten Lichtdurchgang mit einem idealen Rückreflektor (blau) sowie für Lambertschen Lichteinfang (rot) [22]. Die in dieser Arbeit erreichten J_{sc} -Werte sind durch die grünen Rauten (stark ausgeprägte periodische Substrattextur) bzw. orangefarbenen Kreise (moderate statistische Substrattextur) dargestellt. Ergebnisse anderer Arbeiten auf dem Gebiet der kristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen auf Glas sind durch die offenen schwarzen Symbole gekennzeichnet. Zum Vergleich sind weiterhin die Kurzschlussstromdichten zweier waferbasierter multikristalliner Si-Solarzellen aufgetragen. Eine Auflistung aller Solarzellenparameter findet sich in Tabelle 8.1.

In Bezug auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen existiert ein entgegengesetzter Zusammenhang: Der höchste J_{sc} -Wert einer Solarzelle auf stark strukturiertem Substrat liegt mit $22,6 \text{ mA cm}^{-2}$ deutlich unter dem auf der moderaten Substrattextur erreichten Wert von $27,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Entsprechend liegt, wie in Tabelle 8.1 aufgelistet, die auf der moderaten Substrattextur erreichte höchste offene Klemmspannung von 616 mV um 61 mV über dem auf der stark ausgeprägten Substrattextur gemessenen Wert von 555 mV^{82} . Diese Ergebnisse können durch die jeweilige strukturelle und elektrische Materialqualität erklärt werden. Wie in Kapitel 6 gezeigt wurde, korrelieren die strukturellen und elektrischen Materialeigenschaften mit der Strukturhöhe bzw. der Rauigkeit der Substrattextur und sind für die stark ausgeprägte periodische Textur gegenüber einem moderaten statistischen oder planaren Substrat reduziert.

Mit der stark ausgeprägten und der moderaten Substrattextur als Modellsysteme wurde der zur Verfügung stehende Parameterraum an zwei Extrempunkten untersucht. Während anhand der stark ausgeprägten Substrattextur die Limitierungen des entwickelten Verfahrens durch die elektrische Materialqualität aufgezeigt wurden, belegen die Ergebnisse für die moderate Substrattextur, dass durch die Flüssigphasenkristallisation auf temperaturstabilen nanoimprintstrukturierten Sol-Gel-Schichten prinzipiell hochqualitative kristalline Si-Dünnschichten mit einer strukturierten substratseitigen Oberfläche hergestellt werden können: Wie aus Tabelle 8.1 hervorgeht, ist die auf der moderaten Substrattextur erreichte maximale offene Klemmspannung von 616 mV vergleichbar

⁸² Hierbei handelt es sich um die der Solarzelle mit einer Kurzschlussstromdichte von $22,6 \text{ mA cm}^{-2}$ zugehörige offene Klemmspannung.

Tabelle 8.1: Solarzellenparameter unterschiedlicher kristalliner Si-Dünnschichtsolarzellen auf Glas sowie zweier waferbasierter Solarzellen aus multikristallinem Silizium (mc-Si). Die Abkürzungen LPC(e, l), SPC sowie AIC stehen für elektronenstrahl- bzw. laserbasierte Flüssigphasenkristallisation, thermische Festphasenkristallisation und aluminiuminduzierte Kristallisation.

Typ	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Autoren	Jahr
SPC	492	29,5	72,1	10,4	Keevers <i>et al.</i> [15]	2007
AIC	522	21,6	75,8	8,5	Qiu <i>et al.</i> [10]	2010
LPC(e)	545	11,8	74,1	4,7	Amkreutz <i>et al.</i> [16]	2011
LPC(l)	557	24,2	62,3	8,4	Dore <i>et al.</i> [130]	2012
LPC(e)	582	13,5	53,1	4,3	Haschke <i>et al.</i> [101]	2013
LPC(l)	585	27,6	72,4	11,7	Dore <i>et al.</i> [17]	2014
LPC(e)	629	27,5	66,2	11,5	Haschke <i>et al.</i> [20]	2014
LPC(e), per. Textur	555	22,6	69,5	8,7	diese Arbeit	-
LPC(e) stat. Textur	616	27,4	-	-	diese Arbeit	-
mc-Si (Wafer)	624	33,8	77,6	16,4	Peter <i>et al.</i> [181]	2005
mc-Si (Wafer)	664	37,7	80,9	20,3	Schultz <i>et al.</i> [182]	2004

mit den in aktuellen Arbeiten zur Flüssigphasenkristallisation von Silizium auf Glas publizierten V_{oc} -Werten und liegt darüber hinaus lediglich wenige Millivolt unterhalb der V_{oc} -Werte, welche man mittels herkömmlicher waferbasierter mc-Si-Solarzellen erreicht (vgl. Peter *et al.* [181]).

Ziel weiterer Arbeiten sollte es sein, die Korrelation der Absorptionserhöhung und der entsprechenden elektrischen Materialqualität im durch diese Arbeit abgesteckten Parameterbereich genauer zu analysieren, und dadurch herauszufinden, wie stark sich die Rauigkeit/Strukturhöhe erhöhen lässt, ohne dass sich die elektrische Materialqualität signifikant reduziert.

Mit der Möglichkeit, die strukturierte substratseitige Si-Oberfläche gezielt auf die Antireflexionseigenschaften [41, 183] und im Anschluss die rückseitige Oberfläche mittels weiterer Strukturierungsmethoden [17, 35, 56, 120, 121] auf einen maximalen Lichteinfang zu optimieren, kann das hier erarbeitete Verfahren die zukünftige Entwicklung hocheffizienter Lichteinfangkonzepte für flüssigphasenkristallisierte Si-Dünnschichtsolarzellen auf Glas ermöglichen.

KAPITEL 9

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Verfahren zur Herstellung maßgeschneiderter periodischer festphasenkristallisierter Si-Mikrostrukturen sowie flüssigphasenkristallisierter strukturierter Si-Dünnschichten auf nanoimprintgeprägten Glassubstraten entwickelt, die Korrelation der optischen, elektrischen und strukturellen Materialeigenschaften untersucht sowie strukturierte amorph/kristalline Si-Heterosolarzellen realisiert. Die technologische Grundlage bildete dabei ein hochtemperaturstabiles Sol-Gel-System, welches von der Firma Schott AG zur Verfügung gestellt wurde.

Im Bereich der Festphasenkristallisation wurde zunächst die von Sontheimer *et al.* vorgestellte Prozesstechnologie zur Herstellung periodischer Si-Mikrostrukturen weiterentwickelt: Es wurde ein Ablöseprozess eingeführt, welcher die Herstellung großflächiger Lochstrukturen erlaubt. Durch Integration einer funktionalen SiN_x-Zwischenschicht variabler Dicke wurde darüber hinaus eine Methode vorgestellt, welche es ermöglicht, die lateralen Abmessungen der Si-Mikrostrukturen kontinuierlich einzustellen. Auf diese Weise kann die Substratgeometrie optimiert werden, ohne dass dafür neue, kostspielige Masterstrukturen hergestellt werden müssen.

Auf dieser technologischen Grundlage wurden hochabsorbierende, optimierte Si-Mikrostrukturen auf einem 2 µm-periodischen Glassubstrat mit minimalem planaren Schichtbereich realisiert: Eine Mikrolochstruktur mit einem Lochdurchmesser von 1,9 µm und einer effektiven Schichtdicke von 1,1 µm sowie eine von ca. 1,9 µm breiten Si-Säulen dominierte Konus-Lochstruktur mit einer effektiven Schichtdicke von 1,6 µm. Die zugehörige theoretisch maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte $J_{sc,max}$ wurde basierend auf Absorptionsdaten zu 31,4 mA cm⁻² bzw. 32,8 mA cm⁻² abgeschätzt. Dies entspricht einer Erhöhung des $J_{sc,max}$ -Werts um 90 % bzw. 67 % im Vergleich zur planaren Referenzschicht.

Die Korrelation von Substrattextur und struktureller sowie elektrischer Materialqualität wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie und quantitativer Elektronenspinresonanz (ESR) untersucht. Dabei wurde herausgefunden, dass es entlang u-förmiger Flankenprofile aufgrund von Abschattungseffekten bei der Deposition zur Ausbildung einer porösen Schichtmorphologie mit ca. 2 nm bis 3 nm breiten kolumnaren Si-Strukturen kommt. Diese Schichtbereiche sitzen an der Oberfläche der Si-Mikroarchitekturen und weisen eine erhöhte Dichte offener Siliziumbindungen auf. Messungen an entsprechenden

Proben ergaben mit $N_{ESR} \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ eine gegenüber planaren Schichten deutlich erhöhte ESR-Defektdichte.

Des Weiteren wurde aufgezeigt, dass sich die Ausbildung defektreicher Materialbereiche durch die Verwendung von binären Substrattexturen, welche einen abrupten Übergang zwischen der Sol-Gel-Basissschicht und der steilen Flanken der Substrattextur aufweisen, verhindern lässt. So konnten auf binärem Substrat Si-Lochstrukturen mit einer durchgängig kompakten Mikrostruktur sowie zu planaren festphasenkristallisierten Si-Schichten mit $N_{ESR}=1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ vergleichbaren ESR-Defektdichten realisiert werden. Damit wurde nachgewiesen, dass auf Basis der von Sontheimer *et al.* entwickelten Prozesstechnologie eine dem aktuellen Forschungsstand für festphasenkristallisiertes Silizium entsprechende Materialqualität erreicht werden kann.

Dieses Ergebnis ist auch für die Anwendung von 2D-photonischen Kristallen in Form von Wellenleiterstrukturen von Belang, da diese für eine verlustarme Signalübertragung eine niedrige Defektdichte aufweisen sollten [116, 131].

Im Bereich der Flüssigphasenkristallisation wurde ein neues Verfahren zur Herstellung strukturierter kristalliner Si-Dünnschichten auf nanoimprintgeprägten Sol-Gel-Glassubstraten entwickelt. Hierfür wurde im August 2013 eine Patentanmeldung beim Deutschen Patent- und Markenamt hinterlegt. Wird vor der Kristallisation eine SiO_x -Deckschicht aufgebracht, kann die Topographie der Si-Oberfläche beibehalten und eine beidseitig strukturierte Si-Schicht realisiert werden. Wird hingegen auf diese Deckschicht verzichtet und die Si-Schicht durch den Aufschmelzprozess eingeebnet, kann eine substratseitig strukturierte Schicht mit planarer Oberfläche hergestellt werden. Diese Oberfläche kann anschließend mittels gängiger Ätzverfahren bedarfsbezogen strukturiert werden [17, 35, 56, 120, 121]. In beiden Fällen kann die Topographie der strukturierten Oberfläche(n) über die Geometrie der Substrattextur präzise eingestellt werden. Die Kristallisation kann hierfür sowohl mittels Elektronenstrahl als auch Laser erfolgen. In dieser Arbeit wurde der Fokus auf die elektronenstrahlbasierte Flüssigphasenkristallisation gelegt.

Um die wechselseitige Beziehung der optischen, strukturellen und elektrischen Eigenschaften und der Geometrie der Substrattextur zu analysieren, wurden anschließend zwei unterschiedliche Substrattexturen als Modellsysteme herangezogen: Eine 2 μm -periodische Kreuzgittertextur mit einer Strukturhöhe von 1 μm , einer Strukturbreite von 0,6 μm und u-förmig verlaufendem Flankenprofil, im Folgenden als stark ausgeprägte Substrattextur bezeichnet, sowie eine statistisch strukturierte Oberfläche mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit von ca. 45 nm und lateralen Strukturgrößen von ca. 1 μm , welche von einer geätzten ZnO:Al-Schicht abgeformt wurde und im Weiteren als moderate Substrattextur bezeichnet wird.

Basierend auf diesen Substrattexturen wurden 10 μm dicke, beidseitig strukturierte kristalline Siliziumschichten realisiert, welche eine theoretisch maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte ($J_{sc,max}$) von 38,2 mA cm^{-2} (stark ausgeprägt) sowie von 32,0 mA cm^{-2} (moderat) aufwiesen. Während der $J_{sc,max}$ -Wert der stark strukturierten Substrattextur lediglich 1,5 mA cm^{-2} unter dem Yablonovitch-Limit von 39,7 mA cm^{-2}

liegt, fällt die Absorptionserhöhung im Fall der moderaten Substrattextur aufgrund der schwach strukturierten Oberflächen deutlich geringer aus.

In Bezug auf die strukturellen Materialeigenschaften wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Defektätzanalyse herausgefunden, dass das stark strukturierte Substrat im Vergleich zum moderat strukturierten bzw. planaren Substrat zu einer erhöhten Dichte struktureller Defekte im Silizium führt. Dies geht, wie EBIC-Messungen zeigten, zugleich mit einer erhöhten Rekombinationsaktivität bzw. reduzierten effektiven Diffusionslänge einher: Während die effektiven Diffusionslängen für Si(n)-Schichten auf moderat strukturiertem bzw. planarem Substrat auf $\geq 15 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden konnten, ergab sich für eine Si(n)-Schicht auf der stark ausgeprägten Substrattextur eine effektive Diffusionslänge von lediglich $(9 \pm 1) \mu\text{m}$.

Diese Zusammenhänge spiegeln sich auch in den Solarzellenparametern wider: Trotz der stark erhöhten Absorption wurde mit Solarzellen auf der stark ausgeprägten Substrattextur mit 8,7 % eine niedrigere Effizienz erreicht, als mit Solarzellen auf planaren Substraten, welche eine maximale Effizienz von 9,0 % aufwiesen. Die zugehörigen Kurzschlussstromdichten und offenen Klemmspannungen betragen $22,6 \text{ mA cm}^{-2}$ bzw. 555 mV auf dem stark strukturierten sowie $22,4 \text{ mA cm}^{-2}$ bzw. 589 mV auf dem planaren Substrat.

Für Solarzellenteststrukturen auf moderat strukturiertem Substrat konnte hingegen mit einer maximalen offenen Klemmspannung von 616 mV ein zu aktuellen Publikationen vergleichbarer Wert erreicht werden. Bedingt durch die moderate Absorptionserhöhung war die maximale Kurzschlussstromdichte mit $27,4 \text{ mA cm}^{-2}$ gegenüber der planaren Vergleichsolarzelle mit $27,0 \text{ mA cm}^{-2}$ allerdings nur leicht erhöht. Das zugehörige Effizienzpotential wurde zu 13,2 % abgeschätzt. Damit wurde demonstriert, dass auf einem nanoimprintstrukturierten Sol-Gel-Glassubstrat eine dem heutigen Stand der Technik entsprechende Si-Materialqualität realisiert werden kann.

Durch die Analyse der beiden Modellsysteme konnten demnach sowohl die Limitierungen als auch das Potential des hier entwickelten Verfahrens aufgezeigt werden. Die größte Herausforderung auf dem Weg hin zu hocheffizienten Si-Dünnschichtsolarzellen auf maßgeschneiderten nanoimprintstrukturierten Glassubstraten besteht nun darin, die Absorption der Siliziumschicht durch eine sukzessive Erhöhung der Rauigkeit bzw. Strukturhöhe zu verbessern und gleichzeitig eine exzellente Materialqualität zu gewährleisten.

Literaturverzeichnis

- [1] BDEW BUNDESVERBAND DER ENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT E.V (Hrsg.): *Erneuerbare Energien und das EEG: Zahlen, Fakten, Grafiken*. Berlin: BDEW Bundesverband der Energie und Wasserwirtschaft e.V, 2014
- [2] NITSCH, J.: *Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global*. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart, Fraunhofer IWES, Kassel Ingenieurbüro für neue Energien (IFNE), Teltow, 2012
- [3] FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS (Hrsg.): *Photovoltaics Report*. Freiburg: Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 2014
- [4] *International Technology Roadmap for Photovoltaic. : International Technology Roadmap for Photovoltaic*, 2010
- [5] GESTEL, D. van ; CHAHAL, M. ; WILT, P. C. d. ; QIU, Y. ; GORDON, I. ; IM, J. S. ; POORTMANS, J.: Thin-film polycrystalline silicon solar cells with low intragrain defect density made via laser crystallization and epitaxial growth. In: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, S. 000279–000282
- [6] NAST, O. ; BREHME, S. ; PRITCHARD, S. ; ABERLE, A. G. ; WENHAM, S. R.: Aluminium-induced crystallisation of silicon on glass for thin-film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 65 (2001), Nr. 1-4, S. 385 – 392
- [7] GALL, S.: Polycrystalline silicon thin-films formed by the aluminum-induced layer exchange (ALILE) process. In: *Crystal Growth of Si for Solar Cells* Bd. 14. Springer Berlin Heidelberg, 2009, S. 193–218
- [8] LEE, K. Y. ; MUSKE, M. ; GORDON, I. ; BERGINSKI, M. ; D’HAEN, J. ; HÜPKES, J. ; GALL, S. ; RECH, B.: Large-grained poly-Si films on ZnO:Al coated glass substrates. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 20, S. 6869 – 6872
- [9] FALK, F. ; ANDRÄ, G.: Laser crystallization – a way to produce crystalline silicon films on glass or on polymer substrates. In: *Journal of Crystal Growth* 287 (2006), Nr. 2, S. 397–401
- [10] QIU, Y. ; KUNZ, O. ; VENKATACHALAM, S. ; VAN GESTEL, D. ; EGAN, E. ; GORDON, I. ; POORTMANS, J.: 8.5 % efficiency for thin-film polycrystalline silicon solar cells: a study of hydrogen plasma passivation. In: *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Conference 2010, Valencia, Spain*, 2010, S. 3363
- [11] CARNEL, L. ; GORDON, I. ; VAN GESTEL, D. ; BEAUCARNE, G. ; POORTMANS, J.: Efficient solar cells based on fine-grained polysilicon. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 20, S. 6839 – 6843

- [12] BERGMANN, R. B. ; KÖHLER, J. ; DASSOW, R. ; ZACZEK, C. ; WERNER, J. H.: Nucleation and growth of crystalline silicon films on glass for solar cells. In: *Physica Status Solidi (a)* 166 (1998), Nr. 2, S. 587–602
- [13] SONTHEIMER, T. ; SCHERF, S. ; KLIMM, C. ; BECKER, C. ; RECH, B.: Characterization and control of crystal nucleation in amorphous electron beam evaporated silicon for thin film solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 110 (2011), S. 063530
- [14] MATSUYAMA, T. ; TERADA, N. ; BABA, T. ; SAWADA, T. ; TSUGE, S. ; WAKISAKA, K. ; TSUDA, S.: High-quality polycrystalline silicon thin film prepared by a solid phase crystallization method. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 198-200 (1996), S. 940 – 944
- [15] KEEVERS, M. J. ; YOUNG, T. L. ; SCHUBERT, U. ; GREEN, M. A.: 10% efficient CSG minimodules. In: *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy, 2007*, S. 1783–1790
- [16] AMKREUTZ, D. ; MÜLLER, J. ; SCHMIDT, M. ; HÄNEL, T. ; SCHULZE, T. F.: Electron-beam crystallized large grained silicon solar cell on glass substrate. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 19 (2011), Nr. 8, S. 937–945
- [17] DORE, J. ; ONG, D. ; VARLAMOV, S. ; EGAN, R. ; GREEN, M.A.: Progress in laser-crystallized thin-film polycrystalline silicon solar sells: Intermediate layers, light trapping and metallization. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 4 (2014), Nr. 1, S. 33–39
- [18] ANDRÄ, G. ; GAWLIK, A ; HOGER, I ; PLENTZ, J. ; FALK, F.: Multicrystalline silicon thin film solar cells based on a two-step liquid phase laser crystallization process. In: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th*, 2013, S. 1330–1333
- [19] AMKREUTZ, D. ; HASCHKE, J. ; KÜHNAPFEL, S. ; SONNTAG, P. ; RECH, B.: Silicon thin-film solar cells on glass with open-circuit voltages above 620 mV formed by liquid-phase crystallization. In: *Photovoltaics, IEEE Journal of* 4 (2014), Nr. 6, S. 1496–1501
- [20] HASCHKE, J ; AMKREUTZ, D. ; KORTE, L.. ; RUSKE, F. ; RECH, B.: Towards wafer quality crystalline silicon thin-film solar cells on glass. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 128 (2014), Nr. 0, S. 190 – 197
- [21] BRENDL, R.: *Thin-film crystalline silicon solar cells: Physics and technology*. John Wiley & Sons, 2003
- [22] MOKKAPATI, S. ; CATCHPOLE, K.: Nanophotonic light trapping in solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 112 (2012), Nr. 101101, S. 101101 (19pp)
- [23] MÜLLER, J. ; RECH, B. ; SPRINGER, J. ; VANECEK, M.: TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. In: *Solar Energy* 77 (2004), Nr. 6, S. 917 – 930
- [24] BATTAGLIA, C. ; SÖDERSTRÖM, K. ; ESCARRÉ, J. ; HAUG, F.-J. ; DOMINÉ, D. ; CUONY, P. ; BOCCARD, M. ; BUGNON, G. ; DENIZOT, C. ; DESPEISSE, M. ; FELTRIN, A. ; BALLIF, C.: Efficient light management scheme for thin film silicon solar cells via transparent random nanostructures fabricated by nanoimprinting. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 213504, S. 2010

- [25] ROCKSTUHL, C. ; FAHR, S. ; BITTKAU, K. ; BECKERS, T. ; CARIUS, R. ; HAUG, F.-J. ; SÖDERSTRÖM, T. ; BALLIF, C. ; LEDERER, F.: Comparison and optimization of randomly textured surfaces in thin-film solar cells. In: *Optics Express* 18 (2010), Nr. S3, S. A335–A341
- [26] MALLICK, S. B. ; AGRAWAL, M. ; PEUMANS, P.: Optimal light trapping in ultra-thin photonic crystal crystalline silicon solar cells. In: *Optics Express* 18 (2010), Nr. 6, S. 5691–5706
- [27] CHONG, T. K. ; WILSON, J. ; MOKKAPATI, S. ; CATCHPOLE, K. R.: Optimal wavelength scale diffraction gratings for light trapping in solar cells. 14 (2012), Nr. 2
- [28] GOMARD, G. ; MENG, X. ; DROUARD, E. ; EL HAJJAM, K. ; GERELLI, E. ; PERETTI, R. ; FAVE, A. ; OROBTCHOUK, R. ; LEMITI, M. ; SEASSAL, C.: Light harvesting by planar photonic crystals in solar cells: The case of amorphous silicon. In: *Journal of Optics* 14 (2012), Nr. 2, S. 024011
- [29] ATWATER, H. A. ; POLMAN, A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices. In: *Nature Materials* 9 (2010), S. 205–213
- [30] SPINELLI, P. ; FERRY, V. E. ; GROEP, J. van d. ; LARE, M. van ; VERSCHUUREN, M. A. ; SCHROPP, R. E. I. ; ATWATER, H. A. ; POLMAN, A.: Plasmonic light trapping in thin-film Si solar cells. In: *Journal of Optics* 14 (2012), Nr. 024002. – ISSN 2040–8978
- [31] SPINELLI, P. ; VERSCHUUREN, M. A. ; POLMAN, A.: Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators. In: *Nature Communications* 3, Nr. 692
- [32] GARNETT, E. ; YANG, P.: Light trapping in silicon nanowire solar cells. In: *Nano Letters* 10 (2010), S. 1082–1087
- [33] GARNETT, E. C. ; BRONGERSMA, M. L. ; CUI, Y. ; MCGEHEE, M. D.: Nanowire solar cells. In: *Annual Review of Materials Research* 41 (2011), S. 269–295
- [34] CAO, L. ; FAN, P. ; VASUDEV, A. P. ; WHITE, J. S. ; YU, Z. ; CAI, W. ; SCHULLER, J. A. ; FAN, S. ; BRONGERSMA, M. L.: Semiconductor nanowire optical antenna solar absorbers. In: *Nano Letters* 10 (2010), Nr. 2, S. 439–445
- [35] SCHMITT, S. W. ; SCHECHTEL, F. ; AMKREUTZ, D. ; BASHOUTI, M. ; SRIVASTAVA, S. K. ; HOFFMANN, B. ; DIEKER, C. ; SPIECKER, E. ; RECH, B. ; C., S. H.: Nanowire arrays in multicrystalline silicon thin films on glass: A promising material for research and applications in nanotechnology. In: *Nano Letters* 12 (2012), Nr. 8, S. 4050–4054
- [36] HAN, S. E. ; CHEN, G.: Optical Absorption Enhancement in Silicon Nanohole Arrays for Solar Photovoltaics. In: *Nano Letters* 10 (2010), Nr. 3, S. 1012–1015
- [37] LI, Li ; PENG, Kui-Qing ; HU, Bo ; WANG, Xin ; HU, Ya ; WU, Xiao-Ling ; LEE, Shuit-Tong: Broadband optical absorption enhancement in silicon nanofunnel arrays for photovoltaic applications. In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), Nr. 22, S. 223902
- [38] LOCKAU, D. ; SONTHEIMER, T. ; PREIDEL, V. ; RUSKE, F. ; HAMMERSCHMIDT, M. ; BECKER, C. ; SCHMIDT, F. ; RECH, B.: Advanced microhole arrays for light trapping in thin film silicon solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 125 (2014), Nr. 0, S. 298 – 304

- [39] TROMPOUKIS, I. C. and A. C. and Abdo ; CARIOU, R. ; COSME, I. ; CHEN, W. ; DEPARIS, O. ; DMITRIEV, A. ; DROUARD, E. ; FOLDYNA, M. ; GARCIA-CAUREL, Enric ; GORDON, I. ; HEIDARI, B. ; HERMAN, A. ; LALOUAT, L. ; LEE, K.-D. ; LIU, J. ; LODEWIJKS, K. ; MANDORLO, F. ; MASSIOT, I. ; MAYER, A. ; MIJKOVIC, V. ; MULLER, J. ; OROBTCHOUK, R. ; POULAIN, G. ; PROD'HOMME, P. ; CABARROCAS, P. R. ; SEASSAL, C. ; POORTMANS, J. ; MERTENS, R. ; EL DAIF, O. ; DEPAUW, V.: Photonic nanostructures for advanced light trapping in thin crystalline silicon solar cells. In: *Physica Status Solidi (a)* (2014), S. 1–16
- [40] ZHU, J. ; YU, Z. ; BURKHARD, G. F. ; HSU, C. M. ; CONNOR, S. T. ; XU, Y. ; WANG, Q. ; MCGEHEE, M. ; FAN, S. ; CUI, J.: Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 1, S. 279–282
- [41] WANG, K. X. ; YU, Z. ; LIU, V. ; CUI, Y. ; FAN, S.: Absorption enhancement in ultrathin crystalline silicon solar cells with antireflection and light-trapping nanocone gratings. In: *Nano Letters* 12 (2012), Nr. 3, S. 1616–1619
- [42] LI, G. ; LI, H. ; HO, J. Y. L. ; WONG, M. ; KWOK, H. S.: Nanopyramid structure for ultrathin c-Si tandem solar cells. In: *Nano Letters* 14 (2014), Nr. 5, S. 2563–2568
- [43] ZHU, Jia ; HSU, Ching-Mei ; YU, Zongfu ; FAN, Shanhui ; CUI, Yi: Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning. In: *Nano Letters* 10 (2010), Nr. 6, S. 1979–1984
- [44] WIDENBORG, P. ; ABERLE, A.: Polycrystalline silicon thin-film solar cells on AIT-textured glass superstrate. In: *Advances in OptoElectronics* (2007), Nr. 24584
- [45] CHUANGSUWANICH, N. ; CAMPBELL, P. ; WIDENBORG, P. I. ; STRAUB, A. ; ABERLE, A. G.: Light trapping properties of evaporated poly-silicon films on AIT-textured glass substrates. In: *Proceedings of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Bangkok, Thailand, 2004*, S. 325–326
- [46] JI, J. J. ; SHI, Z.: *Texturing of glass by SiO₂ film*. 2002
- [47] WERNER, M. ; SCHUBERT, U. ; HAGENDORF, C. ; SCHNEIDER, J. ; KEEVERS, M. ; EGAN, R.: Thin film morphology, growth and defect structure of e-beam deposited Si on glass. In: *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009*
- [48] SONTHEIMER, T. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; BOCKMEYER, M. ; KLIMM, C. ; SCHUBERT-BISCHOFF, P. ; BECKER, C. ; RECH, B.: Large-area fabrication of equidistant free-standing Si crystals on nanoimprinted glass. In: *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 5 (2011), Nr. 10-11, S. 376–378
- [49] JIA, G. ; ANDRÄ, G. ; GAWLIK, A. ; SCHÖNHERR, S. ; PLENTZ, J. ; EISENHAWER, B. ; PLIEWISCHKIES, T. ; DELLITH, A. ; FALK, F.: Nanotechnology enhanced solar cells prepared on laser-crystallized polycrystalline thin films (<10 μ m). In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2014), Nr. 0, S. 62 – 67
- [50] AMKREUTZ, D. ; HASCHKE, J. ; SCHONAU, S. ; RUSKE, F. ; RECH, B.: Light trapping in polycrystalline silicon thin-film solar cells based on liquid phase crystallization on textured substrates. In: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th*, 2013, S. 1326–1329

- [51] BACK, F. ; BOCKMEYER, M. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; LÖBMANN, P.: Hybrid polymer sol-gel material for UV-nanoimprint: Microstructure and thermal densification. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 66 (2013), Nr. 1, S. 73–83
- [52] BACK, F. ; BOCKMEYER, M. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; LÖBMANN, P.: Periodic nanostructures imprinted on high-temperature stable sol-gel films by UV-based nanoimprint lithography for photovoltaic and photonic applications. In: *Thin Solid Films* 562 (2014), S. 274–281
- [53] GUO, L. J.: Nanoimprint lithography: methods and material requirements. In: *Advanced Materials* 19 (2007), S. 495–513
- [54] KOOY, N. ; MOHAMED, K. ; PIN, L. T. ; GUAN, O. S.: A review of roll-to-roll nanoimprint lithography. In: *Nanoscale Research Letters* 9 (2014), Nr. 1, S. 1–13
- [55] ESCARRÉ, J. ; SÖDERSTRÖM, K. ; BATTAGLIA, C. ; HAUG, F.-J. ; BALLIF, C.: High fidelity transfer of nanometric random textures by UV embossing for thin film solar cells applications. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), Nr. 3, S. 881–886
- [56] HAUSER, H. ; MICHL, B. ; SCHWARZKOPF, S. ; KÜBLER, V. ; MÜLLER, C. ; HERMLE, M. ; BLÄSI, B.: Honeycomb texturing of silicon via nanoimprint lithography for solar cell applications. In: *Photovoltaics, IEEE Journal of* 2 (2012), Nr. 2, S. 114–122
- [57] XAVIER, J. ; PROBST, J. ; WYSS, P. ; EISENHAUER, D. ; BACK, F. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; HÜLSEN, C. ; LÖCHEL, B. ; BECKER, C.: Light harvesting quasicrystal-line nanophotonic structures for crystalline silicon thin-film solar cells. In: *Proc. SPIE* 9140 (2014), S. 914004–914004–5
- [58] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. 2. John Wiley & Sons, 1981
- [59] GOETZBERGER, A. ; VOSS, B. ; KNOBLOCH, J.: *Sonnenenergie: Photovoltaik*. B. G. Teubner Stuttgart, 1997
- [60] GREEN, M. A.: *Solar cells- operating principles, technology and system applications*. Prentice-Hall, Inc., 1998
- [61] *Kapitel Luminescence excitation spectroscopy*. In: YU, P. Y. ; CARDONA, M.: *Fundamental of semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001, S. 369–374
- [62] SPROUL, A. B.: Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 5, S. 2851–2854
- [63] HIROSE, M. ; TANIGUCHI, M. ; OSAKA, Y.: Electronic properties of chemically deposited polycrystalline silicon. In: *Journal of Applied Physics* 50 (1979), Nr. 1, S. 377–382
- [64] JACKSON, W.B. ; JOHNSON, N.M. ; BIEGELSEN, D.K.: Density of gap states of silicon grain boundaries determined by optical absorption. In: *Applied Physics Letters* 43 (1983), Nr. 2, S. 195–197
- [65] NICKEL, N. H. ; ANDERSON, G. B. ; JOHNSON, R. I.: Grain-boundary defects in laser-crystallized polycrystalline silicon. In: *Physical Review B* 56 (1997), Nr. 19, S. 12065–12068

- [66] JOHNSON, N. M. ; BIEGELSEN, D. K. ; MOYER, M. D.: Deuterium passivation of grain-boundary dangling bonds in silicon thin films. In: *Applied Physics Letters* 40 (1982), Nr. 10, S. 882–884
- [67] TANIGUCHI, M. ; HIROSE, M. ; OSAKA, Y. ; HASEGAWA, S. ; SHIMIZU, T.: Current transport in doped polycrystalline silicon. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 19 (1980), Nr. 4, S. 665–673
- [68] WEBER, E. R. ; ALEXANDER, H.: Deep level defects in plastically deformed silicon. In: *Journal de Physique* 44 (1983), S. C4-319–C4-328
- [69] ALEXANDER, H. ; LABUSCH, R. ; SANDER, W.: Elektronenspinresonanz in verformtem Silizium. In: *Solid State Communications* 3 (1965), Nr. 11, S. 357 – 360
- [70] SONTHEIMER, T. ; SCHNEGG, A. ; STEFFENS, S. ; RUSKE, F. ; AMKREUTZ, D. ; LIPS, K. ; RECH, B.: Identification of intra-grain and grain boundary defects in polycrystalline Si thin films by electron paramagnetic resonance. In: *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 7 (2013), Nr. 11, S. 959–962
- [71] STEFFENS, S. ; BECKER, C. ; AMKREUTZ, D. ; KLOSSEK, A. ; KITTLER, M. ; CHEN, Y.-Y. ; SCHNEGG, A. ; KLINGSPORN, M. ; ABOU-RAS, D. ; LIPS, K. ; RECH, B.: Impact of dislocations and dangling bond defects on the electrical performance of polycrystalline silicon thin films. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), Nr. 2
- [72] GLUNZ, S. W. ; SPROUL, A. B. ; WARTA, W. ; WETTLING, W.: Injection-level-dependent dependent recombination velocities at the Si-SiO₂ interface for various dopant concentrations. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), Nr. 3, S. 1611–1615
- [73] HASCHKE, J.: *Einseitig kontaktierte amorph/kristalline Silizium Heterosolarzellen: Vom Wafer zur kristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzelle auf Glas*, Technische Universität Berlin, Diss.. – Veröffentlichung geplant 2014
- [74] NIEUWENHUIZEN, J. M. ; HAANSTRA, H. B.: Microfractography of thin films. In: *Philips Technical Review* 27 (1966), Nr. 3, S. 87–91
- [75] TAIT, R. N. ; SMY, T. ; BRETT, M. J.: Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films. In: *Thin Solid Films* 226 (1993), Nr. 2, S. 196 – 201
- [76] DIRKS, A. G. ; LEAMY, H. J.: Columnar microstructure in vapor-deposited thin films. In: *Thin Solid Films* 47 (1977), Nr. 3, S. 219–233
- [77] BRETT, M. J.: Simulation of structural transitions in thin films. In: *Journal of Materials Science* 24 (1989), S. 623–626
- [78] LUEDTKE, W. D. ; LANDMAN, U.: Molecular-dynamics studies of the growth modes and structure of amorphous silicon films via atom deposition. In: *Physical Review B* 40 (1989), S. 11733–11746
- [79] ABELMANN, L. ; LODDER, C.: Oblique evaporation and surface diffusion. In: *Thin Solid Films* 305 (1997), S. 1 – 21
- [80] MERKEL, J. ; SONTHEIMER, T. ; RECH, B. ; BECKER, C.: Directional growth and crystallization of silicon thin films prepared by electron-beam evaporation on oblique and textured surfaces. In: *Journal of Crystal Growth* 367 (2013), Nr. 0, S. 126–130

- [81] EGAN, R. ; KEEVERS, M. ; SCHUBERT, U. ; YOUNG, T. ; EVANS, R. ; PARTLIN, S. ; WOLF, M. ; SCHNEIDER, J. ; HOGG, D. ; EGGLESTON, B. ; GREEN, M. ; FALK, F. ; GAWLIK, A. ; ANDRÄ, G. ; WERNER, M. ; HAGENDORF, C. ; DOGAN, P. ; SONTHEIMER, T. ; GALL, S.: CSG minimodules using electron-beam evaporated silicon. In: *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009*
- [82] SONTHEIMER, T.: *Design of electron beam evaporated Si thin films for solid phase crystallized solar cells on glass*, Technische Universität Berlin, Diss., 2011
- [83] IBACH, H. ; LÜTH: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, 1990
- [84] WAGEMANN, H.-G. ; ESCHRICH, H.: *Photovoltaik, Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*. Teubner Verlag, 2007
- [85] BODEN, S. A. ; BAGNALL, D. M.: Optimization of moth-eye antireflection schemes for silicon solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010), Nr. 3, S. 195–203
- [86] KANAMORI, Y. ; SASAKI, M. ; HANE, K.: Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates. In: *Optics Letters* 24 (1999), Nr. 20, S. 1422–1424
- [87] MALLICK, S. B. ; SERGEANT, N. P. ; AGRAWAL, M. ; LEE, J. Y. ; PEUMANS, P.: Coherent light trapping in thin-film photovoltaics. In: *Materials Research Bulletin* 36 (2011), S. 453–460
- [88] YABLONOVITCH, E.: Statistical ray optics. In: *Journal of the Optical Society of America* 72 (1982), Nr. 7, S. 899–907
- [89] TIEDJE, T. ; YABLONOVITCH, E. ; CODY, G.D. ; BROOKS, B.G.: Limiting efficiency of silicon solar cells. In: *Electron Devices, IEEE Transactions on* 31 (1984), Nr. 5, S. 711–716
- [90] YU, Z. ; RAMAN, A. ; FAN, S.: Fundamental limit of light trapping in grating structures. In: *Optics Express* 18 (2010), Nr. 103, S. A366–A380
- [91] ESCARRÉ, J. ; BATTAGLIA, C. ; SÖDERSTRÖM, K. ; PAHUD, C. ; BIRON, R. ; CUBERO, O. ; HAUG, F.-J. ; BALLIF, C.: UV imprinting for thin film solar cell application. In: *Journal of Optics* 14 (2012), Nr. 2, S. 024009
- [92] BECKER, C. ; RUSKE, F. ; SONTHEIMER, T. ; B., Gorka ; BLOECK, U. ; RECH, B.: Microstructure and photovoltaic performance of polycrystalline silicon thin films on temperature-stable ZnO:Al layers. In: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), S. 084506–1–7
- [93] SONTHEIMER, T. ; BECKER, C. ; BLOECK, U. ; GALL, S. ; RECH, B.: Crystallization kinetics in electron-beam evaporated amorphous silicon on ZnO:Al-coated glass for thin film solar cells. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 10, S. 101902
- [94] AMKREUTZ, D.: *Elektronenstrahl-rekristallisierte Silizium-Solarzellen auf Glassubstraten*, Technischen Universität Hamburg-Harburg, Diss., 2010
- [95] REBER, S. ; HURRELE, A. ; EYER, A. ; WILLEKE, G.: Crystalline silicon thin-film solar cells – recent results at Fraunhofer ISE. In: *Solar Energy* 77 (2004), Nr. 6, S. 865 – 875

- [96] RAU, B. ; WEBER, T. ; GORKA, B. ; DOGAN, P. ; FENSKE, F. ; LEE, K. Y. ; GALL, S. ; RECH, B.: Development of a rapid thermal annealing process for polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass. In: *Materials Science and Engineering: B* 159-160 (2009), S. 329 – 332
- [97] GORKA, B. ; RAU, B. ; DOGAN, P. ; BECKER, C. ; RUSKE, F. ; GALL, S. ; RECH, B.: Influence of hydrogen plasma on the defect passivation of polycrystalline Si thin film solar cells. In: *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009), Nr. S1, S. 36–40
- [98] AMKREUTZ, D. ; HASCHKE, J. ; HÄRING, T. ; RUSKE, F. ; RECH, B.: Conversion efficiency and process stability improvement of electron beam crystallized thin film silicon solar cells on glass. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 123 (2014), Nr. 0, S. 13 – 16
- [99] KERN, W. ; A., Poutinen D.: Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. In: *RCA Review* (1970)
- [100] RÖSSLER, R.: *Transparente leitfähige Oxide (TCO) in Silizium-Heterostruktur-solarzellen: Elektronische Eigenschaften des TCO/a-Si:H-Kontakts*, Technische Universität Berlin, Diss., 2014
- [101] HASCHKE, J. ; JOGSCHIES, L. ; AMKREUTZ, D. ; KORTE, L. ; RECH, B.: Polycrystalline silicon heterojunction thin-film solar cells on glass exhibiting 582 mV open-circuit voltage. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 115 (2013), S. 7 – 10
- [102] PLAGWITZ, H. ; NERDING, M. ; OTT, N. ; STRUNK, H. P. ; BRENDDEL, R.: Low-temperature formation of local Al contacts to a-Si:H-passivated Si wafers. In: *Progress in Photovoltaics: Research & Applications* 12 (2004), S. 47–54
- [103] FLEGLER, S. L. ; HECKMAN, J. W. ; KLOMPARENS, K. L.: *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Spektrum Akademischer Verlag, 1995
- [104] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, D. N.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2001
- [105] KITAHARA, K. ; ISHII, T. ; SUZUKI, J. ; BESSYO, T. ; WATANABE, N.: Characterization of defects in polycrystalline silicon thin films using raman scattering spectroscopy. In: *International Journal of Spectroscopy* 2011 (2003), Nr. 632139
- [106] IQBAL, Z. ; VEPŘEK, S. ; WEBB, A. P. ; CAPEZZUTO, P.: Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon. In: *Solid State Communications* 37 (1981), Nr. 12, S. 993 – 996
- [107] RICHTER, H. ; WANG, Z. P. ; LEY, L.: The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. In: *Solid State Communications* 39 (1981), Nr. 5, S. 625 – 629
- [108] *Kapitel Cathodoluminescence and electron beam induced current mode*. In: FUCHS, E. ; OPPHOLZER, H. ; H., Rehme: *Particle beam microanalysis*. BCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim, 1990, S. 122–131
- [109] WU, C. J. ; WITTRY, D. B.: Investigation of minority-carrier diffusion lengths by electron bombardment of Schottky barriers. In: *Journal of Applied Physics* 49 (1978), Nr. 5, S. 2827–2836

- [110] KITTLER, M. ; LÄRZ, J. ; MORGENSTERN, G. ; SEIFERT, W.: Characterization of polycrystalline silicon by EBIC. In: *Journal de Physique* (1991), S. C6–173 – C6–179
- [111] BLJUMENFELD, L. A. ; WOJEWODSKI, W. W. ; SEMJONOW, A. G.: *Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie*. Akademische Verlagsgenossenschaft, Leipzig, 1966
- [112] FEHR, M. ; SIMON, P. ; SONTHEIMER, T. ; LEENDERTZ, C. ; GORKA, B. ; SCHNEGG, A. ; RECH, B. ; LIPS, K.: Influence of deep defects on device performance of thin-film polycrystalline silicon solar cells. In: *Applied Physics Letters* 101 (2012), Nr. 123904, S. 123904–1 – 123904–4
- [113] SINTON, R. A. ; CUEVAS, A.: A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization. In: *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Conference 2010, Glasgow, United Kingdom, 2010*
- [114] SONTHEIMER, T. ; PREIDEL, V. ; LOCKAU, D. ; BACK, F. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; LÖCHEL, B. ; ERKO, A. ; SCHMIDT, F. ; SCHNEGG, S. ; LIPS, K. ; BECKER, C. ; RECH, B.: Correlation between structural and opto-electronic characteristics of crystalline Si microhole arrays for photonic light management. In: *Journal of Applied Physics* 114 (2013), Nr. 17. – 173513
- [115] BECKER, C. ; PREIDEL, V. ; SONTHEIMER, T. ; KLIMM, C. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; BOCKMEYER, M. ; RECH, M.: Direct growth of periodic silicon nanostructures on imprinted glass for photovoltaic and photonic applications. In: *Physica Status Solidi C* 9 (2012), Nr. 10-11, S. 2079–2082
- [116] BECKER, C. ; WYSS, P. ; EISENHAEUER, D. ; PROBST, J. ; PREIDEL, V. ; HAMMERSCHMIDT, M. ; BURGER, S.: $5 \times 5 \text{ cm}^2$ silicon photonic crystal slabs on glass and plastic foil exhibiting broadband absorption and high-intensity near-fields. In: *Scientific Reports* 4 (2014), Nr. 5886, S. 1–7
- [117] PREIDEL, V. ; LOCKAU, D. ; SONTHEIMER, T. ; BACK, F. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; RECH, B. ; BECKER, C.: Analysis of absorption enhancement in tailor-made periodic polycrystalline silicon microarrays. In: *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 7 (2013), Nr. 12, S. 1045–1049
- [118] LOCKAU, D. ; SONTHEIMER, T. ; BECKER, C. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; SCHMIDT, F. ; RECH, B.: Nanophotonic light trapping in 3-dimensional thin-film silicon architectures. In: *Optics Express* 21 (2012), Nr. S1, S. A42–A52
- [119] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- [120] WANG, E.-C. ; MOKKAPATI, S. ; WHITE, T. P. ; SODERSTROM, T. ; VARLAMOV, S. ; CATCHPOLE, K. R.: Light trapping with titanium dioxide diffraction gratings fabricated by nanoimprinting. In: *Progress in Photovoltaics: Research & Applications* (2012)
- [121] SODERSTROM, T. ; WANG, Q. ; ONG, D. ; KUNZ, O. ; VARLAMOV, V.: Light confinement in e-beam evaporated thin film polycrystalline silicon solar cells. In: *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 5 (2011), Nr. 5-6, S. 181–183
- [122] PERRY, D. L.: *Handbook of inorganic compounds*. Taylor & Francis, 2011

- [123] PREIDEL, V. ; AMKREUTZ, D. ; SONTHEIMER, T. ; BACK, F. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; RECH, B. ; BECKER, C.: A novel light trapping concept for liquid phase crystallized poly-Si thin-film solar cells on periodically nanoimprinted glass substrates. In: *Proc. SPIE*, 2013, S. 882307–882307–6
- [124] SCHULZE, T. F. ; BEUSHAUSEN, H. N. ; LEENDERTZ, C. ; DOBRICH, A. ; RECH, B. ; KORTE, L.: Interplay of amorphous silicon disorder and hydrogen content with interface defects in amorphous/crystalline silicon heterojunctions. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 252102
- [125] BURGER, S. ; ZSCHIEDRICH, L. ; POMPLUN, J. ; SCHMIDT, F.: JCMsuite: An adaptive FEM solver for precise simulations in nano-optics. In: *Integrated Photonics and Nanophotonics Research and Applications*, 2008
- [126] PALIK, E. D.: *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, 1985
- [127] SONTHEIMER, T. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; BOCKMEYER, M. ; LOCKAU, D. ; KLIMM, C. ; BECKER, C. ; RECH, B.: Light harvesting architectures for electron beam evaporated solid phase crystallized Si thin film solar cells: Statistical and periodic approaches. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012), Nr. 17, S. 2303–2307
- [128] VARLAMOV, S. ; DORE, J. ; EVANS, R. ; ONG, D. ; EGGLESTON, B. ; KUNZ, O. ; SCHUBERT, U. ; YOUNG, T. ; HUANG, J. ; SODERSTROM, T. ; OMAKI, K. ; KIM, K. ; TEAL, A. ; JUNG, M. ; YUN, J. ; PAKHURUDDIN, Z. M. ; EGAN, R. ; GREEN, M. A.: Polycrystalline silicon on glass thin-film solar cells: A transition from solid-phase to liquid-phase crystallised silicon. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013), Nr. 0, S. 246–255
- [129] BECKER, C. ; AMKREUTZ, D. ; SONTHEIMER, T. ; PREIDEL, V. ; LOCKAU, D. ; HASCHKE, J. ; JOGSCHIES, L. ; KLIMM, C. ; MERKEL, J.J. ; PLOCICA, P. ; STEFFENS, S. ; RECH, B.: Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives. In: *Solar Energy Materials* 119 (2013), S. 112–123
- [130] DORE, J. ; EVANS, R. ; SCHUBERT, U. ; EGGLESTON, B. D. ; ONG, D. ; KIM, K. ; HUANG, J. ; KUNZ, O. ; KEEVERS, M. ; EGAN, R. ; VARLAMOV, S. ; GREEN, M. A.: Thin-film polycrystalline silicon solar cells formed by diode laser crystallisation. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21 (2013), Nr. 6, S. 1377–1383
- [131] BECKER, C. ; LOCKAU, D. ; SONTHEIMER, T. ; SCHUBERT-BISCHOFF, P. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; BOCKMEYER, M. ; SCHMIDT, F. ; RECH, B.: Large-area 2D periodic crystalline silicon nanodome arrays on nanoimprinted glass exhibiting photonic band structure effects. In: *Nanotechnology* 23 (2012), S. 135302 (6pp)
- [132] KLEBER, W. ; BAUTSCH, H.-J. ; BOHM, J (Hrsg.) ; KLIMM, D. (Hrsg.): *Einführung in die Kristallographie*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2010
- [133] WANG, Z.-J. ; TSUREKAWA, S. ; IKEDA, K. ; SEKIGUCHI, T. ; WATANABE, T.: Relationship between electrical activity and grain boundary structural configuration in polycrystalline silicon. In: *Interface Science* 7 (1999), Nr. 2, S. 197–205. – ISSN 0927–7056
- [134] YANG, K. ; SCHWUTTKE, G. H. ; CISZEK, T. F.: Structural and electrical characterization of crystallographic defects in silicon ribbons. In: *Journal of Crystal Growth* 50 (1980), S. 301–310

- [135] CHEN, J. ; SEKIGUCHI, T. ; YANG, D. ; YIN, F. ; KIDO, K. ; TSUREKAWA, S.: Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline silicon. In: *Journal of Applied Physics* 96 (2004), Nr. 10, S. 5490–5495
- [136] MATARÉ, H. F.: Carrier transport at grain boundaries in semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 56 (1984), Nr. 10, S. 2605–2631
- [137] SEIFERT, W. ; AMKREUTZ, D. ; ARGUIROV, T. ; KRAUSE, M. ; SCHMIDT, M.: Analysis of electron-beam crystallized large grained Si films on glass substrate by EBIC, EBSD and PL. In: *Solid State Phenomena* 178-179 (2011), S. 116–121
- [138] STEFFENS, S.: *Analyse von Defekten in fest- und flüssigphasenkristallisierten Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf Glassubstrat*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2014
- [139] ARAGONA, F. Secco d.: Dislocation etch for (100) planes in silicon. In: *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972), Nr. 7, S. 948–951
- [140] SCHAARWÄCHTER, W.: Zum Mechanismus der Versetzungsätzung I. Die Bildung zweidimensionaler Lochkeime an den Enden von Versetzungslinien. In: *Physica Status Solidi B* 12 (1965), Nr. 1, S. 375–382
- [141] WILLIAMS, D. B. ; CARTER, C. B.: *Transmission electron microscopy: A textbook for material sciences*. Springer Science + Business Media, 2009
- [142] JANZ, S.: *Amorphous Silicon Carbide for Photovoltaic Applications*, Universität Konstanz, Diss., 2006
- [143] KÜHNAPFEL, S. ; AMKREUTZ, D. ; KLIMM, C ; NICKEL, N. H.: Excimer laser crystallization of a-SiC_x on glass. In: *Canadian Journal of Physics* (2014)
- [144] URBAN, S. ; FALK, F: Laser crystallization of amorphous SiC thin films on glass. In: *Applied Surface Science* 184 (2001), Nr. 1–4, S. 356 – 361
- [145] MARTIENSSEN, W. (Hrsg.) ; WARLIMONT, H. (Hrsg.): *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer Berlin Heidelberg, 2005
- [146] ZHAO, J.-H. ; RYAN, T. ; HO, P. S. ; MCKERROW, A. J. ; SHIH, W.-Y.: Measurement of elastic modulus, Poisson ratio, and coefficient of thermal expansion of on-wafer submicron films. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 6421–6424
- [147] BLECH, I. ; COHEN, U.: Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films. In: *Journal of Applied Physics* 53 (1982), S. 4202–4207
- [148] SNEAD, L. L. ; NOZAWA, T. ; KATOH, Y. ; BYUN, T.-S. ; KONDO, S. ; PETTI, D. A.: Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. In: *Journal of Nuclear Materials* 371 (2007), S. 329 – 377
- [149] CUEVAS, A. ; KERR, M. J. ; SAMUNDSETT, C. ; FERRAZZA, G. F. and C. F. and Colletti: Millisecond minority carrier lifetimes in n-type multicrystalline silicon. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 26, S. 4952–4954
- [150] COTTER, J. E. ; GUO, J. H. ; COUSINS, P. J. ; ABBOTT, M. D. ; CHEN, F. W. ; FISHER, K. C.: P-type versus n-type silicon wafers: Prospects for high-efficiency commercial silicon solar cells. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 53 (2006), Nr. 8, S. 1893–1901

- [151] MACDONALD, D. ; GEERLIGS, L. J.: Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 18, S. 4061–4063
- [152] BOTHE, K. ; SINTON, R. ; SCHMIDT, J.: Fundamental boron–oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon. In: *Progress in Photovoltaics: Research & Applications* 13 (2005), Nr. 4, S. 287–296
- [153] BUONASSISI, T. ; ISTRATOV, A. A. ; PICKETT, M. D. ; HEUER, M. ; KALEJS, J. P. ; HAHN, G. ; MARCUS, M. A. ; LAI, B. ; CAI, Z. ; HEALD, S. M. ; CISZEK, T. F. ; CLARK, R. F. ; CUNNINGHAM, D. W. ; GABOR, A. M. ; JONCZYK, R. ; NARAYANAN, S. ; SAUAR, E. ; WEBER, E. R.: Chemical natures and distributions of metal impurities in multicrystalline silicon materials. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14 (2006), Nr. 6, S. 513–531
- [154] KITTLER, M. ; ULHAQ-BOUILLET, C. ; HIGGS, V.: Influence of copper contamination on recombination activity of misfit dislocations in SiGe/Si epilayers: Temperature dependence of activity as a marker characterizing the contamination level. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), Nr. 7, S. 4573–4583
- [155] SEIBT, M. ; KHALIL, R. ; KVEDER, V. ; SCHROETER, W.: Electronic states at dislocations and metal silicide precipitates in crystalline silicon and their role in solar cell materials. In: *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 96 (2009), Nr. 1, S. 235–253
- [156] MARTINUZZI, S. ; PALAIS, O. ; PASQUINELLI, M. ; FERRAZZA, F.: N-type multicrystalline silicon wafers and rear junction solar cells. In: *The European Physical Journal - Applied Physics* 32 (2005), 12, S. 187–192
- [157] WODITSCH, P. ; STOLLWERCK, G. ; HAESLER, C. ; KOCH, W.: *Multikristallines Silicium mit einem geringen Anteil an aktiven Korngrenzen*. 2000
- [158] BRENDL, K. ; NICKEL, N. H. ; LIPS, K. ; FUHS, W.: An electron-spin-resonance study of laser crystallized polycrystalline silicon. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 338–340 (2004), Nr. 0, S. 262 – 265
- [159] *Kapitel Structure and properties of dislocations in silicon*. In: KITTLER, M ; REICHE, M.: *Crystalline silicon - properties and uses*. InTech, 2011, S. 57–80
- [160] HIRSCH, P. B.: Dislocations in semiconductors. In: *Materials Science and Technology* 1 (1985), Nr. 9, S. 666–677
- [161] DUESBERY, M. S. ; RICHARDSON, G. Y.: The dislocation core in crystalline materials. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (1991), Nr. 1, S. 1–46
- [162] SIEVERTS, E. G.: Classification of defects in silicon after their g-values. In: *Physica Status Solidi B* 120 (1983), Nr. 12, S. 11–28
- [163] HASEGAWA, S. ; TAKENAKA, S. ; KURATA, Y.: Plasma-hydrogenation effects on conductivity and electron spin resonance in undoped polycrystalline silicon. In: *Journal of Applied Physics* 53 (1982), Nr. 7, S. 5022–5027
- [164] TAJIMA, M. ; TOKITA, M. ; WARASHINA, M.: Photoluminescence due to oxygen precipitates distinguished from the D lines in annealed Si. In: *Materials Science Forum* 196–201 (1995), S. 1749–1754

- [165] TAJIMA, M. ; TAKENO, H. ; ABE, T.: Characterization of point defects in Si crystals by highly spatially resolved photoluminescence. In: *Materials Science Forum* 83-87 (1992), S. 1327–1332
- [166] DROZDOV, N. A. ; PATRIN, A. A. ; TKACHEV, V. D.: Recombination radiation on dislocations in silicon. In: *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics* 23 (1976), Nr. 11, S. 597–599
- [167] KITTLER, M. ; SEIFERT, W. ; ARGUIROV, T. ; TARASOV, I. ; SEIFERT, W.: Room-temperature luminescence and electron-beam-induced current (EBIC) recombination behaviour of crystal defects in multicrystalline silicon. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 72 (2002), Nr. 1–4, S. 465 – 472
- [168] LELIKOV, Yu. S. ; REBANE, Yu. T. ; RUVIMOV, S. ; SITNIKOVA, A. A. ; TARHIN, D. V. ; SHRETER, Yu. G.: A classification of the dislocation-related photoluminescence in silicon. In: *Physica Status Solidi B* 172 (1992), Nr. 1, S. 53–63
- [169] HIGGS, V. ; KIGHTLEY, P. ; GOODHEW, P. J. ; AUGUSTUS, P. D.: Metal-induced dislocation nucleation for metastable SiGe/Si. In: *Applied Physics Letters* 59 (1991), Nr. 7, S. 829–831
- [170] SAUER, R. ; WEBER, J. ; STOLZ, J. ; WEBER, E.R. ; KÜSTERS, K.-H. ; ALEXANDER, H.: Dislocation-related photoluminescence in silicon. In: *Applied Physics A* 36 (1985), Nr. 1, S. 1–13
- [171] KOSHKY, Y. ; OSTAPENKO, S. ; TARASOV, I. ; MCHUGO, S. ; KALEJS, J. P.: Scanning room-temperature photoluminescence in polycrystalline silicon. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 11, S. 1555–1557
- [172] KVEDER, V. ; KITTLER, M.: Dislocations in silicon and D-band luminescence for infrared light emitters. In: *Materials Science Forum* 590 (2008), S. 26–56
- [173] SHELBY, J. E.: *Introduction to glass science and technology*. 2. The Royal Society of Chemistry, 2005
- [174] LETZ, M. ; GUNDELACH, H.-H. ; WEGENER, H.: *Kondensator und Verfahren zur Herstellung eines solchen*. 2010
- [175] HÄSSLER, C ; HÖFS, H.-U. ; KOCH, W. ; STOLLWERCK, G. ; MÜLLER, A. ; KARG, D. ; PENSL, G: Formation and annihilation of oxygen donors in multicrystalline silicon for solar cells. In: *Materials Science and Engineering: B* 71 (2000), Nr. 1–3, S. 39 – 46
- [176] GABRIEL, O. ; FRIJNTS, T. ; CALNAN, S. ; RING, S. ; KIRNER, S. ; OPITZ, A. ; ROTHERT, I. ; RHEIN, H. ; ZELT, M. ; BHATTI, K. ; ZOLLONDZ, J.-H. ; HEIDELBERG, A. ; HASCHKE, J. ; AMKREUTZ, D. ; GALL, S. ; FRIEDRICH, F. ; STANNOWSKI, B. ; RECH, B. ; SCHLATMANN, R.: PECVD intermediate and absorber layers applied in liquid-phase crystallized silicon solar cells on glass substrates. In: *Photovoltaics, IEEE Journal of* (2014). – im Prozess der Veröffentlichung
- [177] REISS, P. ; HASCHKE, J. ; KORTE, L. ; MINGIRULLI, N. ; AMKREUTZ, D. ; LEENDERTZ, C. ; TEODOREANU, A.-M. ; RECH, B.: Short circuit current loss analysis of electron beam crystallized silicon solar cells on glass by numerical computer simulation. In: *Proceedings of the 27th European Solar Energy Conference, 2012*, S. 2396–2399

- [178] GREEN, Martin A.: Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. In: *Solar energy materials and solar cells* 92 (2008), Nr. 11, S. 1305–1310
- [179] OH, J. ; YUAN, H.-C. ; BRANZ, H. M.: An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures. In: *Nature Nanotechnology* 7 (2012), S. 743–748
- [180] GUILLEVIN, N. ; NABER, R. C. G. ; GEERLIGS, L. J. ; WEEBER, A. W.: High efficiency n-type multicrystalline solar cells. In: *19th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules; Materials and Processes, August 9-12, 2009, Vail, Co., USA*. 2009
- [181] PETER, K. ; ENEBAKK, E. ; FRIESTAD, K. ; TRONSTAD, R. ; DETHLOFF, C.: Investigation of multicrystalline silicon solar cells from solar grade silicon feedstock. In: *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2005*, S. 616–618
- [182] SCHULTZ, O. ; GLUNZ, S. W. ; WILLEKE, G. P.: Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12 (2004), Nr. 7, S. 553–558
- [183] LOCKAU, D. ; HAMMERSCHMIDT, M. ; HASCHKE, J. ; BLOME, M. ; RUSKE, F. ; SCHMIDT, F. ; RECH, B.: A comparison of scattering and non-scattering anti-reflection designs for back contacted polycrystalline thin film silicon solar cells in superstrate configuration. In: *Proc. SPIE 9140, Photonics for Solar Energy Systems V*, 2014

ANHANG A

Ergänzende Ergebnisse

Einfluss der SiC_x -Schicht auf die Lichteinkopplung

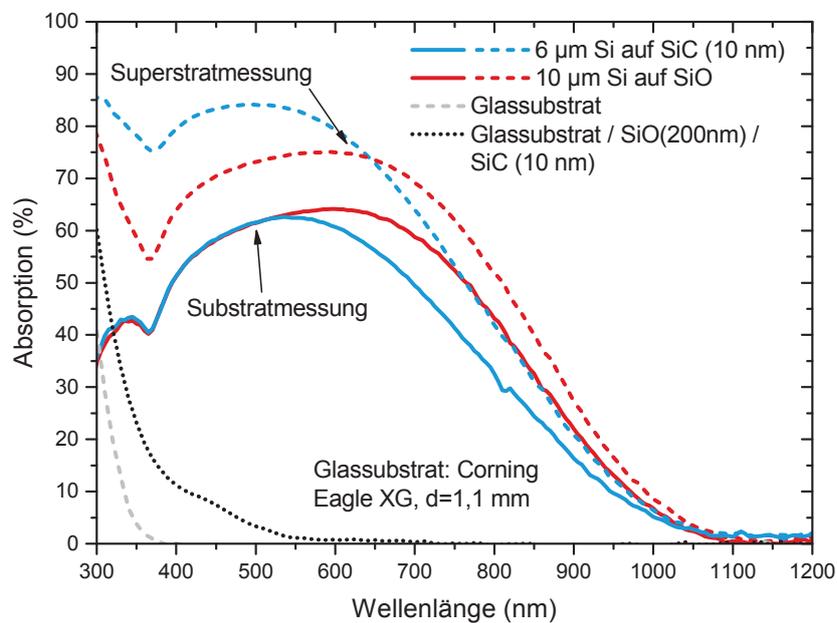


Abbildung A.1: Absorptionsmessungen in Sub- und Superstratkonfiguration einer planaren $6\ \mu\text{m}$ dicken Si-Schicht auf einem Schichtstapel aus SiC_x (10 nm) sowie einer planaren $10\ \mu\text{m}$ dicken Si-Schicht SiO_x (200 nm), welche direkt auf einer SiO_x -Schicht (200 nm) abgeschieden wurde. Weiterhin ist die Absorption des verwendeten Glassubstrats (Corning Eagle XG mit einer Dicke von 1,1 mm) mit und ohne SiC_x - SiO_x -Schichtsystem gezeigt (vor dem Kristallisationsprozess). Trotz der unterschiedlichen Schichtdicken der Si-Schichten lässt sich aus dem Vergleich der Absorption für $\lambda < 550\ \text{nm}$ auf eine Reduktion der Reflektivität durch die, infolge des Kristallisationsprozesses, nanokristalline SiC_x -Schicht schließen.

Absorption im Substrat und Sol-Gel

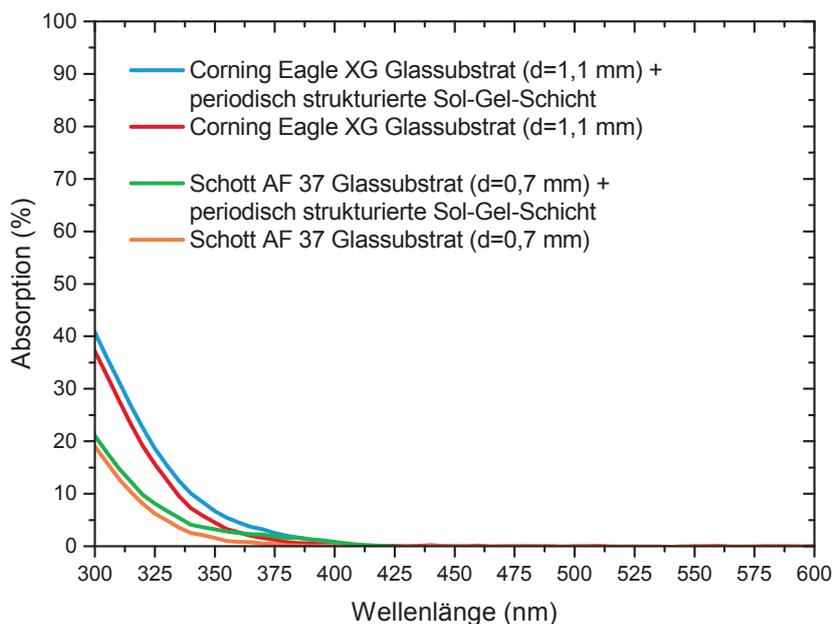


Abbildung A.2: Absorptionskurven des Glases Corning Eagle XG (Dicke 1,1 mm) von der Firma Dow Corning sowie des Glases Schott AF 37 (Dicke 0,7 mm) von der Firma Schott AG jeweils mit und ohne eine 2 μm -periodische strukturierte Sol-Gel-Schicht. Im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm bis 400 nm lässt sich ein durch die Sol-Gel-Schicht bedingter Anstieg der Absorption von bis zu 4% beobachten.

Korngröße auf stark strukturiertem und planarem Substrat

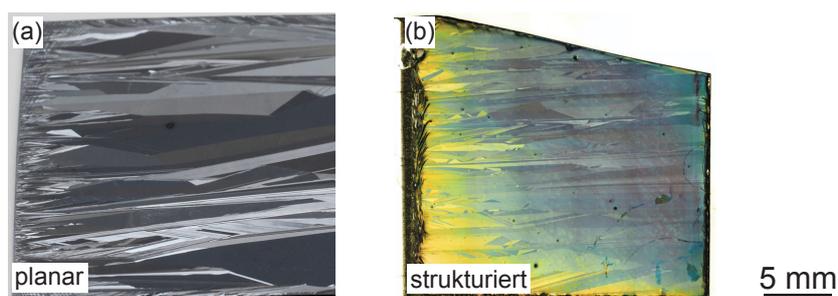


Abbildung A.3: Foto einer flüssigphasenkristallisierten Si-Schicht auf einem planaren Substrat (a) [20] sowie Lichtmikroskopaufnahme einer Si-Schicht auf einem stark strukturierten 2 μm periodischen Substrat (b). Zur Visualisierung der Kornstruktur wurde die Oberfläche mit einer alkalischen Ätzlösung strukturiert (planares Substrat) bzw. mit einer poly-Si-Ätze behandelt (strukturiertes Substrat). Die Si-Schicht auf dem planaren Substrat weist deutlich größere Kornstrukturen als die Si-Schicht auf dem strukturierten Substrat auf.

EBSD-Aufnahmen der moderat strukturierten Si-Schicht

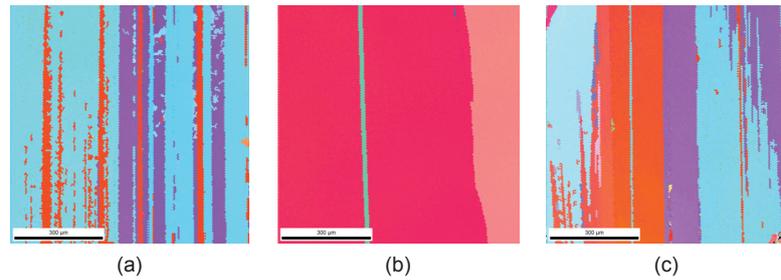


Abbildung A.4: EBSD-Aufnahmen einer 10 µm dicken flüssigphasenkristallisierten Si-Schicht auf einer statistischen Substrattextur mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit von ca. 45 nm und lateralen Strukturgrößen von 1 µm.

Einfluss der Zwischenschichtdicke auf die Korngröße

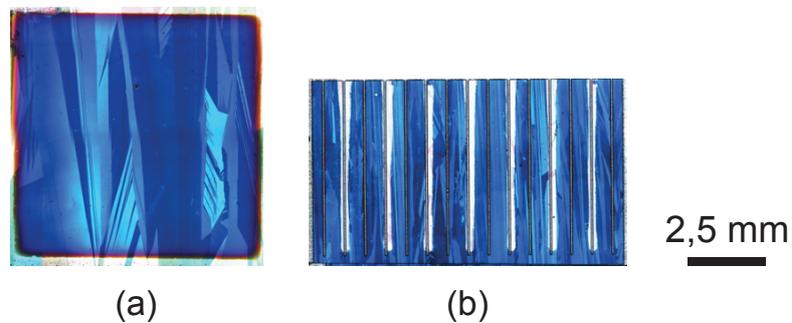


Abbildung A.5: Lichtmikroskopaufnahmen einer Solarzellenteststruktur auf einem stark strukturierten Substrat (a), welches vor der Si-Abscheidung lediglich mit einer 20 nm dicken SiO_x -Passivierungsschicht beschichtet wurde, sowie einer FrontERA-Solarzelle auf einem stark strukturierten Substrat (b) mit einem SiO_x - SiN_x - SiO_x -Schichtstapel, welcher eine Gesamtdicke von 300 nm aufweist. Als Substrattextur wurde eine 2 µm-periodische Kreuzgitterstruktur mit einer Strukturhöhe von 1 µm und einem Aspektverhältnis von 1,7 verwendet.

ANHANG B

Liste der Publikationen

Patentanmeldung

- Deutsches Patent 10 2013 109 163.9, Verfahren zur Herstellung polykristalliner, 3D-Strukturen aufweisender Siliziumschichten homogener Dicke, angemeldet: 23.08.2013, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Erfinder: D. Amkreutz, V. Preidel, B. Rech, T. Sontheimer, C. Becker.

Peer-Reviewed Journalpaper

- PREIDEL, V. ; LOCKAU, D. ; SONTHEIMER, T. ; BACK, F. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; RECH, B. ; BECKER, C.: Analysis of absorption enhancement in tailor-made periodic polycrystalline silicon microarrays. In: *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 7 (2013), Nr. 12, S. 1045–1049.
- BECKER, C. ; PREIDEL, V. ; AMKREUTZ, D. ; HASCHKE, J. ; RECH, B.: Double-side textured liquid phase crystallized silicon thin-film solar cells on nanoimprinted glass. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 135 (2015), S. 2-7
- BECKER, C. ; WYSS, P. ; EISENHAUER, D. ; PROBST, J. ; PREIDEL, V. ; HAMMERSCHMIDT, M. ; BURGER, S.: $5 \times 5 \text{ cm}^2$ silicon photonic crystal slabs on glass and plastic foil revealing broadband absorption and high-intensity near-fields. In: *Scientific Reports* 4 (2014), Nr. 5886.
- FRIEDRICH, F. ; HERFURTH, N. ; TEODOREANU, A.-M. ; SONTHEIMER, T. ; PREIDEL, V. ; RECH, B. ; BOIT, C.: Micro-contacting of single and periodically arrayed columnar silicon structures by focused ion beam techniques. In: *Applied Physics Letters* 104 (2014), Nr. 24, 242104.
- LOCKAU, D. ; SONTHEIMER, T. ; PREIDEL, V. ; BECKER, C. ; RUSKE, F. ; SCHMIDT, F. ; RECH, B.: Advanced microhole arrays for light trapping in thin film silicon solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 125 (2014), S. 298-304.
- SONTHEIMER, T. ; PREIDEL, V. ; LOCKAU, D. ; BACK, F. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; LÖCHEL, B. ; ERKO, A. ; SCHMIDT, F. ; SCHNEGG, A. ; LIPS, K. ; BECKER, C. ; RECH, B.: Correlation between structural and opto-electronic characteristics of crystalline Si microhole arrays for photonic light management. In: *Journal of Applied Physics* 114 (2013), Nr. 17, 173513.

- BECKER, C. ; AMKREUTZ, D. ; SONTHEIMER, T. ; PREIDEL, V. ; LOCKAU, D. ; HASCHKE, J. ; JOGSCHIES, L. ; KLIMM, C. ; MERKEL, J. J. ; PLOCICA, P. ; STEFFENS, S. ; RECH, B.: Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013) , Nr. 112 - 123.
- BECKER, C. ; PREIDEL, V. ; SONTHEIMER, T. ; KLIMM, C. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; BOCKMEYER, M. ; RECH, B.: Direct growth of periodic silicon nanostructures on imprinted glass for photovoltaic and photonic applications. In: *Physica Status Solidi C* 9 (2012), Nr. 10-11, S. 2079-2082.

Konferenzbeiträge

- PREIDEL, V. ; AMKREUTZ, D. ; SONTHEIMER, T. ; BACK, F. ; RUDIGIER-VOIGT, E. ; RECH, B. ; BECKER, C.: A novel light trapping concept for liquid phase crystallized poly-Si thin-film solar cells on periodically nanoimprinted glass substrates. In: *Proc. SPIE* 8823, Thin Film Solar Technology V, 882307 (September, 2013).
- BECKER, C. ; XAVIER, J. ; PREIDEL, V. ; WYSS, P. ; SONTHEIMER, T. ; RECH, B. ; PROBST, J. ; HÜLSEN, C. ; LÖCHEL, B. ; ERKO, A. ; BURGER, S. ; SCHMIDT, F. ; BACK, F. ; RUDIGIER-VOIGT, E.: Nanophotonic light trapping in polycrystalline silicon thin-film solar cells using periodically nanoimprint-structured glass substrates. In: *Proc. SPIE* 8824, Next Generation (Nano) Photonic and Cell Technologies for Solar Energy Conversion IV, 88240D (September, 2013).
- LOCKAU, D. ; SONTHEIMER, T. ; PREIDEL, V. ; BECKER, C. ; RUSKE, F. ; SCHMIDT, F. ; RECH, B.: Optical properties and limits of a large-area periodic nanophotonic light trapping design for polycrystalline silicon thin film solar cells. In: *MRS Proceedings*, 1493, S. 59-64 (2013).

ANHANG C

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Arbeit am Helmholtz-Zentrum Berlin unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei:

- Prof. Dr. Bernd Rech für die Möglichkeit, am Helmholtz-Zentrum zu promovieren, und die ausgezeichnete Betreuung während der letzten drei Jahre.
- Prof. Dr. Christiane Becker für die großartige Betreuung sowie die stetige Gesprächs- und Hilfsbereitschaft, sowohl bei inhaltlichen als auch bei organisatorischen Fragen.
- Dr. Eveline Rudigier-Voigt sowie der Schott AG für die finanzielle Unterstützung, die Bereitsstellung nanoimprintstrukturierter Substrate, die fachlichen Ratschläge sowie für die Betreuung dieser Arbeit.
- Prof. Dr. Marko Topič für die Bereitschaft, diese Arbeit als Gutachter zu bewerten.
- Franziska Back von der Schott AG für die große Unterstützung bei der Nanoimprint-technologie.
- Dr. Tobias Sontheimer für die gute Zusammenarbeit und seine stets hilfreiche Meinung.
- Dr. Daniel Lockau für die optischen Simulationen.
- Carola Klimm für die unzähligen REM-Aufnahmen.
- Dr. Daniel Amkreutz und Paul Plocica für die Durchführung der Flüssigphasenkristallisation und die vielen hilfreichen Diskussionen.
- Dr. Winfried Seifert für die EBIC- sowie André Klossek für die PL-Messungen.
- Kerstin Jacob und Mona Wittig für die große Unterstützung bei technologischen Fragestellungen sowie für die Hilfe bei der Prozessierung der Solarzellen.
- Erhard Conrad, Martin Reiche, Stefan Common, Onno Gabriel und Martin Muske für die vielen Schichtdepositionen.
- Ulrike Bloeck und Dr. Markus Wollgarten für die TEM-Analysen.
- Holger Reich, Moshe Weizmann und Sven Kühnapfel für die Laserkristallisation.
- Karola Mack, Tobias Hänel, Dr. Marc Gluba, Dr. Alexander Schnegg, Dr. Jörg Rappich und Dr. Gerald Troppenz für die Hilfe bei der Charakterisierung der Schichten und Solarzellen.
- Meinem Schreibtischnachbarn Jan Haschke für die sehr nette gemeinsame Zeit sowie die vielen fachlichen Ratschläge.
- Der gesamten Nano-Sippe sowie Dr. Simon Steffens und Jane Merkel für die freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die unzähligen Kuchen.