

Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang mit Atomlagenabscheidung als Schottky-Tunnel-Solarzelle auf nanostrukturiertem Silizium



seit 1558

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Florian Talkenberg

geboren am 17. Februar 1982 in Lübeck

Gutachter:

1. Prof. Dr. Frank Schmidl
Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. PD Dr. Fritz Falk
Leibniz-Institut für Photonische Technologien Jena
3. Prof. Dr. Carsten Agert
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Tag der Disputation: 12.04.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Aufbau und Komponenten der Solarzelle	7
2.2	Kennlinien und charakteristische Größen einer Solarzelle	8
2.3	Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang	10
2.3.1	Aufbau und Funktionsprinzip	10
2.3.2	Bandstruktur	12
2.3.3	Ladungstransport und Wirkungsgrad	16
3	Experimentelle Methoden	20
3.1	Atomlagenabscheidung	20
3.2	Nasschemisches Ätzen von Nanostrukturen	22
3.3	Strom-Spannungs-Kennlinie unter Solarsimulator	25
3.4	Effektive Barrierenhöhe	26
4	Ergebnisse	28
4.1	Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle	28
4.1.1	Herstellung	28
4.1.2	ALD-Prozess und Grenzflächenbildung	30
4.1.2.1	ALD-Präkursor-Dosiswiederholung	30
4.1.2.2	Plasma-Vorbehandlung des Silizium-Substrates	33
4.1.3	Silizium und Dielektrika	38
4.1.3.1	Dotierung des Silizium-Substrates	38
4.1.3.2	Dielektrikum der Isolatorschicht	43
4.2	Nanostrukturierte Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle	47
4.2.1	Herstellung	48
4.2.2	Charakterisierung der Nanostrukturen	51
4.2.2.1	Morphologie	51
4.2.2.2	Absorption	54
4.2.3	Elektrische Charakterisierung	56
4.2.3.1	Poröse schwammartige Nanostruktur (psNs) mit Glättung (psNs+G)	57
4.2.3.2	Aufweitung der porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs-A)	61
4.2.3.3	Poröse Oktagon-Nanostrukturen (pONs)	62
4.2.3.4	Interner Absorptionswirkungsgrad	65
4.2.4	Beschichtungstiefe	67
5	Diskussion	70
5.1	Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle	70
5.1.1	ALD-Prozess und Grenzflächenbildung	70

5.1.2	Silizium und Dielektrika	74
5.2	Nanostrukturierte Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle.....	80
5.2.1	Absorptionsverhalten der Nanostrukturen	80
5.2.2	Beschichtungstiefe und ihre Homogenität auf nanostrukturierten Siliziumoberflächen	82
5.2.3	Leistungssteigerung der Solarzelle	86
6	Zusammenfassung und Ausblick	89
A	Anhang	95
A.1	Grundlagen.....	95
A.1.1	Tunnel-Modell für einen Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang	95
A.1.1	ALD Prozess-Reaktionen.....	99
A.1.1	Abscheideraten.....	101
A.2	Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle.....	102
A.2.1	Übersicht TEM-Aufnahmen	102
A.2.2	Solarzellenparameter auf hochdotiertem Silizium (n^{++} , p^{++}).....	103
A.2.3	J - V -Kennlinien auf hochdotiertem p^{++} -Silizium	103
A.2.4	Parallelwiderstände (Shunt)	104
A.2.5	Idealitätsfaktoren	105
A.3	Nanostrukturierte Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle.....	106
A.3.1	Silberpartikelabscheidung.....	106
A.3.2	Parallelwiderstände (Shunt)	109
A.3.3	Sonnenspektrum.....	109
A.3.4	Absorption Nanostrukturen.....	110
A.3.5	REM-Bild Oberfläche AZO.....	111
A.3.6	Aufnahmen der nanostrukturierten Substrate	112
	Abbildungsverzeichnis	113
	Tabellenverzeichnis	118
	Abkürzungen und Variablen.....	119
	Literaturverzeichnis	120
	Lebenslauf	129
	Eigene Publikationen	130
	Danksagung	131
	Ehrenwörtliche Erklärung	132

1 Einleitung

Die Sonne ist das Objekt mit der höchsten Leuchtkraft in unserem Sonnensystem. In einem Abstand von ca. 150 Mio. Kilometern (1 Astronomische Einheit (AE)) beträgt die Strahlungsleistung beim Auftreffen auf die Erdatmosphäre 1367 W/m^2 (Solarkonstante) [1]. Pro Jahr trifft so eine Energie von $1,53 \cdot 10^{18} \text{ kWh}$ auf die Erde, wohingegen der Bedarf an Energie pro Jahr (2009) bei $1,43 \cdot 10^{14} \text{ kWh}$ liegt [2 (S. 17)]. Durch Absorption in der Atmosphäre verringert sich diese Leistungsdichte. Diese Abschwächung wird durch die Air-Mass-Zahl (AM) beschrieben und ist abhängig von der Position auf der Erdoberfläche. Am häufigsten wird als Referenz der Wert AM1.5 verwendet. Die Strahlungsleistungsdichte beträgt dann auf der Erdoberfläche 1000 W/m^2 [2 (S. 20)].

Mit Ausnahme der Kernspaltung und der Geothermie nutzt die Menschheit indirekt die Energie der Sonne durch die Verbrennung fossiler und nichtfossiler Energieträger (Holz, Kohle, Öl, Gas), jedoch mit dem Nebeneffekt einer stetigen Erhöhung des Kohlendioxidgehaltes in der Atmosphäre [3]. Die Kernenergie birgt ein hohes Risiko (Tschernobyl 1986, Fukushima 2011) und verursacht nicht kalkulierbare Kosten, für die Entsorgung der hochradioaktiven Abfälle [4]. Die Nutzung der Geothermie ist abhängig von den geologischen Gegebenheiten und kann daher nicht flächendeckend eingesetzt werden [5].

Neben Wasser- und Windkraft sowie Biogas ist die Photovoltaik eine wichtige Säule für die zukünftige erneuerbare Energiegewinnung. Im Jahr 2013 betrug der Anteil erneuerbarer Energien am Stromverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland 25,3 % (EU 2012, 23,5 %) mit einem Photovoltaik-Anteil von 5,2 %. Ziel der Bundesregierung ist eine Steigerung auf 40-45 % für das Jahr 2025 (EU 2020, 34 %) [6].

Die Entwicklung der Photovoltaik-Technologie lässt sich in drei Generationen einteilen (Abb. 1.1). Die erste Generation bilden die einkristallinen Silizium-Wafer basierten Solarzellen. Da die Materialkosten bei dieser Generation ca. 70 % der Produktionskosten ausmachen, ist man dazu übergegangen die wachsenden Möglichkeiten der Dünnschicht-Technologien für die Photovoltaik einzusetzen sowie multikristallines Silizium zu verwenden. Die damit erreichte Reduktion des Materials führte zu einer Verringerung der Kosten. Nachteil dieser zweiten Generation ist jedoch, dass ihr Wirkungsgrad auf Dünnschichtbasis geringer (5-10 %) als bei Wafer basierten Zellen (~20 %) der ersten Generation ist. Da diese beiden

Generationen mit einem Halbleiter (Silizium), also eine Bandlücke für die Absorption von Photonen arbeiten, ist ihr Wirkungsgrad durch die Shockley-Queisser-Grenze bei Silizium auf etwa 30 % beschränkt [7, 8 (S. 1 ff.), 9].

Die dritte Generation von Solarzellen verfolgt mehrere Ansätze zur Senkung der Kosten bei gleichzeitiger Steigerung des Wirkungsgrades. Durch Nanostrukturierung der Oberfläche kann die Absorption und die Ladungsträgergeneration verbessert werden [10-17]. Des Weiteren kann durch Verwendung mehrerer Halbleiter mit unterschiedlichen Bandlücken (,Multi-Junction-Solarzelle‘) der Anteil an thermischen Verlusten bei der Absorption von Photonen verringert und die Shockley-Queisser-Grenze so umgangen werden. Unter einer entsprechenden Optik kann ihr Wirkungsgrad als Konzentrator-Solarzelle noch gesteigert werden, derzeit auf bis zu 43 % [18-20]. Grundsätzlich werden in der dritten Generation von

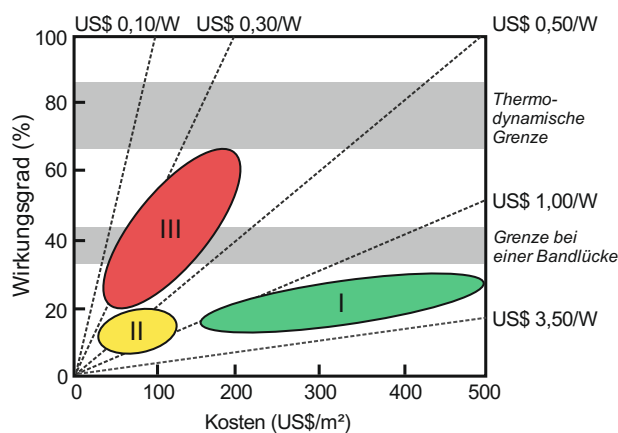


Abb. 1.1 Projektion des Wirkungsgrades zu Kosten pro Fläche von Solarzellen der ersten, zweiten und dritten Generation vgl. [7].

Solarzellen verschieden Konzepte unter Verwendung von Dünnschicht-Technologien und Nanostrukturierungsverfahren verfolgt um die Kosteneffizienz zu steigern [7, 8 (S. 1 ff.)].

Grundlage des hier verwendeten Konzeptes einer Solarzelle der dritten Generation ist eine nanostrukturierte Siliziumoberfläche. Die Strukturierung von Silizium kann dabei durch unterschiedliche Verfahren in das Substrat (,Top-Down‘) wie z. B. durch Reaktives-Ionen-Ätzen (RIE) [21] sowie durch Lithographie-Methoden [22] erfolgen. Ebenso ist es möglich durch Aufwachsen auf ein Substrat mittels Gas-Flüssig-Feststoff-Methode (*engl.* ,Vapour Liquid Solid‘, VLS) [11], welche zu den ,Bottom-Up‘-Verfahren gehört, eine Struktur zu erzeugen. Die genannten Methoden sind jedoch technisch aufwendig und dementsprechend kostenintensiv. Daher setzt diese Arbeit auf die Verwendung eines kostengünstigen und großflächig anwendbaren mehrstufigen nasschemischen Ätzverfahrens, welches die Absorption der Oberfläche im sichtbaren Spektralbereich des Lichtes auf bis zu 90 % steigert [23, 24].

Die Verwendung eines klassischen p-n-Überganges zur Ladungstrennung, welcher in der Regel durch einen Diffusionsprozess erzeugt wird, ist jedoch auf nanostrukturierten

Oberflächen problematisch, da der p-n-Übergang sich in eine Tiefe von bis zu einigen Mikrometern in das Bulk-Material ausdehnt [25, 26]. Die Generierung freier Ladungsträger durch die Absorption von Photonen findet aber hauptsächlich oberflächennah und innerhalb der Nanostruktur statt und nicht unterhalb des p-n-Überganges, wie erforderlich wäre. Die Verwendung eines Heteroüberganges, wie Si/a-Si:H [27], Schottky-Barriere [28], Metall-Isolator-Halbleiter (*engl.* ‚Metal-Insulator-Semiconductor‘, MIS) [29, 30] oder Halbleiter-Isolator-Halbleiter (*engl.* ‚Semiconductor-Insulator-Semiconductor‘, SIS) [31-33], auf der nanostrukturierten Oberfläche ist daher vorteilhafter. Der SIS-Übergang wurde in den 1970er Jahren entwickelt. Da statt einer sehr dünnen Metallschicht von einigen Nanometern wie beim MIS-Übergang eine dickere transparente leitfähige Schicht von bis zu mehreren Mikrometern verwendet wird, ist der SIS-Übergang aus technischer Sicht günstiger. Gegenüber dem Si/a-Si:H-Übergang kann er zudem in einem Prozess realisiert werden. Theoretisch lassen sich mit SIS-Übergang Wirkungsgrade von 25 % erzielen [34]. Daher wird dieser Übergang zur Ladungstrennung in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Ein SIS-Übergang besteht aus zwei Halbleitern, die durch eine dünne dielektrische Schicht getrennt sind. Das Dielektrikum erzeugt eine Potentialbarriere, deren räumliche Ausdehnung mit 0,5-3,0 nm jedoch so gering ist, dass Ladungsträger aus einem Halbleiter durch diese Barriere in den anderen Halbleiter tunneln können [32, 35, 36]. Für eine Anwendung in der Photovoltaik wird ein Basishalbleiter (i.d.R. Silizium) mit einer kleinen Bandlücke verwendet, der als Absorber fungiert. Der zweite Halbleiter muss eine so große Bandlücke besitzen, dass er für einen möglichst großen Spektralbereich transparent erscheint, jedoch sollte sie noch so gering sein, dass er immer noch eine hohe Leitfähigkeit besitzt. Transparente leitfähige Oxide (*engl.* transparent conductive oxide, TCO) wie Indium-Zinnoxid (ITO) oder aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) erfüllen die Anforderungen. Bislang wurde als Dielektrikum zwischen diesen beiden Halbleitern Siliziumoxid (SiO_2) verwendet, welches entweder durch thermische oder eine unbeabsichtigte Oxidation des Siliziums während der Abscheidung des TCOs entsteht. Dies wurden durch verschiedene Verfahren wie Sputtern [37], Sprüh-Pyrolyse [38] sowie chemische [39] und physikalische [40] Gasphasenabscheidung realisiert.

Um andere Dielektrika als Isolatormaterial bzw. Tunnelbarriere verwenden und diese gezielt anpassen zu können, ist ein Verfahren erforderlich, welches Schichten mit hoher Homogenität und präziser Schichtdicke unter 3 nm abscheiden kann. Dies gilt insbesondere für

nanostrukturierte Oberflächen. Die Atomlagenabscheidung (*engl.* ‚Atomic Layer Deposition‘, ALD) ist das Dünnschicht-Verfahren, welches diese Anforderungen bislang am besten erfüllt. Mit ihm ist es möglich Dielektrika und halbleitende Metalloxide im Monolagenbereich gezielt abzuscheiden. Es zeichnet sich durch eine hohe Homogenität auf Oberflächen mit großem Aspektverhältnis aufgrund eines selbstlimitierenden Prozesses aus [41, 42]. Aus diesem Grund solle ALD zur Herstellung des SIS-Überganges auf den nasschemisch geätzten Silizium-Nanostrukturen verwendet werden.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel eine Solarzelle der dritten Generation mit nanostrukturierter Siliziumoberfläche und einem SIS-Übergang herzustellen, zu charakterisieren und damit experimentell die grundlegenden physikalischen Effekte zu identifizieren, die die Wirkungsweise dieser Art der Solarzelle beeinflussen. Damit einhergehend sollen auch Methoden und Ansätze entwickelt werden, um die Effizienz dieser Solarzelle zu verbessern.

Nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen des SIS-Überganges und der Methode des nasschemischen Ätzens von Silizium wird im ersten Abschnitt der Ergebnisse der SIS-Übergang zunächst auf nichtstrukturierten polierten Siliziumoberflächen realisiert. Hierbei werden Modifikationen des ALD-Prozesses, verschiedene Dotierungen des Siliziums und unterschiedliche Dielektrika (Aluminiumoxid (Al_2O_3), Hafniumoxid (HfO_2), Titanoxid (TiO_2)) als Isolatormaterial der Tunnelbarriere in Bezug zu den elektrischen Eigenschaften der Solarzelle untersucht.

Der zweite Abschnitt der Ergebnisse befasst sich zunächst mit der Herstellung der nasschemischen geätzten Nanostrukturen. Dabei werden verschiedene Ansätze zur Anpassung und Modifikation des Ätzprozesses verfolgt. Die hergestellten Nanostrukturen werden bezüglich ihrer Morphologie und ihres Absorptionsverhaltens charakterisiert. Unter Berücksichtigung der im ersten Abschnitt erzielten Ergebnisse werden die Nanostrukturen mit einem SIS-Übergang durch ALD versehen und die Solarzellen elektrisch charakterisiert. Abschließend werden die Ergebnisse ausführlich diskutiert, wobei Grenzflächeneffekte am SIS-Übergang und das Beschichtungsverhalten auf den Nanostrukturen eine hervorzuhebende Rolle spielen.

2 Theoretische Grundlagen

In den Grundlagen wird zunächst eine Übersicht über den Aufbau der Solarzelle gegeben (Abschn. 2.1). Anschließend werden die charakteristischen Kenngrößen von Solarzellen und ihre mathematischen Zusammenhänge erläutert (Abschn. 2.2). Daraufhin wird der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang (Abschn. 2.3, S. 10) detailliert beschrieben, wobei genauer auf das Funktionsprinzip, die Bandstruktur und den Ladungstransport eingegangen wird.

2.1 Aufbau und Komponenten der Solarzelle

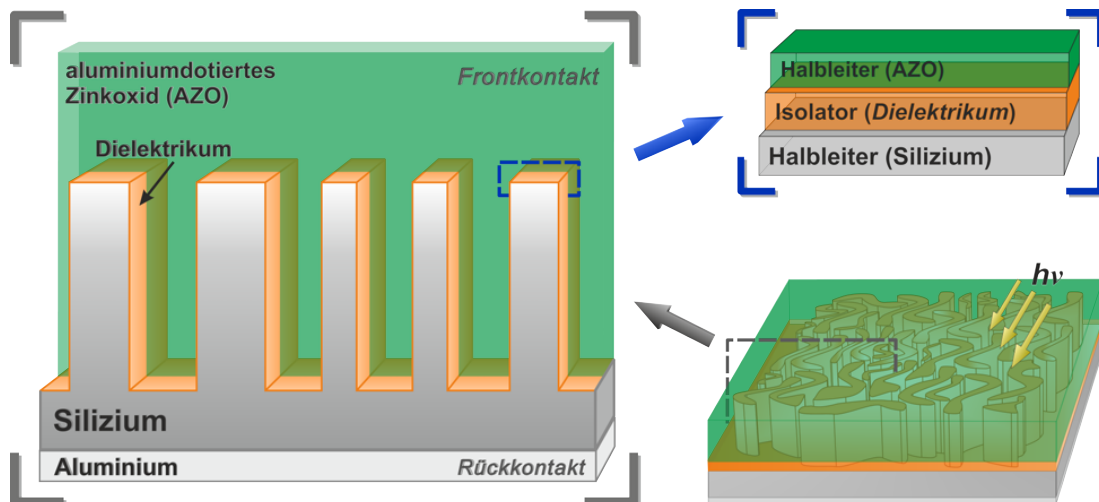


Abb. 2.1 Aufbau der Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle mit nanostrukturierter Siliziumoberfläche.

Die für diese Arbeit hergestellten Solarzellen der 3. Generation lassen sich in zwei Komponenten unterteilen. Die erste Komponente ist der Halbleiter-Isolator-Halbleiter (*engl.* ‚semiconductor-insulator-semiconductor‘, SIS) Heteroübergang. Dieser dient der Trennung der photoinduzierten Ladungsträger. Die zweite Komponente ist die nanostrukturierte Oberfläche des Siliziumsubstrates, welche zur Erhöhung des Absorptionsvermögens des Lichtes im sichtbaren Spektralbereich und der damit angestrebten Steigerung des Wirkungsgrades dient.

Einkristallines Silizium (100) mit einem gesputterten Aluminium-Rückkontakt (300 nm) wird als Basishalbleiter und Substrat verwendet. Mit einem nasschemischen Ätzverfahren (siehe Abschn. 3.2, S. 22) wird eine Nanostruktur in die Siliziumoberfläche geätzt [23]. Der SIS-Heteroübergang wird durch Atomlagenabscheidung (*engl.* ‚Atomic Layer Deposition‘, ALD) (siehe Abschn. 3.1, S. 20) realisiert [42]. Dabei wird die nanostrukturierte Oberfläche zuerst mit sehr dünnen etwa 1-20 Å dicken dielektrischen Isolatorschicht (hier Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2) versehen. Diese muss dabei dünn genug sein um ein Tunneln der Ladungsträger zu gewährleisten. Auf die Isolatorschicht wird ein transparentes leitfähiges Oxid (*engl.* ‚Transparent Conductive Oxid‘, TCO), hier aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO), mit einer Dicke von 460 nm abgeschieden. Der SIS-Heteroübergang besteht somit zwischen Silizium, dem Dielektrikum und AZO. AZO ist gleichzeitig der Frontkontakt der Solarzelle. Zur Verbesserung der Kontaktierung kann auf das AZO noch ein metallischer Front-Gritt aufgebracht werden, worauf im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet wurde.

2.2 Kennlinien und charakteristische Größen einer Solarzelle

Die Strom-Spannung-Kennlinie (I - V) einer Solarzelle lässt sich im Allgemeinen durch die Shockley-Gleichung mit der Elementarladung q , der Boltzmann-Konstante k_B und der

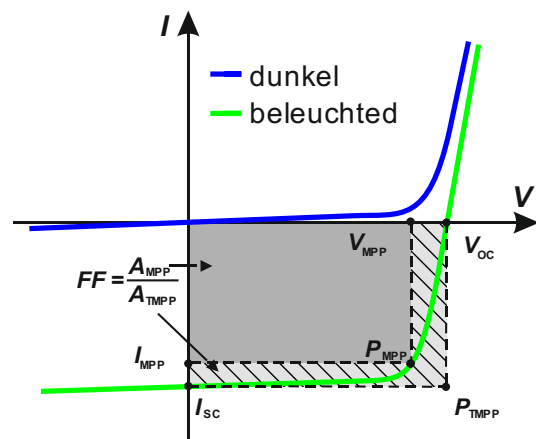


Abb. 2.2 Hell- und Dunkel-Strom-Spannung-Kennlinie einer Solarzelle mit Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstrom I_{sc} , Spannung bei max. Leistung V_{MPP} , Strom bei max. Leistung I_{MPP} , Punkt max. Leistung MPP , theoretischer Punkt max. Leistung $TMPP$ und Füllfaktor FF als Quotient der Flächen A_{MPP} und A_{TMPP} [43 (S. 91 ff.)].

Temperatur T der Solarzelle beschreiben [44].

$$I(V) = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right], \quad n = 1 \quad (2.1)$$

Wird eine Spannung in Durchlassrichtung im unbeleuchteten Zustand an die Diode angelegt, so fließt nach Überschreiten der Schwellspannung ein exponentiell ansteigender Strom, in Sperrrichtung dagegen nur ein sehr geringer Leck- bzw. Sättigungssperrestrom I_s . Wird die Solarzelle beleuchtet, addiert sich zum Gesamtstrom ein Photostrom I_{ph} mit umgekehrten Vorzeichen [43 (S. 91 ff.)].

$$I = I_D - I_{\text{ph}} = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] - I_{\text{ph}} \quad (2.2)$$

Die charakteristischen elektrischen Parameter einer Solarzelle sind die Leerlaufspannung V_{oc} , der Kurzschlussstrom I_{sc} bzw. die Kurzschlussstromdichte J_{sc} und der Füllfaktor FF . V_{oc} und I_{sc} sind dabei abhängig von der Strahlungsstärke und der Bandlücke des verwendeten Halbleiters [43 (S. 91 ff.)].

$$V_{\text{oc}} = V(I = 0) = \frac{nk_B T}{e} \ln\left(\frac{I_{\text{sc}}}{I_s} + 1\right) \quad (2.3)$$

$$I_{\text{sc}} = I(V = 0) = I_{\text{ph}} - I_s(e^0 - 1) = I_{\text{ph}} \quad (2.4)$$

Der Füllfaktor berücksichtigt die Qualität einer Solarzelle. Er ist der Quotient aus der maximalen Leistung und dem Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom bzw. der Quotient der beiden Flächen (siehe Abb. 2.2) [43 (S. 91 ff.)].

$$FF = \frac{V_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}}}{V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}} = \frac{P_{\text{MPP}}}{V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}} \quad (2.5)$$

Der Wirkungsgrad η wird aus der Quotient der von der Solarzelle abgegebenen Leistung P_{MPP} und der eingestrahnten Leistung P_{Opt} bestimmt. P_{Opt} ist abhängig von der Air-Mass-Zahl (AM). Diese berücksichtigt die absorbierte Leistung der Atmosphäre. Üblich ist eine AM von 1,5 was einer Leistung von 1000 W/m² entspricht [43 (S. 91 ff.), 2 (S. 20)].

$$\eta = \frac{P_{\text{MPP}}}{P_{\text{Opt}}} = \frac{P_{\text{MPP}}}{E \cdot A} = \frac{V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}} \cdot FF}{E \cdot A} = \frac{V_{\text{oc}} \cdot J_{\text{sc}} \cdot FF}{E} \quad (2.6)$$

Neben dem Wirkungsgrad η berücksichtigen der externe η_{ext} und der interne η_{int} Quantenwirkungsgrad einer Solarzelle ihr Absorptionsvermögen bezüglich der Wellenlänge λ . η_{ext} ist dabei das Verhältnis der Anzahl der nutzbaren Elektronen-Loch-Paare zur Anzahl der eingestrahnten Photonen [43 (S. 90)].

$$\eta_{\text{ext}}(\lambda) = \frac{N_{\text{ELP}}(\lambda)}{N_{\text{Ph}}(\lambda)} \quad (2.7)$$

η_{int} berücksichtigt zu dem die Verluste durch die Reflexion R .

$$\eta_{\text{int}}(\lambda) = \frac{\eta_{\text{ext}}(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (2.8)$$

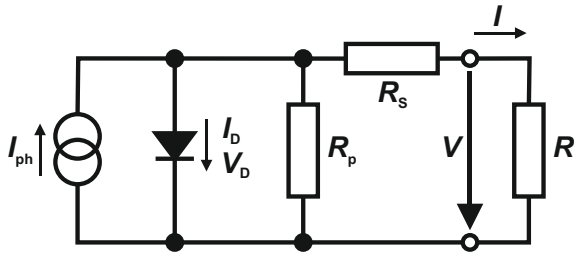


Abb. 2.3 Standard-Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Parallelwiderstand R_p , Serienwiderstand R_s und Verbraucher R [45 (S. 36)].

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle kann durch unterschiedliche Verluste gemindert werden. Diese lassen sich in drei Kategorien einteilen. Die erste sind optische Verluste. Diese sind abhängig vom Absorptionsverhalten der Solarzelle. Reflexionen an der Oberfläche und Absorption des verwendeten

Frontkontaktmaterials können einen signifikanten Einfluss auf den Wirkungsgrad haben. Um Reflexion zu vermeiden wird auf die Solarzelle meist mit einer Antireflexschicht aufgetragen [46 (S. 41,42)]. Die zweite Kategorie ist die Rekombination von Ladungsträgern. Die Reinheit der verwendeten Halbleiter spielt dabei eine große Rolle. Störungen im Gitter des Materials bilden Rekombinationszentren, die die Anzahl der nutzbaren Ladungsträger mindert. Weiterhin können Rekombinationen an den Materialgrenzen auftreten. Die Anzahl der Störstellen, die bei der Bindung zweier Materialien auftreten, ist hier von Bedeutung [2 (S. 43)]. Die dritte Kategorie beinhaltet Widerstände an den Kontaktpunkten bzw. an Materialübergängen, hauptsächlich an Front- und Rückkontakt.

Zur Berücksichtigung der Verluste durch Rekombination und Kontaktwiderstände wird ein Ersatzschaltbild verwendet. Dabei repräsentiert der Parallelwiderstand R_p die Oberflächenrekombination und der Serienwiderstand R_s die Kontaktwiderstände (siehe Abb. 2.3) [45 (S. 35-37)].

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{V - IR_s}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (2.9)$$

2.3 Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang

2.3.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Werden ein Metall und ein Halbleiter in Verbindung gebracht, finden an der Grenzfläche eine Angleichung der Fermi-Niveaus und ein Austausch von Ladungsträgern statt. Infolgedessen werden von Leitungs- und Valenzband des Halbleiters an der Grenzfläche verbogen. Die Verbiegung erzeugt eine Schottky-Barriere, die Ladungsträger nur in eine Richtung passieren können. [47 (S. 124 ff.)]

Wird eine Isolatorschicht aus einem dielektrischen Material zwischen Metall und Halbleiter eingebracht, entstehen Grenzflächenzustände, die eine zusätzliche Potentialbarriere generieren. Dadurch werden die gleichrichtenden Eigenschaften der Schottky-Diode verbessert. Hierbei muss die Isolatorschicht jedoch hinreichend dünn sein ($< 60 \text{ \AA}$), damit Ladungsträger die Barriere durchtunneln können. [48, 49]

In der photovoltaischen Anwendung dieser Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) Diode dient der Halbleiter als Absorber und das Metall als Frontkontakt. Da Metall jedoch eine hohe Absorption bereits bei sehr dünnen Schichten aufweist, darf sie nur einige Nanometer dick sein. Dieser Umstand macht sie sehr anfällig für Beschädigungen und Störungen. Ein Halbleiter mit einer ausreichend großen Bandlücke ($\geq 3 \text{ eV}$) und einer hohen Leitfähigkeit (spezifischer elektrischer Widerstand $\leq 10^{-3} \Omega\text{cm}$) kann dagegen bis zu einigen Mikrometern dick sein, ohne einen nennenswerten Anstieg der Absorption im sichtbaren Spektralbereich zu besitzen. Transparente leitfähige Oxide (TCO) wie Indium-Zinnoxid (ITO) oder aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) besitzen eine Transmissionsfähigkeit im sichtbaren Bereich des Lichtes von bis zu 90 % und einen spezifischen elektrischen Widerstand von bis zu $10^{-5} \Omega\text{cm}$ [50, 31]. Ist der Halbleiter zudem hochdotiert und somit entartet, verhält er sich annähernd wie ein Metall. Die Funktionsweise eines solchen Halbleiter-Isolator-Halbleiter (SIS) Heteroüberganges unterscheidet sich im Wesentlichen nicht von dem des MIS-Heteroüberganges. Zur Beschreibung des photovoltaischen Verhaltens eines MIS- oder SIS-Heteroüberganges existieren zwei Modelle. Das erste Modell basiert auf der Schottky-Barriere, wobei Ladungsträger durch thermische Emission die Barriere überwinden. Zentraler Punkt dieses Modelles ist die Bandverbiegung an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche. Es berücksichtigt besonders die beobachteten Effekte bei einer Schottky-Diode, wenn eine hinreichend dünne Isolatorschicht zwischen Metall und Halbleiter eingebracht wird. Der Tunnelvorgang spielt hier eine untergeordnete Rolle [51-54, 48, 55-57, 31, 49]. Hauptbestandteil des zweiten Modelles ist der Tunnelprozess. Der Ladungstransport durch die Barriere wird hier unter Berücksichtigung einer Vielzahl von Faktoren wie Grenzflächenzustände und Ladungsträgerkonzentrationen beschrieben [58, 29, 59, 31-33, 60, 30, 36]. Zwar lassen sich die meisten Effekte insbesondere bei dickeren Isolatorschichten mit dem Modell des Tunnelprozesses beschreiben [61], jedoch kann bei hinreichend dünner Isolatorschicht auch das Schottky-Modell verwendet werden [62].

2.3.2 Bandstruktur

Gehen zwei unterschiedlichen Materialien eine Verbindung mit einem diskreten Übergang ein, so tritt an der Grenzfläche eine Änderung bzw. Verbiegung der Bandstruktur auf (vgl. Abb. 2.4). Diese Verbiegung ist abhängig von der Austrittsarbeit ϕ , der Elektronenaffinität χ und der Bandlücke E_g der beteiligten Materialien. Dabei gleichen sich die Fermi-Niveaus E_F beider Materialien im Gleichgewichtszustand an und sind über den gesamten Verlauf des Heteroüberganges konstant. Mit ausreichender Entfernung zur Grenzfläche sind die Bandstrukturen gleich derer ohne die Existenz einer Verbindung. An der Grenzfläche tritt, je nach Material, eine Verbiegung der Valenz- und Leitungsbandkante auf. An der Grenze von einem n-dotierten Halbleiter und einem Dielektrikum werden beide Bandkanten aufgrund von ionisierten Störstellen in der Verarmungszone nach oben gebogen, während sie bei einem p-Halbleiter aufgrund einer Ladungsträgeranreicherung in der Inversionszone nach unten gebogen werden [63 (S. 402)]. Da die Fermi-Niveaus sich angleichen, verschieben sich die Vakuum-Energien und somit auch Valenz- und Leitungsbandkanten in

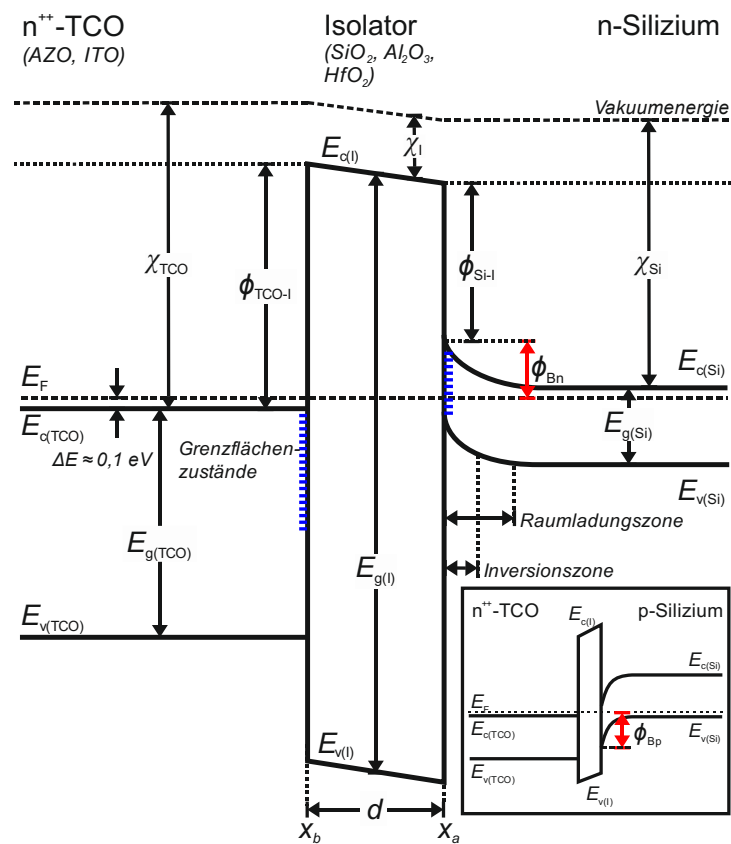


Abb. 2.4 Bandstruktur eines Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroüberganges mit n-Typ Silizium/Isolator (z. B. SiO₂, Al₂O₃, HfO₂)/AZO; eingebettete Bandstruktur mit p-Typ Silizium vgl. [31].

Relation zu einander. Der Abstand der Bandkanten bleibt aber konstant. Aufgrund dieser Verschiebung und der unterschiedlichen Bandlücken E_g tritt an der Grenzfläche beider Materialien ein Valenz- ΔE_V und ein Leitungsband-Offset ΔE_C auf [64, 47].

Die Bandstruktur eines Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroüberganges (Abb. 2.4) ist auf an der Silizium-Isolator-Grenze entsprechend der Siliziumdotierung nach oben bzw. nach unten verbogen. Dabei liegt das Fermi-Niveau bei p-dotiertem geringfügig oberhalb der Valenzbandkante und bei n-dotiertem Silizium geringfügig unterhalb der Leitungsbandkante [64 (S. 316 ff.), 47 (S. 124 ff.)]. Durch die Dotierung von Zinkoxid (ZnO) mit Aluminium (Al) ist die Besetzungsdichte so hoch, dass das Fermi-Niveau in das Leitungsband gehoben ist. Damit ist AZO entartet und verhält sich näherungsweise wie ein Metall [65]. Der Bandoffset ΔE_V der Valenzbänder an den Grenzflächen von Silizium und Isolator und von AZO und Isolator sind die jeweiligen Barrierenhöhen $\phi_{\text{Si-I}}$ und $\phi_{\text{TCO-I}}$, ϕ_{Bn} und ϕ_{Bp} die jeweiligen Schottky-Barrierenhöhen bei n- und p-Typ Silizium.

Der Bandoffset ist abhängig von der Ausprägung der Bandverbiegung an der Grenzfläche und von den verwendeten Materialien. Bei einem n-dotierten Halbleiter liegt das Fermi-Niveau dicht unterhalb der Leitungsbandkante. An der Grenzfläche zu einem Metall findet ein Ladungsaustausch statt, bis ein Gleichgewichtszustand hergestellt ist. Dadurch verlagern sich Leitungs- und Valenzbandkante an der Grenzfläche soweit, bis die Fermi-Niveaus beider gleich sind. Existieren jedoch an der Grenze Grenzflächenzustände, so werden Valenz- und Leitungsband nach oben gebogen. Das Fermi-Niveau bleibt jedoch fixiert (*engl.* ‚Fermi Level Pinning‘) und liegt dann in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. [66, 67]

Die Barrierenhöhe ϕ_B einer Schottky-Diode ist, vorausgesetzt, dass keine Fixierung des Fermi-Niveaus vorliegt, die Differenz von Elektronenaffinität χ_S des Halbleiters und der Austrittsarbeit Φ_M des Metalls.

$$\phi_B = \Phi_M - \chi_S \quad (2.10)$$

Liegt eine Bandverbiegung aufgrund von Grenzflächenzuständen vor und ist deshalb das Fermi-Niveau fixiert, kann die Ausprägung der Bandverbiegung durch den dimensionslosen Schottky-Fixierungsparameter S beschrieben werden [68, 69],

$$S = \frac{1}{1 + \frac{e^2 N \lambda_d}{\varepsilon \varepsilon_0}} \quad (2.11)$$

mit der Elementarladung e , der Grenzflächenzustandsdichte pro Einheitsfläche N , der Dämpfungslänge λ_d in den Halbleiter, der Dielektrischen Konstante des Halbleiters ε und der Permittivität des Vakuums ε_0 . S kann aber auch empirisch über die dielektrisch Konstante für hohe Frequenzen ε_∞ bestimmt werden [70, 71, 69, 72].

$$S = \frac{1}{1 + 0,1(\varepsilon_\infty - 1)^2} \quad (2.12)$$

Mit der Referenz-Energie Φ_S ist die Schottky-Barrierenhöhe dann

$$\phi_B = S(\Phi_M - \Phi_S) - (\Phi_S - \chi_S) \quad (2.13)$$

Liegt kein Fermi-Niveau Fixierung vor, ist $S = 1$ und Gleichung (2.13) entspricht Gleichung (2.10).

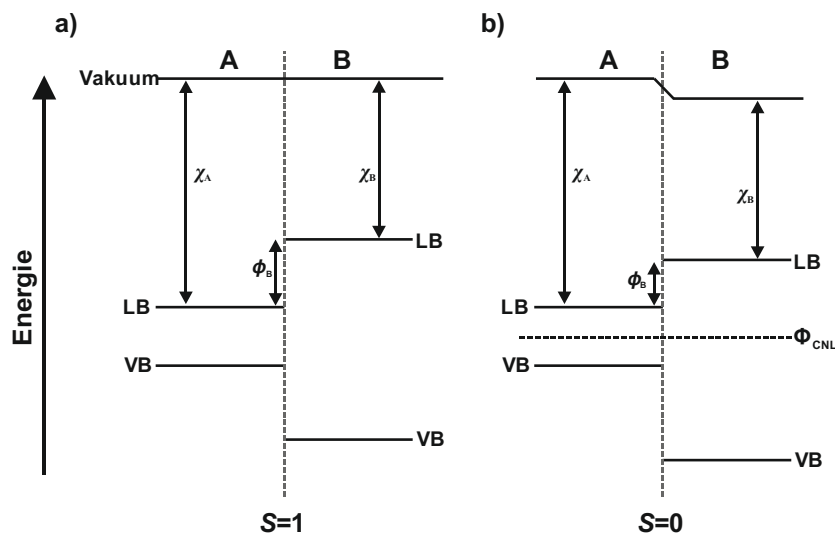


Abb. 2.5 Ladungsneutralitäts-Niveau Φ_{CNL} bei einem Heteroübergang zweier Halbleiter: a) ohne Ladungsaustausch, b) mit Ladungsaustausch und Verschiebung der Vakuumenergien [73 (S. 389)].

Die Referenz-Energie Φ_S ist das Ladungsneutralitäts-Niveau Φ_{CNL} (*engl.* ‚charge neutrality level‘, CNL), welches die obere Grenze der besetzten Grenzflächenniveaus angibt (Abb. 2.5). Entwickelt wurde es zur Beschreibung von Schottky-Kontakten kann aber auch auf Halbleiter-Heteroübergänge angewendet werden [63 (S. 420)]. Das CNL lässt sich über die Green'sche Funktion der Bandstruktur gemittelt über die Brillouin-Zone berechnen [69, 72]. Unter Verwendung des CNL und dem Schottky-Fixierungsparameter S kann die Barrierenhöhe ϕ_B zwischen zwei Halbleitern bzw. Dielektrikum bestimmt werden [69].

Tabelle 2.1 Elektronenaffinität χ , Bandlücke E_g , dielektrische Konstante ϵ , dielektrische Konstante für hohe Frequenzen ϵ_∞ , das Ladungsneutralitäts-Niveau (CNL) Φ_{CNL} , Leitungsband-Offset zu Silizium $\Delta E_{\text{C-Si}}$, Leitungsband-Offset zu Zinkoxid $\Delta E_{\text{C-ZnO}}$ (Bandoffsets nach Gl. (2.14)) und der daraus resultierenden Barrierenhöhen ϕ_{Bn} und ϕ_{Bp} für n- und p-dotiertes Silizium (vgl. Abb. 2.6) ([74, 64 (S. 63), 75, 76 (S. 246, 263), 69, 77-80]).

Material	χ [eV]	E_g [eV]	ϵ_∞	ϵ	S	Φ_{CNL} [eV]	$\Delta E_{\text{C-Si}}$ [eV]	$\Delta E_{\text{C-ZnO}}$ [eV]	ϕ_{Bn} [eV]	ϕ_{Bp} [eV]
SiO ₂	0,9	9	2,25	3,9	0,86	5,4	3,21	3,79	0,58	0,54
Al ₂ O ₃	1,2	8,8	3,4	9	0,63	4,5	2,68	3,31	0,64	0,48
a-Al ₂ O ₃	3	6,3	3,2	7,6	0,67	6,1	1,42	2,05	0,63	0,49
HfO ₂	2,5	6	4	25	0,53	4,8	1,47	2,13	0,66	0,46
TiO ₂	3,9	3,2	5,8	80	0,18	4,9	0,09	0,84	0,75	0,37
La ₂ O ₃	1,9	6	4	30	0,53	5,5	2,4	3,06	0,66	0,46
ZnO	4,6	3,3	4	8,6	0,53	4,7	-	-	-	-
Si	4,05	1,12	12	11,7	0,08	5,0	-	-	-	-

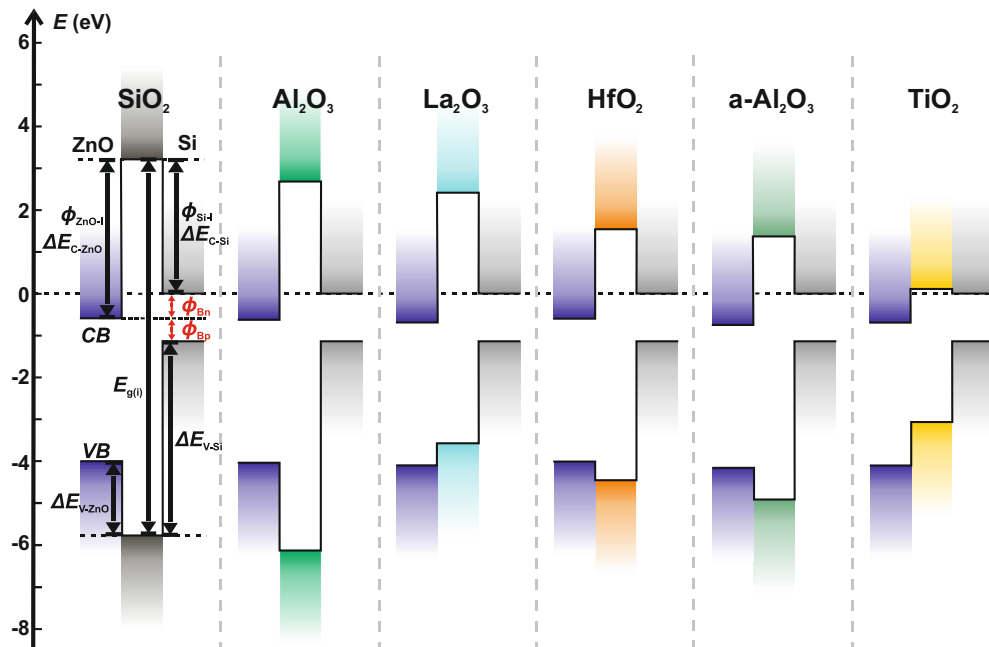


Abb. 2.6 Bandoffset-Diagramm von Si/[Isolator]/ZnO Heteroübergängen mit SiO₂, Al₂O₃, La₂O₃, HfO₂, a-Al₂O₃ und TiO₂ als Isolator (vgl. Tabelle 2.1).

$$\phi_{\text{B}} = (\chi_{\text{a}} - \Phi_{\text{CNL,a}}) - (\chi_{\text{b}} - \Phi_{\text{CNL,b}}) + S(\Phi_{\text{CNL,a}} - \Phi_{\text{CNL,b}}) \quad (2.14)$$

Eine Änderung in der Dotierung oder der Grad der Dotierung ändert zwar die Bandstruktur, die Höhe der Barriere ändert sich jedoch nicht [81]. Über Gleichung (2.14) lassen sich somit die Barrierenhöhen verschiedener Halbleiter zu Dielektrika bestimmen und damit auch der Potentialverlauf bei Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergängen (Tabelle 2.1). Hierbei wurde die Höhe der Verschiebung des Fermi-Niveaus in das Leitungsband bei hochdotiertem ZnO vernachlässigt, da in der Literatur keine Angaben hierzu zu finden sind. Wird eine

Verschiebung von 0,1 eV angenommen, erhöht dies ϕ_{Bp} und verringert ϕ_{Bn} um 0,1 eV (vgl. Abb. 2.6).

2.3.3 Ladungstransport und Wirkungsgrad

Der Ladungstransport durch eine MIS- oder SIS Diode gleicht größtenteils dem einer Schottky-Diode. Wenn sich zwischen diesen beiden Halbleitern/Metall keine Isolatorschicht befindet, bildet sich aufgrund der Bandverbiegung ein Schottky-Barriere. Wird eine Isolatorschicht eingefügt, verhält sich die Diode bis zu einer Schichtdicke von ca. 10 Å weiterhin wie eine Schottky-Diode. Bis zu einer Schichtdicke von 30 Å ändert sich das Verhalten zu dem einer Tunnel-Diode. Der Unterschied liegt hauptsächlich im Stromverlauf bei höheren Bias-Spannungen über der Schwellspannung in Durchlassrichtung. Während bei einer Schottky-Diode der Strom exponentiell mit der Bias-Spannung ansteigt, tritt aufgrund des Tunnel-Verhaltens mit zunehmender Isolatorschichtdicke ein Sättigungsverhalten des Stromes auf (Abb. 2.7).

Der Ladungsaustausch über die Barriere führt dazu, dass sich der Basishalbleiter nicht mehr im thermischen Gleichgewicht befindet. Das Fermi-Niveau wird durch die Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche des Basishalbleiters (hier Silizium) festgehalten, der hochdotierte Oberflächenhalbleiter (TCO) verhält sich, als ob er durch einen Diffusionsprozess dotiert wurde. Innerhalb dieses Zustandes und innerhalb eines begrenzten Bias-Spannungsbereiches ist das Verhalten entsprechend der Shockley-Gleichung (2.1). Darüber hinaus fällt der Tunnelstrom exponentiell ab und beide Halbleiter gehen in den thermischen Gleichgewichtszustand über. Ab einer Isolatorschichtdicke von 60 Å findet kein Tunnelprozess mehr statt. [31]

Welche Ladungsträger maßgeblich für den Stromfluss verantwortlich sind, ist von der

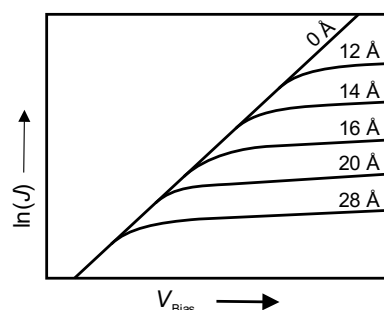


Abb. 2.7 Schema-Kennlinienverlauf mit zunehmender Isolatorschichtdicke (vgl. [32]).

Dotierart der Halbleiter und der Barrierenhöhe zwischen Metall bzw. TCO und Dielektrikum abhängig. Dabei ist grundsätzlich zwischen Photostromdichte J_{ph} und Durchlassstromdichte J_D zu unterscheiden, da diese einander entgegen gerichtet sind. Ist die Barrierenhöhe $\phi_{TCO-I} < 3,6$ eV (Abb. 2.9), wird der Durchlassstrom durch die Majoritätsladungsträger des Basishalbleiters, der Photostrom durch die

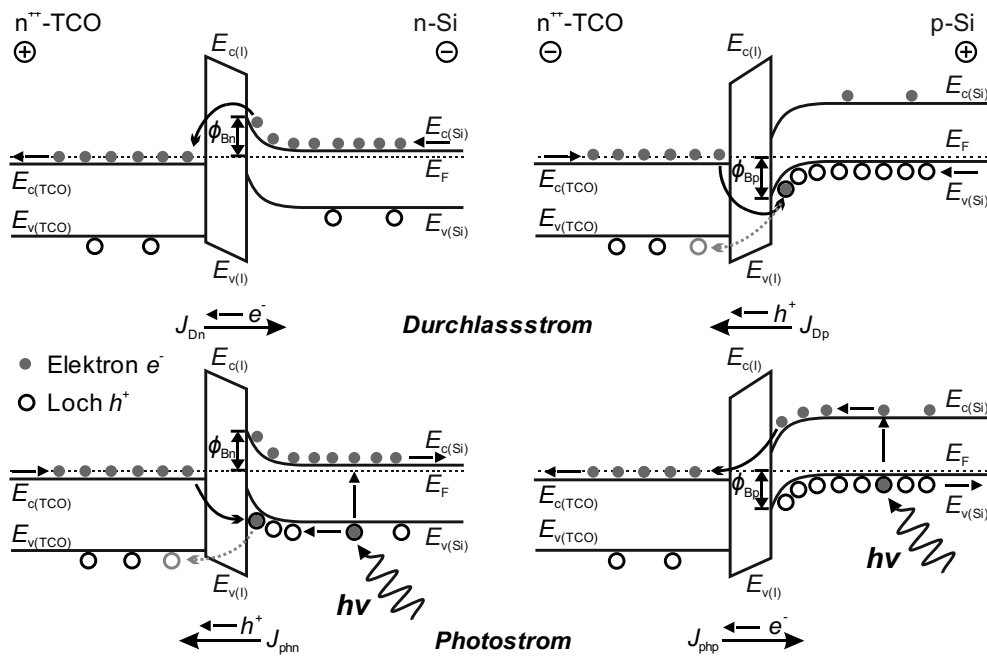


Abb. 2.9 Ladungstransport über Halbleiter-Isolator-Halbleiter Barriere bei n- und p-dotiertem Silizium als Basis-halbleiter.

Minoritätsträger dominiert. Wird eine Bias-Spannung bei n-dotiertem Silizium angelegt, wird das Leitungsband angehoben, wodurch sich die Barriere ϕ_{Bn} für die Elektronen verringert [82 (S.260)]. Nach Überschreiten der Schwellspannung können sie diese überwinden und tunneln durch die Isolatorschicht in das Leitungsband des TCOs. Bei p-dotiertem Silizium sind es dagegen die Löcher des Valenzbandes, welche die Barriere ϕ_{Bp} überwinden und in das Valenzband des TCOs tunneln. Dies geschieht quasi durch ein Tunneln der Leitungsbändelektroden des TCOs in das Valenzband des Siliziums, wo sie mit den Löchern rekombinieren [51, 83, 84]. Die Isolatorschicht bewirkt dabei einen Anstieg der Schwellspannung, da sie zum einen durch eine erhöhte Bandverbiegung die Schottky-Barriere erhöhen kann und zum anderen eine weitere Barriere erzeugt, die ein Durchtunneln der Schottky-Barriere bei niedrigen Energien verhindert (Abb. 2.8) [85 (S. 614), 60].

Im Falle des Photostromes sind diese Ladungsübertragungen bei n- und p-dotiertem Silizium invertiert. Da die Bandverbiegung ebenfalls invertiert ist, müssen die Ladungsträger lediglich die Tunnelbarriere-

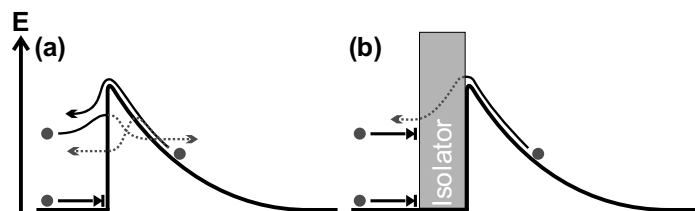


Abb. 2.8 Schema des Ladungsträgerverhaltens (Tunneln) an einer Schottky-Barriere ohne (a) und mit Isolator (b) (vgl. [85 (S. 614)]).

ren, jedoch nicht die Schottky-Barriere überwinden. Durch den Photostrom wird eine Spannung zwischen TCO und Silizium aufgebaut, die dieselbe Polung wie die Bias-Spannung in Durchlassrichtung besitzt. Überschreitet diese Spannung die Schwellspannung, können die Ladungsträger in Durchlassrichtung die Barriere wieder überwinden und es stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei die maximal durch den Photostrom erreichte Spannung der Schwellspannung entspricht [51].

Nach dem Schottky-Modell wird die Durchlassstromdichte J_D durch die Shockley-Gleichung (vgl. Gl.(2.1)) beschrieben [51].

$$J_D = J_s \left(\exp\left(\frac{qV}{n_i k_B T}\right) - 1 \right) \exp\left[-(\phi_{Si-I})^{1/2} d\right] \quad (2.15)$$

Dabei ist J_s die Sättigungssperrstromdichte

$$J_s = T^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

mit der effektiven Richardson-Konstante T^* und der Barrierenhöhe ϕ_B . Der Term $\left(\exp\left[-(\phi_{Si-I})^{1/2} d\right]\right)$ berücksichtigt dabei die Höhe und die Dicke der Tunnelbarriere (vgl. Abb. 2.4). Der Faktor n_i gibt die Idealität der Diode an und ist hier gleich eins. Die Gleichung verwendet den Ansatz von Bardeen [86] und Harrison [87] für einen eindimensionalen Tunnelstrom und legt ein einfaches Rechteckpotential zugrunde (Herleitung bei Card und Rodericke [52]).

Ausgangspunkt für die Beschreibung der Durchlassstromdichte J_D nach dem Tunnelmodell ist ebenfalls das Modell von Bardeen [86] und Harrison [87]. Es berücksichtigt jedoch unter anderem Leitungs- und Valenzband, sowie Grenzflächenzustände.

$$J_D = \sum_i \sigma_i N_i \frac{4e}{\pi \hbar} \frac{(f_a - f_i) \kappa(x_a) \kappa_{SS}(x_b)}{\int \frac{d\kappa}{dE} dx} \exp\left(-2 \int \kappa dx\right) \Big|_{E_1=E_0} \quad (2.17)$$

Die umfangreichere Herleitung dieser Gleichung nach Shewchun *et al.* [35] ist im Anhang (Abschn. A.1.1, S. 95) mit Erläuterungen und der Variablenbezeichnung zusammengefasst.

Eine Berechnung der Photostromdichte J_{ph} erfordert Kenntnis über Anzahl der generierten Ladungsträger durch die eingestrahelten Photonen. Die Generationsrate G [88]

$$G = \int_0^{\lambda_c} [1 - R(\lambda)] \alpha(\lambda) N(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)x) d\lambda \quad (2.18)$$

berücksichtigt dabei den Reflexionskoeffizienten R , den Absorptionskoeffizienten α des Basishalbleiters in Abhängigkeit zur Absorptionstiefe x und Wellenlänge λ mit der bandlückenabhängigen Grenzwellenlänge λ_c sowie die Anzahl N der eingestrahlenen Photonen pro Flächen pro Sekunde. Weiterhin werden die Transportgleichungen (Poisson-, Kontinuitätsgleichung für Elektronen und Löcher, Drift- und Diffusions-Gleichungen) [89] für Ladungsträger im Halbleiter benötigt. Durch Lösen dieses Differenzialgleichungssystems und der Stromdichte J_D ist es möglich, die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J - V) einer Solarzelle zu berechnen, woraus die theoretischen charakteristischen Solarzellenparameter Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η bestimmt werden können [87, 32, 60, 30].

Grundsätzlich gilt für V_{oc} , wenn sich eine Solarzelle entsprechend der Shockley-Gleichung verhält,

$$V_{oc} = n_i \left(\frac{k_B T}{q} \right) \left(\ln \left(\frac{J_{sc}}{J_s} \right) + (\phi_{Si-I})^{1/2} d \right), \quad (2.19)$$

wobei der Terme $\left((\phi_{Si-I})^{1/2} d \right)$ und der Idealitätsfaktor n_i in der Betrachtung von Shewchun *et al.* gleich eins sind und über J_s (Gl. (2.16)) für $V_{oc} \sim \phi_B$ und $\phi_{TCO-I} \sim \phi_B$ gilt [32]. Im Schottky-Modell wird dagegen eine mögliche spannungsabhängige Barrierenhöhe ϕ_B' und ein dementsprechend anderer Idealitätsfaktor n' berücksichtigt, was an dieser Stelle vernachlässigt wird [51]. Ist die Isolatorschichtdicke $\leq 10 \text{ \AA}$ ist die Beschreibung durch das Schottky-Modell genauer als durch das Tunnel-Modell [30].

Shewchun *et al.* haben unter Verwendung von p-dotiertem Silizium als Basishalbleiter und ITO als Frontkontakt einen theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad von 21 %, im Fall von Galliumarsenid als Basishalbleiter einen von 25 % berechnet [31]. Wenas *et al.* errechneten für Silizium sogar einen theoretischen Wirkungsgrad von über 25 % unter Berücksichtigung von unterschiedlichen Zustandsdichten an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche [34].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Atomlagenabscheidung

Die Atomlagenabscheidung (*engl.* ‚Atomic Layer Deposition‘, ALD) [90-93] gehört zur Verfahrensgruppe der chemischen Gasphasenabscheidungen (*engl.* ‚Chemical Vapour Deposition‘, CVD) [94 (S. 14-15)]. Es ermöglicht die Abscheidung dünner Schichten unter einem Nanometer von Metallen und halbleitenden Oxiden sowie Nitride, Sulfide und Phosphide [95 (S. 6-13)]. Es ist ebenfalls möglich Metalle wie z. B. Kupfer [96] oder Aluminium [97] abzuscheiden. Der Temperaturbereich der Abscheidung erstreckt sich dabei von der Raumtemperatur bis einige hundert Grad Celsius [98, 99].

Die ALD-Abscheidung erfolgt in der Regel unter Verwendung zweier oder mehrerer Präkursoren. Ihre chemische Reaktion miteinander ergibt das abzuschneidende Material. Der Prozess ist zyklisch und selbstlimitierend, d. h. es kann pro Abscheidezyklus maximal eine Monolage ($\approx 1 \text{ \AA}$) abgeschieden werden [42 (S. 103)]. Der Prozessablauf wird im Folgenden am Beispiel von Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit den Präkursoren Trimethylaluminium (TMA) und Wasser (H_2O) erläutert und unterteilt sich in 4 Prozessschritte (Abb. 3.1) [100].

1. Dosis-Schritt 1. Präkursor: TMA wird in die Reaktionskammer eingeleitet. Die TMA-Moleküle adsorbieren an der Substratoberfläche. Die Adsorption erfolgt durch eine chemische Reaktion der funktionalen Gruppen des Präkursors mit funktionalen Gruppen an der Substratoberfläche (hier OH-Gruppen). Nach Abschluss dieses Schrittes ist die Substratoberfläche idealerweise vollständig mit einer Monolage TMA-Moleküle gesättigt.
2. Spül-Schritt: Mit einem Inertgas werden Reaktionsprodukte und nichtadsorbierte Präkursor-Moleküle aus der Kammer gespült.
3. Dosis-Schritt 2. Präkursor: H_2O wird in die Reaktionskammer eingeleitet. Es reagiert mit den adsorbierten TMA-Molekülen zu Al_2O_3 . Die Oberfläche ist nun mit einer Monolage Al_2O_3 beschichtet. Die Al_2O_3 Schicht verfügt über funktionale Gruppen an der Oberfläche, die eine erneute Adsorption von TMA-Molekülen ermöglichen.
4. Spül-Schritt: Reaktionsprodukte und verbliebenen Präkursor-Moleküle werden erneut durch ein Inertgas aus der Kammer gespült. Ein Abscheidezyklus ist abgeschlossen.

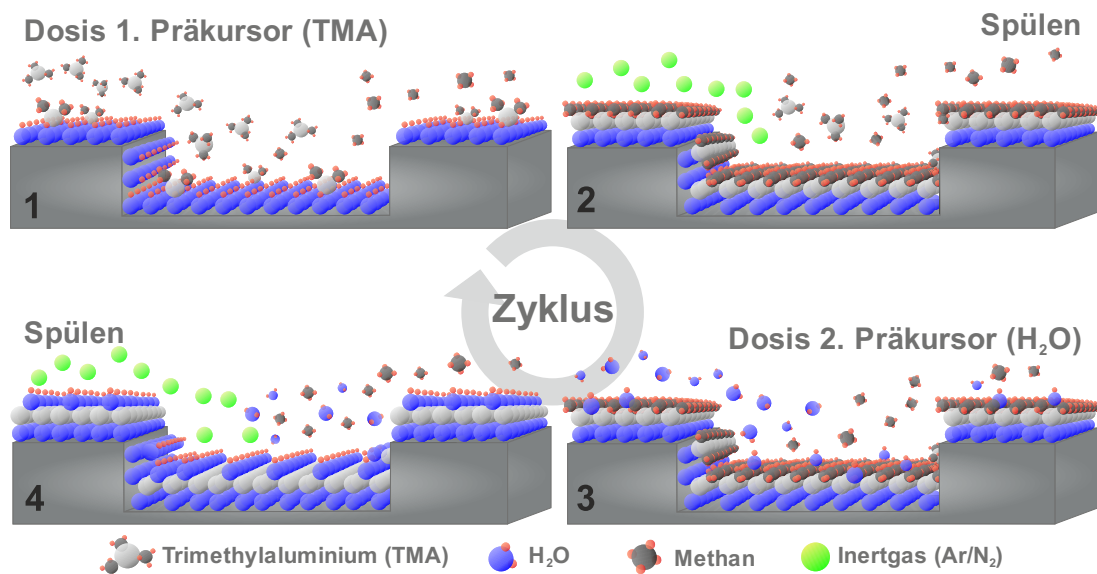


Abb. 3.1 ALD-Zyklus Schema von Al_2O_3 mit Trimethylaluminium (TMA) und Wasser (H_2O) als Präkursoren [101].

Das ALD-Verfahren lässt sich in zwei Klassen unterteilen. Die Erste ist das thermische ALD-Verfahren (TALD). Hierbei reagieren die Präkursoren aufgrund der vorherrschenden Temperatur und ihrer hohen Reaktivität miteinander. Die Zweite ist das plasma-gestützte ALD-Verfahren (*engl.* ‚plasma enhanced-ALD‘, PEALD). Dabei werden Radikale durch ein Plasma erzeugt, welche mit einem weiteren Präkursor reagieren. Insbesondere mit diesem Verfahren lassen sich Abscheidungen bei geringen Temperaturen (Raumtemperatur) durchführen, da die für die Reaktion nötige Aktivierungsenergie durch die Radikale deutlich herabgesetzt ist [102-104]. Im beschriebenen Beispiel lässt sich der 2. Präkursor (H_2O) durch Sauerstoffradikale ersetzen.

Damit das Verfahren wie beschrieben ablaufen kann, werden bestimmte Anforderungen an die Präkursor-Chemie gestellt. So dürfen die einzelnen Präkursoren nicht mit sich selbst reagieren, sowohl in der Gasphase als auch im adsorbierten Zustand. Sie müssen thermisch ausreichend stabil sein, sodass sie sich nicht nach Adsorption auf dem Substrat zersetzen [42 (S. 113, 119)]. Andernfalls wäre die Selbstlimitierung des Prozesses aufgehoben und es würde zu einem parasitären CVD-Prozess kommen, wobei die Abscheiderate ansteigen würde [105, 106]. Weiterhin dürfen die Präkursoren und ihre Reaktionsprodukte kein ätzendes Verhalten gegenüber dem bereits abgeschiedenen Material oder dem Substrat zeigen, andernfalls würde dann die Abscheiderate sinken [107, 108, 42 (S. 120)].

Für jeden ALD-Prozess existiert ein bestimmter Temperaturbereich, innerhalb dem die Abscheiderate annähernd konstant ist. Der Temperaturbereich ist durch die Reaktivität der

beteiligten Präkursoren und deren Adsorptionsfähigkeit an der Oberfläche bedingt. Außerhalb dieses Bereiches treten unterschiedliche Effekte auf, die eine Änderung des Abscheideverhaltens bewirken. Darunter ist die bereits genannte Zersetzung des Präkursors bei zu hohen Temperaturen, aber auch die Desorption sowie ein zu langsame Reaktion aufgrund einer zu geringen Temperatur [42 (S. 141)].

Die Abscheidungen der dielektrischen Schichten (Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2) und des transparent leitfähigen Oxides (AZO) wurden in dieser Arbeit mit einer kommerziellen ALD-Anlage (OpAL, Oxford Instruments) durchgeführt. Diese verfügt über eine Remote-Plasmaquelle und ist in der Lage sowohl Schichten mit dem TALD- als auch mit dem PEALD-Verfahren herzustellen. Die Abscheidung der dielektrischen Schichten wurde mit TALD und PEALD durchgeführt. Dagegen wurde AZO ausschließlich mit TALD abgeschieden. Als Träger- bzw. Spülgas wurden Argon (Ar) und Stickstoff (N_2) verwendet [101]. Eine Zusammenstellung aller verwendeter Präkursoren und ihrer Reaktionsgleichung befindet sich im Anhang (Abschn. A.1.1, S. 99).

3.2 Nasschemisches Ätzen von Nanostrukturen

Die Strukturierungsverfahren von Oberflächen lassen sich grundsätzlich in zwei Kategorien, den ‚Bottom-Up‘- und den ‚Top-Down‘-Verfahren, unterteilen. Bei den ‚Bottom-Up‘-Verfahren wird die Struktur auf das Substrat aufgebracht. Eine gängige Methode ist dabei das Gas-Flüssig-Feststoff Verfahren (*engl.* ‚Vapour-Liquid-Solid‘, VLS), bei dem die Struktur aus Goldkolloiden wächst, welche zuvor auf das Substrat aufgebracht wurden [15, 109]. Die ‚Top-Down‘-Verfahren erzeugen eine Struktur durch selektives Entfernen von Material aus dem Substrat, wie z. B. durch das reaktive Ionenätzen (*engl.* ‚Reactive Ion Etching‘, RIE) [110, 111]. Das metallunterstützte nasschemische Ätzen (*engl.* ‚Metal assisted wet chemical etching‘, MAWCE) gehört ebenfalls zu dieser Kategorie. Es ist ein anisotropes stromloses Verfahren, welches ein Edelmetall als Katalysator nutzt. In dieser Arbeit wurde sich darauf beschränkt, Silber (Ag) zu verwenden und dieses ebenfalls nasschemisch auf das Siliziumsubstrat abzuscheiden. Die Verwendung anderer Beschichtungsverfahren und Edelmetalle sind zwar auch möglich [23, 112], Ag weist jedoch ein besseres Ätzverhalten auf als beispielsweise Gold, welches unter Umständen eine Verbindung mit Silizium während des Ätzprozesses eingehen kann [113].

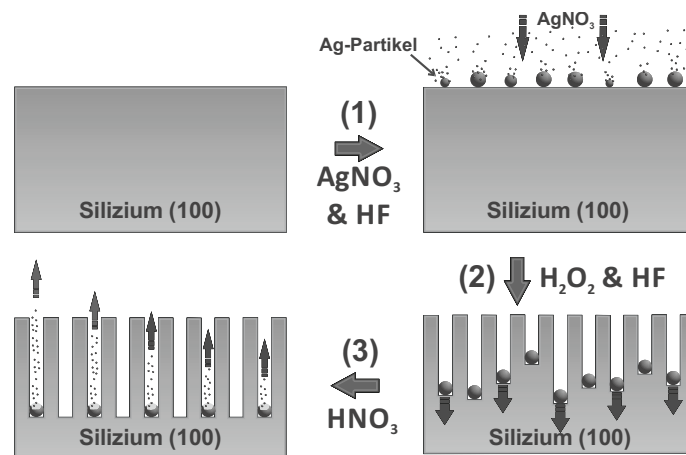
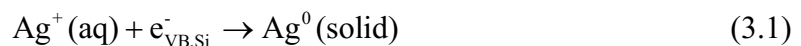
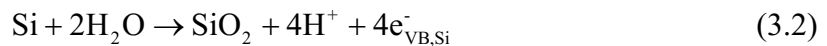


Abb. 3.2 Schema des metallunterstützten nasschemischen Ätzens von Silizium-Nanostrukturen

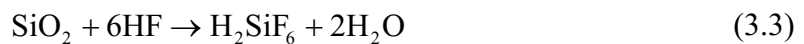
Die Herstellung der Silizium-Nanostrukturen (SiNs) erfolgt in einem mehrstufigen Verfahren (Abb. 3.2). Im ersten Schritt werden Silberpartikel, die als Ätzmaske dienen auf das Siliziumsubstrat abgeschieden. In einer Lösung aus Flusssäure (HF) und Silbernitrat (AgNO_3) nehmen die positiv geladen Silberionen Elektronen aus dem Valenzband des Siliziums auf. Silberatome lagern sich dadurch an der Siliziumoberfläche ab und bilden Partikel.



Unterhalb der Silberpartikel oxidiert das Silizium zu Siliziumoxid (SiO_2),

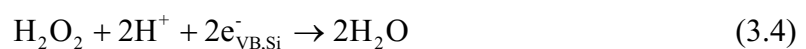


welches durch die Flusssäure aufgelöst wird.

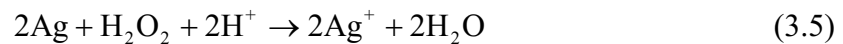


In die so entstehende Vertiefung in der Substratoberfläche bewegen sich die Silberpartikel. Da der Oxidationsvorgang des Siliziums anhält, werden kontinuierlich Elektronen freigesetzt, die sich an der Oberfläche der Silberpartikel sammeln. Dies wiederum führt zu einer Anziehung der in der Umgebung der Partikel befindlichen Silberionen, was in einem kontinuierlichen Wachstum der Partikel resultiert, solange das Substrat in der Lösung verbleibt [114-116].

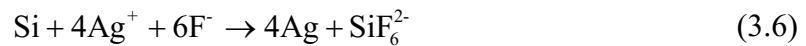
Im zweiten Schritt ätzen die zuvor abgeschiedenen Silberpartikel in einer Lösung aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und HF in das Silizium. H_2O_2 wird an Ag reduziert (kathodische Reaktion),



wobei die Silberpartikel oxidieren und teilweise gelöst werden.



Das für diese Reaktion nötige Elektron, welches der Silberpartikel abgibt, wird durch ein Elektron aus dem Valenzband des darunterliegenden Siliziums wieder nachgeliefert [117]. Die gelösten Silberionen reagieren mit dem Silizium an der Grenze zum Silberpartikel (anodische Reaktion) und ätzen das darunterliegende Silizium.



Daher findet einer Reaktion nur unterhalb der Partikel statt [118, 119]. In wieweit es zu einer direkten Lösung von Silizium kommt oder ein Zwischenschritt existiert, bei dem Silizium zunächst zu SiO_2 oxidiert (Gl. (3.2)), welches sofort durch HF gelöst wird (Gl. (3.3)), ist in der Literatur derzeit noch strittig [120, 23]. Die hier ablaufende Reaktion lässt sich aber zusammenfassen zu



Der Ätzzvorgang läuft so lange ab, wie das Substrat in der $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ -Lösung verbleibt, wobei die Konzentration von H_2O_2 kontinuierlich sinkt. Die Ätzrate ist u.a. abhängig von dem verwendet Edelmetall und dessen Partikelgröße [23].

In einem dritten Schritt werden die noch in der Struktur befindlichen Silberpartikel durch Salpetersäure (HNO_3) herausgelöst [24].

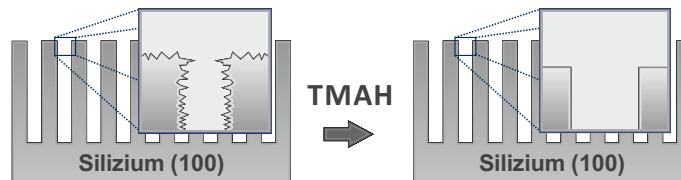
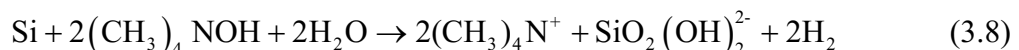


Abb. 3.3 Schema Ätzen von Silizium-Nanostrukturoberfläche durch Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) zur Verringerung der Oberflächenrauigkeit.

Die Oberfläche der geätzten Struktur weist eine sehr hohe Rauigkeit auf [116]. Durch ein anisotropes Ätzen mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH, $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$; Sigma Aldrich) kann die Oberflächenrauigkeit verringert werden (vgl. Abb. 3.3) [121-124]. In Wasser gelöst dissoziiert TMAH zu OH^- und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ Ionen. Es oxidiert in einer Redoxreaktion das Silizium, welches dann in Lösung geht [125].



Die Ätzrate ist dabei abhängig von Temperatur, Konzentration und Kristallorientierung des Substrates [126, 123].

3.3 Strom-Spannungs-Kennlinie unter Solarsimulator

Die Bestimmung der elektrischen charakteristischen Parameter der Solarzellen wurde in dieser Arbeit mit einem Solarsimulator (SS-80, Photoemission Tech.) durchgeführt. Eine 300W Xenon-Gasentladungslampe wird als Strahlungsquelle verwendet. Ein Filter passt das emittierte Spektrum und dessen Intensität auf das Referenzspektrum AM1.5 mit einer Strahlungsleistungsdichte von 1000 W/cm^2 an. Die vom Hersteller angegebene spektrale Toleranz beträgt $\pm 15 \%$. Für eine Messung ohne Beleuchtung kann der Strahlengang mit einer Blende unterbrochen werden. Die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien (I - V) bzw. der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) wurde mit einem computergestützten Multimeter (Keithley 236 Source Measurement Unit) realisiert. Die Kontaktierung der Solarzellen erfolgte mit goldbeschichteten Spitzen auf einer ebenfalls goldbeschichteten Kupferplatte (siehe Abb. 3.4).

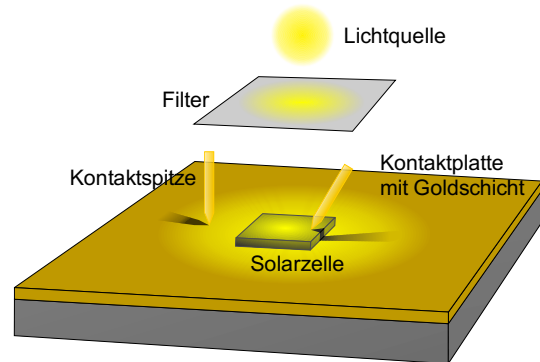


Abb. 3.4 Schema Solarsimulator mit Xenon Gasentladungslampe als Lichtquelle, Filter für AM1.5 Spektrum, goldbeschichtete Kontaktspitzen und goldbeschichteter Platte zur Kontaktierung des Rückkontaktes.

Die Messgenauigkeit des Multimeters ist durch den Hersteller mit $\leq 1 \%$ angegeben. Da eine optimale Kontaktierung der Solarzellen nicht immer gewährleistet werden kann, wird für den Strom eine Messgenauigkeit von $\pm 5 \%$ angenommen. Die Leerlaufspannung V_{oc} ist unabhängig von der Kontaktierung und dem dadurch erzeugten Serienwiderstand R_s und wird daher mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \%$ angegeben. In der Folge ergeben sich für den Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η Genauigkeiten von $\pm 6 \%$ und $\pm 12 \%$.

Die Sättigungssperrstromdichte J_s bzw. die Leckstromdichte J_L sowie der parallele Innenwiderstand R_p und serielle Widerstand R_s wurden aus den Strom-Spannungskennlinien ohne Beleuchtung ermittelt. Abb. 3.5 zeigt schematisch die Kennlinie einer Diode. In Sperrrichtung wurde aus dem Anstieg innerhalb des linearen Bereiches R_p bestimmt. Bei einer Bias-Spannung von $-0,5 \text{ V}$ wurde der Leckstrom I_L gemessen und so die Leckstromdichte J_L unter

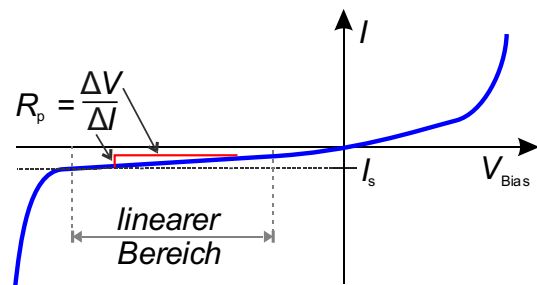


Abb. 3.5 Schema der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Diode mit parallelem Innenwiderstand R_p und Sättigungssperrstrom I_s .

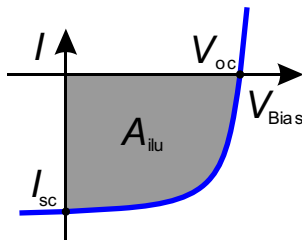


Abb. 3.6 Integrationsfläche A_{ilu} zur Bestimmung des seriellen Widerstandes R_s .

Berücksichtigung der Fläche berechnet. Der Betrag der J_L in Sperrichtung ist dabei gleich dem in Durchlassrichtung und reduziert so unter Beleuchtung die Photostromdichte J_{ph} [127].

$$R_s = 2 \left(\frac{V_{oc}}{I_{sc}} - \frac{A_{ilu}}{I_{sc}^2} - \frac{k_B T}{q I_{sc}} \right), \quad \text{mit } A_{ilu} = \int_{I=0}^{I=I_{sc}} V(I) dI \quad (3.9)$$

Der serielle Widerstand R_s ist die Summe der seriellen Innen- und Kontaktwiderstände. Er wurde nach der Methode von Araujo [128] über Gleichung (3.9) bestimmt [129]. Hierzu wurde die Fläche A_{ilu} der I - V -Kennlinie unter Beleuchtung im Intervall $I = [0, I_{sc}]$ bestimmt (Abb. 3.6). Ausgehend von der Messgenauigkeit der I - V -Kennlinie wurde für J_L , R_p und R_s ein Fehler von $\pm 6\%$ bestimmt.

3.4 Effektive Barrierenhöhe

Die Norde-Plot-Methode [130] ist ein Verfahren zur Bestimmung der effektiven Barrierenhöhe ϕ_{eff} einer Schottky-Diode aus der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J - V). Die Methode wurde durch Sato und Ysumura [131] um einen Idealitätsfaktor n_i erweitert. Dieses Verfahren ist zwar für Schottky-Dioden entwickelt worden, da die in dieser Arbeit verwendeten Isolatorschichtdicken im Grenzbereich zum Schottky-Diodenverhalten liegen [62, 32] (vgl. Abschnitt 2.3.3, S.16) ist eine Anwendung dieses Verfahrens jedoch möglich. Des Weiteren wurde es bereits auf Metall-Isolator-Halbleiter Dioden angewendet [132, 133].

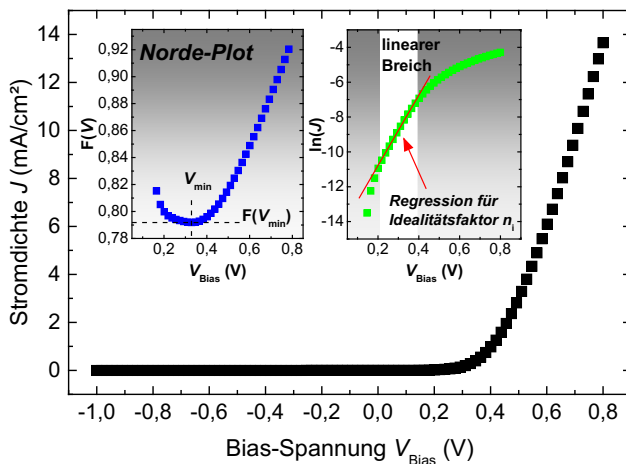


Abb. 3.7 Beispiel für Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J - V), Norde-Plot und Regressionsgerade für Idealitätsfaktor.

Üblicherweise wird durch Extrapolation von $\ln(J)$ über V die Sättigungssperrstromdichte bestimmt, aus der wiederum die Barrierenhöhe ermittelt werden kann. Dagegen wird bei der Norde-Plot-Methode die Funktion $F(V)$ über V aufgetragen und das Minimum bestimmt, woraus die Barrierenhöhe berechnet werden kann. Im Gegensatz zur üblichen Methode, deren

Genauigkeit bei einem Serienwiderstand über $5\ \Omega$ stark sinkt, ist die Anwendung der Norde-Plot-Methode bis zu einem Serienwiderstand von $185\ \Omega$ möglich [134].

Die Stromdichte einer Schottky-Diode wird durch die bereits genannte Shockley-Gleichung [44, 47 (S. 232)] (vgl. Gl. (2.1), S.8) in der Form

$$J_D = J_s \left(\exp\left(\frac{qV}{n_i k_B T}\right) - 1 \right) \quad (3.10)$$

mit der Sättigungssperrstromdichte J_s

$$J_s = T^* T^2 \exp\left(-\frac{q}{k_B T} \phi_{\text{eff}}\right), \quad (3.11)$$

und der effektiven Barrierenhöhe ϕ_{eff} beschrieben. Der Term $\left(\exp\left[-(\phi_{\text{Si1}})^{1/2} d\right]\right)$, der den Tunnelvorgang durch eine Isolatorschicht berücksichtigt, kann bei hinreichend dünner Schichtdicke ($\leq 10 \text{ \AA}$) vernachlässigt werden. Die Richardson-Konstante T^* ist für n-dotiertes Silizium $T^* = 110 \text{ AK}^{-2}\text{cm}^{-2}$ und für p-dotiertes $T^* = 32 \text{ AK}^{-2}\text{cm}^{-2}$ [47 (S. 232)].

Der Idealitätsfaktor mit der Bedingung $1 < n_i < 2$ ist

$$n_i = \frac{q}{k_B T} \frac{dV}{d(\ln J)}. \quad (3.12)$$

Durch logarithmisches Auftragen der Stromdichte J_D über der angelegten Spannung V ($\ln(J)$ über V ; siehe Abb. 3.7), einer Regression des linearen Bereiches der Kennlinie um $dV/d(\ln J)$ zu bestimmen, wird über Gl (3.12) n_i berechnet [135].

Der Norde-Plot wird durch Auftragen der Funktion $F(V)$ über V erstellt (siehe Abb. 3.7).

$$F(V) = \frac{V}{2} - \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{J}{T^* T^2}\right) \quad (3.13)$$

Aus dem Minimum dieser Kurve erhält man V_{\min} und $F(V_{\min})$, womit unter Verwendung von n_i die effektive Barrierenhöhe

$$\phi_{\text{eff}} = F(V_{\min}) + \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{2}\right) V_{\min} - \left(\frac{2}{n_i} - 1\right) \frac{k_B T}{q} \quad (3.14)$$

berechnet wird. Die Methode ist nicht möglich, wenn die Bedingung $1 < n_i < 2$ nicht erfüllt ist, da ein eindeutiges Minimum in der Funktion $F(V)$ dann nicht bestimmbar ist.

4 Ergebnisse

4.1 Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle

Der erste Teil der Ergebnisse befasst sich ausschließlich mit dem Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang (SIS) auf einkristallinen polierten Siliziumoberflächen. Zunächst wird der Herstellungsablauf der Solarzellen beschrieben, welcher größtenteils dem der nanostrukturierten in Abschnitt 4.2.1 (S. 48) gleicht. Die Auswirkungen der ALD-Prozessparameter und unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen des Substrates auf die Grenzflächenbildung werden anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Abschnitt 4.1.2 (S. 30) untersucht. In wieweit unterschiedliche Dotierungen (n- und p-Typ) und ihre Höhe sowie unterschiedliche Dielektrika (Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2) als Isolatorschicht die Solarzellen beeinflussen, wird in Abschnitt 4.1.3 (S. 38) gezeigt. Es werden neben den Solarzellenparametern Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η , welche aus der gemessenen Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J - V) unter dem Solarsimulator (vgl. Abschnitt 3.3, S. 25) abgelesen werden, auch Leckstromdichten J_L und effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} bestimmt um eine umfangreiche Charakterisierung vornehmen zu können.

4.1.1 Herstellung

Kommerzielle Siliziumwafer mit einer Kristallorientierung von (100) und einer Dicke von (525 ± 25) μm wurden als Substrat verwendet. Diese wurden mit einem gesputterten 300 nm dicken Aluminium-Rückkontakt versehen. Eine 3 nm dünne Titan-Kontaktschicht wurde bei n-dotierte Substraten zur Verbesserung der Schichthaftung eingefügt. Es wurden sowohl n- als auch p-dotierte Siliziumwafer mit drei verschiedenen Größenordnungen der Dotierung bzw. des spezifischen elektrischen Widerstandes (1 Ωcm , 0,1 Ωcm , 0,001 Ωcm) genutzt (siehe Tabelle 4.1).

Der Rückkontakt wurde, nach der Reinigung der Wafer mit Azeton und Isopropanol für je 1 min im Ultraschallbad, mit einem Schutzlack (AZ 1514H) versehen. Daraufhin wurden die Wafer in 1 cm \times 1 cm große Substrat-Stücke gesägt. Eine 2 %ige Fluorwasserstofflösung wurde zur Entfernung (30 s) der nativen Siliziumoxidschicht verwendet (HF-Dip).

Tabelle 4.1 Leitfähigkeit und Dotierung der verwendeten Silizium-Substrate.

Bezeichnung	Dotiertyp	spez. elektr. Widerstand (Ωcm)	Dotant	Konzentration (cm^{-3})	Orientierung	Rückkontakt
n-Si	n	1 - 10	Phosphor	5×10^{14} - 4×10^{15}		
n ⁺ -Si	n	0,1 - 0,5	Phosphor	1×10^{16} - 8×10^{16}	100	3 nm Ti + 300 nm Al
n ⁺⁺ -Si	n	0,001 - 0,005	Arsen	1×10^{19} - 8×10^{19}		
p-Si	p	4	Bor	4×10^{15}		
p ⁺ -Si	p	0,1-0,5	Bor	3×10^{16} - 2×10^{17}	100	300 nm Al
p ⁺⁺ -Si	p	0,001-0,005	Bor	2×10^{19} - 1×10^{20}		

Nach Entfernen des Rückkontakt-Schutzlackes mit Azeton (1 min) und Isopropanol (1 min) im Ultraschallbad wurden die Substrate in deionisiertem Wasser gereinigt und mit Stickstoff (N_2) getrocknet. Um eine erneute Oxidation des Siliziums zu vermeiden, wurden die Substrate daraufhin unverzüglich in die Vakuumkammer der ALD-Anlage eingeschleust. Anschließend wurden die Substrate mit einer dielektrischen Isolatorschicht (Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2) und einer transparent leitfähigen Schicht aus aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO) versehen.

Die Abscheidung der Dielektrika erfolgte sowohl mit dem PEALD- als auch mit dem TALD-Verfahren. Vor dem ersten Abscheidezyklus wurde ein H_2 -Plasma-Schritt (15 s, 10 sccm, 300 W) durchgeführt, welches im Detail in Abschnitt 4.1.2.2 (S. 33ff.) behandelt wird. Die Zyklenanzahl N_z bei der Abscheidung der Isolatorschicht wurde zwischen 1 und 20 variiert, um den Einfluss der Schichtdicke zu untersuchen zu können. Anschließend wurde AZO auf die Isolatorschicht mit TALD abgeschieden. Hierfür wurden nach jeweils 20 Zyklen ZnO ein Zyklus Al_2O_3 als Dotant (20:1) abgeschieden. Zusammen bilden diese 21 Abscheidezyklen einen Superzyklus. Eine Auflistung aller verwendeten ALD-Prozessparameter findet sich in Tabelle 4.2. Die Substrate mit polierter Oberfläche wurden mit 60 Superzyklen (≈ 230 nm), die mit nanostrukturierte Oberfläche (Abschn. 4.2, S. 47ff.) mit 120 Superzyklen (≈ 460 nm) AZO beschichtet, da es im Falle von polierten Substraten bei zu dicken Schichten zu einem Abplatzen dieser während der weiteren Bearbeitung kam. Die Substrattemperatur betrug bei allen Abscheidungen 225°C , da AZO bei dieser Temperatur den geringsten spezifischen elektrischen Widerstand von $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ aufwies. Jedes $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ große Substrat wurde in 4 Stücke á $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ erneut geteilt und der Rand entfernt, um einen Kurzschluss zwischen Front- und Rückkontakt zu verhindern. Damit besitzen alle Solarzellen eine Fläche von 25 mm^2 . Für die Auswertung wurde von den vier Zellen die mit dem höchsten Wirkungsgrad ausgewählt. Mit Ausnahme des gesputterten Al-

Tabelle 4.2 ALD-Prozessparameter, als Inertgas wurden Argon (Ar) und Stickstoff (N₂) genutzt, Substrattemperatur 225°C.

Verfahren		Dosis 1. Präkursor (ms)		Spülen (ms)	Dosis 2. Präkursor (ms)		Spülen (ms)	GPC (Å/Zyklus)
Al ₂ O ₃	thermisch	20	TMA	4000	30	H ₂ O	5000	1,07
Al ₂ O ₃	plasma-gestützt	50	TMA	2000	2000	O ₂	2000	1,10
HfO ₂	plasma-gestützt	2000	TEMAH	7000	2000	O ₂	5000	1,25
TiO ₂	thermisch	2000	TTIP	10000	40	H ₂ O	10000	0,27
TiO ₂	plasma-gestützt	2000	TTIP	10000	2000	O ₂	5000	0,47
ZnO	thermisch	20	DEZ	4000	20	H ₂ O	7000	1,77

Rückkontaktes und des Sägens der Substrate erfolge die gesamte Prozessierung unter Reinraumbedingungen (ISO-Klasse 4).

Die Abscheideraten pro Zyklus (*engl.* ‚growth per cycle‘, GPC) mit dem TALD- und dem PEALD-Verfahren der verschiedenen Materialien wurden durch Messung der Schichtdicke mit spektroskopischer Ellipsometrie (M-2000, J.A. Woollam Co. Inc.) nach Abscheidung einer bestimmten Zyklanzahl ermittelt (siehe Anhang, S. 101, Tabelle A.1). Eine genauere Bestimmung der GPC durch eine Regression wie in [101 (S. 31ff.)] wäre an dieser Stelle nicht weiter zielführend. Die Grenzflächen- und die initiale Schichtbildung spielen bei einer Größenordnung von weniger als 3 nm Dicke der Isolatorschichten eine größere Rolle als die GPC, wie in den Abschnitten 4.1.2 und 5.1.1 dargelegt wird. Dementsprechend sind die Zyklanzahlen N_z multipliziert mit der jeweiligen GPC nicht zwangsläufig gleich der effektiven bzw. realen Isolatorschichtdicken d_i . Deshalb werden im Folgenden, soweit möglich, alle gemessenen Parameter gegen die N_z und nicht gegen die Schichtdicke d_i aufgetragen. In diesem Zusammenhang wird daher auch von der ‚abgeschiedenen Schichtdicke‘ d_{id} ($= N_z \times \text{GPC}$) gesprochen, wenn verschiedene Dielektrika und Abscheideverfahren (PEALD, TALD) verglichen werden.

4.1.2 ALD-Prozess und Grenzflächenbildung

4.1.2.1 ALD-Präkursor-Dosiswiederholung

Das Tunnelverhalten von Ladungsträgern durch die dielektrische Schicht des SIS-Heteroüberganges ist neben den verwendeten Materialien abhängig von der Beschaffenheit der Silizium/Dielektrikum-Grenzfläche.

Tabelle 4.3 Übersicht der Dosis-Wiederholung und Plasma-Vorbehandlung von SIS-Solarzellen Serien und ALD Prozess.

Abfolge Bezeichnung	ALD Prozess Prozedur				
	Dielektrikum Al ₂ O ₃				
	Plasma-Vorbehandlung	Zyklus N_z	Dosis Wiederholung		Front-Kontakt
TMA			O ₂ -Plasma		
(i) SD[1x, 1x] (H ₂ -Pl.)	15s H ₂	1-20	1×	1×	Al:ZnO 230 nm
(ii) MD[5x, 5x] (H ₂ -Pl.)	15s H ₂	1-20	5×	5×	
(iii) MD[5x, 1x] (H ₂ -Pl.)	15s H ₂	1-20	5×	1×	
(iv) SD[1x, 1x] (ohne Pl.)	-	1-20	1×	1×	
(1) O ₂ -Plasma	15s O ₂	0-10	5×	1×	
(2) H ₂ -Plasma	15s H ₂	0-10	5×	1×	
(3) ohne Plasma	-	0-10	5×	1×	
(4) O ₂ & H ₂ -Plasma	15s H ₂ & 15s O ₂	0-10	5×	1×	

SD = ‚Simplex Dosis‘; MD = ‚Multiplex Dosis‘

Die homogene Beschichtung eines Substrates mit dem ALD-Verfahren erfordert eine Sättigung der Substratoberfläche mit den verwendeten Präkursor-Molekülen. Dies wird durch eine ausreichende Länge des Präkursor-Dosisschrittes erreicht. Um die Sättigung der Oberfläche weiter zu erhöhen wurden Dosisschritte gefolgt von einem Spülschritt einzelner Präkursoren während der Abscheidung des Dielektrikums 5-mal wiederholt. Ein 15 s H₂-Plasma-Schritt wurde vor der Abscheidung durchgeführt (vgl. Abschn. 4.1.2.2, S. 33). Als dielektrisches Material wurde sich hier auf Al₂O₃ beschränkt, welches mit dem PEALD-Verfahren abgeschieden wurde, da der Prozess keine störenden Faktoren wie Desorption, Zersetzung, etc. des Präkursors aufweist. Die Herstellung der Solarzellen erfolgte nach dem Verfahren in Abschnitt 4.1.1. Es wurden vier Varianten der Dosis-Wiederholung durchgeführt: (i) ohne Wiederholung mit H₂-Plasma-Vorbehandlung (SD[1x, 1x] (H₂-Pl.)); (ii) Wiederholung beider Dosis-Schritte mit H₂-Plasma-Vorbehandlung (MD[5x, 5x] (H₂-Pl.)); (iii) Wiederholung des TMA Dosis-Schrittes mit H₂-Plasma-Vorbehandlung (MD[5x, 1x] (H₂-Pl.)); (iv) ohne Wiederholung und ohne H₂-Plasma-Vorbehandlung (SD[1x, 1x] (ohne Pl.)); (SD = ‚Simplex-Dosis‘, MD = ‚Multiplex-Dosis‘) (vgl. Tabelle 4.3). Die Abscheiderrate bleibt durch die Wiederholung einzelner oder mehrerer Dosis-Schritte unverändert und entspricht den Angaben in Tabelle 4.1.

Die Solarzellenparameter V_{oc} , J_{sc} , FF und η wurden über die abgeschiedenen Zyklanzahl N_z von Al₂O₃ [PEALD] in Abb. 4.1 aufgetragen. Ihre signifikantesten Unterschiede zeigen sie in der V_{oc} (Abb. 4.1a). Mit Ausnahme von Fall (iv) ‚SD[1x, 1x] (ohne Pl.)‘ wurde in allen Fällen eine H₂-Plasma-Vorbehandlung durchgeführt. Diese führt in (i) ‚SD[1x, 1x]

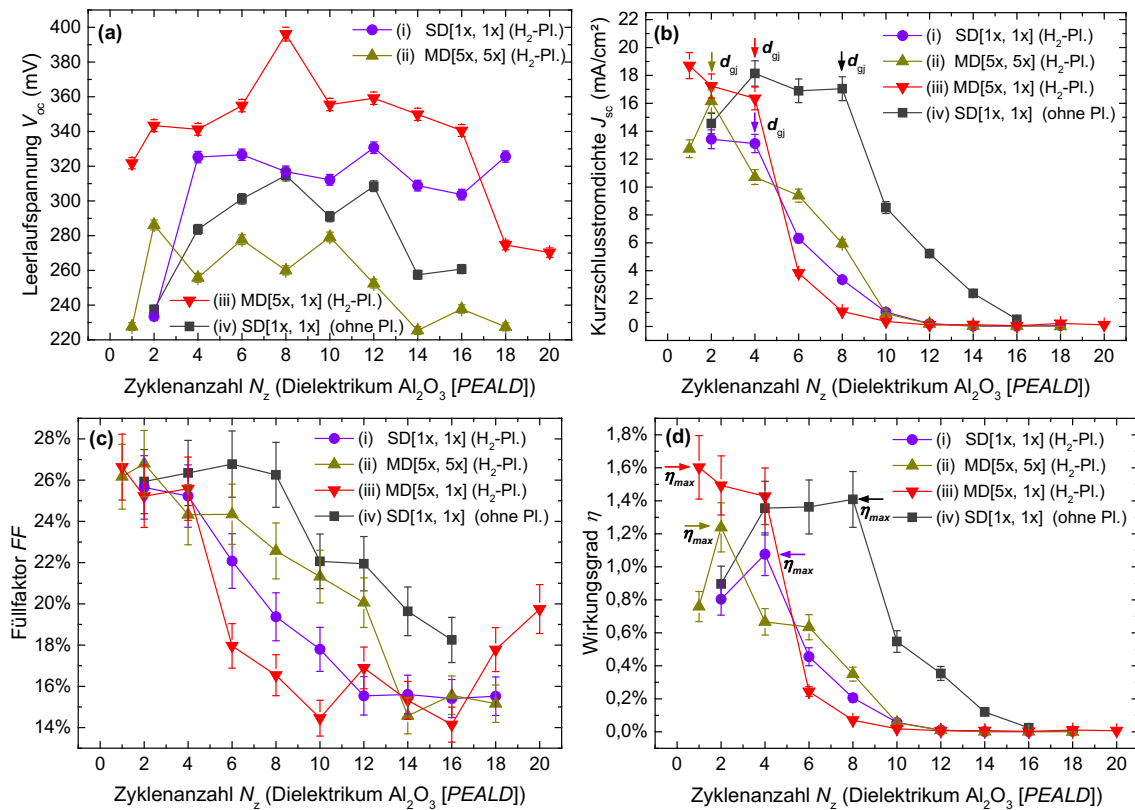


Abb. 4.1 Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF, η) bei Präkursor-Dosis-Wiederholungen: (i) SD[1x, 1x] (H₂-Pl.), (ii) MD[5x, 5x] (H₂-Pl.), (iii) MD[5x, 1x] (H₂-Pl.), (iv) SD[1x, 1x] (ohne Pl.); Dielektrikum: Al₂O₃ (PEALD); Zyklen: 0-20; Substrat: n-Si (poliert) (vgl. Tabelle 4.3).

(H₂-Pl.)‘ zu einer etwas höheren V_{oc} und einem kontinuierlicheren Verlauf über der N_z . Der Vergleich von (ii) ‚MD[5x, 5x] (H₂-Pl.)‘ und (iii) ‚MD[5x, 1x] (H₂-Pl.)‘ mit (i) ‚SD[1x, 1x] (H₂-Pl.)‘ zeigt einen deutlichen Unterschied. Die Wiederholung von TMA Dosis- und O₂-Plasma-Schritt verringert V_{oc} auf 260-280 mV verglichen mit dem Fall ohne Dosiswiederholung. Wird nur der TMA Dosis-Schritt wiederholt, steigt V_{oc} auf 340-400 mV.

Die Kurzschlussstromdichte J_{sc} zeigt, mit Ausnahme von (iv) ‚SD[1x, 1x] (ohne Pl.)‘, keine solchen signifikanten Unterschiede (Abb. 4.1b). Die Kurvenverläufe von (i) ‚SD[1x, 1x] (H₂-Pl.)‘ ($J_{sc} = 13$ mA/cm²), (ii) ‚MD[5x, 5x] (H₂-Pl.)‘ ($J_{sc} = 11-16$ mA/cm²) und (iii) ‚MD[5x, 1x] (H₂-Pl.)‘ ($J_{sc} = 16-19$ mA/cm²) zeigen einen starken Abfall über 2 bzw. 4 Zyklen und erreichen annähernd null bei 10 Zyklen. Der Punkt dieses Abfalls im Fall (iv) ‚SD[1x, 1x] (ohne Pl.)‘ ($J_{sc} = 14-18$ mA/cm²) ist zu 8 Zyklen hin verschoben. Hier erreicht J_{sc} bei 16 Zyklen annähernd null. Dieser charakteristische Punkt wird im Folgenden als Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gi} bezeichnet und beschreibt die Grenz-Schichtdicke des Isolators bzw. die erforderliche Zyklenanzahl N_z , ab der der Photostrom einen signifikanten Abfall mit steigender Isolatorschichtdicke d_{id} bzw. Zyklenanzahl N_z aufweist.

Die Füllfaktoren FF sind unter 4 Zyklen in allen Fällen über 25 % (Abb. 4.1c). Über 4 Zyklen fallen alle Kurven in der Reihenfolge (i) ,MD[1x, 1x] (H₂-Pl.)‘, (ii) ,MD[5x, 5x] (H₂-Pl.)‘, (iii) ,MD[5x, 1x] (H₂-Pl.)‘ und (iv) ,SD[1x, 1x] (ohne Pl.)‘ auf bis zu 14 % stark ab. Im Fall (iv) ,SD[1x, 1x] (ohne Pl.)‘ fällt die Kurve wie bei J_{sc} (Abb. 4.1b) erst ab 8 Zyklen ab.

Die Verläufe der Wirkungsgrade (Abb. 4.1d) der Solarzellen zur N_z gleichen annähernd denen der J_{sc} . Die Maximalen Wirkungsgrade sind für (i) ‘SD[1x, 1x] (H₂-Pl.)’ 1.1 %, (ii) ‘MD[5x, 5x] (H₂-Pl.)’ 1.2 %, (iv) ‘SD[1x, 1x] (ohne Pl.)’ 1.4 % und für (iii) ‘MD[5x, 1x] (H₂-Pl.)’ 1.6 %.

4.1.2.2 Plasma-Vorbehandlung des Silizium-Substrates

Der Einfluss der Plasma-Vorbehandlung vor der Abscheidung des Dielektrikums auf das Siliziumsubstrat (poliert) wurde mit 4 unterschiedlichen Plasma-Varianten untersucht: (1) O₂-Plasma, (2) H₂-Plasma, (3) ohne Plasma und (4) H₂-Plasma & O₂-Plasma. In allen Fällen wurde ein Gasfluss von 10 sccm eingestellt und eine Plasma-Leistung von 300 W eingekoppelt. Die Brenndauer betrug 15 s, wobei in Fall (4) erst ein 15 s H₂-Plasma- gefolgt von einem 15 s O₂-Plasma-Schritt durchgeführt wurde (vgl. Tabelle 4.2). Al₂O₃ wurde als Dielektrikum mit dem PEALD-Verfahren abgeschieden. Dabei wurde nur der TMA Dosis-Schritt und der folgende Spülschritt 5-mal wiederholt ((iii) ,MD[5x, 1x]‘, vgl. Abschnitt 4.1.2). Abgesehen von den unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen erfolgte die Herstellung der Proben wie in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2.1 beschrieben. Neben der Aufnahme der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) wurden Querschnitte der Proben mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht.

Die Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei den 4 Varianten der Plasma-Vorbehandlung sind über die Zahl der Abscheidezyklen (0-10) von Al₂O₃ aufgetragen (Abb. 4.2). Die Leerlaufspannungen V_{oc} zeigen eine deutliche Verschiebung in Abhängigkeit zur Plasma-Vorbehandlung. Die Kurve der Variante (1) ,O₂-Plasma‘ weist eine hohe Schwankung auf und besitzt von allen die geringsten Werte. Die V_{oc} nehmen in der Reihenfolge (3) ,ohne Plasma‘, (4) ,O₂ & H₂-Plasma‘ und (2) ,H₂-Plasma‘ zu. Dabei erreicht (2) ,H₂-Plasma‘ eine Wert von 400 mV. Oberhalb von 5 Zyklen besitzen die Zellen mit (3) ,ohne Plasma‘- und (4) ,O₂ & H₂-Plasma‘-Vorbehandlung annähernd dieselbe V_{oc} .

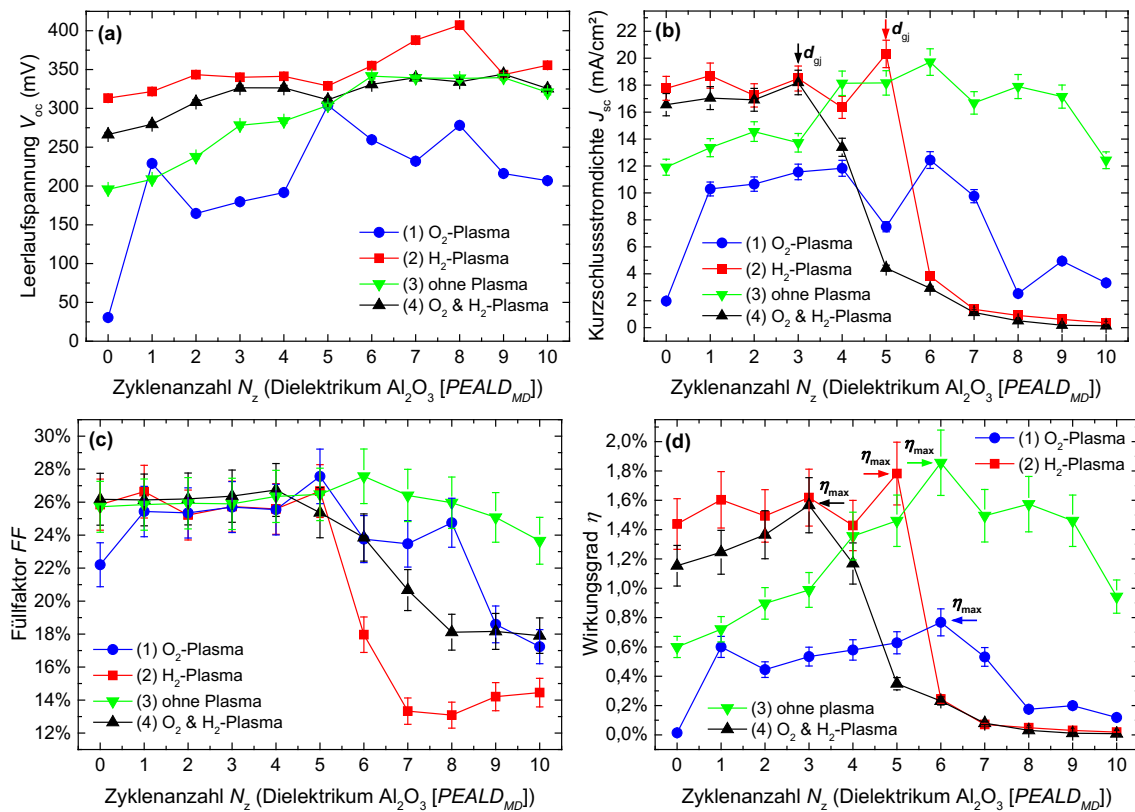


Abb. 4.2. Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei verschiedenen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s ‘O₂-Plasma’, (2) 15s ‘H₂-Plasma’, (3) ‘ohne Plasma’, (4) 15s ‘O₂-Plasma’ & 15s ‘H₂-Plasma’; Dielektrikum: Al₂O₃ (PEALD) mit Dosis-Wiederholung (iii) ‘MD[5x, 1x]’, Zyklen: 0-10; Substrat: n-Si (poliert) (vgl. Tabelle 4.3).

Die Kurven der Kurzschlussstromdichten J_{sc} (Abb. 4.2b) zeigen zwei signifikante Unterschiede: Die mit (2) ‘H₂-Plasma’ und (4) ‘O₂ & H₂-Plasma’ vorbehandelten Zellen besitzen bei niedriger Zyklanzahl N_z ein annähernd konstantes Niveau und erreichen die Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} nach 3 bzw. 5 Zyklen, ab der die J_{sc} stark abfallen. Im Gegensatz dazu steigen die J_{sc} von (3) ‘ohne Plasma’ und (1) ‘O₂-Plasma’ langsam an und fallen über 6 Zyklen ebenfalls langsam wieder ab. (1) ‘O₂-Plasma’ und (3) ‘ohne Plasma’ erreichen eine J_{sc} von 10-12 mA/cm² bzw. 16-20 mA/cm², während (2) ‘H₂-Plasma’ und (4) ‘O₂ & H₂-Plasma’ ein J_{sc} von 18 mA/cm² und 20 mA/cm² zwischen 0-6 Zyklen und 0-4 Zyklen erreichen.

Die Füllfaktoren FF sind in allen Varianten bei ca. 26 % unterhalb von 5 Zyklen. Über 5 Zyklen sinken die Kurven mit unterschiedlich starkem Abfall in der Reihenfolge (2) ‘H₂-Plasma’, (4) ‘O₂ & H₂-Plasma’, (1) ‘O₂-Plasma’ und (3) ‘ohne Plasma’ ab.

Die Verläufe der Wirkungsgrade η entsprechen dem der J_{sc} . Dabei erreichen (1) ‘O₂-Plasma’ 0,7 %, (2) ‘H₂-Plasma’ 1,7 %, (3) ‘ohne Plasma’ 1,8 % und (4) ‘O₂ & H₂-Plasma’ 1,5 % Wirkungsgrad.

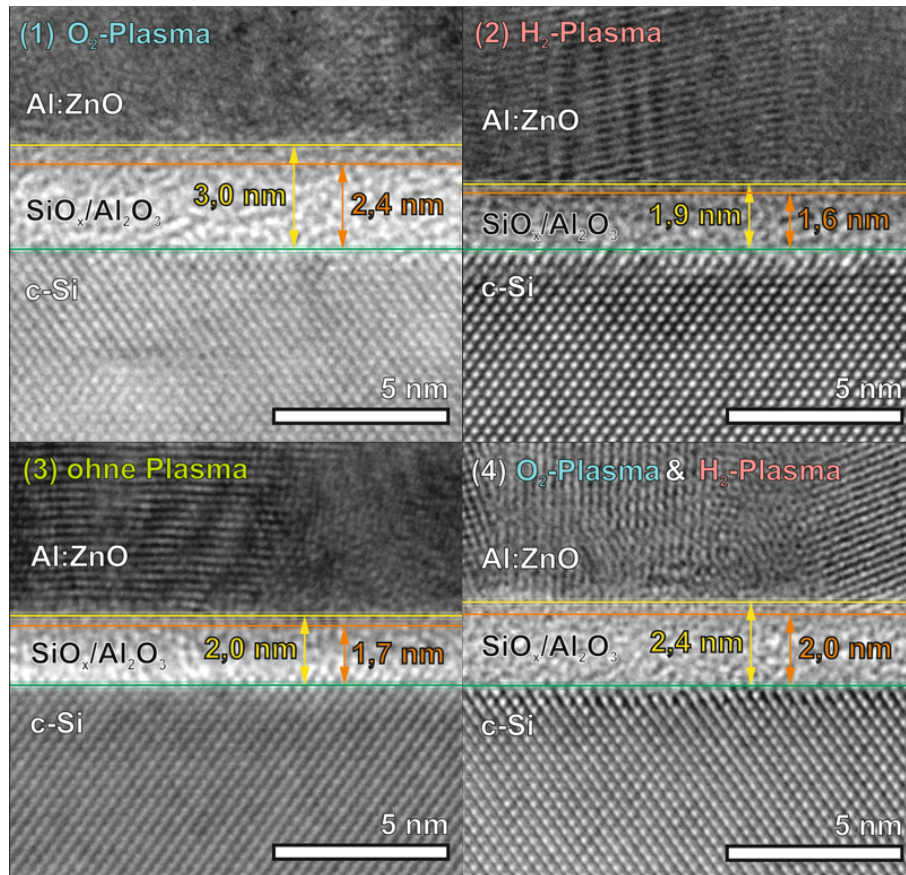


Abb. 4.3 Querschnitt von SIS-Solarzelle mit c-Si/SiO_x/Al₂O₃/AZO Schichtaufbau aufgenommen mit Transmissionselektronenmikroskop (TEM), 10 Zyklen Al₂O₃ wurden abgeschieden, direkt vor der Abscheidung erfolgen verschiedene Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s O₂-Plasma, (2) 15s H₂-Plasma, (3) ohne Plasma, (4) 15s O₂-Plasma & 15s H₂-Plasma.

Tabelle 4.4 Dicke der SiO_x/Al₂O₃-Schicht zwischen c-Si und AZO gemessen durch TEM Bilder (vgl. Abb. 4.3), die minimale SiO_x Schichtdicke resultiert aus der Abscheiderate (10 Zyklen \times 0,11 nm/Zyklus = 1,1 nm (max. mögliche Al₂O₃-Schichtdicke)).

Plasma	d_{\min} (nm)	d_{\max} (nm)	Δd (nm)	$\Delta d_{\min-SiO_x}$ (nm)
(1) O ₂ -Plasma	2,4	3,0		1,3
(2) H ₂ -Plasma	1,6	1,9		0,5
(3) ohne Plasma	1,7	2,0	$\pm 0,2$	0,6
(4) O ₂ - & H ₂ -Plasma	2,0	2,4		0,9

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM; JEOL 3011 High Resolution Electron Microscope (HREM) mit Gatan Imaging Filter (GIF Tridium)) wurde an Querschnitten der SIS-Solarzellen durchgeführt um den Einfluss der vier unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen auf den Si/Al₂O₃/AZO Heteroübergang näher zu untersuchen. Dabei wurden in allen Fällen 10 Zyklen Al₂O₃ abgeschieden, um eine messbare Schichtdicke zu erreichen.

Mit Hilfe der TEM-Bilder (Abb. 4.3) wurde die Dicke der Al_2O_3 -Schicht in Abhängigkeit zur Plasma-Vorbehandlung bestimmt und in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich die kristalline Struktur des Siliziumsubstrates. Über diesem ist die helle amorphe Al_2O_3 -Schicht zu erkennen. Darüber ist die polykristalline Struktur der AZO-Schicht zu sehen [136-138]. Die TEM-Untersuchung war nicht in der Lage zwischen Al_2O_3 und SiO_x zu unterscheiden, welches sich während der ALD-Abscheidung bildet. Daher wird die dielektrische Isolatorschicht hier mit $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ bezeichnet. Die Grenzflächen zwischen c-Si und $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sind sehr scharf. Dagegen sind die Grenzflächen von $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ und AZO ungleichmäßiger und diffus. Die grüne Linien in Abb. 4.3 markieren die c-Si/ $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Grenzen, die orangen und gelben die $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ /AZO Grenzen, wobei ihre Ausdehnung durch diese beide Linien berücksichtigt werden.

Der Vergleich der $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicken in Abhängigkeit zur Plasma-Vorbehandlung zeigt, dass (2) ‚ H_2 -Plasma‘ (1,6-1,9 nm) und (3) ‚ohne Plasma‘ (1,7-2,0 nm) annähernd dieselben Dicken aufweisen. Die mit (4) ‚ O_2 & H_2 -Plasma‘ (2,0-2,4 nm) und (1) ‚ O_2 -Plasma‘ (2,4-3,0 nm) vorbehandelten Zellen weisen hingegen eine signifikant dickere Isolatorschicht auf (Abb. 4.3, Tabelle 4.4). Bei einer Abscheiderate von 0,11 nm/Zyklus von Al_2O_3 kann maximal eine Schichtdicke von 1,1 nm nach dem Durchführen von 10 Zyklen erreicht werden. Die sich daraus ergebenden Differenzen $\Delta d_{\text{Min-SiO}_x}$ zwischen den zu erwartenden und gemessenen Schichtdicken sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Ein Zusammenhang zwischen der Variante der Plasma-Vorbehandlung und der Ausdehnung des Übergangsbereiches zwischen $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ und AZO ist, ausgenommen von

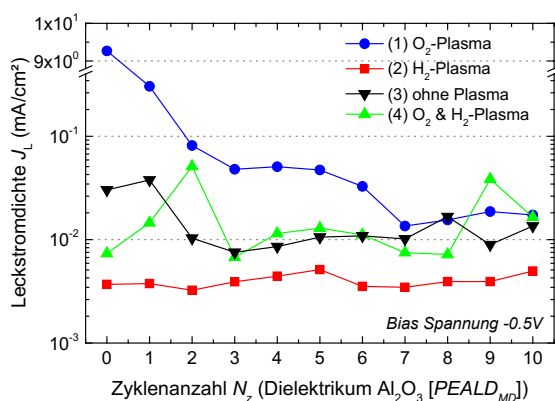


Abb. 4.4 Leckstromdichte J_L von Solarzellen bei verschiedenen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s ‚ O_2 -Plasma‘, (2) 15s ‚ H_2 -Plasma‘, (3) ‚ohne Plasma‘, (4) 15s ‚ O_2 -Plasma‘ & 15s ‚ H_2 -Plasma‘ (vgl. Abb. 4.2, S. 34).

(1) ‚ O_2 -Plasma‘, nicht erkennbar. Hier ist die Ausdehnung geringfügig größer als in den anderen Varianten. Grundsätzlich zeigt Abb. 4.3 in allen Varianten eine weitgehend homogene Beschichtung des Substrates. Eine Übersicht ist im Anhang, Abb. A.1 (S. 102) zu finden.

Die Leckstromdichten J_L (Abb. 4.4) bei einer Bias-Spannung von -0,5 V und die Parallelwiderstände R_p (Shunt) (siehe Anhang,

Abb. A.5, S. 104) wurden in Abhängigkeit zur abgeschiedenen Zyklenanzahl N_z für die vier unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen gemessen. Die (2) ‚H₂-Plasma‘ vorbehandelten Zellen zeigen in der Größenordnung von 10^{-3} mA/cm² ($10^5 \Omega\text{cm}^2 \leq R_p \leq 10^6 \Omega\text{cm}^2$) den geringsten Wert mit konstantestem Verlauf. In den Fällen (3) ‚ohne Plasma‘ und (4) ‚O₂ & H₂-Plasma‘ ist J_L in der Größenordnung von 10^{-2} bzw. 10^{-3} mA/cm² ($10^4 \Omega\text{cm}^2 \leq R_p \leq 10^5 \Omega\text{cm}^2$ bzw. $10^4 \Omega\text{cm}^2 \leq R_p \leq 10^6 \Omega\text{cm}^2$). Zwischen 2 und 10 Zyklen ist im Fall der (1) ‚O₂-Plasma‘-Vorbehandlung J_L in der Größenordnung von 10^{-2} mA/cm² ($10^3 \Omega\text{cm}^2 \leq R_p \leq 10^4 \Omega\text{cm}^2$). Ist N_z jedoch geringer, steigt J_L mit abnehmender N_z bis auf 9.27 mA/cm² ($R_p = 1.0 \times 10^2 \Omega\text{cm}^2$), wenn AZO ohne Al₂O₃ direkt auf Silizium abgeschieden wurde (0 Zyklen).

Einen Spezialfall bildet die direkte Abscheidung von AZO auf das Siliziumsubstrat ohne eine dielektrische Al₂O₃-Schicht (vgl. Solarzellenparameter bei 0 Zyklen, Abb. 4.2). Für eine genauere Betrachtung sind die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) der (1) ‚O₂-Plasma‘, (2) ‚H₂-Plasma‘ und (3) ‚ohne Plasma‘ vorbehandelten Zellen mit und ohne Beleuchtung in Abb. 4.5 dargestellt. Die Kennlinie von (1) ‚O₂-Plasma‘ zeigt ohne Beleuchtung eine hohe Dunkel- bzw. Leckstromdichte J_L bei negativer Bias-Spannung. Dagegen ist bei (2) ‚H₂-Plasma‘ und (3) ‚ohne Plasma‘ der J_L mit 10^{-2} mA/cm² annähernd null. Unter Beleuchtung steigt mit zunehmender Bias-Spannung die Kurve von (1) ‚O₂-Plasma‘ zuerst an, gefolgt von (3) ‚ohne Plasma‘ und (2) ‚H₂-Plasma‘. Die Folge sind ein geringerer FF , V_{oc} und J_{sc} von (1) ‚O₂-Plasma‘ als bei (2) ‚H₂-Plasma‘. Dabei besitzen alle 3 Kurven unter Beleuchtung dieselbe Steigung.

Die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} bei unterschiedlicher Plasma-Vorbehandlung wurden aus der unbeleuchteten Dioden-Kennlinie mit der Norde-Plot-Methode (vgl. Abschnitt 3.4, S. 26) bestimmt. Hierzu wurden zunächst die Idealitätsfaktoren n_i ermittelt, da die Bedingung $1 \leq n_i \leq 2$ erfüllt sein muss, um diese Methode anwenden zu können. Die Idealitätsfak-

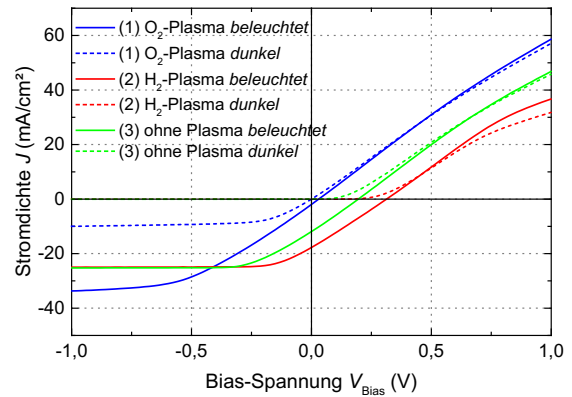


Abb. 4.5. Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzellen bei verschiedenen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s ‚O₂-Plasma‘, (2) 15s ‚H₂-Plasma‘, (3) ‚ohne Plasma‘, (4) 15s ‚O₂-Plasma‘ & 15s ‚H₂-Plasma‘ mit und ohne Beleuchtung; Zyklen: 0 (ohne dielektrische Isolatorschicht) (vgl. Abb. 4.2, S. 34).

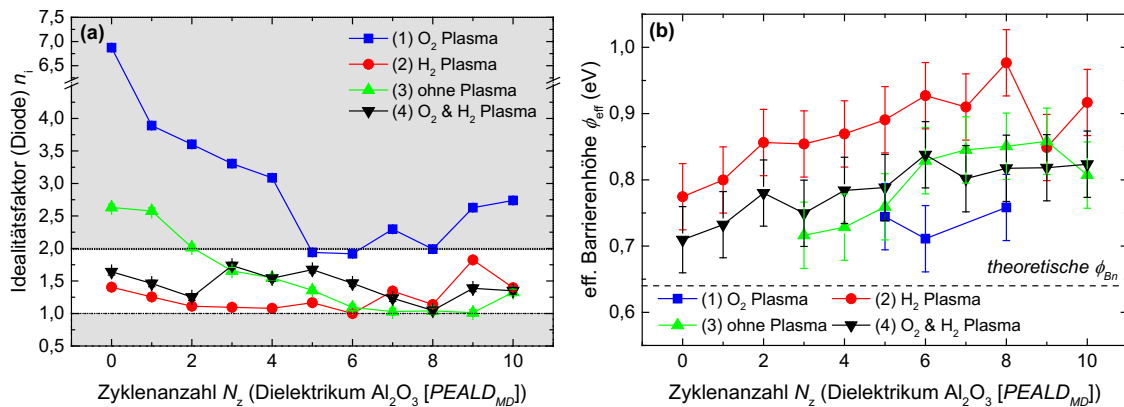


Abb. 4.6 Idealfaktoren n_i (a) und effektive Barrierenhöhe ϕ_{eff} (b) von Solarzellen bei unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s ‘O₂-Plasma’, (2) 15s ‘H₂-Plasma’, (3) ‘ohne Plasma’, (4) 15s ‘O₂-Plasma’ & 15s ‘H₂-Plasma’ (vgl. Abb. 4.2, S. 34).

toren für die vier unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen in Abhängigkeit zur abgeschiedenen Zyklanzahl N_z (Abb. 4.6a) zeigen für (1) ‘O₂-Plasma’ fast ausschließlich ein $n_i > 2$. (3) ‘ohne Plasma’ erreicht erst über 2 Zyklen ein $n_i < 2$ während dies für (2) ‘H₂-Plasma’ und (4) ‘O₂ & H₂-Plasma’ über die gesamte Zyklanzahl gilt. Die Barrierenhöhen ϕ_{eff} (Abb. 4.6b) für (1) ‘O₂-Plasma’ konnten nur zwischen 5 und 8 Zyklen bestimmt werden und erreichen 0,70–0,75 eV. Bei (3) ‘ohne Plasma’ steigt ϕ_{eff} von 3-10 Zyklen von 0,70 eV auf 0,85 eV an. Dies ist ebenso über die gesamte Zyklanzahl bei (4) ‘O₂ & H₂-Plasma’ zu beobachten. Die Kurve bei (2) ‘H₂-Plasma’ ist um ca. 0,07 eV hin zu größeren ϕ_{eff} verschoben. Sie steigt von 0,77 eV auf bis zu 0,95 eV an.

4.1.3 Silizium und Dielektrika

4.1.3.1 Dotierung des Silizium-Substrates

Die Auswirkungen der Dotierung von Silizium auf die SIS-Solarzelle wurden ebenfalls unter Verwendung von Al₂O₃ als Isolatormaterial untersucht, welches mit TALD und PEALD abgeschieden wurde. Eine H₂-Plasma Vorbehandlung wie in Abschnitt 4.1.2.2 (S. 33) wurde vor der Abscheidung durchgeführt. Auf eine Dosiswiederholung wie in Abschnitt 4.1.2.1 (S. 30) wurde hier verzichtet, um eine Vergleichbarkeit mit weiteren Dielektrika im folgenden Abschnitt 4.1.3.2 (S. 43) zu ermöglichen. Als Substrat wurde sowohl n- als auch p-dotiertes Silizium mit einer niedrigen (n, p), moderaten (n⁺, p⁺) und hohen Dotierung (n⁺⁺, p⁺⁺) (vgl. Tabelle 4.1) verwendet. Die aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) ermittelten Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) sind über die Zyklanzahl N_z aufgetragen worden (Abb. 4.7). Da die Abscheiderate für Al₂O₃ bei beiden Verfahren annähernd

gleich ist (TALD 1,07 Å/Zyklus; PEALD 1,10 Å/Zyklus; vgl. Tabelle 4.2), kann von einer nahezu gleichen abgeschiedenen Schichtdicke d_{id} bei gleicher Zyklenanzahl N_z ausgegangen werden.

Die Solarzellen, welche auf von hochdotiertem Silizium (n^{++} , p^{++}) hergestellt wurden, zeigen äußerst geringe Solarzellenparameter ($V_{\text{oc}} \leq 70$ mV; $J_{\text{sc}} \leq 1$ mA/cm²; $5\% \leq FF \leq 30\%$; $\eta \leq 10^{-5}\%$). Daher sind diese der Übersicht wegen nicht in Abb. 4.7 mit dargestellt, sondern im Anhang (Abb. A.2, S. 103) aufgeführt. Auf ihre J - V -Kennlinie (Abb. 4.10, S. 42) wird jedoch im Folgenden noch eingegangen.

Die Leerlaufspannungen V_{oc} (Abb. 4.7a, e) der Solarzellen für beide Abscheideverfahren zeigen annähernd dieselben Werte. Bei p-dotiertem Silizium mit niedriger und moderater Dotierhöhe (p-Si, p^+ -Si) ist V_{oc} zwischen 100 und 250 mV, wobei auf p^+ -Si V_{oc} ca. 50 mV höher ist als auf p-Si. Im Gegensatz zu PEALD sinkt bei TALD V_{oc} mit zunehmender Zyklenanzahl um 80 mV ab. Eine höhere V_{oc} zwischen 300 mV und 425 mV besitzen die Solarzellen auf n-dotiertem Silizium niedriger und moderater Dotierhöhe (n-Si, n^+ -Si). Wird das PEALD-Verfahren verwendet, ist V_{oc} über die Zyklenanzahl zwischen 300 mV und 350 mV relativ konstant. Beim TALD-Verfahren steigt V_{oc} mit zunehmender Zyklenanzahl dagegen von 325 auf bis zu 425 mV an.

Wird das PEALD-Verfahren auf n-Silizium mit niedriger und moderater Dotierhöhe verwendet, sind die Photostrom-Isolatorgrenzstärken d_{gi} durch starke Abfälle der Kurzschlussstromdichten J_{sc} (Abb. 4.7b, f) von ca. 16 mA/cm² über 4 Zyklen (n-Si) und 6 Zyklen (n^+ -Si) gekennzeichnet. Über 6 Zyklen fallen die J_{sc} tendenziell exponentiell auf unter 2 mA/cm² ab. Ohne Abscheidung von Al₂O₃ (0 Zyklen) werden eine J_{sc} von 18 bzw. 20 mA/cm² erreicht. Dagegen sind beim TALD-Verfahren mit einer geringen Variation die J_{sc} konstant zwischen 14-18 mA/cm² (n-Si) bzw. 17-20 mA/cm² (n^+ -Si). Auf p-dotiertem Silizium mit niedriger und moderater Dotierhöhe (p-Si, p^+ -Si) sind unter Verwendung von PEALD die J_{sc} zwischen 2 mA/cm² und 10 mA/cm². Mit zunehmender Zyklenanzahl ist ein tendenziell geringfügiger Abfall festzustellen. Ein ähnliches Verhalten für diese Dotierhöhen ist bei TALD zu sehen. Hier ist J_{sc} von p^+ -Si jedoch durchgängig 2-3 mA/cm² höher als von p-Si. Beide sinken mit zunehmender Zyklenanzahl von 10-12 mA/cm² auf 2-5 mA/cm² ab.

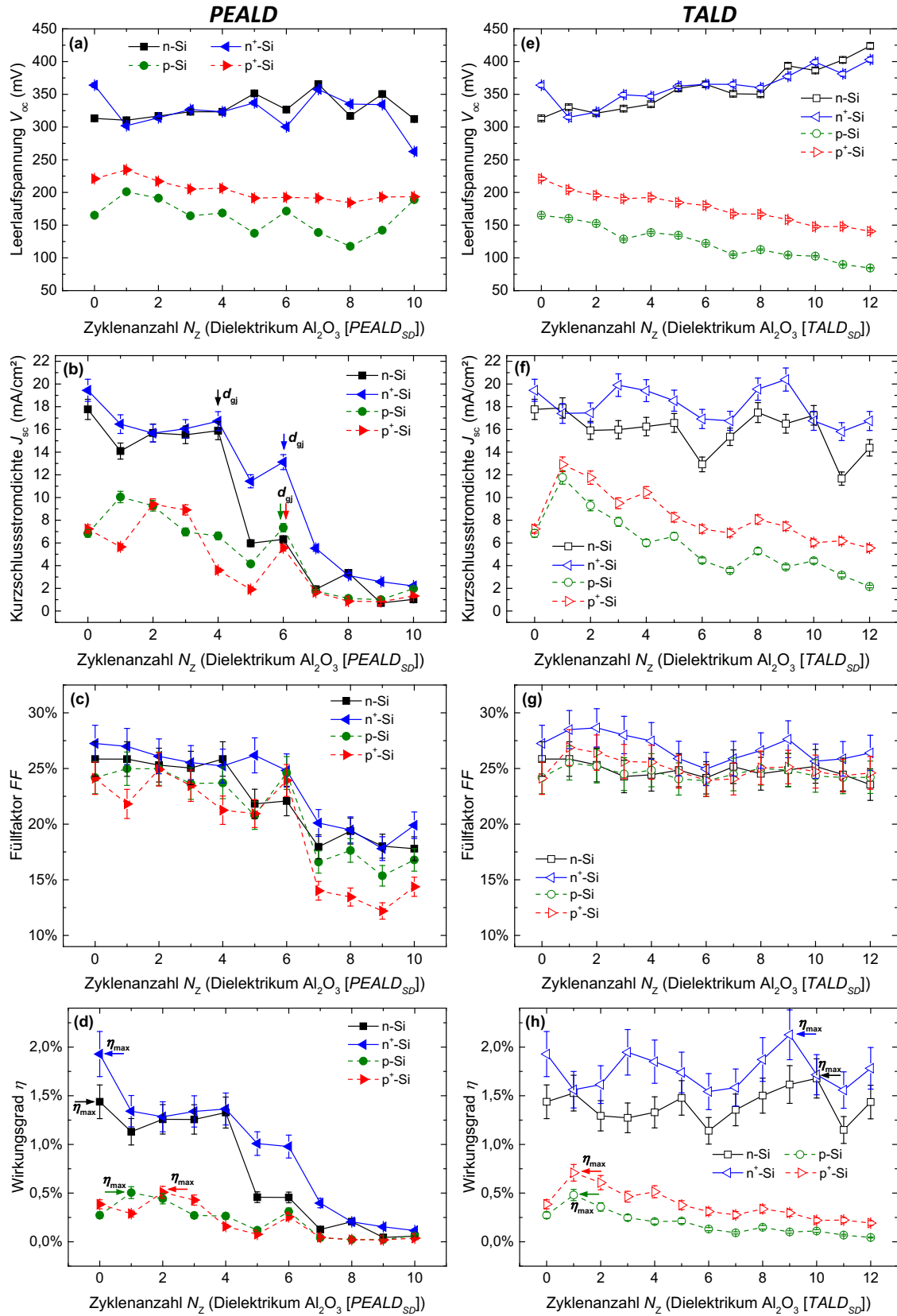


Abb. 4.7 Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF, η) bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n⁺, p⁺); Dielektrikum: Al_2O_3 (PEALD) (a-d), Al_2O_3 (TALD) (e-h); Zyklen: 0-12; Substrat: *poliert* (vgl. Tabelle 4.1); Werte für hochdotiertes Silizium (n⁺⁺, p⁺⁺) sind im Anhang (Abb. A.2, S. 103) aufgeführt.

Die Füllfaktoren FF (Abb. 4.7c, g) bei Verwendung des TALD-Verfahrens sind relativ konstant zwischen 23 % und 28 % und zeigen keine Abhängigkeit zur Zyklenanzahl N_z . Bei PEALD unter 6 Zyklen ist dies ebenso, darüber sinken die Kurven auf bis zu 15 % ab.

Die Verläufe der Wirkungsgrade η (Abb. 4.7d, h) zur N_z für niedrige und moderate Dotierhöhen entsprechen die Verläufen der J_{sc} . Mit Verwendung des PEALD-Verfahrens erreichen die Zellen mit niedriger und moderater Dotierhöhe von p-Silizium 0,5 %, mit dem TALD-Verfahren 0,4 % bzw. 0,7 %. Auf niedrig dotiertem n-Silizium (n-Si) erzielt die Zelle mit TALD 1,6 %, bei moderater Dotierhöhe (n⁺-Si) 2,1 % Wirkungsgrad. Mit dem PEALD-Verfahren erreichen dagegen die Zellen mit diesen Dotierungen nur 1,3 %. Wird keine Al₂O₃-Schicht abgeschieden (0 Zyklen) ist der Wirkungsgrad mit 1,4 % bzw. 1,9 % höher.

Die gemessenen Leckstromdichten J_L (Abb. 4.8) mit Ausnahme derer von hochdotiertem Silizium sind bei Verwendung des PEALD-Verfahrens alle in der Größenordnung von 10^{-1} mA/cm² und 10^{-2} mA/cm² ($10^4 \Omega\text{cm}^2 < R_p < 10^6 \Omega\text{cm}^2$, siehe Anhang, Abb. A.6, S. 104). Für das TALD-Verfahren gilt dies ebenso bei n-Silizium mit niedriger und moderater Dotierhöhe (n-Si, n⁺-Si), während bei dementsprechender p-Dotierung J_L mit zunehmender Zyklenanzahl N_z um eine Größenordnung steigt (für n-Si, n⁺-Si, p-Si $10^4 \Omega\text{cm}^2 < R_p < 10^6 \Omega\text{cm}^2$; für p⁺-Si $10^3 \Omega\text{cm}^2 < R_p < 10^4 \Omega\text{cm}^2$). Bei hochdotiertem Silizium mit TALD bleibt J_L über die gesamte Zyklenanzahl N_z nahezu konstant in der Größenordnung von 10^1 mA/cm² ($R_p \approx 10^1 \Omega\text{cm}^2$). Mit zunehmender N_z sinkt dagegen bei Verwendung des PEALD-Verfahrens J_L um eine bzw. zwei Größenordnungen von 10^1 mA/cm² auf 10^0 (p⁺⁺-Si) bzw. 10^{-1} mA/cm² (n⁺⁺-Si) ab (R_p : $10^1 \Omega\text{cm}^2 \rightarrow 10^2 \Omega\text{cm}^2$).

Wird AZO ohne Al₂O₃ auf Silizium mit unterschiedlicher Dotierung abgeschieden, zeigen die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) (Abb. 4.9) für hochdotiertes Silizium

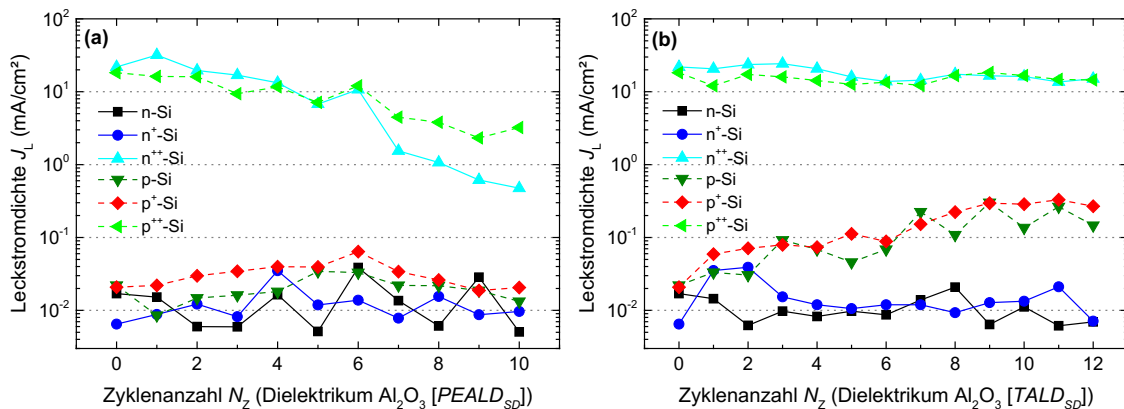


Abb. 4.8 Leckstromdichten J_L von Solarzellen bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n⁺, p⁺), hoch (n⁺⁺, p⁺⁺) (vgl. Abb. 4.7, S. 40).

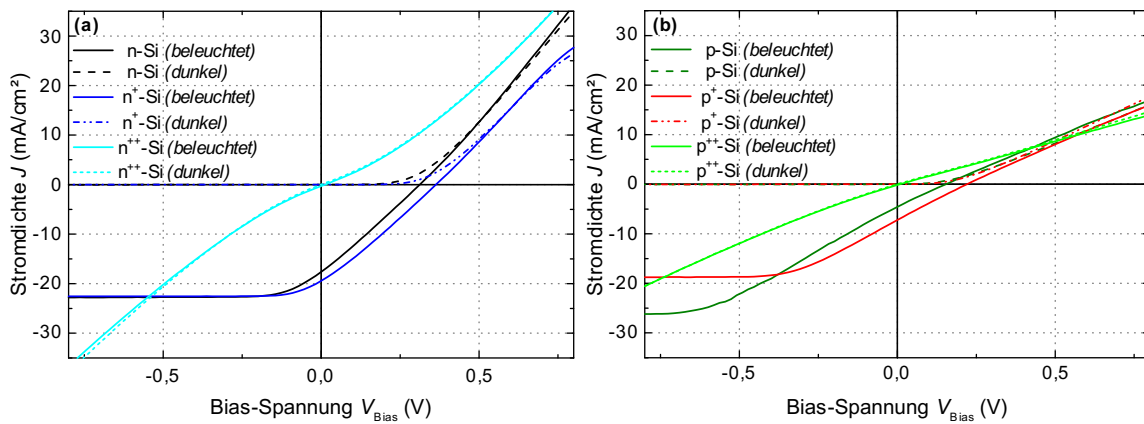


Abb. 4.9 Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzellen bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n^+ , p^+), hoch (n^{++} , p^{++}), (a) n-Si, (b) p-Si; mit und ohne Beleuchtung; Zyklen: 0 (ohne dielektrische Isolatorschicht) (vgl. Abb. 4.7, S. 40).

(n^{++} -Si, p^{++} -Si) einen ohmschen Kontakt. Ist die Dotierung niedrig, zeigt sie eine Diodenkennlinie, die bei moderater Dotierhöhe eine geringfügig höhere Leerlaufspannung V_{oc} und Kurzschlussstromdichte J_{sc} aufweist.

Um diesen Umstand auf hochdotiertem Silizium und die unterschiedlichen Leckstromdichten J_L in Abhängigkeit zur Zyklenanzahl N_z und zum verwendeten Abscheidungsverfahren näher zu untersuchen, wurden zunächst für hochdotiertes n-Silizium (n^{++} -Si) die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) für das PEALD- und TALD-Verfahren mit steigender N_z aufgetragen (Abb. 4.10). Ausgehend von einem ohmschen Kontakt bei 0 Zyklen ändert sich die Kennlinie bei PEALD hin zu einer Diodenkennlinie, deren Durchbruchspannung in Sperrrichtung mit zunehmender N_z auf unter -0,5 V bei 10 Zyklen steigt. Dagegen ist die Änderung der Kennlinie bei TALD marginal. Ein annähernd gleiches Verhalten zeigen die entsprechenden Kennlinien bei hochdotiertem p-Silizium (siehe Anhang, Abb. A.3, S. 103).

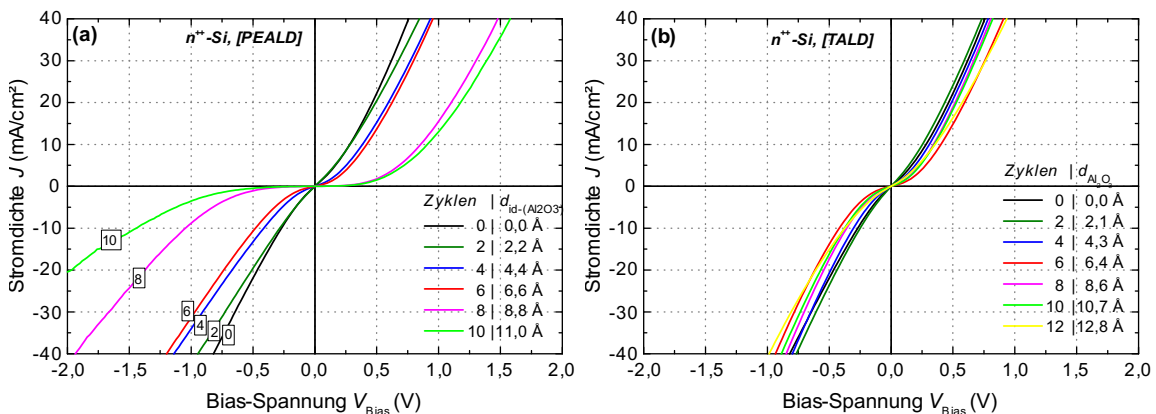


Abb. 4.10 Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzellen mit Al_2O_3 als Isolatorschicht, abgeschieden mit (a) PEALD, (b) TALD, Substrat: n^{++} -Si (poliert), Zyklen: 0-12 (auf p^{++} -Si siehe Anhang, Abb. A.3, S. 103).

Die Idealitätsfaktoren n_i erfüllen nur für niedrig und moderat dotiertes n-Silizium die Bedingung $1 < n_i < 2$ bei PEALD und TALD (siehe Anhang, Abb. A.8, S. 105). Die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} (Abb. 4.11) über der Zyklanzahl unterscheiden sich tendenziell nur geringfügig und liegen mit einer Ausnahme („Al₂O₃ (PEALD)“ bei 7 Zyklen, 0,95 eV) zwischen 0,75 und 0,90 eV. Während bei TALD ϕ_{eff} um einen Mittelwert zwischen 0,80 und 0,85 eV schwankt, zeigt der Verlauf bei PEALD auf n-Si einen geringfügigen Anstieg bis zu 7 Zyklen. Für den Fall ohne Al₂O₃-Abscheidung (0 Zyklen) ist ϕ_{eff} bei n-Si 0,78 eV und bei n⁺-Si 0,84 eV.

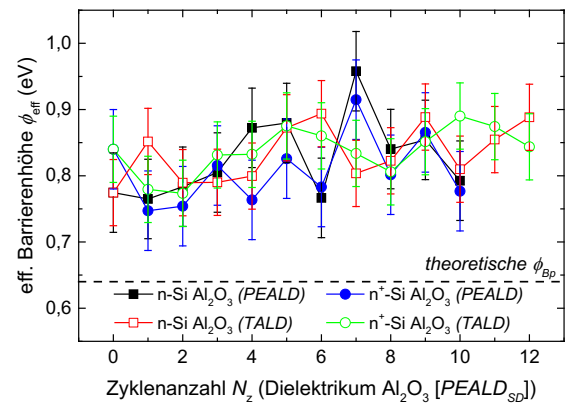


Abb. 4.11 Effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} von Solarzellen mit Al₂O₃ als Isolatorschicht bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n⁺, p⁺), hoch (n⁺⁺, p⁺⁺) (vgl. Abb. 4.7, S. 40).

4.1.3.2 Dielektrikum der Isolatorschicht

Die Verwendung von Hafniumoxid (HfO₂) und Titanoxid (TiO₂) als Dielektrikum der Isolatorschicht zwischen Silizium und AZO wird im Folgenden untersucht. Für die Abscheidung von TiO₂ wurden das TALD- und das PEALD-, für HfO₂ nur das PEALD-Verfahren genutzt. Genau wie im vorherigen Abschnitt 4.1.3.1 (S. 38) wurde eine H₂-Plasma-Vorbereitung aber keine Präkursor-Dosiswiederholung durchgeführt. Es wurde sich hier hauptsächlich auf niedrig dotiertes n- und p-Silizium (n-Si, p-Si, siehe Tabelle 4.1) als Substrat beschränkt. Alle Messwerte werden, wie im Vorfeld erwähnt, zum Zwecke der Vergleichbarkeit in diesem Abschnitt nicht über der Zyklanzahl N_z sondern über der abgeschiedenen Schichtdicke d_{ig} des jeweiligen Dielektrikums aufgetragen. Ebenso werden die Ergebnisse des vorherigen Abschnittes mit Al₂O₃ hier mit aufgetragen, um einen Vergleich der unterschiedlichen Dielektrika zu ermöglichen und Unterschiede herauszustellen.

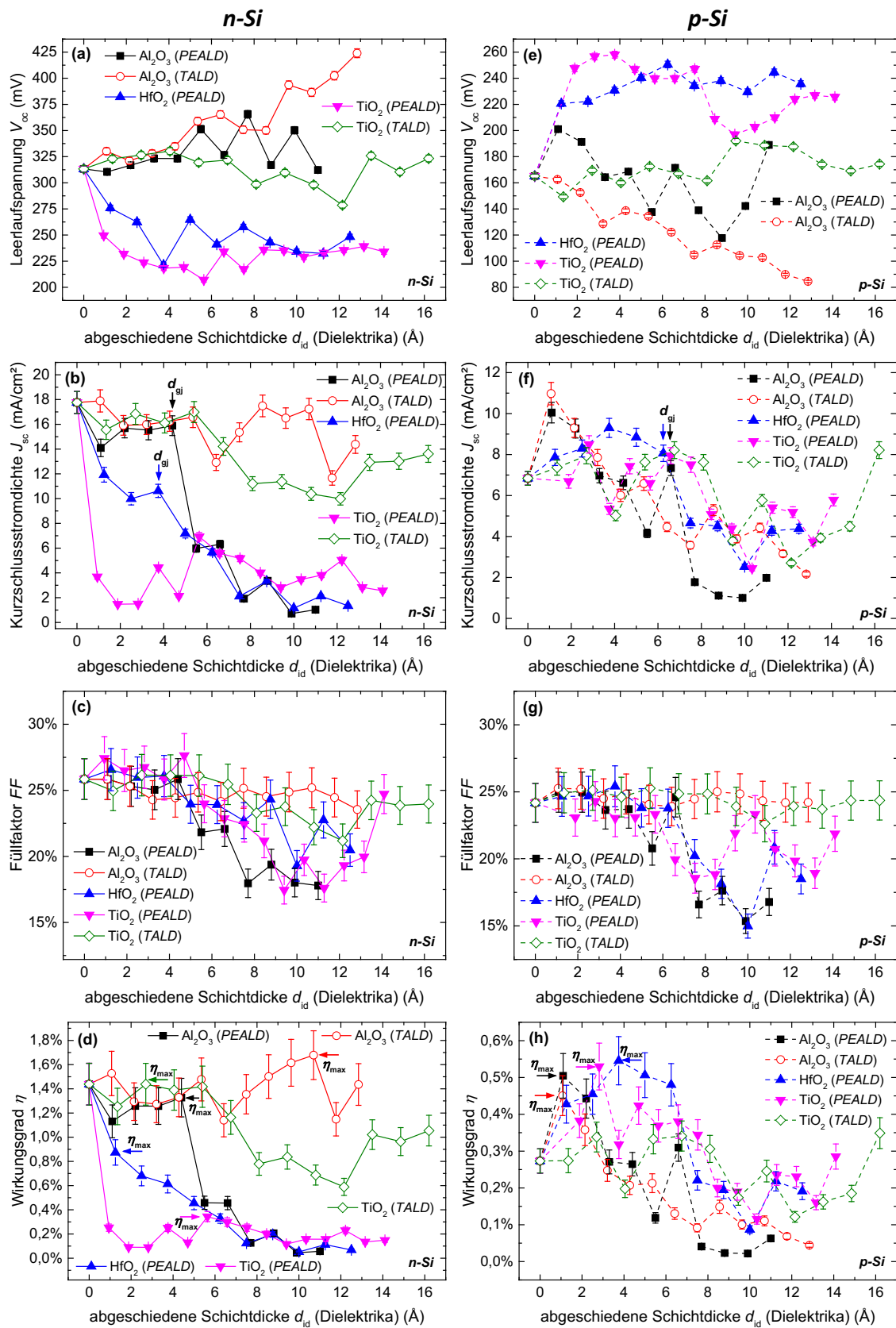


Abb. 4.12 Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei unterschiedlichen Dielektrika als Isolatorschicht: Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD, TALD); Schichtdicke: 0-18 Å; Substrat: n-Si (a-d), p-Si (e-h) (poliert).

Die Leerlaufspannungen V_{oc} (Abb. 4.1a, e) weisen zwei signifikante Effekte auf. Zum einen sind sie bei n-Si größtenteils höher als bei p-Si, zum anderen werden die V_{oc} bei einem Wechsel von n-Si auf p-Si quasi invertiert. Deutlich zeigt sich bei ‚Al₂O₃ (TALD)‘ mit zunehmender Schichtdicke d_{id} ein kontinuierlicher Anstieg auf n-Si von 325 mV auf 425 mV und ein kontinuierlicher Abfall auf p-Si von 160 mV auf 80 mV. Ein ähnliches Verhalten ist bei ‚Al₂O₃ (PEALD)‘ zu beobachten, jedoch mit einer höheren Diskontinuität. Hingegen bleiben V_{oc} mit zunehmender d_{id} bei ‚TiO₂ (PEALD)‘ und ‚HfO₂ (PEALD)‘ auf beiden Dotierungen kontinuierlich zwischen 200 mV und 280 mV, jedoch mit zum Teil starken Schwankungen ohne einen Trend erkennen zu lassen. Abgesehen von vereinzelt Abweichungen stagnieren die ‚TiO₂ (TALD)‘-Werte bei 325 mV auf n-Si und bei 170 mV auf p-Si. Die Kurzschlussstromdichten J_{sc} (Abb. 4.12b, f) mit ‚Al₂O₃ (PEALD)‘ erzielen 16 mA/cm² auf n-Si bzw. 10 mA/cm² auf p-Si und überschreiten die Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} nach 4 Å auf n-Si bzw. nach 6 Å auf p-Si. Die J_{sc} bei ‚HfO₂ (PEALD)‘ auf n-Si erreicht nach 4 Å die d_{gj} und fällt dann von 10-12 mA/cm² auf 2 mA/cm² auf n-Si kontinuierlich ab. Auf p-Si ist die d_{gj} erst nach 6 Å erreicht, wobei 8 und 9 mA/cm² erzielt werden. Hingegen sind die Verläufe der J_{sc} bei ‚Al₂O₃ (TALD)‘ und ‚TiO₂ (TALD)‘ auf n-Si zwischen 10 mA/cm² und 18 mA/cm² vergleichsweise konstant. Dagegen fällt auf p-Si bei ‚Al₂O₃ (TALD)‘ J_{sc} von 12 auf 2 mA/cm² mit zunehmender d_{id} kontinuierlich ab, während J_{sc} sich bei ‚TiO₂ (TALD)‘ zwischen 3 und 10 mA/cm² stark schwankend verhält.

Die Füllfaktoren FF (Abb. 4.12c, g) der mit TALD abgeschiedenen Dielektrika (Al₂O₃ und TiO₂) bleiben über den gesamten Schichtdickenverlauf auf beiden Dotiertypen konstant zwischen 24 und 26 %. Unter Vernachlässigung einzelner Ausnahmen bewegen sich die FF der mit PEALD abgeschiedenen Dielektrika bis 4 Å auf n-Si und 6 Å auf p-Si auf demselben Intervall und schwanken bei größeren Schichtdicken zwischen 16 und 26 %.

Die Verläufe der Wirkungsgrade η (Abb. 4.12d, h) zur d_{id} gleichen annähernd denen der Kurzschlussstromdichten J_{sc} . Mit ‚Al₂O₃ (TALD)‘ werden 1,6 %, mit ‚Al₂O₃ (PEALD)‘ 1,3 %, mit ‚TiO₂ (TALD)‘ 1,4 %, mit ‚TiO₂ (PEALD)‘ 0,3 %, mit ‚HfO₂ (PEALD)‘ 0,9 % auf n-Si erreicht. Auf p-Si sind die erreichten Wirkungsgrade unter 0,6 %. Zwischen 0,5 % und 0,6 % werden mit Al₂O₃, TiO₂ und HfO₂ unter Verwendung des PEALD-Verfahrens erzielt, 0,4 % und 0,3 % mit Al₂O₃ bzw. TiO₂ mit dem TALD-Verfahren.

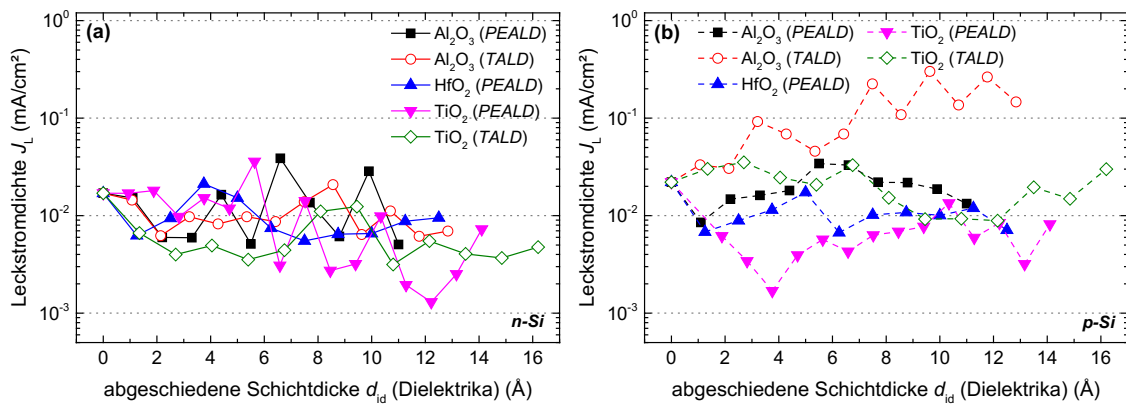


Abb. 4.13 Leckstromdichten J_L von Solarzellen bei unterschiedlichen Dielektrika als Isolatorschicht: Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD, TALD); Substrat: (a) n-Si und (b) p-Si (vgl. Abb. 4.12, S. 44).

Die Leckstromdichten J_L (Abb. 4.13) bei alle Dielektrika mit Ausnahme bei ‚ Al_2O_3 (TALD)‘ auf p-Si befinden sich alle in der Größenordnung von 10^{-2} und 10^{-3} mA/cm². Die Parallelwiderstände R_p (Shunt) liegen zwischen 10^4 und 10^6 Ωcm^2 (siehe Anhang, Abb. A.7, S. 105).

Wie bereits im Abschnitt 4.1.3.1 gezeigt, kommt es bei der Verwendung von hochdotiertem p- oder n-Typ Silizium zu einem ohmschen Kontakt zwischen AZO und Silizium. Für die verschiedenen Dielektrika wurden die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) bei abgeschiedenen Schichtdicken d_{id} von 11,0-16,2 Å aufgenommen (Abb. 4.14). Wie bei Al_2O_3 zeigt auch die Kennlinie bei TiO_2 nahezu keine Änderungen, wenn es mit dem TALD-Verfahren abgeschieden wurde. Dagegen bewirken HfO_2 und TiO_2 ebenso wie Al_2O_3 eine Änderung, wenn sie mit dem PEALD-Verfahren abgeschieden wurden. Diese Änderungen entsprechen Diodenkennlinien, die in Sperrichtung und Durchlassrichtung annähernd dieselbe Schwellspannung besitzt. Al_2O_3 zeigt dabei die höchste Schwellspannung bei

Tabelle 4.5 Leckstromdichten J_L von Solarzellen mit Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD), TiO_2 (PEALD, TALD) als Isolatorschicht; Substrat: n^{++} -Si (poliert)

Dielektrikum	abg. Schichtdicke d_{id}	J_L (mA/cm ²)
Ohne	0,0 Å (0 Zyklen)	21,87
Al_2O_3 (PEALD)	11,0 Å (10 Zyklen)	0,48
Al_2O_3 (TALD)	12,8 Å (12 Zyklen)	15,07
HfO_2 (PEALD)	12,5 Å (10 Zyklen)	0,92
TiO_2 (PEALD)	14,1 Å (30 Zyklen)	3,51
TiO_2 (TALD)	16,2 Å (60 Zyklen)	26,10

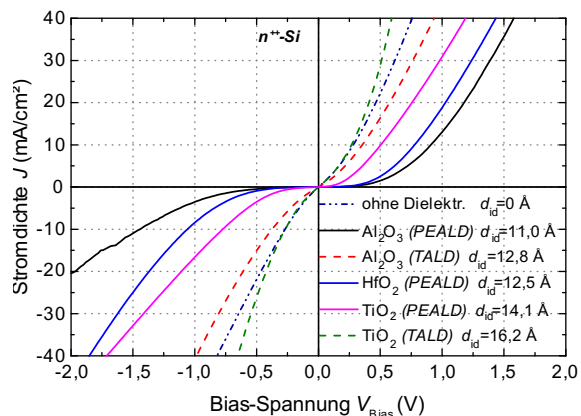


Abb. 4.14 Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzelle mit Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD), TiO_2 (PEALD, TALD) als Isolatorschicht; Substrat: n^{++} -Si (poliert), abgeschiedene Schichtdicke d_{id} : 11,0-16,2 Å.

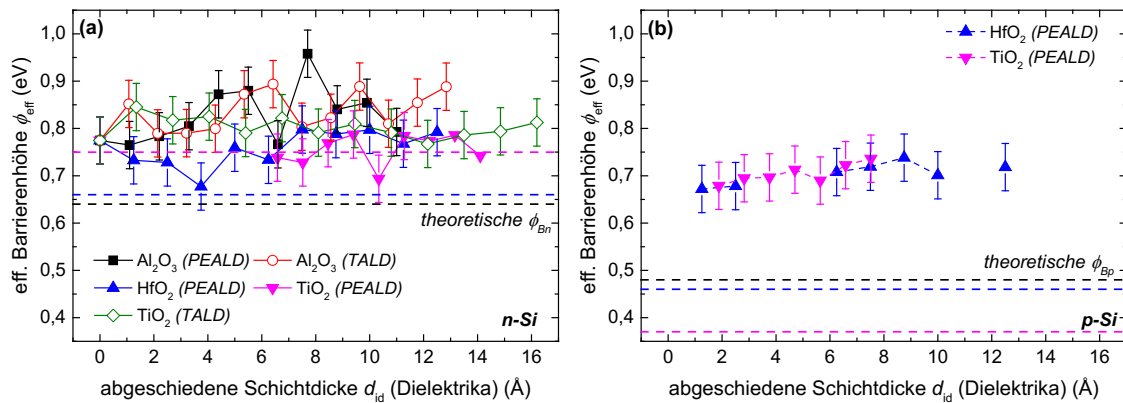


Abb. 4.15 Effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} von Solarzellen bei unterschiedlichen Dielektrika als Isolatorschicht: Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD, TALD); Substrat: (a) n-Si und (b) p-Si (vgl. Abb. 4.12, S. 44).

geringster abgeschiedener Schichtdicke d_i , TiO_2 die niedrigste bei größter d_i . Die zugehörigen Leckstromdichten J_L bei einer Bias-Spannung von $-0,5$ V sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Auf hochdotiertem p^{++} -Silizium tritt der gleiche Effekt auf, jedoch sind die Unterschiede in den Kennlinien nicht ganz so ausgeprägt, wie auf n^{++} -Silizium (vgl. Anhang, Abb. A.4 & Tabelle A.2, S. 104).

Die Idealitätsfaktoren n_i auf n-Si erfüllen bis auf TiO_2 (PEALD) zwischen 0 und 6 Å alle die Bedingung $1 < n_i < 2$. Dagegen erreichen nur einige Zellen mit HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD) als Barriere diese Bedingung auf p-Si (siehe Anhang Abb. A.9, S. 105). Die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} auf n-Si befinden sich zwischen 0,68 und 0,95 eV. Dabei besitzen die Zellen mit HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD) als Isolatorschicht die geringsten ϕ_{eff} zwischen 0,68 und 0,80 eV. Mit TiO_2 (TALD) werden 0,80 bis 0,85 eV erreicht. Wie im vorherigen Abschnitt bereits genannt, zeigt der Verlauf von Al_2O_3 (PEALD) einen geringfügigen Anstieg bis 7 Zyklen während der von Al_2O_3 (TALD) um einen Mittelwert zwischen 0,80 und 0,85 eV schwankt. Die bestimmbaren ϕ_{eff} bei HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD) auf p-Si steigen mit zunehmender Schichtdicke sehr geringfügig von 0,67 bis maximal auf 0,73 eV an.

4.2 Nanostrukturierte Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle

Der zweite Teil der Ergebnisse befasst sich mit dem Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang auf nasschemisch geätzten Silizium-Nanostrukturen (vgl. Abschnitt 3.2, S. 22). Ansatz für das Ätzen der Nanostrukturen waren die Herstellungsparameter aus Ref. [14, 116]. Dabei dienen Silber(Ag)-Nanopartikel als Ätzmaske, die im ersten Schritt auf das

Silizium abgeschieden werden. Die nach dem Ätzen der Ag-Partikel in das Silizium entstehenden Strukturen sind jedoch vergleichsweise dünn und sehr porös und werden daher als poröse schwammartige Nanostrukturen (psNs) bezeichnet (siehe Abb. 4.17, S. 52). Wie später gezeigt wird, sind hinreichend große Zwischenräume der Strukturen erforderlich. Diese können zwar durch die Abscheidung größerer Ag-Partikel erreicht werden, in der Folge würden die Strukturen jedoch dünner und instabiler werden, da der Abstand der Ag-Partikel sich verringert (siehe Anhang, Abschn. A.3.1, S. 106ff.). Deshalb wurde der Ansatz verfolgt, kleine Ag-Partikel mit möglichst großem Abstand als Ätzmaske zu verwenden und die Strukturen nach Abschluss des Ätzvorganges durch einen zusätzlichen Schritt mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) aufzuweiten, um sowohl hinreichend große Zwischenräume und Struktur厚ken zu erreichen. Diese Strukturen werden als poröse Oktagon-Nanostrukturen (pONs) bezeichnet (siehe Abb. 4.19, S. 53).

Zunächst wird anhand von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM; Helios Nanolab 600i, FEI) die Morphologie der unterschiedlichen Strukturen beschrieben (Abschn. 4.2.2.1, S. 51). Aus der spektralen Messung des reflektierten Streulichtes wird die Absorption der Strukturen und aus dieser wiederum die absorbierte Leistungsdichte berechnet (Abschn. 4.2.2.2, S. 54). Darauf folgen (Abschn. 4.2.3, S. 56) die Auswirkungen der verschiedenen nanostrukturierten Siliziumoberflächen auf die Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η). Abschließend wird das Beschichtungsverhalten der Strukturen anhand von REM-Aufnahmen untersucht (Abschn. 4.2.4, S. 67).

4.2.1 Herstellung

Die verwendeten Parameter für die Herstellung aller geätzten Nanostrukturen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Einkristalline Siliziumwafer (n-Si, vgl. Tabelle 4.1, S. 29) mit einem Al-Rückkontakt wurden als Substrat verwendet. Zum Schutz des Rückkontaktes wurde dieser vor dem Ätzen mit einem Photolack (AZ 1514H) überzogen, welcher nach Beendigung des Prozesses in Azeton wieder gelöst wurde.

Der Ätzvorgang benötigt einen Katalysator aus Silberpartikeln. Diese bilden eine Negativ-Ätzmaske für die spätere Struktur. Sie wurden nasschemisch in einer wässrigen Lösung aus 5 M Fluorwasserstoff (HF) und 1 mM bzw. 10 mM Silbernitratlösung ($AgNO_3$) (Verhältnis 1:1) auf das Siliziumsubstrat abgeschieden (I. Stufe: Ag-Abscheidung). Eine umfangreichere Charakterisierung zur Abscheidung der Ag-Partikel in Abhängigkeit zur

AgNO₃-Konzentration und Abscheidezeit ist im Anhang (Abschn. A.3.1, S. 106ff.) zu finden. Für die psNs wurden große Ag-Partikel (mittlere Partikelfläche: 4720 nm², mittlerer Durchmesser: 88 nm) mit einer hohen Bedeckung (51 %) und einer geringen Zirkularität (0,688) mit einer 10 mM AgNO₃-Konzentration für 30 s abgeschieden. Bei einer AgNO₃-Konzentration von 1 mM für 90 s wurden für die pONs kleine Partikel (mittlere Partikelfläche: 1184 nm², mittlerer Durchmesser: 39 nm) mit einer geringen Bedeckung (24 %), aber einer höheren Zirkularität (0,857) abgeschieden (vgl. Anhang, Tabelle A.3, S. 108). Abb. 4.16 zeigt REM-Aufnahmen der abgeschiedenen Ag-Partikel auf Silizium.

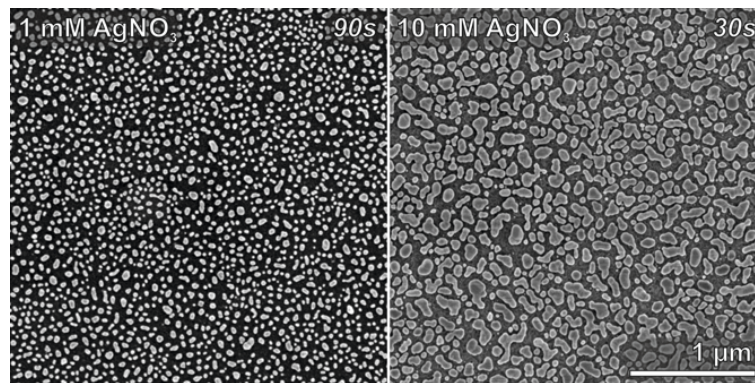


Abb. 4.16 REM-Aufnahmen von Silberpartikeln abgeschieden auf Silizium in AgNO₃:HF-Lösung mit AgNO₃-Konzentrationen von 1 mM und 10 mM und einer Abscheidezeit von 90 s und 30 s.

Das Ätzen der Strukturen in die Siliziumsubstrate (II. Stufe: Ätzen) erfolgte in einer Lösung aus 5 M HF und 30 %igem Wasserstoffperoxid (H₂O₂) (Verhältnis 10:1). Dabei wurde unter Verwendung beider Ätzmasken die Ätzzeit zwischen 1,0 und 7,5 min variiert, um unterschiedliche Strukturturen zu erreichen (psNs(1,0) bis psNs(7,5); pONs(1,0) bis pONs(7,5)). Die Silberpartikel wurde danach durch eine 60 %igen Salpetersäurelösung (HNO₃) für 10 min entfernt.

In einem weiteren Schritt wurde eine 1 %igen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (TMAH) verwendet, um die Oberfläche der zuvor erzeugten Nanostrukturen zu glätten bzw. die Zwischenräume zu vergrößern (III. Stufe: Glättung/Aufweitung). Die Oberfläche der psNs wurde in einer separaten Versuchsreihe für 40 s geglättet (Bezeichnung: psNs+G(1,0) bis psNs+G(7,5)). Die pONs (Bezeichnung: pONs(1,0) bis pONs(7,5)) wurden für 90 s in TMAH aufgeweitet. Die Aufweitung mit TMAH wurde durch Variation der Aufweitungszeit von 0-120 s an pONs untersucht, die zuvor 1 min in der 5M HF:H₂O₂ Lösung (II. Stufe) geätzt wurde (Bezeichnung: pONs-A(0) bis pONs-A(120)).

Tabelle 4.6 Übersicht Herstellung der Silizium-Nanostrukturen, Substrat n-Si

Bezeichnung	$c(\text{AgNO}_3)$ (mM)	(I. Stufe)	(II. Stufe)	(III. Stufe)
		Ag-Abscheidung $t(\text{Ag})$ (s)	Ätzen $t(\text{H}_2\text{O}_2)$ (min)	Glättung/Aufweitung $t(\text{TMAH})$ (s)
poröse schwammartige Nanostrukturen (Tiefe)				
psNs(1,0)	10	30	1.0	-
psNs(2,5)	10	30	2.5	-
psNs(5,0)	10	30	5.0	-
psNs(7,5)	10	30	7.5	-
poröse schwammartige Strukturen + Glättung (Tiefe)				
psNs+G(1,0)	10	30	1.0	40
psNs+G(2,5)	10	30	2.5	40
psNs+G(5,0)	10	30	5.0	40
psNs+G(7,5)	10	30	7.5	40
poröse Oktagon-Nanostruktur (Aufweitung)				
pONs-A(0)	1	90	1.0	0
pONs-A(30)	1	90	1.0	30
pONs-A(60)	1	90	1.0	60
pONs-A(90)	1	90	1.0	90
pONs-A(120)	1	90	1.0	120
poröse Oktagon-Nanostruktur (Tiefe)				
pONs(1,0)	1	90	1.0	90
pONs(2,5)	1	90	2.5	90
pONs(5,0)	1	90	5.0	90
pONs(7,5)	1	90	7.5	90

Nach Abschluss des Ätzprozesses wurde die nanostrukturierte Seite der Wafer mit einem leicht in Azeton löslichen (AZ 1514H), die Seite des Al-Rückkontaktes mit einem schwer in Azeton löslichen Schutzlack (AR-P 610.08) überzogen und die Wafer in $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ große Substratstücke gesägt. Vor der Beschichtung der Substrate mit Al_2O_3 und AZO wurde zunächst der AZ 1514H in Azeton (1 min) und Isopropanol (1 min) gelöst. Daraufhin wurde mit einem HF-Dip (30 s) die native SiO_2 -Schicht entfernt und anschließend der Rückkontakt-Schutzlack in einer Mischung aus Azeton und Methylglycol (Methoxyethanol) (Verhältnis 1:10) für 2 min gelöst. Die Substratstücke wurden in Isopropanol und deionisiertem Wasser für je 1 min gereinigt und mit N_2 getrocknet. Direkt im Anschluss wurde der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Übergang durch die Abscheidung von Al_2O_3 als dielektrische Isolatorschicht und AZO als Frontkontakt auf den Nanostrukturen mit ALD erzeugt. Vor Beginn der Abscheidung wurde eine H_2 -Plasma-Vorbehandlung durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.1.2.2, S. 33). Al_2O_3 (PEALD) ist mit dem Prozess (iii) ‚MD[5x, 1x]‘ (vgl. Abschnitt 4.1.2.1, Tabelle 4.3, S. 31) abgeschieden worden, direkt gefolgt 120 Superzyklen ($\approx 460 \text{ nm}$) AZO. Anschließend wurden die $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ Substratstücke, wie im Abschnitt 4.1.1 (S. 28) beschrieben ist, in je 4 Substratstücke á $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ gesägt.

4.2.2 Charakterisierung der Nanostrukturen

4.2.2.1 Morphologie

Die nasschemisch geätzten Nanostrukturen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM; Helios Nanolab 600i, FEI) untersucht. Es wurden an Bruchkanten der Substrate Aufnahmen in der Seitenansicht zur Bestimmung der Strukturtiefe h_s sowie Aufnahmen in der Draufsicht zur Darstellung der Strukturform erstellt. Abb. 4.17 bis Abb. 4.19 zeigen die psNs, psNs+G und pONs mit Ätzzeiten (II. Stufe) von 1,0 min bis 7,5 min, Abb. 4.20 die pONs-A mit einer Aufweitungzeiten (III. Stufe) von 0 s bis 120 s. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden, wenn möglich, die gleichen Maßstäbe bei der Darstellung verwendet. Da die Strukturiefen h_s zum Teil sehr inhomogen sind, wurde das erkennbare Maximum (grün) und Minimum (gelb) gemessen. Die Messgenauigkeit wird mit 5 % abgeschätzt.

Abb. 4.17 zeigen in der Draufsicht die ungeordnete poröse schwammartige Nanostruktur (psNs), deren Zwischenräume mit steigender Ätzzeit (II. Stufe) sich von ca. 100 nm auf ca. 250 nm vergrößern. Die Oberfläche der Strukturen weist dabei eine hohe Porosität auf. Die Strukturtiefe h_s beträgt nach einer Ätzzeit (II. Stufe) von 1,0 min 557-735 nm und steigt auf 5380-7098 nm nach 7,5 min an.

Die Glättung (III. Stufe) der psNs für 40 s in TMAH (Abb. 4.18, Draufsicht) bewirkt eine sichtbare Verringerung der Oberflächenporosität und eine geringfügige Vergrößerung der Zwischenräume. Die maximale Strukturtiefe h_s der psNs+G steigt im Vergleich zur h_s der psNs nach 1,0 min und 2,5 min Ätzzeit (II. Stufe) um etwa 20 % an, während sie nach einer Ätzzeit (II. Stufe) von 5,0 min und 7,5 min um etwa 15 % sinkt. Die Seitenansicht zeigt, dass vor der Glättung die Strukturen über den gesamten Tiefenverlauf konstant breite Zwischenräume bzw. Strukturdicken aufweisen. Nach der Glättung laufen sie aber nach oben hin spitz zu. Dies ist besonders bei der 1,0 min und 2,5 min geätzten deutlich sichtbar.

Die Draufsicht der pONs (Abb. 4.19) zeigt nach einer Ätzzeit (II. Stufe) von 1 min die Oktagon-Form. Mit zunehmender Ätzzeit (II. Stufe) werden die Poren kleiner und kreisförmiger. Im Vergleich zu den psNs sinkt ihr Durchmesser bzw. der Abstand der Strukturen mit zunehmender Ätzzeit (II. Stufe) von ca. 100 nm auf unter 50 nm. Die Tiefe h_s der Strukturen ist dabei inhomogener als die der psNs, was die größere Differenz (meist > 50 %) von Minimal- und Maximalwert der h_s deutlich macht. Die Strukturtiefe h_s steigt von 201 bis 471 nm nach 1 min Ätzzeit (II. Stufe) auf 1644 bis 4695 nm nach 7,5 min an.

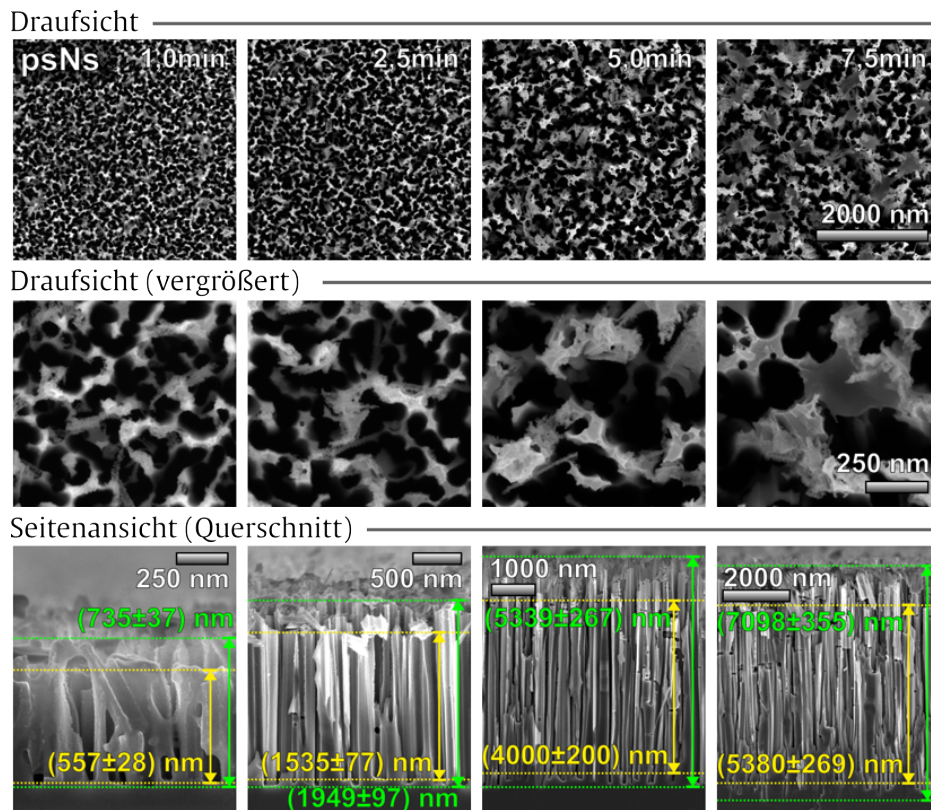


Abb. 4.17 REM-Aufnahmen poröse schwammartige Nanostruktur (psNs), Seitenansicht und Draufsicht, Ag-Abscheidung (I. Stufe) 30 s ($c_{\text{AgNO}_3} = 10$ mM), Ätzzeit (II. Stufe) 1,0-7,5 min.

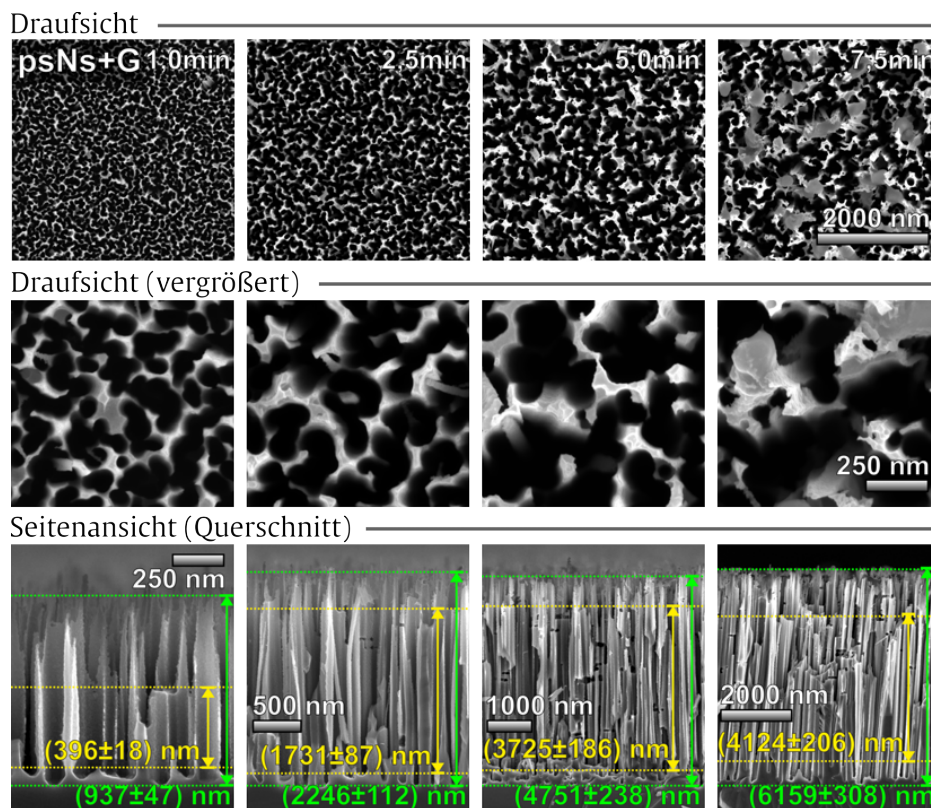


Abb. 4.18 REM-Aufnahmen poröse schwammartige Nanostruktur mit Glättung durch TMAH (psNs+G), Seitenansicht und Draufsicht, Ag-Abscheidung (I. Stufe) 30 s ($c_{\text{AgNO}_3} = 10$ mM), Ätzzeit (II. Stufe) 1,0-7,5 min, Glättung (III. Stufe) 40 s.

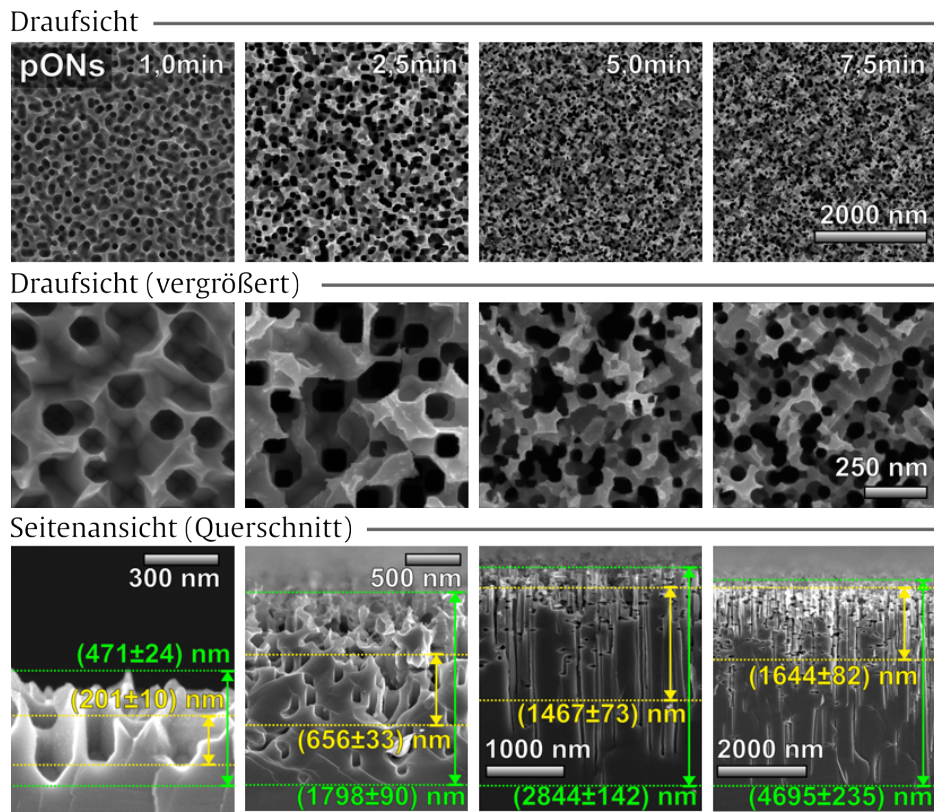


Abb. 4.19 REM-Aufnahmen poröse Oktagon-Nanostruktur (pONs), Seitenansicht und Draufsicht, Ag-Abscheidung (I. Stufe) 90 s ($c_{\text{AgNO}_3} = 1$ mM), Ätzzeit (II. Stufe) 1,0-7,5 min, Aufweitung (III. Stufe) 90 s.

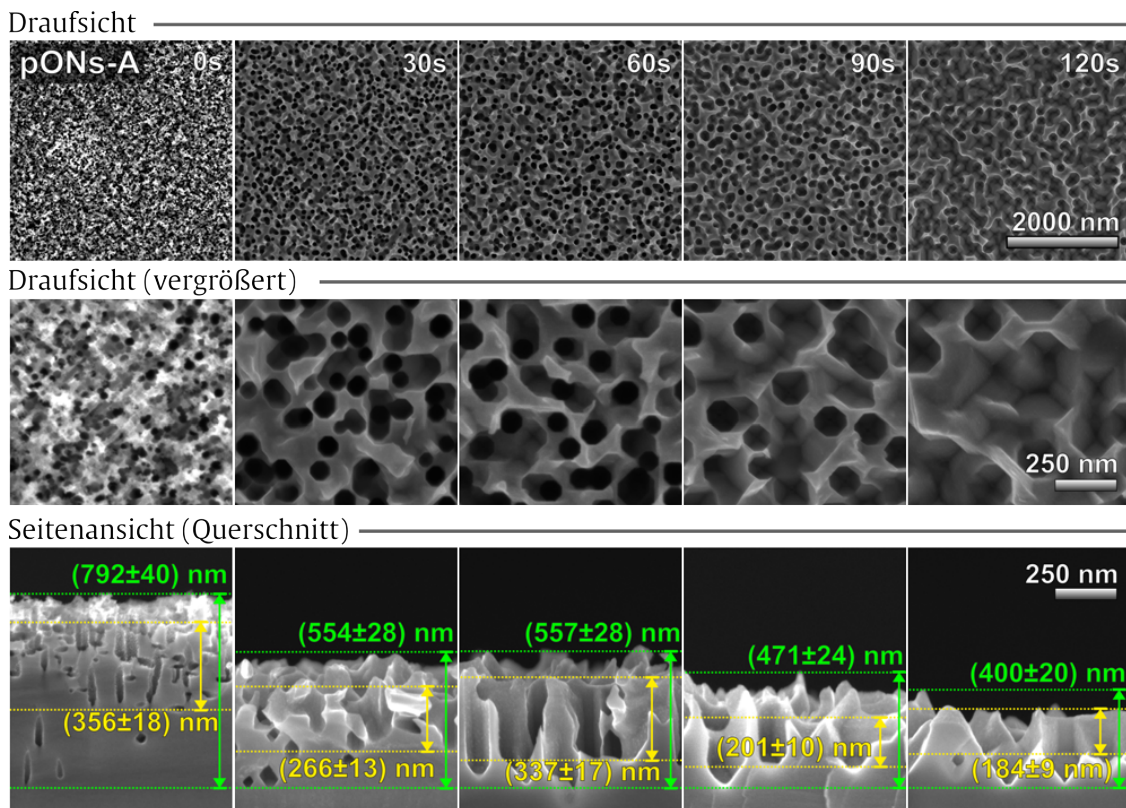


Abb. 4.20 REM-Aufnahmen poröse Oktagon-Nanostruktur mit variierter Aufweitung durch TMAH (pONs+A), Seitenansicht und Draufsicht, Ag-Abscheidung (I. Stufe) 90 s ($c_{\text{AgNO}_3} = 1$ mM), Ätzzeit (II. Stufe) 1,0 min, Aufweitung (III. Stufe) 0-120 s.

Die Draufsicht der pONs-A (Abb. 4.20) zeigt mit steigender Aufweitungzeit (III. Stufe) durch TMAH eine Öffnung bzw. Aufweitung der porenartigen Struktur. Nach 90 s ändert sich die Form der Poren von einer Kreis- in eine Oktagon-Form. Nach 120 s sind die Poren so weit geöffnet und die Strukturtiefe ist so weit reduziert, dass der Grund der Struktur sichtbar wird. Die hochporöse Ausgangsstruktur (0 s) besitzt eine Tiefe h_s von 356-792 nm. Nach 30 s Aufweitungzeit ist h_s auf 266-554 nm reduziert. Steigt die Aufweitungzeit weiter, werden hauptsächlich die Zwischenräume der Struktur größer, während h_s nach 120 s noch 184-400 nm beträgt. Aufnahmen aller Substrate sind im Anhang (Abb. A.19, S. 112) aufgeführt.

4.2.2.2 Absorption

Die relative spektrale Absorption A_λ der Nanostrukturen wurde durch Messung des reflektierten Streulichtes R_λ mit einem Spektrometer (Jasco V670 mit 60 mm Integrations-Sphäre ISV-723) über einen Spektralbereich von 200 bis 1500 nm bestimmt. Die relative spektrale Transmission T_λ der verwendeten AZO-Schichten mit 230 nm und 460 nm Dicke wurde mit dem Spektrometer gegen das Substrat (Borosilikatglas) gemessen.

Die T_λ der AZO-Schichten (Abb. 4.21a) beträgt bei einer Wellenlänge λ größer 375 nm zwischen 80 % und 90 % und fällt ab 1200 nm auf 80 % ab. Die wellenförmigen Schwankungen sind dabei auf Interferenzeffekte an den Grenzflächen zurückzuführen. Unterhalb von 375 nm fällt die Transmission aufgrund der Bandlücke von ZnO ($E_g = 3,3$ eV) stark ab. Die Strahlungsleistungsdichte $P_{AM1.5}$ des Sonnenspektrums beträgt bei AM1.5 1000 W/m².

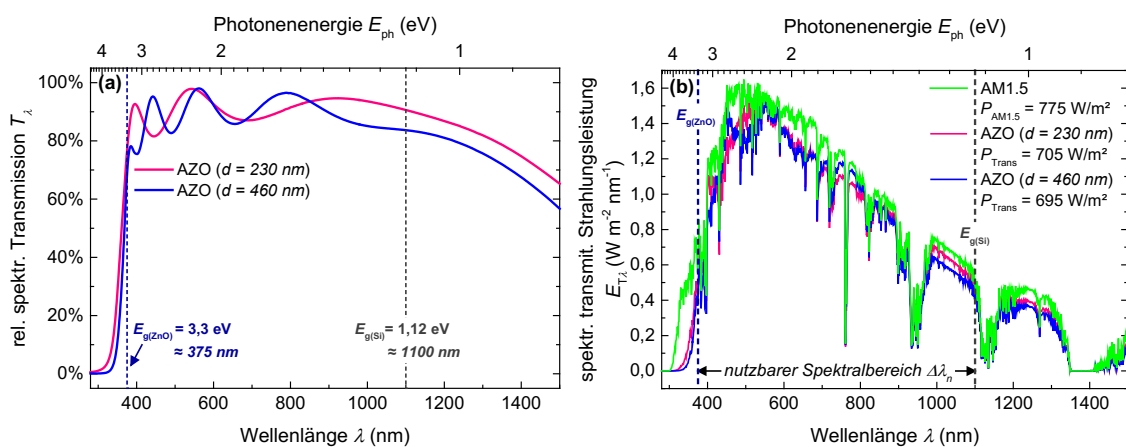


Abb. 4.21 Relative (a) und absolute (b) spektrale Transmission von aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (AZO) ($d = 230$ nm & 460 nm) unter Berücksichtigung des Sonnenspektrums (vgl. Anhang, Abb. A.16, S. 109) und der Bandlücken von ZnO ($3,3$ eV, 375 nm) und Silizium ($1,12$ eV, 1100 nm) mit transmittierte Leistungsdichten P_{trans} durch AZO-Schichten über Integration des Spektralbereiches.

Der nutzbare Spektralbereich $\Delta\lambda_n$ wird aufgrund der Bandlücke E_g durch die Absorption von ZnO unterhalb von 375 nm und die Transmission von Si ($E_g = 1,12$ eV) oberhalb von 1100 nm begrenzt. Dies verringert die $P_{AM1.5}$ auf 775 W/m² und damit auf 77,5 %. Um die transmittierte Strahlungsleistungsdichte P_{trans} durch die AZO-Schichten zu bestimmen, wurde die relative spektrale Transmission T_λ mit der spektralen Strahlungsleistung E_λ bei AM1.5 multipliziert (Abb. 4.21b; Gl. (4.1)). Durch Integration über $\Delta\lambda_n$ wurden die transmittierten Strahlungsleistungsdichten ($P_{trans}(AZO_{d=230\text{ nm}}) = 705$ W/m²; $P_{trans}(AZO_{d=460\text{ nm}}) = 695$ W/m²) berechnet.

$$P_{trans} = \int_{\Delta\lambda_n} E(\lambda)T_{(AZO)}(\lambda)d\lambda = \sum_{\Delta\lambda_n} E_\lambda T_{\lambda(AZO)} = \sum_{\Delta\lambda_n} E_{T\lambda(AZO)} \quad (4.1)$$

$$P_{abs} = \int_{\Delta\lambda_n} E(\lambda)T_{(AZO)}(\lambda)A_{(Si)}(\lambda) = \sum_{\Delta\lambda_n} E_\lambda T_{\lambda(AZO)}A_{\lambda(Si)} = \sum_{\Delta\lambda_n} E_{T\lambda(AZO)}A_{\lambda(Si)} \quad (4.2)$$

Die Messung des reflektierten Streulichtes R_λ an den Nanostrukturen (psNs, psNs+G, pONs-A, pONs) erfolgte an Substraten, die mit einem 300 nm Aluminium-Rückkontakt versehen waren. Daher ist in jedem Fall eine Transmission im untersuchten Spektralbereich auszuschließen ($T_\lambda = 0$), sodass sich die relative spektrale Absorption A_λ (Abb. 4.22) aus der Bedingung $A_\lambda + R_\lambda = 1$ ergibt. Die absorbierte Leistungsdichte P_{abs} der jeweiligen Strukturen wurden unter Berücksichtigung der spektralen transmittierten Strahlungsleistung $E_{T\lambda}$ von AZO für den nutzbaren Spektralbereich $\Delta\lambda_n$ äquivalent zu $E_{T\lambda}$ berechnet (vgl. Abb. A.17, S. 110; Gl. (4.2)).

Die relative spektrale Absorption A_λ der psNs und psNs+G (Abb. 4.22a, b) zeigen nur geringe Unterschiede zwischen psNs(5,0) und psNs(7,5) bzw. psNs+G(5,0) und psNs+G(7,5). Die Glättung der Oberfläche durch TMAH verringert die Absorption geringfügig. Grundsätzlich sinkt A_λ von ≈ 98 % auf ≈ 88 % mit der Ätzzeit (II. Stufe) bzw. der Strukturtiefe h_s , wobei im $\Delta\lambda_n$ zwischen 1,0 min und 2,5 min der Unterschied marginal ist, was ebenfalls in den P_{abs} deutlich wird. Diese liegen zwischen 627 W/m² und 686 W/m².

Der spektrale Verlauf der A_λ der pONs ohne Aufweitung mit TMAH (pONs-A(0), Abb. 4.22c) ist nahezu identisch zu dem der psNs(1,0). Durch das Aufweiten mit TMAH (III. Stufe) ändert er sich aber bereits nach 30 s hin zu dem von poliertem Silizium (Abb. 4.22d). Mit zunehmender Aufweitungzeit der pONs-A (Abb. 4.22c) sinkt A_λ im Bereich von $\Delta\lambda_n$ von ≥ 97 % auf 75 % bis 90 % und damit auch P_{abs} von 680 W/m² auf 616 W/m². Hingegen ändert sich der spektrale Verlauf der A_λ bei den pONs (Abb. 4.22d) mit zunehmender Ätzzeit

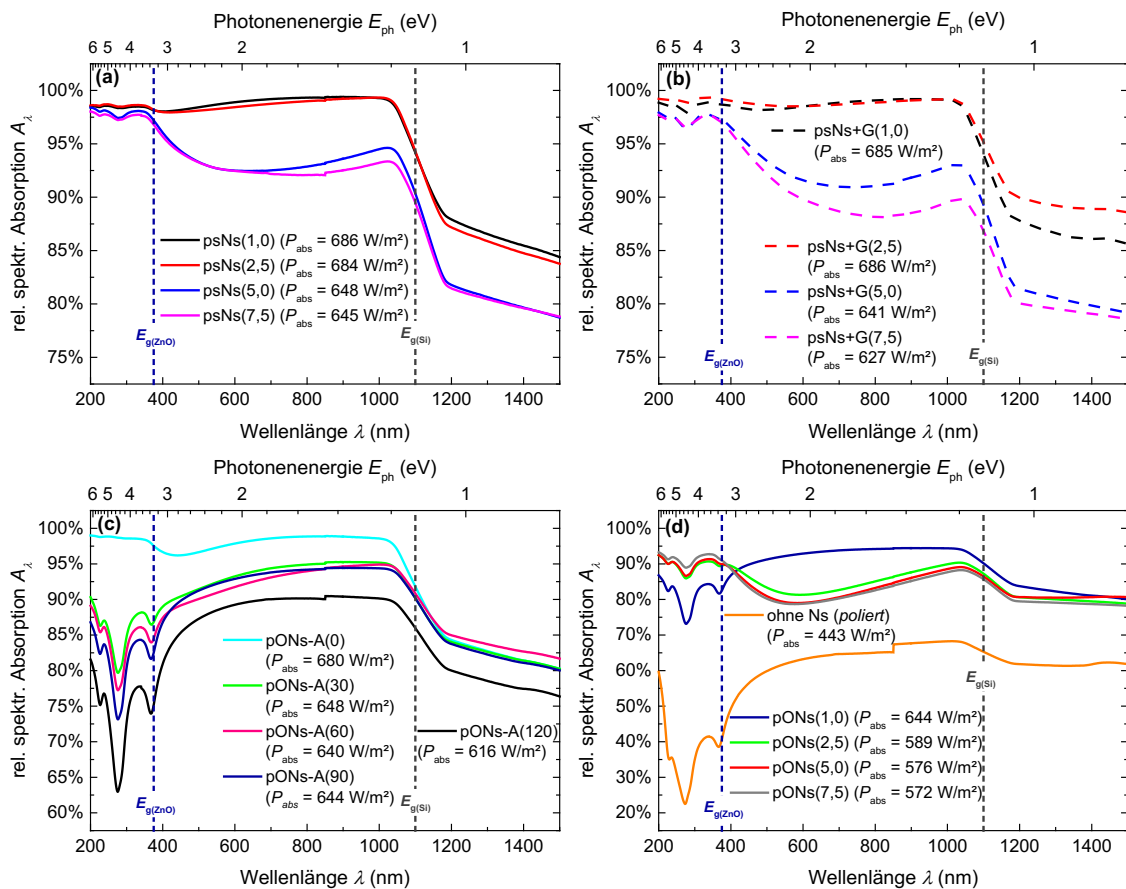


Abb. 4.22 Relative Absorption von porösen schwammartigen und porösen Oktagon-Nanostrukturen ((a) psNs, (b) psNs+G, (c) pONs-A, (d) pONs) mit absorbierten Leistungsdichten P_{abs} unter Berücksichtigung von AZO-Schichten und Bandlücken von ZnO und Si (vgl. Anhang, Abb. A.17, S. 110).

(II. Stufe) von dem einer polierten Siliziumoberfläche hin zu dem der psNs. Die A_λ ist jedoch mit 80 % bis 90 % geringer. Die P_{abs} der pONs sinken dabei mit zunehmender Ätzzeit (II. Stufe) von 644 W/m^2 auf 572 W/m^2 . Die A_λ der polierten Siliziumoberfläche beträgt hingegen 40 % bis 76 % im Bereich von $\Delta\lambda_n$ und führt zu einer P_{abs} von 443 W/m^2 , wobei hier die $E_{T\lambda}$ einer 230 nm dicken AZO-Schicht berücksichtigt wurde. Die P_{abs} sind im folgenden Abschnitt in Tabelle 4.6 (S. 50) nochmals zusammengefasst.

4.2.3 Elektrische Charakterisierung

Die Herstellung der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzellen auf den nanostrukturierten Siliziumoberflächen (psNs, psNs+G, pONs-A, pONs; vgl. Tabelle 4.6, S. 50) erfolgte mit einer Variation der Zyklenanzahl N_z von 2 bis 20 bei der Abscheidung der dielektrischen Al_2O_3 -Isolatorschicht (vgl. Abschn. 4.2.1, S. 48). Die Solarzellenparameter Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η wurden durch

Messung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) unter Beleuchtung durch den Solar-simulator bestimmt und über die Zyklenanzahl N_z aufgetragen. Für einen Vergleich mit der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle auf poliertem Silizium wurden die Werte der V_{oc} (329 mV), der J_{sc} (20,3 mA/cm²), des FF (27 %) und des η (1,8 %) bei 5 Zyklen der Solarzelle des verwendeten Abscheideprozesses (vgl. (3) ‚H₂-Plasma‘, Abb. 4.2, S. 34), welche den höchsten Wirkungsgrad erreichte, in die graphischen Darstellungen der Messwerte als Referenz ohne Nanostruktur (*poliert*) (RoNs) eingefügt. Aus den gemessenen J - V -Kennlinien ohne Beleuchtung wurden die Leckstromdichten J_L sowie Idealitätsfaktoren n_i und effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} unter Verwendung der Norde-Plot-Methode (vgl. Abschnitt 3.4, S. 26) ermittelt.

4.2.3.1 Poröse schwammartige Nanostruktur (psNs) mit Glättung (psNs+G)

Alle Solarzellen mit psNs und psNs+G weisen einen nahezu stetigen Anstieg der Leerlaufspannungen V_{oc} (Abb. 4.23a, e) mit zunehmender Zyklenanzahl N_z auf, bis auf die mit psNs(7,5) und psNs+G(7,5), deren V_{oc} relativ konstant zwischen 400 und 450 mV liegen. Dabei übersteigt die V_{oc} der Zellen mit psNs(1,0) nach 8 Zyklen, mit psNs(2,5) und psNs(5,0) erst nach 16 bzw. 18 Zyklen den Referenzwert ohne Nanostruktur (RoNs). Die Glättung der Oberfläche führt zu einer Verringerung dieser erforderlichen N_z und zu einer Verschiebung der Kurven hin zu einer höheren V_{oc} . Die Auswirkungen der Glättung bei psNs+G(7,5) sind hingegen nur marginal.

Nur die Verläufe der Kurzschlussstromdichten J_{sc} (Abb. 4.23b, f) zur N_z der Zellen mit psNs+G(1,0) gleichen nahezu dem ohne Nanostruktur (vgl. Abb. 4.2, S. 34). Zwischen 2 und 4 Zyklen steigen die J_{sc} der Zellen mit psNs(1,0) und psNs(2,5) auf bzw. über den RoNs an und bleiben dann auf einem annähernd konstanten Niveau. Auf der psNs(1,0) wird die Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} nach 16 Zyklen erreicht und J_{sc} fällt wieder ab. Die Verläufe der J_{sc} zur N_z der Zellen mit den übrigen psNs bleiben über die gesamte Zyklenanzahl annähernd konstant. Die höchsten J_{sc} von ≈ 25 mA/cm² erreichen die Zellen mit psNs(1,0) und psNs+G(1,0). Nimmt die Ätzzeit (II. Stufe) und damit die Strukturtiefe h_s weiter zu, sinkt J_{sc} auf unter 10 mA/cm² ab.

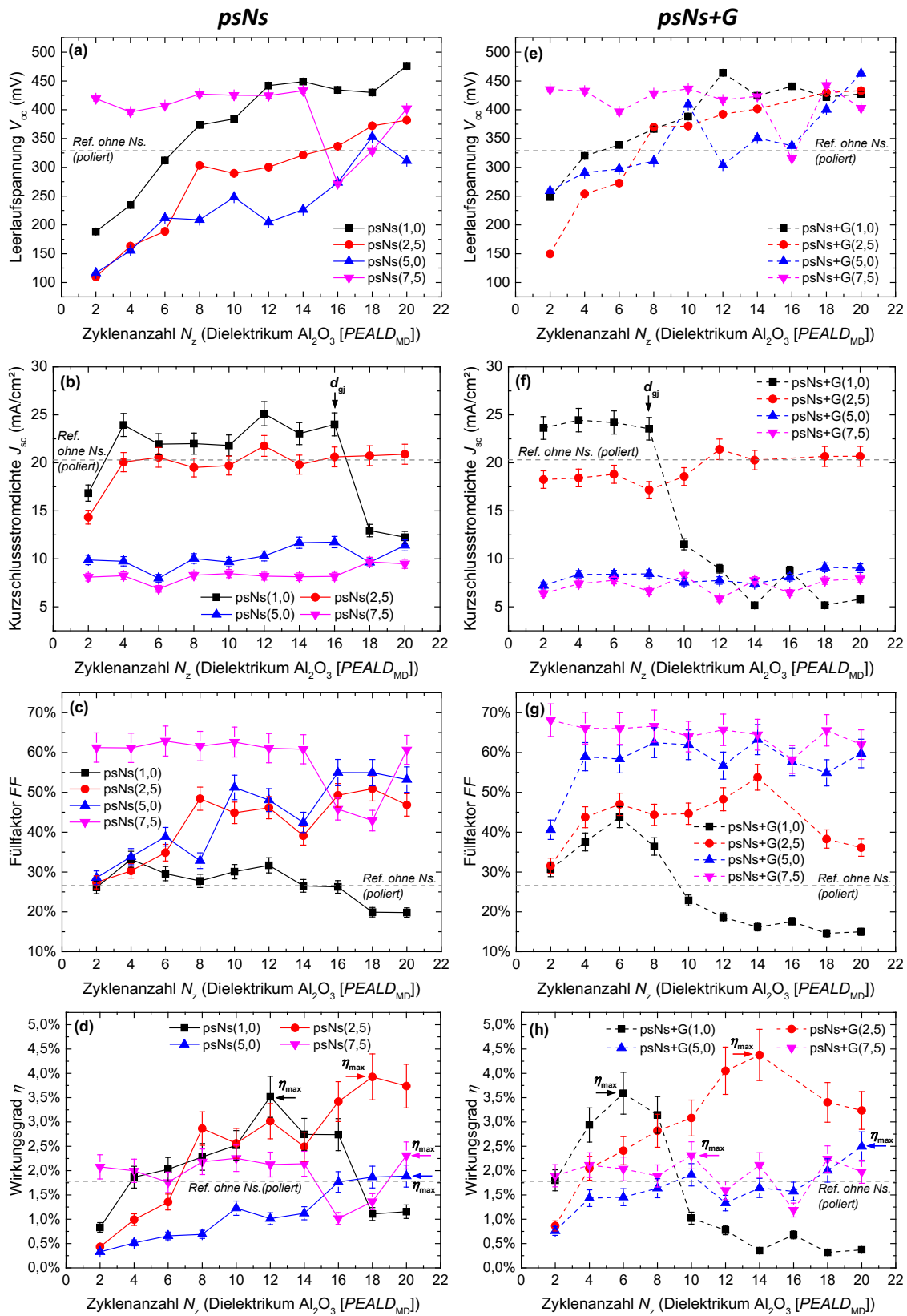


Abb. 4.23 Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen schwammartigen Nanostrukturen (psNs) (a-d) und mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (g-h); Dielektrikum: Al₂O₃ (PEALD); Zyklanzahl: 2-20; Substrat: n-Si (vgl. Tabelle 4.6).

Füllfaktoren FF (Abb. 4.23c, g) von 62 % bzw. 67 % werden mit der psNs(7,5) und der psNs+G(7,5) annähernd über die gesamte Zyklenanzahl N_z erreicht. Mit der psNs(5,0) und der psNs(2,5) steigen sie hingegen von 27 % auf 45 % bis 50 % mit zunehmender N_z an. Der Verlauf des FF mit der psNs+G(5,0) ist nach einem kurzen Anstieg von 40 % auf 60 % annähernd konstant. Ähnlich verhält sich der FF bei der psNs+G(2,5), es wird hier aber nur ein Wert von 50 % erreicht. Die FF der Zellen mit psNs(1,0) und psNs+G(1,0) erreichen nur 40 % und fallen über 14 bzw. 8 Zyklen unter den RoNs ab.

Zwar wurden bei den Zellen mit psNs(7,5) und psNs+G(7,5) die geringsten J_{sc} gemessen, aufgrund der hohen FF und V_{oc} erreichen sie aber einen nahezu konstanten Wirkungsgrad η (Abb. 4.23d, h) von ca. 2,3 % über die gesamte N_z . Hingegen steigen die η mit der psNs(2,5) und der psNs(5,0) von 0,4 % auf 3,9 % und 1,9 % an. Die Glättung dieser Strukturen erhöht η geringfügigen auf 4,4 % und 2,5 %, ebenso wie bei der psNs(1,0) von maximal 3,5 % auf 3,6 %. Die Zyklenanzahl $N_z(\eta_{max})$, bei der die Zellen mit unterschiedlichen psNs jeweils ihren maximalen Wirkungsgrades η_{max} erreichen, wird durch die Glättung tendenziell verringert.

Die Leckstromdichten J_L (Abb. 4.24a, b) der Zellen mit allen psNs sind mit 10^{-1} mA/cm² bis 10^0 mA/cm² um ein bis zwei Größenordnungen höher als die der Referenz ohne Nanostruktur (RoNs). Die Glättung der Strukturen verringert J_L der Zellen mit psNs+G(5,0) und psNs+G(7,5) um zwei Größenordnungen, hingegen sind die Auswirkungen bei denen mit psNs+G(1,0) und psNs+G(2,5) nur marginal. Die Höhe der Parallelwiderstände R_p beträgt mit psNs zwischen 10^3 und 10^4 Ω cm², mit psNs+G hauptsächlich zwischen 10^4 und 10^5 Ω cm² (vgl. Anhang, Abb. A.14, S. 109).

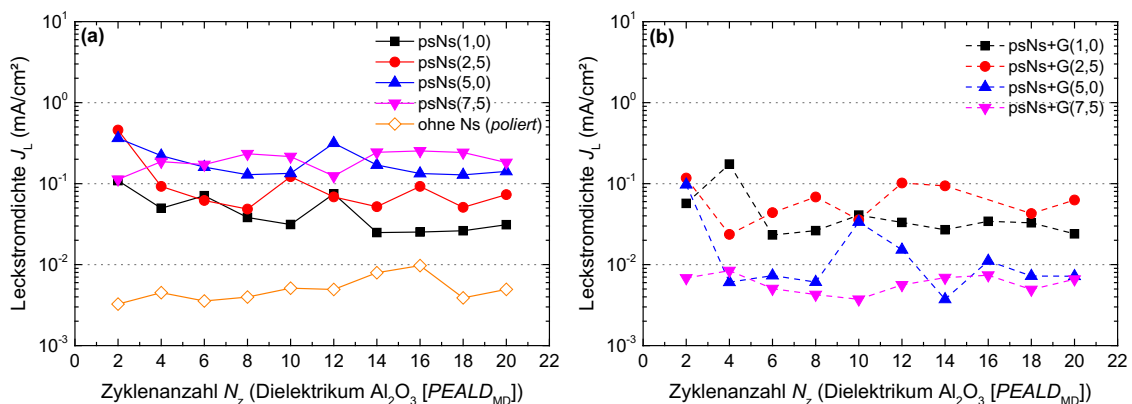


Abb. 4.24 Leckstromdichten J_L von nanostrukturierten Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen schwammartigen Nanostrukturen (psNs) und (b) mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (vgl. Abb. 4.23, S. 58).

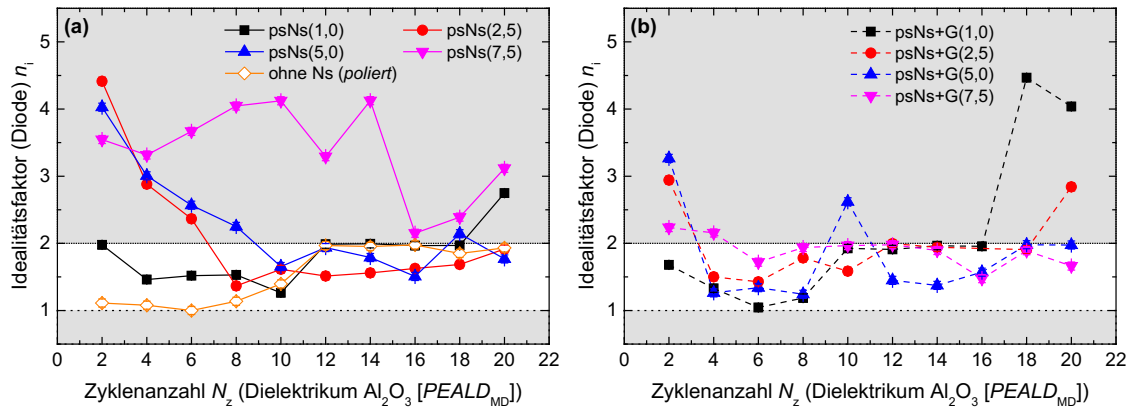


Abb. 4.25 Idealtätsfaktoren n_i von nanostrukturierten Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen schwammartigen Nanostrukturen (psNs) und (b) mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (vgl. Abb. 4.23, S. 58).

Die Idealtätsfaktoren n_i aller Zellen mit psNs(7,5) sind > 2 (Abb. 4.25a) und lassen somit keine Bestimmung der effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} zu. Bei denen mit psNs(2,5) und psNs(5,0) fallen die n_i erst nach 8 bzw. 10 Zyklen unter den Wert von 2, wohingegen n_i bei den Zellen mit psNs(1,0) mit einer Ausnahme zwischen 1 und 2 liegen, ebenso wie die der RoNs. Die Glättung bewirkt, dass die n_i der Zellen fast aller psNs+G in den Bereich zwischen 1 und 2 fallen (Abb. 4.25b).

Die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} (Abb. 4.26a, b) erreichen mit psNs(1,0) und psNs+G(1,0) maximale Werte von 0,80 eV und 0,85 eV und sind damit 0,10 eV bis 0,15 eV niedriger als die RoNs. Mit zunehmender Ätzzeit (II. Stufe) sinkt ϕ_{eff} unter 0,70 eV (psNs(5,0)). Dies führt zu einer so geringen ϕ_{eff} und hohen n_i der Zellen mit psNs(7,5), dass eine Bestimmung mit der Norde-Plot-Methode nicht mehr möglich ist. Die Glättung der Strukturen erhöht die ϕ_{eff} hinreichend, was eine Bestimmung auch für die Zellen mit psNs+G(7,5) ermöglicht. Sie erreicht jedoch wie die mit psNs+G(2,5) und psNs(5,0) nur einen Wert zwischen 0,70 eV und 0,80 eV.

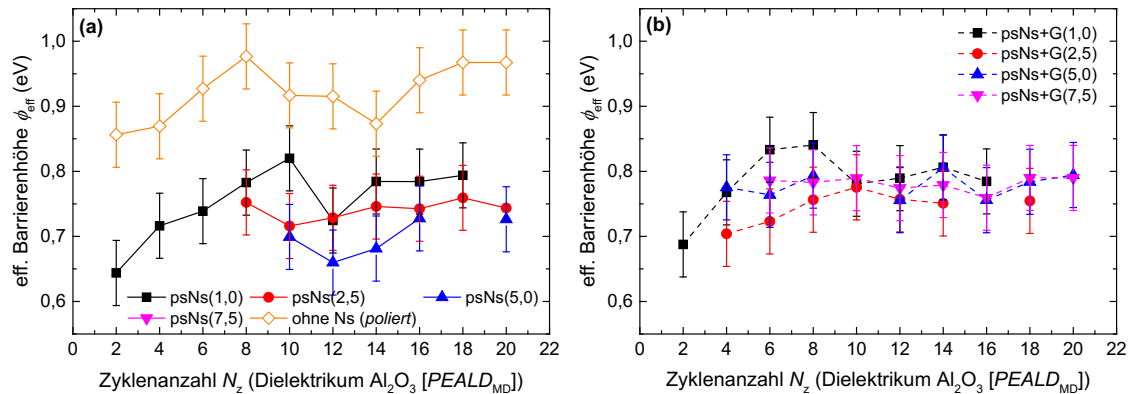


Abb. 4.26 Effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} von nanostrukturierten Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen schwammartigen Nanostrukturen (psNs) und (b) mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (vgl. Abb. 4.23, S. 58).

4.2.3.2 Aufweitung der porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs-A)

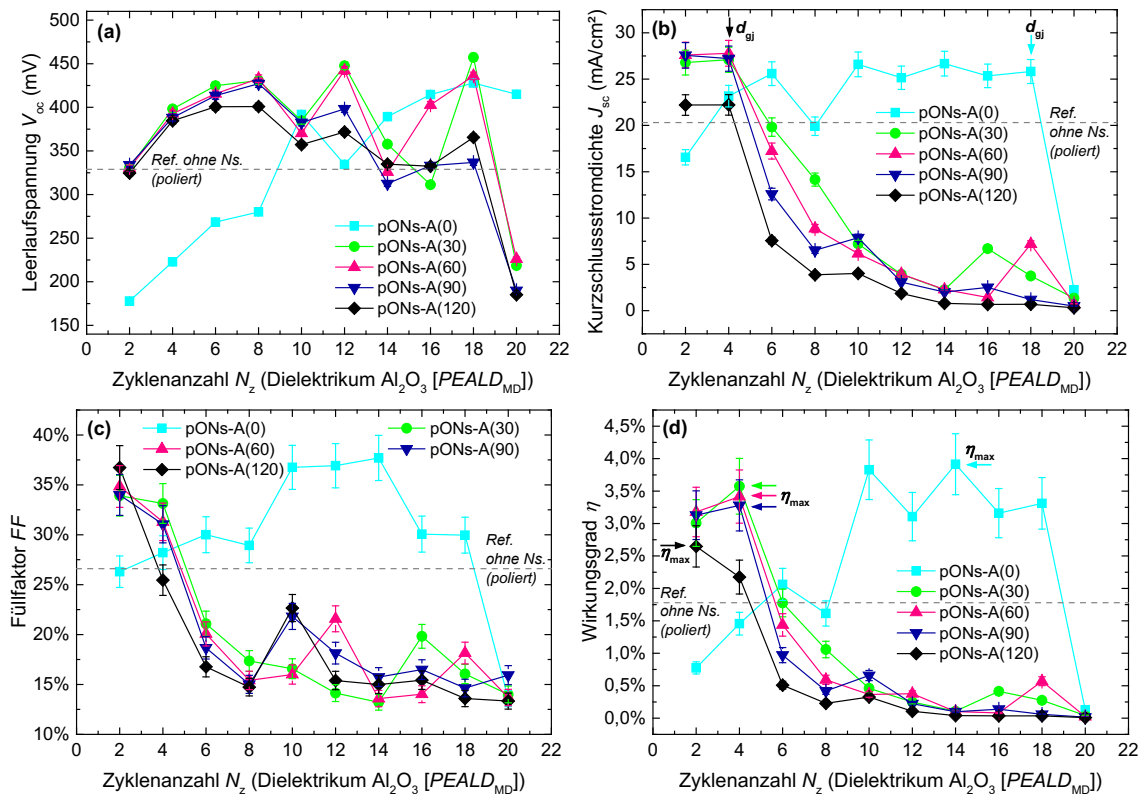


Abb. 4.27 Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei unterschiedlichen Aufweitungzeiten mit TMAH (0 bis 120 s) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs-A), Ätzeit: 1 min; Dielektrikum: Al_2O_3 (PEALD); Zyklusanzahl: 2-20; Substrat: n-Si (vgl. Tabelle 4.6).

Die Verläufe der Leerlaufspannungen V_{oc} , Kurzschlussstromdichten J_{sc} , Füllfaktoren FF und Wirkungsgrade η (Abb. 4.27a-d) zur Zyklusanzahl N_z der Zellen mit unterschiedlich aufgeweiteter pONs-A gleichen nahezu denen ohne strukturierte Siliziumoberflächen (vgl. (iii) ‚MD[5x, 1x] (H₂-Pl.)‘, Abb. 4.1, S. 32), ausgenommen die der Zellen ohne Aufweitung (pONs-A(0)). Sie erreichen dabei jeweils höhere Werte von bis zu 450 mV (V_{oc}), 28 mA/cm² (J_{sc}), 37 % (FF) und 3,6 % (η). Mit zunehmender Aufweitungzeit (III. Stufe) nähern sich die Kurven denen der Solarzellen ohne strukturierte Oberfläche weiter an, was sich besonders in der Stärke des Abfalls von J_{sc} über der Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gi} über 4 Zyklen zeigt. Die Werte der Zellen mit pONs-A(0) dagegen verlaufen weitestgehend wie die mit psNs(1,0) (vgl. Abb. 4.23a-d, S. 58). V_{oc} steigt hier mit zunehmender Zyklusanzahl N_z von 175 mV auf 425 mV an und übersteigt nach 10 Zyklen den RoNs. Zwischen 4 und 18 Zyklen ist J_{sc} mit 22,5 mA/cm² bis 27,5 mA/cm² näherungsweise konstant und fällt bei 20 Zyklen mit Überschreiten der d_{gi} stark ab. Nach einem leichten Anstieg erreicht der FF nach 10 Zyklen hier ein Niveau von 37 % und fällt ab 18 Zyklen stark ab. Der η steigt ebenfalls

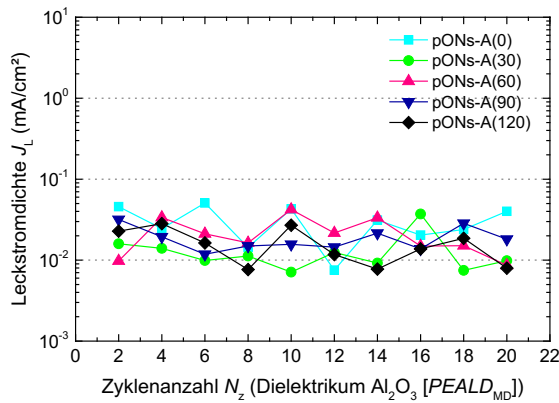


Abb. 4.28 Leckstromdichten J_L von nanostrukturierten Solarzellen bei unterschiedlichen Aufweitungzeiten mit TMAH (0 bis 120 s) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONS-A) (vgl. Abb. 4.27, S. 61).

bis zu einer N_z von 10 Zyklen an, schwankt bis 18 Zyklen um einen Wert von 3,5 % und fällt dann wieder bei 20 Zyklen auf unter 0,5 % ab.

Die Leckstromdichten J_L (Abb. 4.28) aller Zellen sind in der Größenordnung von 10^{-3} bis $10^{-2} \Omega\text{cm}^2$ über die gesamte Zyklenanzahl annähernd konstant. Gleiches gilt für die Parallelwiderstände R_p mit 10^4 bis $10^5 \Omega\text{cm}^2$ (vgl. Anhang, Abb. A.15a, S. 109).

Mit vier Ausnahmen bei Zellen mit pONS-A(0) und einer mit pONS-A(90) befinden sich alle Idealitätsfaktoren n_i der pONS-A im Intervall zwischen 1 und 2 (Abb. 4.29a). Die Zellen mit pONS-A(0) weisen die geringsten effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} zwischen 0,70 eV und 0,81 eV auf. Dagegen unterscheiden sich die ϕ_{eff} der Weiteren kaum, sind jedoch fast vollständig größer als 0,80 eV, wobei die Zellen mit pONS-A(90) und pONS-A(120) mit 0,97 eV die höchsten Werte erreichen.

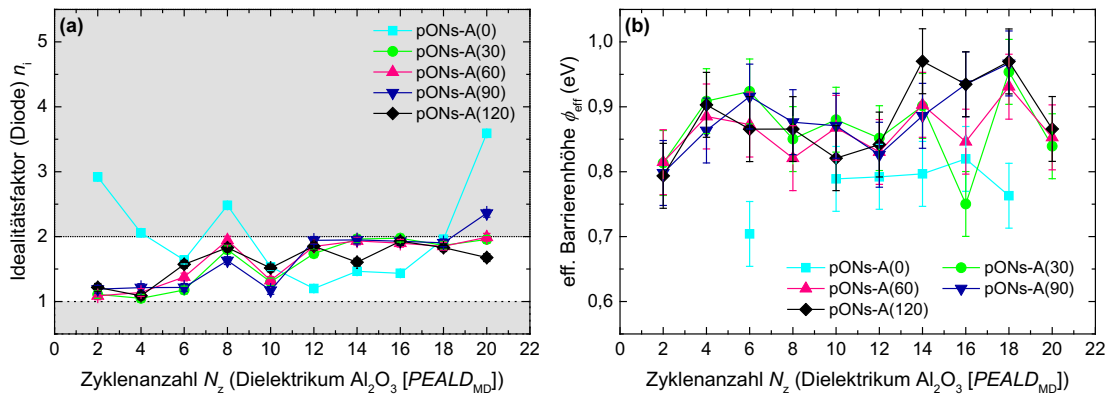


Abb. 4.29 Idealitätsfaktoren n_i von nanostrukturierten Solarzellen (a) und effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} (b) bei unterschiedlichen Aufweitungzeiten mit TMAH (0 bis 120 s) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONS-A) (vgl. Abb. 4.27, S. 61).

4.2.3.3 Poröse Oktagon-Nanostrukturen (pONS)

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnittes zur Aufweitung der pONS zeigten für die Aufweitungzeiten (III. Stufe) von 30 s bis 90 s nur sehr geringe Veränderungen der Solarzellenparameter. Dies ist mitunter auf die geringe Strukturtiefe h_s zurückzuführen. Wie in den folgenden Abschnitten 4.2.4 (S. 67) und 5.2.2 (S. 82) gezeigt wird, sind große Zwischenräume notwendig, um bei tieferen Strukturen eine möglichst homogene Beschichtung zu

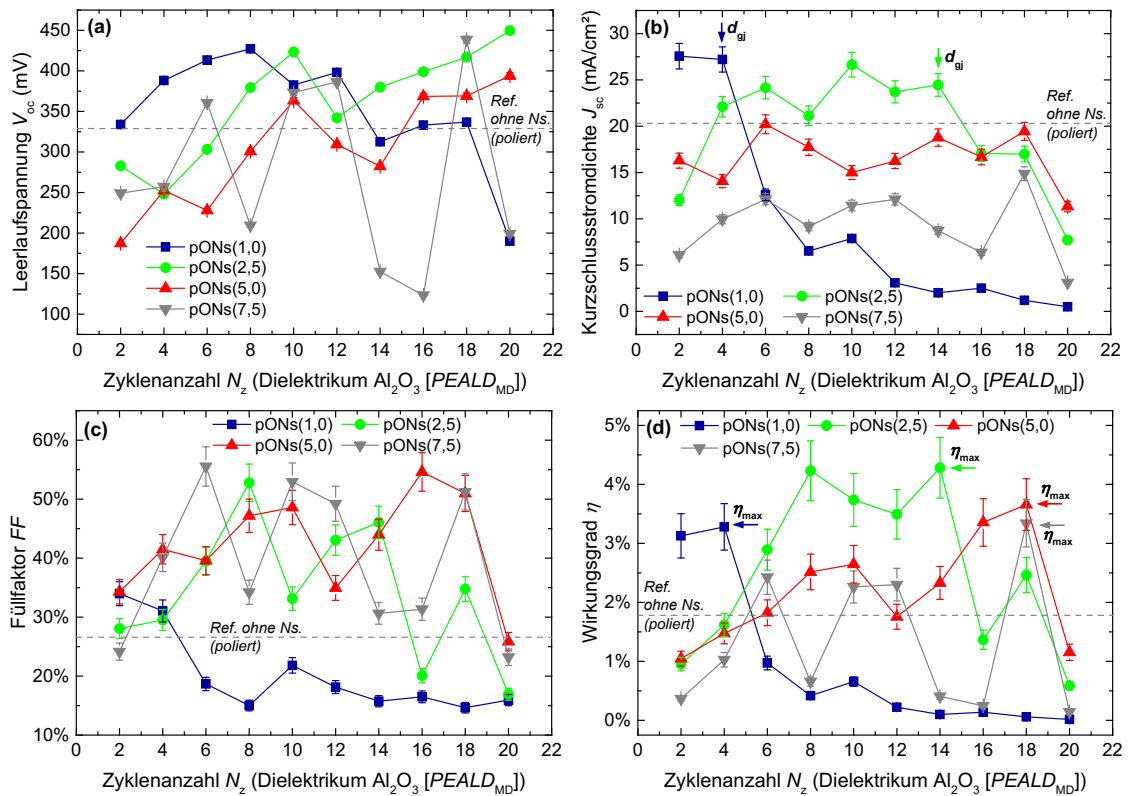


Abb. 4.30 Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs), Aufweitungzeit (TMAH): 90 s; Dielektrikum: Al_2O_3 (PEALD); Zyklanzahl: 2-20; Substrat: n-Si (vgl. Tabelle 4.6).

erzielen. Daher wurden die Solarzellenparameter nur bedingt für die Auswahl der Aufweitungzeit (III. Stufe) berücksichtigt und für die Untersuchung verschiedener Tiefen h_s der pONs eine Aufweitungzeit von 90 s gewählt.

Die Leerlaufspannungen V_{oc} (Abb. 4.30a) der Zellen mit pONs weisen drei verschiedene Charakteristika auf. Mit pONs(1,0) (= pONs-A(90)) steigt V_{oc} bis 8 Zyklen auf 425 mV an und fällt dann wieder ab. Mit pONs(2,5) steigt V_{oc} mit steigender Zyklanzahl N_z tendenziell bis auf 450 mV an, ebenso wie mit pONs(5,0), mit der jedoch maximal nur 394 mV erreicht werden. Hingegen unterliegt die V_{oc} der Zellen mit pONs(7,5) sehr stark Schwankungen zwischen 125 mV und 450 mV über die gesamte N_z .

Während der Verlauf der Kurzschlussstromdichte J_{sc} (Abb. 4.30b) der Zellen mit pONs(1,0) noch dem ohne nanostrukturierte Oberfläche nahezu gleich, weisen die pONs mit höheren Ätzzeiten (II. Stufe) bei steigender N_z einen kurzen Anstieg gefolgt von einem annähernd konstanten Niveau und anschließendem Abfall bei 14 bzw. 20 Zyklen auf. Hinreichend deutlich zeigen aber nur die Zellen mit pONs(1,0) und pONs(2,5) das Erreichen der Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} nach 4 und 14 Zyklen. Mit steigender Ätzzeit (II. Stufe) sinkt ebenfalls die Höhe der erreichten J_{sc} . Erreichen die Zellen mit pONs(1,0) noch

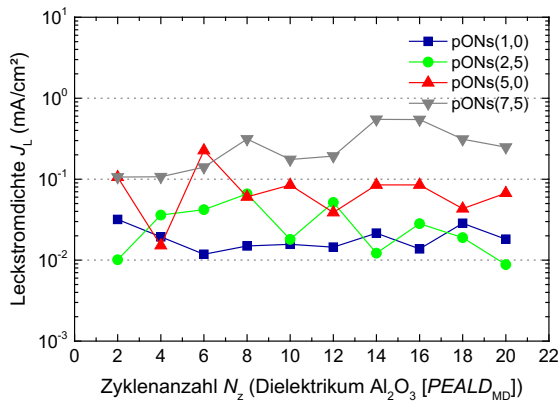


Abb. 4.31 Leckstromdichten J_L von nanostrukturierten Solarzellen bei unterschiedlichen Ätzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs) (vgl. Abb. 4.30, S. 63).

27 mA/cm² und mit pONs(2,5) noch 25 mA/cm², so sind es bei pONs(5,0) noch 20 mA/cm², welches in etwa dem RoNs gleicht, und bei pONs(7,5) noch maximal 15 mA/cm².

Die Füllfaktoren FF (Abb. 4.30c) der Zellen mit pONs(1,0) fallen von 35 % auf unter 20 % mit zunehmender Zyklusanzahl N_z ab. Die FF der Zellen mit den weiteren pONs schwanken über die gesamte Zyklusanzahl N_z

zwischen 25 % und 55 % und weisen kein tendenzielles Verhalten auf.

Die Wirkungsgrade η (Abb. 4.30d) der Zellen mit pONs(1,0) fallen über 4 Zyklen von 3,3 % annähernd exponentiell ab. Mit der pONs(2,5) wird ein η von 4,3 % im Bereich des konstanten Niveaus der J_{sc} erreicht. Die Zellen mit den pONs(5,0) und pONs(7,5) erreichen hingegen nur einen maximalen η von 3,7 % bzw. 3,9 %. Dabei steigt der η der Zellen mit pONs(5,0) bis 18 Zyklen annähernd kontinuierlich an, während der Verlauf mit pONs(7,5) stark über die gesamte N_z variiert.

Die Solarzellen mit pONs(1,0) weisen im Mittel die geringsten Leckstromdichten J_L (Abb. 4.31) in der Größenordnung von 10⁻² mA/cm² auf. Mit pONs(2,5) und pONs(5,0) steigen die J_L der Zellen im Mittel geringfügig an, sind jedoch noch in derselben Größenordnung. Mit pONs(7,5) erhöht sich J_L auf eine Größenordnung von 10⁻¹ mA/cm² an. Die Pa-

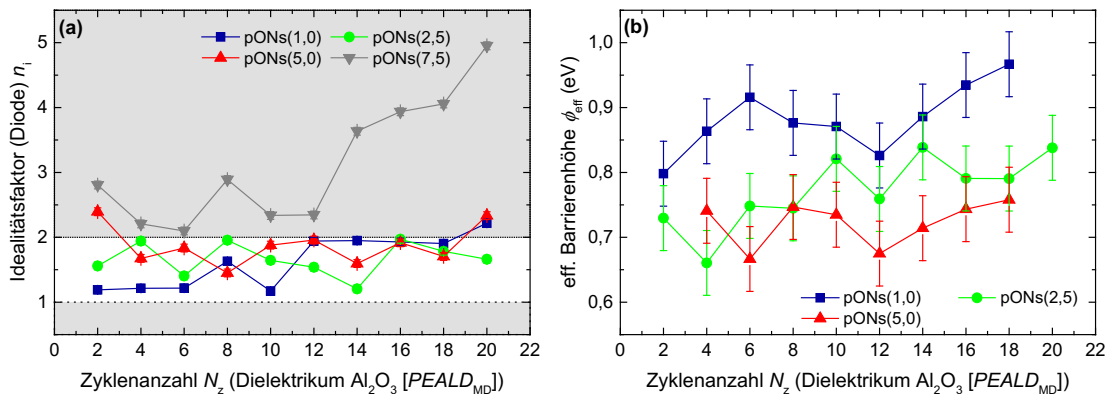


Abb. 4.32 Idealfaktoren n_i (a) und effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} (b) von nanostrukturierten Solarzellen bei unterschiedlichen Ätzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs) (vgl. Abb. 4.30, S. 63).

parallelwiderstände R_p der Zellen mit pONs(5,0) und pONs(7,0) sind hauptsächlich in der Größenordnung von $10^3 \Omega\text{cm}^2$, die von pONs(1,0) und pONs(2,5) in der von $10^4 \Omega\text{cm}^2$ (vgl. Anhang, Abb. A.15b, S. 109).

Für die Zellen mit pONs(7,5) sind die Idealitätsfaktoren n_i (Abb. 4.32a) alle größer als 2 und lassen damit eine Bestimmung der effektiven Barrierenhöhe ϕ_{eff} nicht zu. Bis auf 3 Ausnahmen erfüllen die anderen Zellen mit pONs die Bedingung $1 < n_i < 2$. Die Zellen mit pONs(1,0) erreichen deutlich die größten Werte der ϕ_{eff} von bis zu 0,97 eV (Abb. 4.32b). Ist die N_z geringer als 10 Zyklen, sind ϕ_{eff} der Zellen mit pONs(2,5) und pONs(5,0) in demselben Intervall von 0,65-0,75 eV. Wird die N_z größer steigen die ϕ_{eff} der Zellen mit pONs(2,5) tendenziell an und erreichen bis zu 0,84 eV. Die ϕ_{eff} der Zellen mit pONs(5,0) bleiben in dem Intervall und erreichen maximal 0,76 eV.

4.2.3.4 Interner Absorptionswirkungsgrad

Tabelle 4.7 fasst alle wichtigen Parameter der Solarzellen mit unterschiedlichen nanostrukturierten Oberflächen und jeweiligen maximal erzielten Wirkungsgraden η_{max} zusammen. Für diese Zellen wurden zusätzlich die seriellen Widerständen R_s , die sich aus den Innen- und Kontaktwiderständen zusammensetzen, nach Gleichung (3.9) (S. 26) bestimmt. Mit $13,9 \Omega\text{cm}^2$ besitzt die Referenz ohne Nanostruktur (RoNs) den höchsten R_s . Die Solarzellen mit Nanostruktur besitzen zwar R_s zwischen $5,7 \Omega\text{cm}^2$ und $13,2 \Omega\text{cm}^2$, tendenziell sind ihre R_s aber niedriger.

Im Vergleich zur nichtstrukturierten führt die nanostrukturierte Oberfläche bei hinreichend geringer Strukturtiefe h_s zu höheren Leerlaufspannungen V_{oc} , Kurzschlussstromdichten J_{sc} und Füllfaktoren FF . Zwar steigen dabei die Leckstromdichten J_L und es sinken die parallelen Innenwiderstände R_p , jedoch sind ihre Werte weiterhin in einer Größenordnung, die keine nennenswerten Auswirkungen auf V_{oc} , J_{sc} oder FF haben. Ebenso sinken die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} , mit Ausnahme der Zellen mit pONs-A(30) bis pONs-A(90).

Da der Wirkungsgrad η das Verhältnis von elektrischer Leistung P_{MPP} zu eingestrahelter Leistung (AM1.5 1000 W/m^2) ist, jedoch nicht die unterschiedlichen absorbierten Leistungsdichten P_{abs} der verschiedenen Nanostrukturen berücksichtigt, ist ein Vergleich der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Übergänge auf den Nanostrukturen nicht möglich. Um die unter-

schiedlichen P_{abs} zu berücksichtigen wird hier, in Anlehnung an den wellenlängenabhängigen internen Quantenwirkungsgrad η_{int} (vgl. Abschnitt 2.2, Gl. (2.8) S. 9), ein interner Absorptionswirkungsgrad $\eta_{\text{int-abs}}$ eingeführt.

$$\eta_{\text{int-abs}} = \int_{\lambda} \eta_{\text{int}}(\lambda) d\lambda = \frac{P_{\text{MPP}}}{P_{\text{abs}} \left|_{375\text{nm}}^{1100\text{nm}}}\right. \quad (4.3)$$

Dieser gibt das Verhältnis zwischen der ausschließlich durch die Siliziumoberfläche absorbierten Leistungsdichte P_{abs} (Abschn. 4.2.2.2, S. 54) und der von der Solarzelle abgegebenen maximalen elektrischen Leistung P_{MPP} an. Dabei ist nur der nutzbare Wellenlängenbereiches $\Delta\lambda_n$ berücksichtigt worden, der durch die Bandlücken von ZnO bzw. AZO und Si auf 375 nm bis 1100 nm begrenzt wird. Die internen Absorptionswirkungsgrade $\eta_{\text{int-abs}}$ sind mit in Tabelle 4.7 aufgeführt. Für die nichtstrukturierte Solarzelle beträgt $\eta_{\text{int-abs}}$ 4 %. Bei den Zellen mit psNs(5,0) und psNs(7,5) sowie mit psNs+G(5,0) und psNs+G(7,5) sind die $\eta_{\text{int-abs}}$ mit

Tabelle 4.7 Übersicht der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzellen mit nanostrukturierter Oberfläche und maximal erreichtem Wirkungsgrad η_{max} mit Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Füllfaktor FF , Strukturtiefe h_s , Zyklenanzahl N_z effektiver Barrierenhöhe ϕ_{eff} , Leckstromdichte J_L , paralleler Innenwiderstand R_p , serieller Widerstand R_s absorbierte Leistungsdichte P_{abs} , maximale elektrische Leistung P_{MPP} , interner Absorptionswirkungsgrad $\eta_{\text{int-abs}}$.

Bezeichnung	Solarzellenparameter													
	h_s (nm)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η_{max}	ϕ_{eff} (eV)	J_L (μA/cm ²)	R_p (kΩcm ²)	R_s (Ωcm ²)	P_{abs} (W/m ²)	P_{MPP} (W/m ²)	$\eta_{\text{int-abs}}$		
poröse schwammartige Nanostrukturen (Tiefe)														
psNs(1,0)	557	735	12	442	25,1	32 %	3,5 %	0,72	75	8,0	12,4	686	35	5,1 %
psNs(2,5)	1535	1949	18	372	20,7	51 %	3,9 %	0,76	51	12,3	6,8	684	39	5,7 %
psNs(5,0)	4000	5339	20	311	11,4	53 %	1,9 %	0,73	142	3,9	7,2	648	19	2,9 %
psNs(7,5)	5380	7098	20	402	9,5	61 %	2,3 %	-	182	3,0	8,4	645	23	3,6 %
poröse Strukturen + Glättung (Tiefe)														
psNs+G(1,0)	396	937	6	339	24,2	44 %	3,6 %	0,83	23	34,1	6,0	685	36	5,2 %
psNs+G(2,5)	1731	2246	14	401	20,3	54 %	4,4 %	0,75	94	6,9	5,7	686	44	6,4 %
psNs+G(5,0)	3725	4751	20	463	9,0	60 %	2,5 %	0,79	7	111,1	13,2	641	25	3,9 %
psNs+G(7,5)	4124	6159	10	436	8,3	64 %	2,3 %	0,79	4	216,5	10,9	627	23	3,7 %
poröse Oktagon-Nanostruktur (Aufweitung)														
pONs-A(0)	356	792	14	389	26,7	38 %	3,9 %	0,80	31	22,4	8,8	680	39	5,8 %
pONs-A(30)	266	554	4	398	27,1	33 %	3,6 %	0,91	14	58,3	10,4	648	36	5,5 %
pONs-A(60)	337	557	4	393	27,8	31 %	3,4 %	0,89	34	17,1	10,6	640	34	5,3 %
pONs-A(90)	201	471	4	388	27,2	31 %	3,3 %	0,86	19	37,5	10,7	644	33	5,1 %
pONs-A(120)	184	400	2	325	22,2	37 %	2,6 %	0,79	23	26,4	8,9	616	26	4,3 %
poröse Oktagon-Nanostruktur (Tiefe)														
pONs(1,0)	201	471	4	388	27,2	31 %	3,3 %	0,86	19	37,5	10,6	644	33	5,1 %
pONs(2,5)	656	1798	14	380	24,5	46 %	4,3 %	0,84	12	69,7	6,3	589	43	7,3 %
pONs(5,0)	1467	2844	18	369	19,4	51 %	3,7 %	0,76	43	14,3	6,1	576	37	6,4 %
pONs(7,5)	1644	4695	18	442	15,4	57 %	3,9 %	-	312	1,9	10,1	572	39	6,7 %
Referenz ohne Nanostruktur (poliert)														
n-Si	-	-	5	329	20,3	27 %	1,8 %	0,89	5	237,0	13,9	443	18	4,0 %

2,9 % bis 3,9 % geringer als die Referenz ohne Nanostruktur (RoNs). Die $\eta_{\text{int-abs}}$ der Zellen mit den weiteren Nanostrukturen sind dagegen größer als die der RoNs. Mit Verringerung der Strukturtiefe h_s bei den Zellen mit pONs-A sinkt $\eta_{\text{int-abs}}$ mit zunehmender Aufweitungzeit (III. Stufe) von 5,8 % auf 4,3 % ab und nähert sich stetig dem $\eta_{\text{int-abs}}$ der RoNs an. Die Zellen mit pONs(2,5) und psNs+G(2,5) erreichen maximal einen Wirkungsgrad η von 4,3 % bzw. 4,4 %. Der Vergleich der $\eta_{\text{int-abs}}$ zeigt aber, dass die Zellen mit pONs(2,5) die absorbierte Leistung P_{abs} zu 7,3 % in elektrische Leistung P_{MPP} umsetzten, während es mit psNs(2,5) nur 6,4 % sind.

4.2.4 Beschichtungstiefe

Das ALD-Verfahren ist in der Lage nichtstrukturierte Oberflächen aufgrund seiner selbstlimitierenden Prozesseigenschaften sehr homogen zu beschichten. Dies setzt aber voraus, dass die Oberfläche während der Prozessschritte mit den jeweiligen Präkursor-Molekülen gesättigt wird bzw. alle verbliebenen Präkursor-Moleküle und Reaktionsprodukte während des Spülens abgeführt werden (vgl. Abschn. 3.1, S. 20ff.). Ist die Oberfläche hingegen strukturiert und besitzt ein hinreichend großes Aspektverhältnis, wird Zu- und Abfuhr von Präkursor-Molekülen in den tieferen Bereichen der Struktur gehemmt. In der Folge sinkt die Abscheiderate in diesen Bereichen und die resultierende Schichtdicke wird geringer.

Um diesen Umstand näher zu untersuchen, wurde die psNs (Ätzzeit (II. Stufe): 15 min) mit 700 Zyklen (≈ 77 nm) Al_2O_3 (PEALD) beschichtet. Die Beschichtung wurde im REM nach vorheriger Präparation mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB; Helios Nanolab 600i mit Gallium-LIMS-Ionenquelle, FEI) untersucht. Abb. 4.33 zeigt die Struktur in der Übersicht sowie eine Vergrößerung bei drei unterschiedlichen Strukturturen h_s . Während die Al_2O_3 -Schicht die Struktur bei geringer Tiefe h_s noch vollständig bedeckt, nimmt sie in einer h_s von 5 μm sichtbar ab. Über 10 μm Tiefe ist keine Al_2O_3 -Schicht auf der Struktur mehr erkennbar.

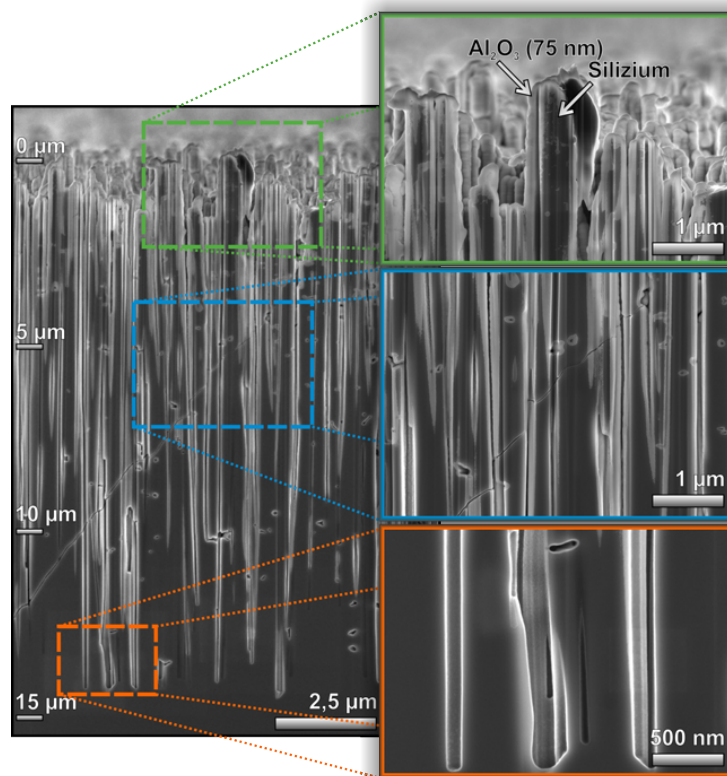


Abb. 4.33 REM-Aufnahme von Silizium-Nanostrukturen (psNs) beschichtet mit 75 nm Al₂O₃ (PEALD), Präparation erfolgte durch fokussierten Ionenstrahl (FIB) an Bruchkante.

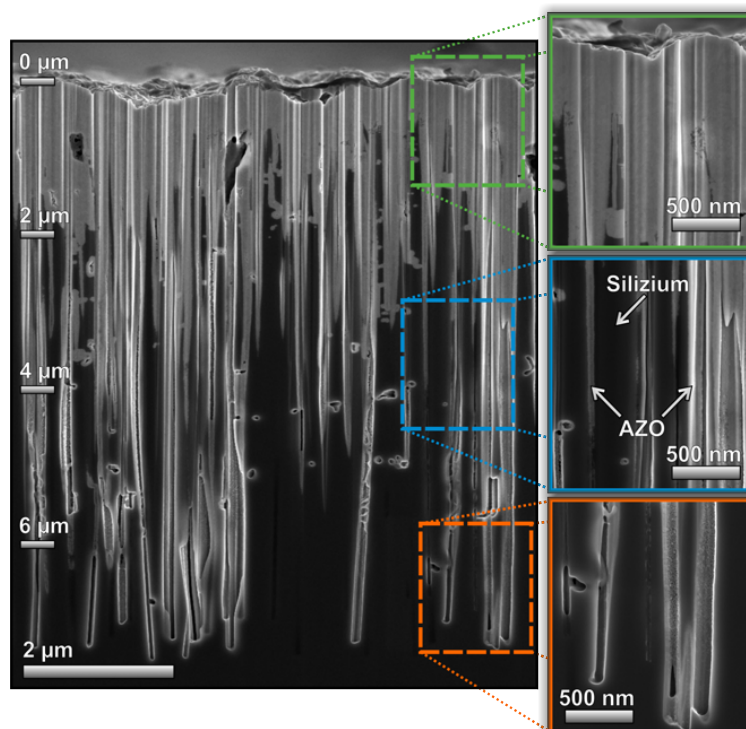


Abb. 4.34 REM-Aufnahme von Querschnitt einer Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle mit nanostrukturierter Oberfläche (psNs(7,5); Präparation erfolgte durch Schnitt mit fokussierten Ionenstrahl (FIB) in die Zelle.

Die Folge der inhomogenen Beschichtung in den tieferen Bereichen der Nanostruktur werden an dem Querschnitt einer nanostrukturierten Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle deutlich (Abb. 4.34). Dieser wurde durch einen fokussierten Ionenstrahl (FIB) in die Struktur geschnitten. Der Querschnitt zeigt die Bildung von Hohlräumen innerhalb der Struktur. Halbsphären aus Zinkoxid bedecken die Oberfläche, deren Bildung jedoch nur auf der nanostrukturieren nicht aber auf polierten Oberflächen (siehe Anhang, Abb. A.18, S.111) stattfindet.

5 Diskussion

5.1 Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle

5.1.1 ALD-Prozess und Grenzflächenbildung

Die Grenzflächenbildung zwischen Silizium und Al_2O_3 wurde durch Präkursor-Dosiswiederholungen (Abschn. 4.1.2.1, S. 30) und verschiedenen Plasma-Vorbehandlungen (Abschn. 4.1.2.2, S. 33) auf ihre Auswirkungen auf die Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) untersucht.

Die Wiederholung von Präkursor-Dosisschritten hat einen signifikanten Einfluss auf die Solarzellenparameter, was ein Vergleich bei der unterschiedlichen Anwendung von Multiplex- zu Simplex-Dosis zeigt (Abb. 4.1 (i, ii, iii), S. 32). Während nur die Wiederholung des TMA Dosis-Schrittes (iii) ‚MD[5x, 1x] (H₂-Pl.)‘ einen Anstieg von J_{sc} und teilweise von V_{oc} bewirkt, führt die zusätzliche Wiederholung des O₂-Plasma-Dosis-Schrittes (ii) ‚MD[5x, 5x] (H₂-Pl.)‘ zu einer Verringerung von J_{sc} und V_{oc} . Eine Verringerung der sich bildenden SiO₂ Grenzflächenschicht während der Abscheidung wurde von Xu *et al.* [139] durch einen 3600 s langen TMA Dosis-Schritt direkt vor Beginn der Abscheidung von Al_2O_3 erreicht. Eine fünfmalige Wiederholung des TMA Dosis-Schrittes sollte daher einen vergleichbaren Effekt erzielen. Dabei bewirken die auf der Siliziumoberfläche adsorbierten TMA-Moleküle einen Schutz gegenüber Sauerstoff. Je höher die Oberfläche durch TMA gesättigt ist, desto weniger Oxidation findet statt. Mit zunehmender Oxidation findet ein Abfall von J_{sc} und V_{oc} statt. Im Fall von (ii) ‚MD[5x, 5x] (H₂. Pl.)‘ (Abb. 4.1, S. 32) ist dieser Schutz durch eine stark gesättigte Oberfläche mit TMA nicht ausreichend und eine erhöhte Oxidation durch die O₂-Plasma-Dosis-Schrittwiederholung findet trotzdem statt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde verwendet, um den Einfluss unterschiedlicher Plasma-Vorbehandlungen auf die Si/ Al_2O_3 Grenzfläche zu untersuchen (Abb. 4.3, S. 35). Dabei wurden jeweils 10 Zyklen Al_2O_3 abgeschieden, was unter Berücksichtigung der Abscheideraten von 1,1 Å/Zyklus zu einer maximalen Schichtdicke von 1,1 nm führen kann. Da die gemessenen Schichtdicken jedoch größer sind, muss folglich eine Oxidation von Silizium vor bzw. während der Beschichtung stattfinden.

Der Schichtdickenunterschied zwischen (1) ‚O₂-Plasma‘ und (3) ‚ohne Plasma‘ (Abb. 4.3, S. 35) ließe sich durch eine Oxidation von Silizium während der O₂-Plasma-Vorbehandlung erklären. Hingegen ist dies aber keine Erklärung für die unterschiedlichen Dicken zwischen (1) ‚O₂-Plasma‘ und (4) ‚O₂ & H₂-Plasma‘. Unter der Annahme, dass keine Oxidation von Silizium während der H₂-Plasma-Vorbehandlung stattfindet und einige Monolagen SiO_x durch die O₂-Plasma-Schritte während der (1) ‚O₂-Plasma‘- und (4) ‚O₂ & H₂-Plasma‘-Vorbehandlung generiert werden, müssten sie zu einer gleichen Dicke der SiO_x/Al₂O₃-Schicht führen. Da im Fall (1) ‚O₂-Plasma‘ die Schicht jedoch dicker ist, kann hier eine zusätzliche Oxidation während des Abscheidungsprozesses stattfinden, während dies durch einen zusätzlichen H₂-Plasma-Schritt verhindert wird ((4) ‚O₂ & H₂-Plasma‘).

Das anfängliche Wachstum einer Schicht während des ALD-Prozesses lässt sich durch eine Anzahl von ‚verlorenen Zyklen‘ charakterisieren, die benötigt werden, bis sich eine geschlossene Schicht bildet und eine konstante Wachstumsrate erreicht wird. Dieser Vorgang hängt besonders von dem Adsorptionsverhalten des ersten Präkursors (hier TMA) ab und kann, gerade bei sehr dünnen Schichten, abhängig von der Anzahl der ‚verlorenen Zyklen‘, zu einer Verringerung der Schichtdicke führen. Eine Vorbehandlung Silizium mit H₂-Plasma führt zu einer Passivierung der Oberfläche mit Wasserstoff [140]. Dies wiederum führt zu einer besseren Adsorption von TMA an der Oberfläche, was die Anzahl der ‚verlorenen Zyklen‘ und eine Oxidation von Silizium verringert [141, 142]. Demzufolge sollte im Fall (2) ‚H₂-Plasma‘ die SiO_x/Al₂O₃-Schicht dicker sein als im Fall (3) ‚ohne Plasma‘. Jedoch ist die Schichtdicke in beiden Fällen annähernd gleich. Dieser Umstand impliziert im Fall (3) ‚ohne Plasma‘ einen hohen SiO_x-Anteil in SiO_x/Al₂O₃-Schicht, während dieser im Fall (2) ‚H₂-Plasma‘ geringer ist und der Al₂O₃-Anteil dafür höher. Allgemeiner lässt sich festhalten, dass ein hoher SiO_x-Anteil durch eine große Anzahl ‚verlorener Zyklen‘ und eine damit verbundene stärkere Oxidation des Siliziums verursacht wird. Wohingegen ein hoher Al₂O₃-Anteil durch eine geringe Anzahl ‚verlorener Zyklen‘, ein schnelles anfängliches Wachstum und eine damit einhergehende Verringerung der Oxidation der Siliziumoberfläche bewirkt wird.

Basierend auf diesen Schlussfolgerungen korreliert die Verschiebung der Leerlaufspannung V_{oc} (Abb. 4.2a, S. 34) direkt mit dem SiO_x-Anteil in der SiO_x/Al₂O₃-Schicht. Dabei hat die durch das O₂-Plasma generierte SiO_x-Schicht nur geringfügige Auswirkungen ((4) ‚O₂

& H₂-Plasma') im Gegensatz zu der, die durch ein schlechteres anfängliches Schichtwachstum generiert wird ((1) ,O₂-Plasma'). Die Kurzschlussstromdichte J_{sc} in den Fällen (1) ,O₂-Plasma' und (3) ,ohne Plasma' steigt und sinkt über die beobachtete Zyklenanzahl N_z . Dagegen fällt J_{sc} bei (2) ,H₂-Plasma' und (4) ,O₂ & H₂-Plasma' über 5 bzw. 3 Zyklen von einem vergleichsweise konstanten Niveau stark ab. Über diesem Punkt fällt die Tunnelwahrscheinlichkeit stark ab, da die dielektrische Schicht zu dick und die Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} überschritten wird. Hingegen reicht die Dicke bei (1) ,O₂-Plasma' und (3) ,ohne Plasma' nicht aus, um die d_{gj} zu überschreiten, was ebenfalls ein schlechteres anfängliches Wachstumsverhalten impliziert. Theoretische Berechnungen von Shewchun *et al.* [32] zur Abhängigkeit von J_{sc} zur dielektrischen Schichtdicke zeigen einen starken Abfall von J_{sc} über einer bestimmte Dicke (1,8 nm für SiO₂). Während der O₂-Plasma-Vorbehandlung wird die SiO_x-Schicht mit einer äquivalenten Dicke von 2 Zyklen Al₂O₃ generiert. Folglich sollte J_{sc} unter Berücksichtigung der Schichtdicken (Abb. 4.3, S. 35) auch bei nahezu gleicher Zyklenanzahl N_z in den Fällen (2) ,H₂-Plasma' und (3) ,ohne Plasma' bzw. bei einer geringeren N_z in den Fällen (1) ,O₂-Plasma' und (4) ,O₂ & H₂-Plasma' stark abfallen.

Die Füllfaktoren FF von (1) ,O₂-Plasma', (2) ,H₂-Plasma' und (4) ,O₂ & H₂-Plasma' fallen über 5 Zyklen von einem annähernd konstanten Niveau von 26 % ab. Die Stärke des Abfalls ist dabei proportional zu J_{sc} . Das lediglich ein FF von 26 % erreicht wird, liegt an der Materialzusammensetzung und einem höheren Serienwiderstand, da auf einen Metall-Gitterkontakt auf der AZO-Schicht verzichtet wurde. Bethge *et al.* [143] haben einen zusätzlichen Metall-Gitterkontakt bei ihrer Untersuchung verschiedener Dielektrika als Isolator-Material verwendet und konnten so FF von 40-71 % erreichen.

Einen Spezial-Fall stellt der direkte Kontakt von Silizium und AZO ohne Anwesenheit einer dielektrischen Al₂O₃-Schicht dar (0 Zyklen; Abb. 4.2, S. 34 & Abb. 4.5, S. 37), bei dem sich bereits eine Barriere bzw. Diode bildet, die zur Ladungstrennung durch einen Photostrom genutzt werden kann. Wenn der Grund die Bildung von SiO_x während der AZO-Abscheidung für diese Barriere wäre, würde die Vorbehandlung bei (1) ,O₂-Plasma' die besten Voraussetzungen zur Bildung eines Si/SiO_x/AZO-Überganges schaffen. Jedoch zeigen in diesem Fall V_{oc} und J_{sc} die geringsten Werte. Daher ist davon auszugehen, dass sich zwischen Silizium und dem hochdotiertem AZO ein n⁺⁺-n Heteroübergang mit einer Schottky-Barriere bildet [144]. Von einigen Monolagen SiO_x an der Grenzfläche ist jedoch weiterhin auszugehen [145].

Die Qualität der Grenzfläche spielt eine wichtige Rolle für das Verhalten des Heteroüberganges und insbesondere die Möglichkeit für Ladungsträger die Barriere zu durchtunneln. Oberflächenzustände und Grenzflächendefekte wie fixierte Ladungen Q_f und Haftstellen (*engl.* ‚traps‘) D_{it} innerhalb der Bandlücke an der Grenzfläche werden durch Oxidationszustände bzw. nicht abgesättigte Bindungen (*engl.* ‚dangling bonds‘) erzeugt [146 (S. 81 ff.)]. Die SiO_x -Schicht, die während der (1) ‚ O_2 -Plasma‘-Vorbehandlung (0 Zyklen) erzeugt wird, gestattet Ladungsträgern den bidirektionalen Übergang zwischen Silizium und AZO. Das Einfügen einer dielektrischen Al_2O_3 -Schicht verringert den Strom in Sperrichtung (Leckstrom) drastisch, während er in Durchlassrichtung weiterhin ungehindert fließen kann (vgl. Abb. 4.2, S. 34 & Abb. 4.4 S. 36, 0 Zyklen). Hingegen in den Fällen (2) ‚ H_2 -Plasma‘ und (4) ‚ O_2 & H_2 -Plasma‘ führt die Anreicherung von Wasserstoff in der Grenzschicht dazu, dass die gebildete SiO_x -Schicht nur einen marginalen Leckstrom zulässt.

Nicht abgesättigte Bindungen an der Silizium-Grenzfläche und in der gebildeten SiO_x -Schicht generieren Haftstellenzustände D_{it} innerhalb der Bandlücke, die es Ladungsträgern erlauben über diese Zwischenzustände durch haftstellengestützte Tunneln (*engl.* ‚trap-assisted tunneling‘) die Barriere zu überwinden [147-150]. Die nicht abgesättigten Bindungen an der Grenzfläche und innerhalb der SiO_x -Schicht können durch Wasserstoff passiviert werden [151-154]. Untersuchungen an Metall-Oxid-Halbleiter-Strukturen (MOS) zeigen, dass durch eine Wasserstoff-Passivierung die Zahl der D_{it} um bis zu einer Größenordnung gesenkt werden kann [155] und infolge dessen die Leckstromdichte J_L gesenkt wird [156, 157]. Daher ist von demselben Passivierungseffekt an der $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche durch eine H_2 -Plasma-Vorbehandlung auszugehen.

Es wurde zuvor geschlussfolgert, dass in den Fällen (1) ‚ O_2 -Plasma‘ und (3) ‚ohne Plasma‘ der Anteil an SiO_x in der $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht höher ist als in den Fällen (2) ‚ H_2 -Plasma‘ und (4) ‚ O_2 & H_2 -Plasma‘. Es ist davon auszugehen, dass der SiO_x -Anteil in der Schicht, der sich durch die O_2 -Plasma-Vorbehandlung und während der Abscheidung von Al_2O_3 in den Fällen (1) ‚ O_2 -Plasma‘ und (3) ‚ohne Plasma‘ bildet und nicht durch Wasserstoff passiviert wurde, eine große Anzahl an Haftstellenzuständen D_{it} besitzt. Da Ladungsträger in der Lage sind in diese Zustände innerhalb der SiO_x -Schicht zu tunneln, fungiert dieser Anteil der $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nicht als Teil der Barriere und kann demzufolge nicht zur Dicke der dielektrischen Schicht hinzugezählt werden. Unter Berücksichtigung ei-

ner großen Anzahl an ‚verlorenen Zyklen‘ ist die Zyklenanzahl N_z der Photostrom-Isolator-grenzdicke d_{gj} , bei die Tunnelwahrscheinlichkeit stark abfällt, von 3 bzw. 5 Zyklen in den Fällen (4) ‚O₂ & H₂-Plasma‘ und (2) ‚H₂-Plasma‘ auf über 10 Zyklen in den Fällen (1) ‚O₂-Plasma‘ und (3) ‚ohne Plasma‘ verschoben.

Der Umstand, dass aus den genannten Gründen die SiO_x/Al₂O₃-Schicht im Fall (1) ‚O₂-Plasma‘ eine hohe Anzahl an D_{it} und einen hohen Anteil an SiO_x besitzt, führt zu einer geringeren Reproduzierbarkeit der SIS-Solarzelle. Infolge dessen führt dies zu einer höheren Fluktuation von V_{oc} und J_{sc} bei einer Änderung der N_z von nur einem Zyklus (vgl. Abb. 4.2, S. 34).

Der maximal erreichte Wirkungsgrad η der Solarzellen (3) ‚ohne Plasma‘-Vorbehandlung ist nur geringfügig höher, als der mit (2) ‚H₂-Plasma‘-Vorbehandlung und kann im unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit als gleich angesehen werden. Die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} (Abb. 4.6b, S. 38) zeigen jedoch eindeutig die höchsten Werte für (2) ‚H₂-Plasma‘, zumal die Idealität n_i (Abb. 4.6a, S. 38) der Diode bei (3) ‚ohne Plasma‘ erst eine Bestimmung von ϕ_{eff} über 2 Zyklen zulässt. Dies deutet ebenfalls auf eine hohe Anzahl an D_{it} in der SiO_x-Schicht hin, die erst mit zunehmender Schichtdicke von Al₂O₃ kompensiert wird.

5.1.2 Silizium und Dielektrika

Die Auswirkungen der Silizium-Dotierung (n- und p-Typ) und die Höhe ihrer Dotierung (niedrig (n, p), moderat (n⁺, p⁺), hoch (n⁺⁺, p⁺⁺)) wurden unter Verwendung von Al₂O₃ (TALD und PEALD) als dielektrische Isolatorschicht auf die Solarzellenparameter untersucht (Abschn. 4.1.3.1, S. 38). Ebenso wurden HfO₂ (PEALD) und TiO₂ (TALD und PEALD) als dielektrische Isolatorschicht auf n- und p-Silizium verwendet (Abschn. 4.1.3.2 S. 43).

Drei deutliche Effekte zeigen sich bei den Solarzellen, wenn unterschiedlich dotiertes Silizium verwendet wird (Abb. 4.7, S. 40). Erstens sind Leerlaufspannungen V_{oc} und Kurzschlussstromdichten J_{sc} auf p- und p⁺-Si geringer als auf n- und n⁺-Si. Der zweite ist, dass J_{sc} nach Überschreiten einer bestimmten Zyklenanzahl N_z stark abfällt und damit die Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} erreicht wird, wenn Al₂O₃ mit PEALD abgeschieden wurde. Wenn Al₂O₃ mit TALD abgeschieden wurde, ist auf p- und p⁺-Si ein leichter kontinuierlicher Abfall zu verzeichnen. Der dritte und signifikanteste Effekt ist, dass auf hochdotiertem n⁺⁺-

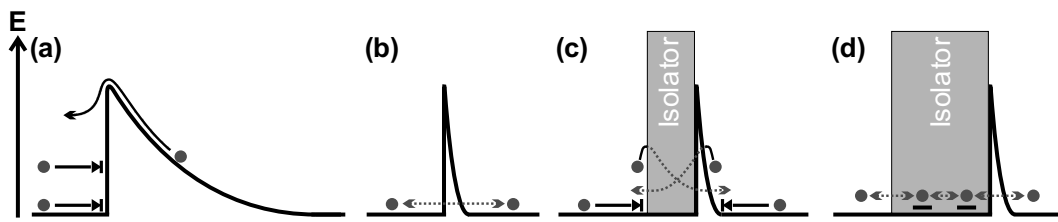


Abb. 5.1 Schema des Ladungsträgerverhaltens (Tunneln) an (a) einer Schottky-Barriere mit niedrig-dotiertem Halbleiter, (b) mit hochdotiertem Halbleiter, (c) mit Isolatorschicht moderater Dicke und (d) mit sehr dicker Isolatorschicht, die Haftstellenzustände („traps“) besitzt.

und p⁺⁺-Si V_{oc} und insbesondere J_{sc} vergleichsweise so gering sind, dass ihre Werte näherungsweise als null angenommen werden können.

Die Breite b_R der Raumladungszone an einer Halbleiter-Metall-Grenzfläche verringert sich mit steigender Höhe der Dotierung N_D ($b_R \sim \sqrt{1/N_D}$) [82 (S.259)]. Bei sehr hoher Dotierung ist die Raumladungszone so schmal, dass Ladungsträger diese durchtunneln können und ein ohmscher Kontakt zwischen Metall und Halbleiter entsteht (vgl. Abb. 5.1a, b) [82 (S.263)]. Dies zeigt sich in den Kennlinien für den Fall ohne Dielektrikum (0 Zyklen) zwischen AZO und Silizium (Abb. 4.9, S. 42). Die Änderung der Kennlinie mit zunehmender abgeschiedener Isolatorstärke d_{id} bzw. Zyklenanzahl N_z von Al₂O₃ (PEALD) hin zu der einer Diode (Abb. 4.10a, S. 42) zeigt die damit einhergehende Abnahme des ungehinderten bidirektionalen Tunnelstromes, was ebenfalls zur Abnahme der Leckstromdichte J_L (Abb. 4.8a, S. 41) führt. J_L ist jedoch um zwei Größenordnungen höher als bei geringer und moderater Silizium-Dotierung, sodass nur eine marginale Leerlaufspannung V_{oc} erreicht wird und die Kurzschlussstromdichte J_{sc} annähernd null ist (Abb. 4.7a, b, e, f, S. 40). Die damit nicht mehr wirkende Schottky-Barriere führt dazu, dass die gleichrichtende Wirkung der Barriere stark eingeschränkt ist, da Ladungsträger bereits bei geringer Bias-Spannung die Barriere bidirektional überwinden können (vgl. Abb. 5.1c). Es ist zwar davon auszugehen, dass durch weiteres Erhöhen der Al₂O₃-Schichtdicke J_L weiter sinkt, dies führt aber ebenso zu einer Abnahme der Photostromdichte J_{ph} durch die Al₂O₃-Schicht. Dieser Umstand legt dar, dass die Barriere aus zwei Komponenten besteht, der Schottky-Barriere und der Tunnelbarriere. Dabei ist die Schottky-Barriere essentiell für eine Gleichrichtung und die Generierung einer Photospannung und eines Photostromes, während die Tunnelbarriere einen geringeren Einfluss besitzt.

Wird Al₂O₃ mit TALD abgeschieden, zeigen die Kennlinien auf hochdotiertem Silizium unabhängig von der Zyklenanzahl N_z einen ohmschen Kontakt (Abb. 4.10b, S. 42). Infolge dessen ändert sich J_L nicht (Abb. 4.8b, S. 41). Folglich wird hier keine Barriere erzeugt, die

mit zunehmender Schichtdicke des Isolators d_i ein Tunneln von Ladungsträgern verringert. Naheliegender wäre zunächst, dass eine geringere SiO_x -Schichtdicke an der Grenzfläche im Vergleich zu Al_2O_3 (*PEALD*) generiert wird. Die sich durch den Plasma-Prozess bildende SiO_x -Schicht ist jedoch als Ursache unwahrscheinlich, da ihr Anteil in der $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht durch die H_2 -Plasma-Vorbehandlung sehr gering ist, wie im Abschnitt 5.1.1 (S. 70) dargelegt wurde. Ein haftstellenbasiertes (*engl.* „trap-assisted“) Tunneln (vgl. Abb. 5.1d) ist daher anzunehmen, weil das TALD-Verfahren zu einer schlechteren Stöchiometrie als das PEALD-Verfahren führt [101 (S.47)]. Bethge *et al.* [143] konnten unter Verwendung von Al_2O_3 (*TALD*) als dielektrische Isolatorschicht keinen messbaren Photostrom erzielen. Sie haben geschlussfolgert, dass ein haftstellenbasiertes Tunneln durch die Isolatorschicht stattfindet. Würde bei Al_2O_3 (*PEALD*) ebenfalls ein haftstellenbasiertes Tunneln stattfinden, würde die Kennlinienform nach wenigen Zyklen stagnieren und sich nicht weiter zu der einer Diode ändern.

Im Umkehrschluss führt das haftstellenbasierte Tunneln durch die thermisch abgeschiedene Al_2O_3 -Schicht dazu, dass J_{sc} über die gesamte Zyklenanzahl keinen Schwellwert erreicht, bei dem die Tunnelwahrscheinlichkeit abfällt, wie es bei Al_2O_3 (*PEALD*) der Fall ist. In dessen Folge bleiben FF und η auch annähernd konstant.

Eine verringerte Breite der Raumladungszone durch eine erhöhte Dotierung von Silizium (n^+ -Si) führt bei Al_2O_3 (*PEALD*) zu einer geringfügig höheren Zyklenanzahl N_z , um die Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} zu erreichen (Abb. 4.7b, S. 40). Da der Unterschied zwischen n-Si und n^+ -Si 2 Zyklen beträgt, kann über die Abscheiderate (GPC) eine Verringerung der Raumladungszone um etwa $2,2 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden.

Die theoretische Schottky-Barrierenhöhe, die die jeweiligen Majoritätsladungsträger für den Stromtransport in Durchlassrichtung J_D überwinden müssen, ist auf p-Si (ϕ_{Bp}) geringer als auf n-Si (ϕ_{Bn}) [158, 145] (vgl. Tabelle 2.1, S. 15). Dies führt zu einer geringeren V_{oc} auf p-Si als auf n-Si. Hingegen müssen die photogenerierten Minoritätsladungsträger, die für den Photostrom J_{ph} verantwortlich sind, die Tunnelbarriere der Isolatorschicht in Sperrrichtung überwinden. Einen weiteren Einfluss auf die Tunnelbarriere bewirken fixierte Ladungen Q_f an der Si/ Al_2O_3 -Grenzfläche. Die meisten Oxide besitzen positive Q_f an der Grenzfläche zu Silizium, Al_2O_3 dagegen negative Q_f [159, 160]. Der daraus resultierende Feldefekt wirkt sich abstoßend (passivierend) auf Elektronen und anziehend auf Löcher aus. Dadurch wird eine zusätzliche Potentialbarriere generiert, die die effektive Tunnelbarriere

ϕ_{eff} erhöht. Dies führt dazu, dass der Photostromdichte J_{ph} und somit auch J_{sc} (vgl. Gl. (2.9), S. 10), der auf p-Si durch Elektronen bestimmt ist, verringert wird [161].

Der kontinuierliche Abfall von J_{sc} auf p- und p⁺-Si bei Al₂O₃ (TALD) (Abb. 4.7f, S. 40) tritt aufgrund der um eine Größenordnung steigenden J_{L} (Abb. 4.8b, S. 41) auf, während dies auf n- und n⁺-Si nicht zu beobachten ist. Da das thermisch abgeschiedene Al₂O₃ (TALD) Haftstellenzustände besitzt, wäre ein ähnlicher Effekt auch bei n-Si zu erwarten. Da auf p-Si die Löcher den Leckstrom bestimmen, ist anzunehmen, dass die energetischen Positionen der Haftstellenzustände innerhalb der Bandlücke für die Löcher günstiger liegen, als für die Elektronen. Die Zunahme von J_{L} mit zunehmender Zyklenanzahl, lässt die Bildung einer energetischen Treppe dieser Zustände annehmen, über die die Löcher mit steigender N_{z} bzw. d_{id} immer leichter die Al₂O₃-Schicht in einem mehrstufigen Tunnelvorgang überwinden können [162].

Wird AZO ohne Al₂O₃-Schicht auf Silizium abgeschieden (0 Zyklen), sind V_{oc} und J_{sc} bei moderater Dotierung (n⁺, p⁺) höher, als bei niedriger Dotierung. Shewchun *et al.* [32] haben in ihren theoretischen Berechnungen festgestellt, dass bei einem spezifischen elektrischen Widerstand des Siliziums von 0,2 Ωcm die höchsten V_{oc} und J_{sc} erzielt werden können. Die Konzentration von Akzeptor- und Donatorzustände an der Si/ZnO bzw. Si/Al₂O₃-Grenzfläche kann die Höhe der Schottky-Barriere geringfügig beeinflussen [163]. Dies führt zu einem Anstieg der effektiven Barrierenhöhe ϕ_{eff} um 0,06 eV bei n⁺-Si (vgl. Abb. 4.11 (0 Zyklen), S. 43), was eine erhöhte V_{oc} und J_{sc} bewirkt. Die Verringerung der ϕ_{eff} durch die Abscheidung von Al₂O₃ deutet darauf hin, dass sich die Konzentration der Akzeptor- und Donatorzustände an der Grenzfläche wieder ändert.

In der Untersuchung verschiedener Dielektrika (Al₂O₃, HfO₂, TiO₂) als Isolatorschicht in Abschnitt 4.1.3.2 (S. 43ff.) zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J - V) von thermisch abgeschiedenen TiO₂ auf hochdotiertem n⁺⁺-Si (Abb. 4.14, S. 46) wie bei Al₂O₃ (TALD) einen ohmschen Kontakt, was ebenfalls auf ein haftstellenbasiertes Tunneln hindeutet. Dagegen deuten die Kennlinien von TiO₂ (PEALD) und HfO₂ (PEALD) auf die gleiche tendenzielle Ausbildung wie bei Al₂O₃ (PEALD) zu einer Dioden-Kennlinie hin. Wird die Leckstromdichte J_{L} (Tabelle 4.5, S. 46) als Maß für diese Ausbildung angenommen und berücksichtigt man die abgeschiedenen Schichtdicke d_{id} , so weist Al₂O₃ mit 11,0 Å die höchste Sperrwirkung gefolgt von HfO₂ mit 12,5 Å und TiO₂ mit 18,2 Å auf. Wird ein einfacher

Potentialwall mit der Breite d und der Höhe ϕ_{Pot} angenommen, so ist die Tunnelwahrscheinlichkeit $T \sim \exp\left(-\sqrt{\phi_{\text{Pot}}}\,d\right)$ [164 (S.284)]. Demzufolge korreliert J_L mit der Höhe der Potentialbarriere ($\phi_{\text{Pot}} = \Delta E_{\text{C-Si}}$, vgl. (vgl. Tabelle 2.1, S. 15) des jeweiligen Dielektrikums.

Die erheblichen Unterschiede der Leerlaufspannungen V_{oc} der Dielektrika (Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2) (Abb. 4.12a, e, S. 44) und ihre relative Umkehrung zwischen n-Si und p-Si lassen sich nicht auf die theoretisch berechneten Barrierenhöhen ϕ_{Bn} und ϕ_{Bp} zurückführen (vgl. Tabelle 2.1, S. 15). Der Einfluss von fixierten Ladungen Q_f auf die Tunnelbarriere und somit auf die Kurzschlussstromdichte J_{sc} bzw. Photostromdichte J_{ph} wurde bereits diskutiert (siehe S. 73, 76). Zwar ist $V_{\text{oc}} \sim \ln(J_{\text{sc}})$ (vgl. Gl. (2.19), S. 19), betrachtet man aber die Werte von V_{oc} und J_{sc} von TiO_2 (PEALD) und HfO_2 (PEALD) auf n- und p-Si, so ist V_{oc} näherungsweise in allen Fällen gleich, während die J_{sc} sich erheblich unterscheiden. Q_f bewirken jedoch auch eine Änderung der Fermi-Niveau-Fixierung und der damit verbundenen Änderung der Schottky-Barrierenhöhe. So führen z. B. positive Q_f an einer n-dotierten Halbleitergrenzfläche zu einer Verringerung der Fermi-Niveau-Fixierung und damit zu einer Verringerung der Schottky-Barrierenhöhe [165]. Während Al_2O_3 an der Grenzfläche zu Silizium negative Q_f fixiert, so sind es bei HfO_2 positive [160]. Hingegen fixiert TiO_2 Q_f nur in einem sehr geringen Maß [166]. Die Abscheiderate (GPC) von TiO_2 ist jedoch etwa dreimal geringer als die von HfO_2 und Al_2O_3 (vgl. Tabelle 4.2, S. 30), was eine höhere Zyklenanzahl N_z erforderlich macht, um die gleiche Schichtdicke d_{id} abzuscheiden. Dementsprechend sind auch mehr O_2 -Plasmaschritte erforderlich, wodurch sich Bildung von SiO_x an der Grenzfläche erhöht. Das SiO_x wiederum führt zu einer Fixierung positiver Ladungsträger an der Grenzfläche [166]. Dies ist jedoch beim thermischen TiO_2 -Prozess nicht der Fall, womit hier nur eine marginale Anzahl fixierter Ladungen vorhanden ist. Somit begründen sich die unterschiedlichen V_{oc} durch positive und negative Q_f , die die Schottky-Barriere in Abhängigkeit zur Dotierung des Siliziums erhöhen oder verringern bzw. im Fall von TiO_2 (TALD) nicht ändern. Dabei sind die Schottky-Barrieren ohne den Einfluss von Q_f auf p-Si niedriger als auf n-Si (vgl. Abb. 4.15, S. 47; Tabelle 2.1, S. 15). Ebenso wird die Tunnelbarriere durch positive und negative Q_f erhöht oder verringert und damit auch die Kurzschlussstromdichten J_{sc} .

Die Unterschiede der J_{sc} der Dielektrika sind auf n-Si stärker ausgeprägt als auf p-Si (Abb. 4.12b, f, S. 44). Dies deutet darauf hin, dass der Einfluss der Q_f auf die Tunnelbarriere

bei Elektronen des Leitungsbandes geringer ist als bei Löchern des Valenzbandes. Eine mögliche Ursache können die unterschiedlichen effektiven Massen beider sein [161].

Der Einfluss der Q_f wird auch in den gemessenen effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} (Abb. 4.15, S. 47) deutlich, deren Größen, relativ zu einander betrachtet, mit den Größen der V_{oc} weitestgehend korrelieren. Die Idealitätsfaktoren n_i bei p-Si haben größtenteils eine Bestimmung der ϕ_{eff} nicht möglich gemacht. Es ist aber davon auszugehen, dass die ϕ_{eff} unterhalb derer von HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD) liegen. Quemener *et al.* [145] haben die Schottky-Barrierehöhe zwischen ZnO, welches mit ALD abgeschiedenen wurde, und n-Si mit 0,61-0,66 eV und p-Si mit 0,52-0,58 eV gemessen. Aufgrund der Idealitätsfaktoren n_i konnten nur vereinzelt ϕ_{eff} unter 0,7 eV bestimmt werden. Durch Extrapolieren des ϕ_{eff} -Verlaufs im Fall (3) ‚ohne Plasma‘ (Abb. 4.6b, S. 38) lässt sich eine ϕ_{eff} nahe dem gemessenen Wert von Quemener *et al.* abschätzen. Mit dem Modell des Ladungsträgerneutralitätsniveaus ist es problematisch einen Bandoffset zwischen zwei Halbleitern (Si/ZnO oder AZO) aufgrund von metallinduzierten Bandlückenzuständen (engl. ‚metal induced gap states‘, MIGS) innerhalb des Band-Offset zu berechnen. Führt man die Berechnung dennoch mit diesem Modell durch (vgl. Gl. (2.14), S. 15) so ergibt sich ein Leitungsband-Offset von 0,77 eV. Auf dieser Grundlage lässt sich schlussfolgern, dass die H_2 -Plasma-Vorbehandlung (0,77 eV bei 0 Zyklen, vgl. Abb. 4.6b, S. 38) zu einer idealeren Bandverbiegung führt, die in den anderen Fällen durch einen erhöhten SiO_x -Anteil an der Si/AZO-Grenzfläche und der damit erhöhten Anzahl an positive Q_f gestört wird. Wird Al_2O_3 ($\phi_{\text{Bn}} = 0,64$ eV) zwischen n-Si und AZO eingebracht, sinkt ϕ_{eff} jedoch nicht. Erst wenn HfO_2 ($\phi_{\text{Bn}} = 0,66$ eV) eingebracht wird, sinkt ϕ_{eff} aufgrund positiver Q_f (vgl. Abb. 4.15a, S. 47). Dies zeigt, dass die Höhere der Bandverbiegung durch AZO aufrechterhalten wird und somit die ϕ_{eff} maßgeblich beeinflusst wird. Daher sind die gemessenen ϕ_{eff} in allen Fällen höher als die jeweiligen theoretischen ϕ_{Bn} und ϕ_{Bp} . Hinzu kommt mit steigender Zyklenanzahl N_z der Einfluss der Isolatorschicht, welche die ϕ_{eff} zusätzlich erhöht, wenn kein haftstellenbasiertes Tunneln stattfindet.

Die Auswirkungen einer veränderten Dotierung von ZnO wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Fang *et al.* [40] haben dies jedoch bei indiumdotiertem ZnO (IZO) an einer n-Si/ SiO_x /IZO-Solarzelle durchgeführt. Durch ein Erhöhen der Indium-Dotierung wurde der spezifische elektrische Widerstand von $2,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ auf $0,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ gesenkt. Die Folge war ein Anstieg des Wirkungsgrades η von 3,7 % auf 8,4 %. Als Ursache

gehen sie von einer Verringerung der Haftstellen D_{it} an der SiO_x/IZO -Grenzfläche aus. Bethge *et al.* [143] haben an einer p-Si/Dielektrikum/AZO-Solarzelle ZrO_2 , Y_2O_3 und La_2O_3 als dielektrische Isolatorschicht Wirkungsgrade η von jeweils 1,6 %, 5,75 % und 8,05 % erreicht. Mit Al_2O_3 konnten sie keinen messbaren Photostrom erzielen. Die Dielektrika wurden jedoch alle mit dem TALD-Verfahren abgeschieden. In allen Fällen deuten ihre Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen (*engl.* ‚X-ray photoelectron spectroscopy‘, XPS) auf eine Diffusion von Metallatomen des Dielektrikums in das ZnO hin, wodurch dieses an der Grenzfläche dotiert wird [143, 167-169]. Wie hier gezeigt wurde (vgl. Abb. 4.14, S. 46), besitzen die mit TALD abgeschiedenen Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten aufgrund von Haftstellen innerhalb der Bandlücke keinerlei Barrierewirkung. Daher ist bei Bethge *et al.* [143] nicht von einer Barrierewirkung der abgeschiedenen Dielektrika, sondern nur von der Schottky-Barriere auszugehen. Bei der Dotierung von ZnO ist nicht nur die Konzentration des Dotanden entscheidend, sondern auch, ob er aktiv ist [170]. Daher ist anzunehmen, dass die unterschiedlichen Wirkungsgrade η , die von Bethge *et al.* erzielt wurden, auf unterschiedliche Diffusions- und Aktivierungsgrade des jeweiligen Dotanden (Dielektrikums) zurückzuführen sind. Demnach sind diese bei den hier thermisch abgeschiedenen TiO_2 - und Al_2O_3 -Schichten niedrig. Von einer Diffusion der mit PEALD abgeschiedenen Schichten von TiO_2 , Al_2O_3 und HfO_2 mit AZO ist jedoch nicht auszugehen, da in diesem Fall Haftstellenzustände D_{it} generiert werden würden, über die die Ladungsträger die Barriere ungehindert überwinden könnten (vgl. Abb. 4.14, S. 46). Eine signifikante Erhöhung des Wirkungsgrades η könnte daher durch eine gezielte Dotierung von ZnO an der Grenzfläche zum Dielektrikum erreicht werden, was mit dem ALD-Verfahren einfach zu realisieren wäre.

5.2 Nanostrukturierte Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle

5.2.1 Absorptionsverhalten der Nanostrukturen

Die Reflexion elektromagnetischer Strahlung an der Grenzfläche zweier Medien ist die Folge einer abrupten Änderung der dielektrischen Funktion $\epsilon_r(\lambda)$ (mit $\mathbf{n} = n + ki = \sqrt{\epsilon_r}$, Absorptionsindex k) und damit auch des komplexen Brechungsindex $\mathbf{n}(\lambda)$. Durch eine kontinuierliche Änderung der ϵ_r von einem in das andere Medium kann der reflektierte Anteil des

eingestrahlten Lichtes verringert werden [171]. Eine nanostrukturierte Silizium-Oberfläche kann als Mischung des umgebenden Mediums und des Siliziums angesehen werden, die eine effektive dielektrische Funktion $\epsilon_{r\text{-eff}}$ besitzt, deren Wert zwischen dem der beider Medien liegt. Durch eine stetige Änderung dieses Mischungsverhältnisses kann so eine stetige Änderung der $\epsilon_{r\text{-eff}}$ von dem einen in das andere Medium erzeugt werden [172].

Das theoretische Reflexion- bzw. Absorptionsvermögen einer säulenförmigen Nanostruktur ist abhängig von Abstand (Zwischenraum) d_s und Tiefe h_s der Struktur sowie der eingestrahlten Wellenlänge λ . Dabei ist die Reflexion am geringsten, wenn $d_s < \lambda < 2,5 h_s$ ist. Um die geringste Reflexion über einen großen Wellenlängenbereich zu erreichen ist demnach d_s möglichst klein und h_s möglichst groß zu wählen [172]. Steigt jedoch der Zwischenraum d_s bereits um weniger als 100 nm an, steigt die Reflexion bereits um bis zu 10 % [173]. Die Absorption kann mit steigender Strukturtiefe h_s nur bis zu einem gewissen Grad gesteigert werden. Abhängig von der Wellenlänge λ findet sie in Silizium in einer bestimmten Tiefe $h_{\text{abs}}(\lambda)$ statt. Diese steigt mit zunehmender Wellenlänge an. Ist die Strukturtiefe h_s größer als die Absorptionstiefe $h_{\text{abs}}(\lambda)$, werden die eingestrahlten Photonen zurückgestreut bevor sie absorbiert werden konnten. Diese Grenze liegt für Silizium bei etwa 1500 nm [174].

Die Strukturtiefe h_s der pONs-A (Abb. 4.20, S. 53) und pONs(1,0) ist so gering, dass es, abgesehen von pONs-A(0), zu einer direkten Einkopplung des Lichtes in die Struktur kommt. Aufgrund der gleichzeitigen Abnahme der Strukturtiefe h_s und der Zunahme der Zwischenräume d_s sinkt bei pONs-A besonders im kurzwelligen Bereich die Absorption. Die psNs (Abb. 4.17, S. 52) und pONs(2,5) bis pONs(7,5) (Abb. 4.19, S. 53) hingegen sind hinreichend tief, sodass es zu einer Streuung innerhalb der Struktur kommt. Die d_s der psNs(5,0) und psNs(7,5) sind dabei weitaus größer als die der psNs(1,0) und psNs(2,5) (Abb. 4.17, S. 52). Dies führt zu einer geringeren Absorption (Abb. 4.22a, b, S. 56), die durch die Aufweitung mit TMAH (III. Stufe) noch weiter gemindert wird. Die Absorption der pONs(2,5) bis pONs(7,5) ist geringer als die der psNs+G(5,0) und psNs+G(7,5) (Abb. 4.22b, c, S. 56) obwohl ihre Zwischenräume d_s geringer sind. Ihre Struktur Tiefen h_s sind jedoch wesentlich unregelmäßiger als die der psNs, was die große Differenz der jeweiligen minimalen und maximalen h_s angibt (Abb. 4.19, S. 53). Daher ist anzunehmen, dass es hierdurch zu einer erhöhten Rückstreuung innerhalb der Struktur kommt, was eine verringerte Absorption bewirkt.

5.2.2 Beschichtungstiefe und ihre Homogenität auf nanostrukturierten Siliziumoberflächen

Die Homogenität einer Beschichtung auf nanostrukturierten Oberflächen mit dem ALD-Verfahren ist abhängig von der Morphologie der Struktur. Abb. 4.33 und Abb. 4.34 (Abschn. 4.2.4, S. 67) zeigen, dass die Schichtdicke in den tieferen Bereichen abnimmt. Ab einer bestimmten Strukturtiefe kommt es zunehmend zu einem geringeren Austausch von Präkursor-Molekülen und Spülgasen, was die Abscheiderate und somit auch die Schichtdicke kontinuierlich verringert und zu einer inhomogenen Beschichtung in diesen Bereichen führt. Sobald die Schichtdicke in den oberen Bereichen soweit angestiegen ist, dass die Zwischenräume vollständig gefüllt sind, kommt der Abscheidvorgang in den tieferen Bereichen vollständig zum Erliegen. Dies führt zur Bildung von Hohlräumen innerhalb der Struktur, wie sie in Abb. 4.34 (S. 68) zu sehen sind.

Hiervon ausgehend lassen sich innerhalb der Nanostruktur ein homogener und ein inhomogener Beschichtungsbereich definieren (Abb. 5.2). Ausgehend von einer abgeschiedenen Schicht der Dicke d erstreckt sich der homogene Bereich von der oberen Grenze der Struktur bis zu der Tiefe h_{sh} , in der die Abscheiderate und damit auch die Schichtdicke d noch konstant sind. Unterhalb dieser Grenz-

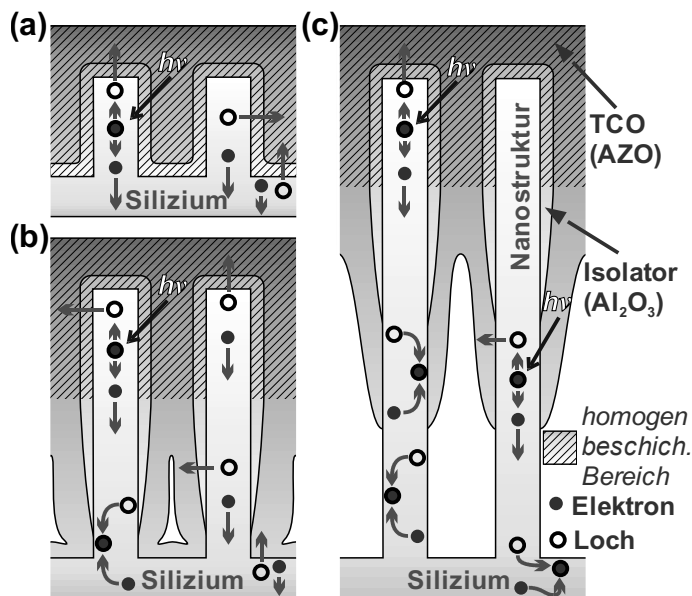


Abb. 5.2 Schematischer Querschnitt der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle auf nanostrukturierter Oberfläche wenn der homogen beschichtete Bereich (a) im Idealfall die gesamte Nanostruktur umfasst, (b) einen Teil der Nanostruktur umfasst, die Struktur noch vollständig mit AZO Beschichtet wurde, sich aber kleine Hohlräume bilden und (c) nur einen geringen Teil der Nanostruktur umfasst und es zur Bildung von Hohlräumen kommt.

tiefe h_{sh} beginnt der inhomogene Bereich, in dem mit zunehmender Tiefe die Abscheiderate und damit auch die Schichtdicke kontinuierlich abnehmen.

Dieses Beschichtungsverhalten hat direkten Einfluss auf die Photostromdichte J_{ph} und damit auf die Kurzschlussstromdichte J_{sc} . Sie sinkt mit zunehmender Strukturtiefe h_s der psNs(+G) (Abb. 4.23b, f, S. 58) und der pONs (Abb. 4.30b, S. 63). Ist eine Struktur mit gerin-

ger Tiefe noch vollständig homogen beschichtet (Abb. 5.2a), so verringert sich die Isolatorschichtdicke und es kommt zu Bildung von Hohlräumen, sobald die Struktur tiefer als der homogene Beschichtungsbereich wird (Abb. 5.2b). Dies führt jedoch noch nicht zwangsläufig zu einer Verringerung der Kurzschlussstromdichte J_{sc} , solange die Struktur noch vollständig mit AZO bedeckt ist. Wird die Strukturtiefe h_s weiter erhöht, werden zunehmend Bereiche nicht mehr mit AZO beschichtet (Abb. 5.2c).

Mit steigender Strukturtiefe h_s sinkt zwar die Absorption der psNs und pONs, sie ist aber immer noch wesentlich höher als die einer polierten Siliziumoberfläche (Abb. 4.22, S. 56), mit welcher J_{sc} der Solarzellen größer als mit 5,0 min und 7,5 min geätzten (II. Stufe) psNs (Abb. 4.23b, S. 58) und pONs (Abb. 4.30b, S. 63) ist. Die Leckstromdichten J_L der Zellen mit bei psNs (Abb. 4.24, S. 59) und pONs (Abb. 4.31, S. 64) steigen mit zunehmender h_s . In einer Größenordnung von 10^{-1} mA/cm² ist die Leckstromdichte J_L aber noch zu gering, als dass sie die J_{sc} im Fall der Zellen mit psNs(7,5) um bis zu 15 mA/cm² verringern könnte, zumal die J_L der Zellen mit psNs+G(7,5) nach Glättung (III. Stufe) der Oberfläche mit TMAH auf 10^{-3} mA/cm² absinkt. Somit sind Änderungen in der Absorption und Leckstromdichte als Ursache auszuschließen. Bei steigender Strukturtiefe h_s bleibt die beschichtete Fläche konstant, während die nicht beschichtete sich erhöht. An diese Fläche kann es zur Rekombination von Ladungsträgern kommen, was wiederum zu einer Verringerung der Diffusionslänge führt [10]. Wird vereinfacht davon ausgegangen, dass unabhängig von der Strukturtiefe eine gleiche Anzahl an Ladungsträgern durch die eingestrahnten Photonen generiert wird, werden diese durch Rekombinationen im nicht beschichteten Bereich verringert. Dies führt bei den Zellen mit hohen Strukturturen h_s zu einer Reduzierung der Kurzschlussstromdichte J_{sc} [175].

Mit steigender Strukturtiefe h_s und sinkender J_{sc} ist auch ein Anstieg der Füllfaktoren FF verbunden, welches bei den Zellen mit psNs+G (Abb. 4.23, S. 58) am deutlichsten ausfällt. Die Höhe, um die J_{sc} durch einen Anstieg der Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern verringert wird ist größer als die, um die J am maximalen Leistungspunkt P_{MPP} verringert wird. Infolge dessen steigt der FF an, während Wirkungsgrad η und J_{sc} sinken.

Die Inhomogenität der Isolatorschicht bei hinreichend tiefen Nanostrukturen ($h_s > h_{sh}$) hat ebenso Einfluss auf die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , wie dies bei der AZO-Beschichtung der Fall ist. Wenn die Isolatorschichtdicke d_i (hier Al₂O₃) im homogenen Bereich kleiner als

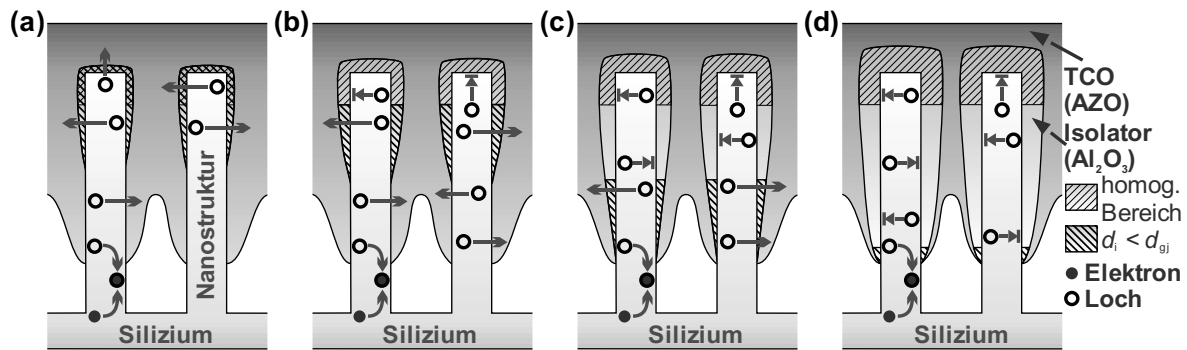


Abb. 5.3 Schematischer Querschnitt der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle auf nanostrukturierter Oberfläche, (a) mit Isolatordicke kleiner als Photostrom-Isolatorgrenzdicke ($d < d_{gj}$), (b) mit $d = d_{gj}$ im homogenen Bereich, (c) mit $d > d_{gj}$ im homogenen Bereich (d) mit $d \gg d_{gj}$ im homogenen und $d \geq d_{gj}$ im inhomogenen Bereich.

die Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} ist, können photogeneratede freie Ladungsträger (hier Löcher) aus dem Silizium direkt oder durch die Isolatorschicht in das AZO übergehen (Abb. 5.3a). Ist die Isolatordicke d_i im homogenen Bereich gleich der Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} , können Ladungsträger nur im inhomogenen Bereich in das AZO übergehen (Abb. 5.3b). Steigt d_i weiter, so verschiebt sich das Gebiet, in dem $d_i < d_{gj}$ ist, in tiefere Bereiche der Nanostruktur (Abb. 5.3c), womit ein Übergang der Ladungsträger in das AZO weiterhin ermöglicht wird. Erst wenn die Isolatordicke d_i soweit angestiegen ist, dass im gesamten inhomogenen Bereich $d_i \geq d_{gj}$ ist, fällt die Kurzschlussstromdichte J_{sc} ab (Abb. 5.3d). Dies erfordert dementsprechend eine höhere Zyklanzahl N_z als zum Erreichen der d_{gj} auf einer Siliziumoberfläche ohne Nanostruktur notwendig ist. Ist die Strukturtiefe h_s hinreichend gering ($h_s < h_{sh}$), dass sich der homogene Bereich über die gesamte Struktur erstreckt (Abb. 5.2a), so ist die notwendige Zyklanzahl N_z zum Erreichen der d_{gj} gleich der ohne Nanostruktur. Damit zeigt die Zyklanzahl N_z der Photostrom-Isolatorgrenzdicke d_{gj} direkt an, ob eine Struktur vollständig homogen beschichtet wird oder nicht.

Eine vollständig homogene Beschichtung findet demzufolge nur bei pONs-A(30) bis pONs-A(120) (Abb. 4.27b, S. 61) bzw. bei pONs(1,0) (Abb. 4.30b, S. 63) statt. Im Fall von psNs+G(1,0) ist nur von einem geringen inhomogenen Bereich auszugehen, da die N_z der d_{gj} statt 5 Zyklen, wie im Fall ohne Nanostruktur, 8 Zyklen beträgt (Abb. 4.23f, S. 58). Ohne eine Glättung der Oberfläche (psNs(1,0), Abb. 4.23b, S. 58) erhöht sich die N_z auf 16 Zyklen und somit auch der inhomogene Bereich. Hier, sowie bei pONs(2,5) (Abb. 4.30b, S. 63) und pONs-A(0) (Abb. 4.27b, S. 61), sind die untersuchten Zyklanzahlen N_z noch ausreichend, um d_{gj} im inhomogenen Bereich zu erreichen. Da die maximalen J_{sc} jedoch relativ hoch sind, kann hier davon ausgegangen werden, dass die Struktur annähernd vollständig, wenn auch zum Teil inhomogen, mit AZO beschichtet ist, wie es in Abb. 5.2b schematisch dargestellt

ist. Dabei ist zwar die Strukturtiefe h_s der pONs-A(0) relativ gering, jedoch auch die Zwischenräume (vgl. Abb. 4.20, S. 53), was in diesem Fall bereits zu einer erhöhten Inhomogenität der Beschichtung führt. Bei den Zellen mit allen übrigen Nanostrukturen ist der inhomogene Bereich so groß, dass mehr als 20 Zyklen erforderlich sind um die d_{gi} zu erreichen.

Die Leerlaufspannung V_{oc} der Solarzellen mit nanostrukturierten Oberflächen steigt mit zunehmender Zyklenanzahl N_z weitaus stärker an, als dies bei nichtstrukturierten der Fall ist. Des Weiteren sind die V_{oc} bei geringen N_z wesentlich niedriger (vgl. Abb. 4.2a, S. 34 und Abb. 4.23a, S. 58). Nach dem Ätzprozess besitzt die Oberfläche der Nanostrukturen eine sehr hohe Rauigkeit. Diese generiert eine hohe Anzahl an Rekombinationszentren, was zu einer Verringerung der V_{oc} führt. Es führt ebenfalls zu einer Verringerung der Kurzschlussstromdichte J_{sc} , wie es nach einer N_z von 2 Zyklen noch bei den Solarzellen mit psNs(1,0) und psNs(2,5) (Abb. 4.23b, S. 58) der Fall ist. Die Passivierung der Oberfläche mit Al_2O_3 verringert die Zahl der Rekombinationen und erhöht so die V_{oc} [10]. Es führt weiterhin bei den Zellen mit psNs(1,0) und psNs(2,5) zu einem Anstieg der J_{sc} bereits ab einer N_z von 4 Zyklen. Ist die Oberfläche hingegen durch TMAH (III. Stufe) geglättet, ist die Anzahl der Rekombinationszentren geringer und infolge dessen die V_{oc} höher (Abb. 4.23e, S. 58). Eine geringere J_{sc} nach 2 Zyklen im Vergleich zu 4 Zyklen bei psNs+G(1,0) und psNs+G(2,5) ist dann nicht mehr festzustellen (Abb. 4.23f, S. 58). Dieser Umstand macht die Notwendigkeit einer Isolatorschicht deutlich, die durch ihre passivierende Eigenschaft einen weit größeren Einfluss auf die Solarzellen mit nanostrukturierter als mit nichtstrukturierter Oberfläche besitzt [10]. Die V_{oc} der Zellen mit psNs(7,5) und psNs+G(7,5) ist unabhängig von der Zyklenanzahl N_z und annähernd konstant (Abb. 4.23a, e, S. 58). Der Anteil der Fläche, welcher im Vergleich zu AZO mit Al_2O_3 beschichtet ist, ist hier so gering, dass es zu keinen Auswirkungen mehr auf die V_{oc} kommt. Ebenso ist der Anteil der Fläche, welche mit AZO beschichtet ist im Vergleich zur nicht beschichteten hinreichend gering, dass es, trotz einer hohen Reduzierung von photogenerierten Ladungsträgern durch Rekombination an der nicht passivierten Fläche, zu einer konstant hohen V_{oc} kommt (Abb. 5.2). Möglicherweise ist dies eine Folge der reduzierten Ladungsträgerdichte an der Barriere, die Ursache konnte jedoch an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

Die Füllfaktoren FF der nanostrukturierten Solarzellen sind zum Teil deutlich höher und weisen im Gegensatz zu den nichtstrukturierten erhebliche Unterschiede auf (Tabelle 4.7,

S. 66). Die seriellen Widerstände, die sich aus den seriellen Innen- und Kontaktwiderständen zusammensetzen, sind tendenziell niedriger. In einer Größenordnung von einigen Ωcm^2 können sie den FF erheblich verringern während die Parallelwiderstände R_p in einer hinreichenden Größenordnung ($> 1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) zwar keinen Einfluss mehr besitzen aber Auskunft über die Güte der Solarzelle geben können [176]. Da sich R_s aus Innen- und Kontaktwiderstand zusammensetzt, ist anzunehmen, dass die Solarzellen mit nanostrukturierter Oberfläche grundsätzlich einen geringeren inneren seriellen Widerstand besitzen, was zu einem höheren FF als bei den nichtstrukturierten Solarzellen führt. In den Fällen, in denen FF und R_s vergleichsweise hoch sind (bspw. psNs+G(5,0), Tabelle 4.7, S. 66), ist davon auszugehen, dass ein hoher serieller Kontaktwiderstand zu diesem Wert geführt hat.

5.2.3 Leistungssteigerung der Solarzelle

Die offensichtlichste Ursache für einen höheren Wirkungsgrad η der Solarzellen mit nanostrukturierter Oberfläche ist die erhöhte Absorption. Die unterschiedlichen Auswirkungen auf Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte J_{sc} und Füllfaktor FF lassen sich jedoch anhand der vorliegenden Messdaten (Tabelle 4.7, S. 66) nicht eindeutig mit Änderungen in den effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} , den Leckstromdichten J_L oder den Parallel- R_p und Serienwiderständen R_s begründen. Dieser Umstand lässt auf eine Überlagerung unterschiedlicher Effekte schließen. Um dennoch eine qualifizierte Bewertung der Solarzellen vornehmen zu können, wurde der interne Absorptionswirkungsgrad $\eta_{int-abs}$ (Gl. (4.3), S. 66) eingeführt, der Verhältnis von absorbierte Leistungsdichte P_{abs} zu abgegebener elektrischer Leistungsdichte P_{MPP} beschreibt. Dieser sollte in dem hier vorliegenden Fall einer um max. 50 % angestiegenen P_{abs} konstant bleiben [143] oder infolge höherer Verluste durch Rekombination geringer ausfallen. Diese Verluste kommen bei den Solarzellen mit psNs und psNs+G mit 5 min und 7,5 min Ätzzzeit (II. Stufe) zum Tragen.

In einer Solarzelle ohne nanostrukturierte Oberfläche findet die Absorption der Photonen, abhängig von ihrer Wellenlänge, in einem bestimmten Abstand zur Barriere statt (Abb. 5.4b). Die Anzahl der dabei generierten Ladungsträger, die die Barriere durch Drift- und Diffusionsströme erreichen, hängt von ihrer Lebensdauer und ihrer Beweglichkeit ab. Die Anzahl derer, die dann die Barriere überwinden und zur Photostromdichte J_{ph} beitragen, hängt wiederum von der Beschaffenheit der Barriere ab.

In einer Solarzelle mit nanostrukturierter Oberfläche ändert sich neben der Anzahl der absorbierten Photonen aufgrund der geänderten Morphologie auch der Ort, an dem sie ein Elektronen-Loch-Paar generieren [177]. Dabei verringert sich zum einen die Absorptionstiefe $h_{\text{abs}}(\lambda)$ im Bulk-Material und zum anderen findet ein Teil der Absorption bereits innerhalb der Nanostruktur statt (Abb. 5.4a). Im Verhältnis zur absorbierten Leistungsdichte P_{abs} befindet sich nun eine größere Anzahl von generierten La-

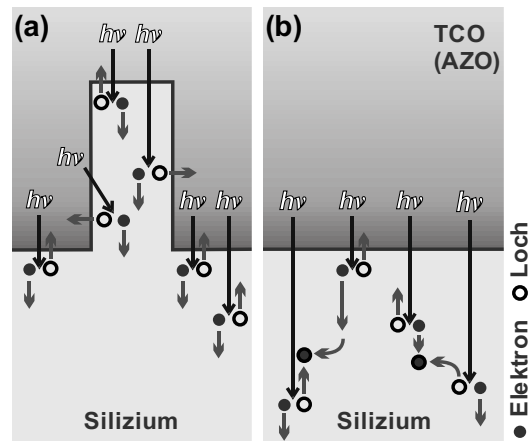


Abb. 5.4 Schema der Absorption und Ladungsträgergenerierung an (a) nanostrukturierter und (b) nichtstrukturierter Oberfläche

ladungsträgern näher an der Barriere als es bei einer nichtstrukturierten Solarzelle der Fall ist. Die Lebensdauer der Ladungsträger und damit auch ihre mittlere Diffusionslänge ist zwar durch die hohe Oberflächenrauigkeit der Nanostruktur herabgesetzt, die passivierende Eigenschaft der Al_2O_3 -Isolatorschicht wirkt dem jedoch ausreichend entgegen, dass die Differenz der Lebensdauern vernachlässigt werden kann [178-181]. In der Folge erreichen bei nanostrukturierten Solarzellen im Verhältnis mehr Ladungsträger die Barriere, als es bei nichtstrukturierten Solarzellen der Fall ist [182, 183]. Damit können auch verhältnismäßig mehr Ladungsträger zur Photostromdichte J_{ph} beitragen, was wiederum zu einem höheren interner Absorptionswirkungsgrad $\eta_{\text{int-abs}}$ führt.

Die Höhe des $\eta_{\text{int-abs}}$ ist aber nicht nur abhängig von der Morphologie der Struktur. Auch wenn eine Verhältnismäßig hohe Zahl an Ladungsträgern die Barriere erreicht, so entscheidet die Güte des Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Überganges, welche hier allgemein durch die Homogenität, die Tunnelwahrscheinlichkeit, die Leckströme und die Anzahl an Störstellen zusammengefasst wird, über die tatsächliche Höhe der Photostromdichte J_{ph} . Zwar beeinflusst die effektive Barrierenhöhe ϕ_{eff} nicht direkt die Photostromdichte J_{ph} , im Vergleich mit der Referenz ohne Nanostruktur (RoNs) lassen sie jedoch Rückschlüsse auf die Güte des Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Überganges zu. Demnach besitzen die Übergänge der Solarzellen mit pONs eine höhere Güte als die mit psNs und psNs+G (Abb. 4.26, S. 60; Abb. 4.29, S. 62; Abb. 4.32, S. 64). Die Aufweitung der pONs durch das anisotrope Ätzen mit TMAH (III. Stufe) erhöht den Anteil von planen Kristalloberflächen (Abb. 4.20, S. 53), was

wiederum die Störstellendichte an der Si/Al₂O₃-Grenzfläche verringert. Die Glättung der psNs verringert die Störstellendicht hingegen nicht in dem gleichen Maße (Abb. 4.26, S. 60).

Die absorbierte Leistungsdichten P_{abs} der psNs und psNs+G nach 1,0 min und 2,5 min Ätzzeit (II. Stufe) sind höher, als die der pONs. Die Solarzellen mit psNs erreichen aber die gleichen Wirkungsgrade η von 3,3 % bis 4,4 % wie die pONs, wobei ihre internen Absorptionseffizienzen $\eta_{\text{int-abs}}$ jedoch geringer sind. Sind die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} und die abgegebenen elektrischen Leistungsdichten P_{MPP} annähernd gleich, so ist aufgrund der geringeren absorbierten Leistungsdichte P_{abs} der $\eta_{\text{int-abs}}$ im direkten Vergleich bei pONs(5,0) mit 6,4 % höher als bei psNs(2,5) mit 5,7 % (Tabelle 4.7, S. 66). Hiervon ausgehend lässt sich schlussfolgern, dass durch die Morphologie der pONs eine größere Anzahl an Ladungsträgern die Barriere erreichen kann, als es bei den psNs der Fall ist.

Sowohl die Güte des Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Überganges auf den pONs, welche durch die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} ausgedrückt wird, als auch ihre Morphologie zeigen bessere Grundvoraussetzungen für das Erreichen eines möglichst hohen Wirkungsgrades η als die psNs. Dies macht der maximal erreichte interne Absorptionseffizienzgrad $\eta_{\text{int-abs}}$ von 7,3 % bei den Zellen mit pONs(2,5) im Vergleich zu den maximal 6,4 % mit psNs+G(2,5) (Tabelle 4.7, S. 66) deutlich. Zwar ist die absorbierte Leistungsdichte P_{abs} der pONs(2,5) geringer, durch eine weitere Anpassung der Struktur sollte sich diese jedoch steigern lassen, ohne die Güte des Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Überganges zu beeinträchtigen. Die Strukturhöhe h_s muss dabei geringer als 2 μm sein, andernfalls führt die mit h_s ansteigende Inhomogenität der Beschichtung zu signifikanten Photostrom- und Leistungsverlusten. Durch die Nanostrukturierte Oberfläche wurde der Wirkungsgrad η der Solarzellen um den Faktor 2,4 gesteigert. In wieweit es sich hier um einen absoluten oder relativen Wert handelt, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht gesagt werden. Würde der Wirkungsgrad η des Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Überganges durch die in Abschnitt 5.1.2 (S. 74ff.) aufgezeigten Möglichkeiten auf 8 % bis 10 % gesteigert werden, wären durch eine weiter angepasste Nanostruktur η von 15 % realistisch.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Solarzellen mit einer nanostrukturierten Siliziumoberfläche zur Steigerung der Absorption und einem Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Übergang (*engl.* ‚semiconductor-insulator-semiconductor‘, SIS) zur Trennung generierter Ladungsträgerpaare hergestellt. Anhand dieser wurden die grundlegenden physikalischen Effekte bestimmt, welche die Wirkungsweise dieses Solarzellentyps beeinflussen.

Einkristallines Silizium (100) diente als Basishalbleiter aller Solarzellen in dieser Arbeit. Die Herstellung der Silizium-Nanostrukturen erfolgte durch ein mehrstufiges nasschemisches Ätzverfahren. Dabei wurden zunächst Silber(Ag)-Nanopartikeln, die eine Ätzmaske bilden, in einer wässrigen Lösung aus Silbernitrat (AgNO_3) und Fluorwasserstoff (HF) auf das Si-Substrat abgeschieden. In einer Lösung aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und HF ätzten diese Ag-Partikel durch eine katalytische Reaktion in das Si-Substrat. Anschließend wurden die Ag-Partikel in Salpetersäure (HNO_3) aus der entstandenen Struktur herausgelöst. In einem zusätzlichen Schritt wurden die Strukturen in einer Tetramethylammoniumhydroxid(TMAH)-Lösung nachbehandelt, um die Oberfläche zu glätten bzw. die Zwischenräume aufzuweiten. Mit dieser Methode zur Strukturierung der Siliziumoberfläche wurde ein technologisch einfaches (da es auf Mikro- und Nanostrukturierung mit Lack und entsprechenden Belichtern verzichtet) großtechnisch adaptierbares Verfahren ausgewählt.

Die Herstellung des SIS-Überganges erfolgte durch Atomlagenabscheidung (*engl.* ‚atomic layer deposition‘, ALD). Bei diesem Verfahren werden getrennt voneinander verschiedene Präkursoren zyklisch in eine Vakuumkammer eingeleitet, welche auf dem Substrat als Monolage adsorbieren. Dort reagieren sie chemisch miteinander zu dem jeweiligen Schichtmaterial. Auf diese Weise wird materialabhängig etwa 1 \AA pro Zyklus homogen auf das Substrat abgeschieden. Für diese Arbeit standen metallorganische Präkursoren für die Abscheidung des Halbleiters Zinkoxid (ZnO ; Diethylzink (DEZ)) und der Dielektrika Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Trimethylaluminium (TMA)), Hafniumoxid (HfO_2 , Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (TEMAH)) und Titanoxid (TiO_2 , Titanisopropoxid (TTIP)) zur Verfügung. ALD lässt sich in zwei Verfahren unterteilen, das thermische (TALD), bei dem Wasser (H_2O) als Oxidationsmittel fungiert, und das plasma-gestützte (PEALD), bei dem durch eine Remote-Plasma generierte Sauerstoffradikale mit dem metallorganischen Präkursor reagie-

ren. Der SIS-Übergang wurde durch Abscheidung einer dünnen (< 3 nm) dielektrische Isolatorschicht, wobei hauptsächlich Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet wurde, gefolgt von einer transparenten leitfähigen Oxidschicht (*engl.* ‚transparent conductive oxide‘, TCO) aus aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO) ($d \approx 460$ nm; Dotierung: 20 Zyklen ZnO : 1 Zyklus Al_2O_3) auf den Silizium-Nanostrukturen hergestellt. Die AZO-Schicht wurde dabei nur mit dem TALD-Verfahren abgeschieden, da so eine ausreichend hohe intrinsische Dotierung durch Sauerstofffehlstellen im ZnO erreicht wird, die für eine hohe Leitfähigkeit sorgt.

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) wurden für alle Solarzellen an einem Solarsimulator (AM1.5) gemessen. Aus den J - V -Kennlinien wurden die charakteristischen Solarzellenparameter Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η bestimmt. Weiter wurden aus den Kennlinien (ohne Beleuchtung) die Leckstromdichten J_L und die effektiven Barrierenhöhen ϕ_{eff} ermittelt.

Um Einflüsse durch die nanostrukturierte Oberfläche besser separieren zu können, erfolgten die Untersuchungen des SIS-Überganges im ersten Abschnitt auf polierten Siliziumoberflächen (100). Es wurden die Grenzflächenbildung des SIS-Überganges, die Anwendung von TALD und PEALD zur Abscheidung der Isolatorschicht aus verschiedenen Dielektrika und die Nutzung unterschiedlicher Dotierungen des Siliziums untersucht. Aufgrund von Schichtspannungen wurde dabei die AZO-Schichtdicke auf 230 nm reduziert.

Zwei Methoden wurden im Rahmen der Untersuchung zur Grenzflächenbildung zwischen Silizium und der dielektrischen Isolatorschicht entwickelt, eine Plasma-Vorbehandlung des Siliziumsubstrates und eine gezielte Wiederholung des Präkursor-Dosisschrittes bei der Abscheidung der Isolatorschicht. Exemplarisch wurde Al_2O_3 (mit PEALD; Präkursoren: TMA und O_2 -Plasma) als Dielektrikum der Isolatorschicht verwendet. Unterschiedliche Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums mit O_2 , Wasserstoff (H_2) sowie eine Abfolge von O_2 und H_2 direkt vor der Beschichtung mit Al_2O_3 wurden durchgeführt und ihre Auswirkungen auf die Schichtbildung mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Nur die Wiederholung des TMA-Präkursor-Dosisschrittes und eine H_2 -Plasma-Vorbehandlung steigerten die V_{oc} und J_{sc} . Beide Methoden bewirken eine verringerte Bildung von SiO_x an der $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche aufgrund einer schnelleren Keimbildung zu Beginn des Schichtwachstums. Weithin wird davon ausgegangen, dass die H_2 -Plasma-Vorbehandlung nicht abgesättigte Bindungen (*engl.* ‚dangling bonds‘) innerhalb der SiO_x -Schicht passiviert,

die andernfalls Haftstellenzustände D_{it} (*engl.* ‚traps‘) innerhalb der Bandlücke erzeugen würden, über die dann Ladungsträger die SiO_x -Schicht leichter durchtunneln können. Ebenso führt die H_2 -Plasma-Vorbehandlung zu einer verringerten J_L und steigert die ϕ_{eff} . Diese Untersuchungen sind in Ref. [184] veröffentlicht.

Die Rolle des Dielektrikums der Isolatorschicht und ihr Zusammenwirken mit Silizium wurde durch die Verwendung von HfO_2 und TiO_2 neben Al_2O_3 als Isolatormaterial auf n- und p-dotiertem Silizium untersucht. Weiterhin wurde die Wirkung einer niedrigen (n, p), moderaten (n^+ , p^+) und hohen (n^{++} , p^{++}) Dotierung des Siliziums anhand von Al_2O_3 als Isolatormaterial geprüft. Es zeigte sich, dass bei moderater Dotierung des Siliziums die Solarzellen die höchsten Wirkungsgrade η erreichten, während bei hoher Dotierung, unabhängig von der Isolatorschichtdicke, η äußerst gering und gerade noch messbar war. Wird auf eine dielektrische Isolatorschicht verzichtet und AZO direkt auf niedrig dotiertes Silizium abgeschieden, so ist der η nur etwas geringer als mit Isolatorschicht. Unterschiede bei der Verwendung von TALD und PEALD zur Abscheidung der Isolatorschicht konnten ebenfalls festgestellt werden. So zeigen die J - V -Kennlinien der Solarzellen, bei denen die Isolatorschichten aus Al_2O_3 und TiO_2 mit TALD auf n^{++} - und p^{++} -Silizium abgeschieden wurden, keine Bildung einer wirksamen Tunnelbarriere zwischen Si und AZO. Dagegen bildet sich bei Al_2O_3 , TiO_2 und HfO_2 eine Tunnelbarriere aus, wenn sie mit dem PEALD-Verfahren abgeschieden wurden, wobei Al_2O_3 die höchste Barrierewirkung erzielt. Durch diese Effekte wurde gezeigt, dass sich der SIS-Übergang aus zwei Komponenten zusammensetzt, zum einen der Schottky-Barriere zwischen Si und AZO, die sich durch die Bandverbiegung ausbildet, und zum zweiten der Tunnelbarriere, die durch die dielektrische Isolatorschicht erzeugt wird. Wird Silizium hoch dotiert, verringert sich die Breite der Schottky-Barriere soweit, dass sie ungehindert von Ladungsträgern durchtunnelt werden kann. Es zeigt ebenfalls, dass die Schottky-Barriere für die gleichrichtende Wirkung bei der Ladungstrennung verantwortlich ist, während die Isolatorschicht als zusätzliche Tunnelbarriere diesen Effekt nur verstärkt. Dabei sind Isolatorschichten, welche mit TALD abgeschieden wurden, nicht in der Lage eine Tunnelbarriere zu erzeugen und somit ungeeignet. TALD führt zu mehr Defekten und Haftstellenzuständen innerhalb der Isolatorschicht, wodurch Ladungsträgern ein nahezu widerstandsfreies haftstellenbasiertes Tunneln (*engl.* ‚trap assisted tunneling‘) durch die Schicht ermöglicht wird.

Einen weiteren Effekt haben die Kombination von Dielektrikum der Isolatorschicht und die jeweilige Art der Siliziumdotierung (p, n) auf die Kurzschlussstromdichte J_{sc} und besonders die Leerlaufspannung V_{oc} . Relativ zueinander betrachtet steigt V_{oc} bei n-dotiertem Silizium, wenn Al_2O_3 als Isolatorschicht zwischen Silizium und AZO eingefügt wird, während V_{oc} sinkt, wenn es sich um HfO_2 oder TiO_2 handelt. Bei p-dotiertem Silizium ist dieser Effekt hingegen invertiert. Hierfür werden fixierte Ladungen Q_f an der Grenzfläche von Silizium zu dem jeweiligen Dielektrikum verantwortlich gemacht, die eine anziehende bzw. abstoßende Wirkung auf die jeweiligen Ladungsträger (Elektronen e^- , Löcher h^+) haben (*Feldefekt-Passivierung*). Diese sind bei Al_2O_3 negativ, bei HfO_2 und TiO_2 positiv geladen.

Die Solarzellen mit Al_2O_3 als Isolatorschicht auf n-dotiertem Silizium erzielten die höchsten Werte von V_{oc} (≈ 400 mV) und J_{sc} (≈ 20 mA/cm²). Da jedoch die Füllfaktoren FF bei allen Dielektrika ≤ 28 % waren, konnten Wirkungsgrade $\eta \leq 2$ % erreicht werden. Ausgehend von Erkenntnissen zur Beschaffenheit und Wirkungsweise des SIS-Überganges, die in diesem Abschnitt der Arbeit gewonnen wurden, und unter Einbeziehen der Literatur ist davon auszugehen, dass die Dotierung der AZO-Schicht ebenfalls eine entscheidende Rolle für Wirkungsweise des SIS-Überganges spielt. Eine gezielte Änderung der Dotierung von AZO sollte daher zu einer Verbesserung der Schottky-Barriere, des Tunnelprozesses durch die Isolatorschicht und zu einer damit verbundenen signifikanten Steigerung der Wirkungsgrade η führen. Ein Wert von mindestens 8 % ist dabei realistisch und in der Literatur angegeben.

Im Rahmen des zweiten Abschnittes dieser Arbeit wurden verschiedene Silizium-Nanostrukturen hergestellt, ihre Morphologie und ihr Absorptionsverhalten charakterisiert, und ihre Wirkung auf die Solarzelle nach der Abscheidung eines SIS-Überganges auf die Strukturen bestimmt. Bei der Herstellung der Nanostrukturen wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, um die Breite und die Größe der Zwischenräume anzupassen.

Größe und Abstand der Ag-Partikel, welche als Ätzmaske dienen, lassen sich im begrenzten Rahmen durch die Abscheidezeit in der $AgNO_3:HF$ -Lösung und die $AgNO_3$ -Konzentration beeinflussen. Grundsätzlich sinkt jedoch der Partikelabstand mit steigender Partikelgröße, was zwar zu größeren Zwischenräumen aber auch zu geringeren Strukturbreiten und Instabilitäten führt. Daher wurden zwei verschiedene Ätzmasken verwendet, einmal mit großen Ag-Partikeln mit relativ kleinem Abstand und kleine Ag-Partikel mit relativ großem

Abstand. Diese wurden bis zu 7 μm tief in das Siliziumsubstrat geätzt. Die feinporige Struktur im Fall der kleinen Ag-Partikel wurde durch Ätzen in TMAH aufgeweitet, im Fall der großen Ag-Partikel wurde die Struktur Oberfläche durch ein kurzes Ätzen in TMAH nur geglättet. Die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen im Fall der großen Ag-Partikel eine poröse schwammartige Nanostruktur (psNs), im Fall der kleineren Ag-Partikel entstehen aufgrund des anisotropen Ätzverhaltens von TMAH achteckige Poren, weshalb diese als poröse Oktagon-Nanostruktur (pONs) bezeichnet werden.

Realisiert wurde der SIS-Übergang auf den Nanostrukturen durch ALD unter Verwendung einer H_2 -Plasma-Vorbehandlung des Siliziums, einer Isolatorschicht aus Al_2O_3 , welche mit PEALD und einer ALD-Präkursor-Dosiswiederholung von TMA abgeschieden wurde, sowie einer 460 nm dicken AZO-Schicht als Frontkontakt. Die nanostrukturierte Oberfläche der Solarzellen führt zu einem Anstieg aller Solarzellenparameter (mit Maximalwerten von jeweils V_{oc} (442 mV), J_{sc} (27,8 mA/cm^2), FF (64 %), η (4,4%)), was auf die erhöhte Absorption und die damit verbundene erhöhte Anzahl an generierten Ladungsträgerpaaren zurückzuführen ist. Weiterhin konnten mit dem REM untersuchte Querschnitte der beschichteten Nanostrukturen zeigen, dass insbesondere bei hohen Struktur tiefen h_s eine Inhomogenität der Beschichtung auftritt. Unter Einbeziehung der Solarzellenparameter zeigt sich, dass die Strukturen bis zu einer bestimmten Grenztiefe homogen beschichtet werden, ab da fällt die Abscheiderate mit weiter steigender Tiefe ab. Deshalb werden sehr tiefe Bereiche nicht mehr beschichtet und es kommt durch das Schließen der Struktur in den oberen Bereichen durch AZO zur Bildung von Hohlräumen. Die tieferen Bereiche der Strukturen sind somit nicht mehr durch die Isolatorschicht (Al_2O_3) passiviert, was zu einer erhöhten Rekombination von Ladungsträgern an der rauen Struktur Oberfläche führt. In der Folge sinkt die J_{sc} unter den Wert einer Solarzelle ohne Nanostruktur, wenn die Struktur tiefe $h_s > 2 \mu\text{m}$ ist. Damit sind Nanostrukturen mit Tiefen über 2 μm nicht mehr geeignet. Aus den Werten der V_{oc} geht ebenfalls hervor, dass bei nanostrukturierten Oberflächen die Verwendung einer Isolatorschicht mit passivierenden Eigenschaften notwendig ist.

Die relative spektrale Absorption A_λ , welche durch Streulichtmessungen bestimmt wurde, betrug für alle hergestellten Nanostrukturen über 85 % im nutzbare Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_n$, der durch die Bandlücken von Zinkoxid bzw. AZO und Silizium auf 375 nm bis 1100 nm begrenzt wird. Unter Einbeziehung des Sonnenspektrums wurde für jede Struktur im $\Delta\lambda_n$ die absorbierte Strahlungsleistungsdichte P_{abs} berechnet, wobei die Absorption durch

AZO berücksichtigt wurde. Im Ergebnis absorbieren die Strukturen zwischen 572 und 686 W/m² der eingestrahlten Leistungsdichte von 1000 W/m², eine polierte Siliziumoberfläche nur 443 W/m². Mit beiden Ansätzen zur Herstellung der Nanostrukturen (psNs und pONs) wurden Wirkungsgrade η von 4,3 bis 4,4 % erzielt. Um eine dezidierte Bewertung vornehmen zu können, wurde statt der eingestrahlten Leistung (1000 W/m², AM1.5) die absorbierte Strahlungsleistung P_{abs} der jeweiligen Struktur herangezogen und ins Verhältnis zu elektrischer Leistung P_{MPP} gesetzt. Dieser als interner Absorptionswirkungsgrad $\eta_{\text{int-abs}}$ bezeichnete Wert erreicht bei den Solarzellen mit pONs 7,3 %, bei denen mit psNs 6,4 % und mit polierter Siliziumoberfläche 4,0 %. Dass die $\eta_{\text{int-abs}}$, nicht wie zunächst anzunehmen ist, gleich sind sondern sich unterscheiden, wird auf Morphologie bedingte unterschiedliche Absorptionstiefen und damit die Distanzen zum SIS-Übergang zurückgeführt. Je näher die Ladungsträger am SIS-Übergang generiert werden, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit ihrer Rekombination und desto höher die ihres Beitrages zum Photostrom. Im Fall der pONs wirkt sich eine größere Anzahl von glatten Kristalloberflächen, bedingt durch das längere Ätzen in TMAH, mindernd auf die Anzahl der Rekombinationszentren aus.

Die Verwendung einer nanostrukturierten Oberfläche erhöht den Wirkungsgrad η von 1,8 auf bis zu 4,4 % (Faktor 2,4). Ob diese Steigerung relativ oder absolut zu betrachten ist, kann derzeit nicht festgestellt werden. Basierend auf den in dieser Arbeit gewonnen grundlegenden Erkenntnissen und entwickelten Methoden zum SIS-Übergang und zur Herstellung und erforderlichen Beschaffenheit der nanostrukturierten Oberfläche, sind für zukünftige Entwicklungen mit diesem Aufbau einer Solarzelle Wirkungsgrade von 10 bis 15 % realistisch erreichbar.

A Anhang

A.1 Grundlagen

A.1.1 Tunnel-Modell für einen Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang

An einem Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroübergang werden die in den beiden Halbleitern befindlichen Ladungsträger durch eine Potentialbarriere an einem klassischen Übertritt von dem einen in den anderen Halbleiter gehindert. Ist die Ausdehnung der Potentialbarriere jedoch klein genug, so erlaubt die Quantenmechanik ein Durchtunneln dieser Barriere.

Die Wahrscheinlichkeit w für diesen Tunnelvorgang ist aus dem Gebiet a nach b ist durch Fermis Goldene Regel [86, 63 (S. 552 ff.), 87]

$$w_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ab}|^2 \rho_b f_a (1 - f_b) \quad (\text{A.1})$$

gegeben. Dabei ist M_{ab} das Matrixelement für den Tunnelvorgang ist, ρ_b die Zustandsdichte im Bereich b , f_a und f_b die jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeiten. Für den Übergang von a nach b soll vorausgesetzt werden, dass die tunnelnde Wellenzahl k_t des Ausgangszustandes a gleich dem Endzustand b ist. Der Strom durch die Barriere von a nach b ergibt sich dann durch Summation über alle Zustände $a(k_t)$, Multiplikation mit $2e$ für Spin und Ladung und Subtraktion des Stromes von b nach a ($(f_a(1 - f_b) - f_b(1 - f_a)) = (f_a - f_b)$) [87, 185 (S. 28)]

$$J = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} |M_{ab}|^2 \rho_a \rho_b (f_a - f_b) dE \quad (\text{A.2})$$

Die Zustandsdichten ρ_a und ρ_b sind dabei

$$\rho_i = \left(\frac{L_{Si}}{\pi} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right)^{-1} = \left(\frac{L_{Si}}{\pi} \right) \left(\frac{m_{Si}}{\hbar^2 k_i} \right), \quad i = a, b \quad (\text{A.3})$$

mit der jeweiligen Kristallausdehnung L_{Si} , der effektiven Masse m_{Si} und der Wellenzahl k_i .

Die WKB-Näherung (Gregor Wentzel, Hendrik Anthony Kramers und Léon Brillouin) ist eine genäherte Lösung der eindimensionalen stationären Schrödinger-Gleichung,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (\text{A.4})$$

die ein sich langsam änderndes Potential $V(x)$ voraussetzt. Für den vorliegenden Potentialverlauf ist die WBK-Lösung für [186]

$$\begin{aligned} \Psi_{s_1} &= A_1 \cos(k_1 x + \gamma_1) & (x < x_a) \\ \Psi_{s_1} &= \frac{B_1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left[-\int_{x_a}^x \kappa(x) dx\right] & (x_a < x < x_b) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \Psi_{s_2} &= A_2 \cos(k_2 x + \gamma_2) & (x_b < x) \\ \Psi_{s_2} &= \frac{B_2}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left[-\int_x^{x_b} \kappa(x) dx\right] & (x_a < x < x_b) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

k_1 und k_2 sind die x -Komponente der Wellenzahlvektoren außerhalb und κ innerhalb der Barriere. Dabei muss Ψ über die Grenzen x_a und x_b stetig und differenzierbar sein. Für die Konstanten A_1 , B_1 , A_2 und B_2 ergibt sich dann

$$\begin{aligned} |A_1| &= \left(\frac{2}{L_{s_1}}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad |B_1| = |A_1| \left[\frac{1}{k_{ab}} + \frac{m_{s_1}^2 k_{ab}}{m_{ab}^2 k_1^2}\right]^{\frac{1}{2}} \\ |A_2| &= \left(\frac{2}{L_{s_2}}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad |B_2| = |A_2| \left[\frac{1}{k_{ab}} + \frac{m_{s_2}^2 k_{ab}}{m_{ab}^2 k_2^2}\right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

mit [187, 35]

$$\begin{aligned} k_{ab} &= \frac{1}{x_b - x_a} \int_{x_a}^{x_b} \kappa(x) dx \\ m_{ab} &= \sqrt{\frac{m \int_{x_a}^{x_b} \kappa(x) dx}{\int_{x_a}^{x_b} \kappa(x) dx}} \Big|_{m_{CB}=m_{VB}=m} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Das Matrixelement ist durch den Stromdichte-Operator gegeben

$$M_{ab} = -i\hbar J_{ab} \quad (\text{A.9})$$

$$J = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi_{S1} \nabla \Psi_{S2}^* - \Psi_{S2}^* \nabla \Psi_{S1}) \quad (\text{A.10})$$

In einem eindimensionalen System ist das Matrixelement dann

$$\begin{aligned} M_{ab} &= \langle \Psi_{S1} | M | \Psi_{S2} \rangle = -i\hbar \langle \Psi_{S1} | J_{12} | \Psi_{S2} \rangle \\ &= -i\hbar \frac{i\hbar}{2m} \int_a^b \left[\Psi_{S1} \frac{d}{dx} \Psi_{S2}^* - \Psi_{S2}^* \frac{d}{dx} \Psi_{S1} \right] dx \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Für den Strom gilt dann nach [186, 87] unter Verwendung von Gl (A.5) und (A.6)

$$J = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_1 \rho_2 |B_1|^2 |B_2|^2 \underbrace{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \exp\left(-2 \int_{x_a}^{x_b} -\kappa(x) \right)}_{=|M_{ab}|^2} (f_a - f_b) dE \quad (\text{A.12})$$

Durch Überführung der Summe aller k_i in ein Integral $\left(\sum_k \rightarrow 1/(2\pi)^2 \int dS \right)$ über alle Zustände

($d^2 k_i = dS$) an der Grenzfläche a zur Barriere erhält man [186, 52, 87]

$$J = \frac{e}{2\pi^2 \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (f_a - f_b) \int dS \tau(E_1, E_2) \exp\left(-2 \int_{x_a}^{x_b} \kappa(x) dx \right) \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \rho_a \rho_b |M_{ab}|^2 &= \frac{1}{(2\pi)^2} \exp\left(-2 \int_{x_a}^{x_b} \kappa(x) dx \right) \\ &\times \frac{16 \left(\frac{m_{S1}}{k_1} \right) \left(\frac{m_{S2}}{k_2} \right) \left(\frac{m_{ab}}{k_{ab}} \right)^2}{\underbrace{\left[\left(\frac{m_{ab}}{k_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{m_{S1}}{k_1} \right)^2 \right] \left[\left(\frac{m_{ab}}{k_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{m_{S2}}{k_2} \right)^2 \right]}_{=\tau(E, E_\tau)}} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Gleichung (A.13) lässt sich weiter in ein Integral über die Energie $\left(\sum_k \rightarrow m_{ab}/(2\pi\hbar^2) \int dE_\tau \right)$

überführen [52]

$$J = \frac{4\pi em}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (f_a(E) - f_b(E)) \int_{E_0}^{E_{\max}} dE_\tau \tau(E, E_\tau) \exp\left(-2 \int_{x_a}^{x_b} \kappa(x) dx\right) \quad (\text{A.15})$$

Unter Verwendung einer einfachen parabolischen Bandstrukturnäherung, wobei nur das Leitungsband des Isolators berücksichtigt ist, gilt für die Wellenzahl κ innerhalb der Barriere

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (-E + E_\tau + \phi_c(x))} \quad (\text{A.16})$$

mit der Leitungsband-Energie ϕ_c des Isolators. ϕ_c ist dann bei dieser Betrachtung die Barrieren-Höhe. Bei dieser Näherung wird jedoch eine gleiche effektive Masse im Valenz- und Leitungsband angenommen ($m_{\text{CB}} = m_{\text{VB}}$) [186]. Dies entspricht jedoch nicht der theoretischen Bandstrukturberechnung [188], wenn die Leitungsbandkante des Halbleiter in der Mitte der Bandlücke des Isolators liegt [187]. In der Nähe der Valenzbandkante weist diese eine geringere Krümmung auf. An dieser Stelle ist $m_{\text{VB}} \gg m_{\text{CB}}$ [186]. Daher wird hier eine parabolische Näherung in der Nähe von Valenz- und Leitungsbandkante verwendet [187].

$$\kappa^{-2} = \kappa_{\text{CB}}^{-2} + \kappa_{\text{VB}}^{-2} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{CB}} &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (-E + E_\tau + E_{\text{CB}}(x))} \\ \kappa_{\text{VB}} &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E + E_\tau - E_{\text{VB}}(x))} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

E_{CB} und E_{VB} sind hier die Leitungs- und Valenzbandkanten des Isolators in Abhängigkeit von x . Durch eine Taylor-Entwicklung des Integrals mit der Integrationsvariablen E_τ (vgl. Gl. (A.15)) kann dieses in das Integral über alle erlaubten Energiezustände E überführt werden.

$$J_{\text{S1,S2}} = \frac{4em}{\pi^2 \hbar^3} \int_{\substack{E \\ \text{(erlaubte} \\ \text{Bänder)}}} (f_a(E) - f_b(E)) \tau(E, E_\tau) \frac{\exp\left(-2 \int_{x_a}^{x_b} \kappa(x) dx\right)}{\int_{x_a}^{x_b} \left(\frac{d\kappa}{dE_\tau}\right) dx} \Bigg|_{E_\tau=E_0} dE \quad (\text{A.19})$$

Die numerische Lösung der Tunnelstromdichte nach Shewchun *et al.* [35, 36] unter Verwendung der Approximation von Freeman und Dahlke [187] ist

$$J = \sum_i \sigma_i N_i \frac{4e}{\pi \hbar} \frac{(f_a - f_i) \kappa(x_a) \kappa_{ss}(x_b)}{\int \frac{d\kappa}{dE} dx} \exp\left(-2 \int \kappa dx\right) \Big|_{E_1=E_0} \quad (\text{A.20})$$

$$\text{mit } \kappa_{ss}(x_b) = \frac{\kappa(x_b) \kappa_s(x_b)}{\kappa(x_b) + \kappa_s(x_b)}, \quad \text{mit } \kappa_s^{-2} = \kappa_c^{-2} + \kappa_v^{-2} \quad (\text{A.21})$$

$$\kappa_c = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_c - E_i)}, \quad \kappa_v = \sqrt{\frac{2m_v}{\hbar^2} (E_i - E_v)}$$

und mit Leitungsbandkante E_C und der Valenzbandkante E_V des Halbleiters. κ_{ss} ist der Abschwächungsfaktor bezüglich der Grenzflächenzustände des Halbleiters mit den Leitungs- und Valenzbandkanten E_C und E_V äquivalent zu κ . N_i ist die Anzahl der Grenzflächenzustände pro Einheitsflächenelement mit dem zugehörigen Anteil von aktiven Zuständen σ_i (ist $\sigma_i N_i = 1$ tunneln alle Ladungsträger dieser Zustände entsprechend der Übergangswahrscheinlichkeit [187]).

A.1.1 ALD Prozess-Reaktionen

Die für die Abscheidung von Metalloxiden mit dem ALD-Verfahren sind Präkursoren notwendig. Sie sind im Folgenden einschließlich der Reaktionen während des Abscheidungsprozesses aufgelistet. Als Oxidationsmittel wird H_2O beim thermischen und O_2 -Plasma beim plasma-gestützten Prozess verwendet.

Aluminiumoxid (Al_2O_3)

Präkursor: Trimethylaluminium (TMA) – $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (Hersteller: Dockweiler Chemicals)

Reaktion des thermischen Prozesses [100]:

Adsorption von TMA



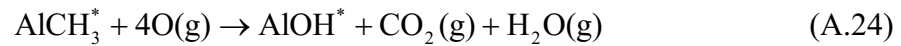
Oxidation von TMA



Reaktion des plasma-gestützten Prozesses [189]:

Die Adsorption von TMA erfolgt nach Gl.(A.22).

Oxidation von TMA

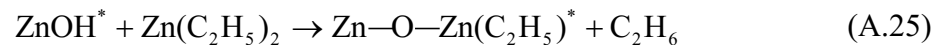


Zinkoxid (ZnO)

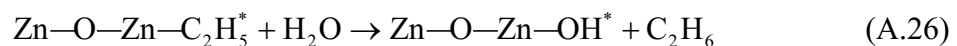
Präkursor: Diethylzink (DEZ) – $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Hersteller: Dockweiler Chemicals)

Reaktion des thermischen Prozesses [190]:

Adsorption von DEZ



Oxidation von DEZ

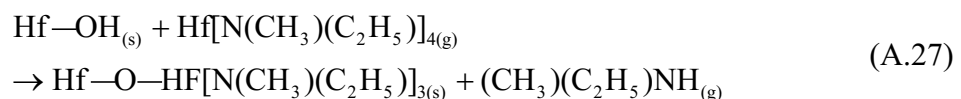


Hafniumoxid (HfO₂)

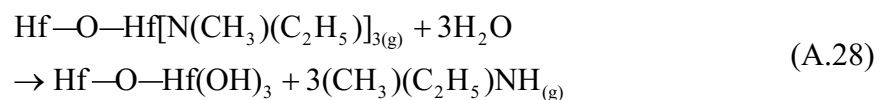
Präkursor: Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (TEMAH) - $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}]_4\text{Hf}$
(Hersteller: Sigma-Aldrich)

Reaktion des thermischen Prozesses [191, 192]:

Adsorption von TEMAH



Oxidation von TEMAH



Reaktion des plasma-gestützten Prozesses:

Die Adsorption von TEMAH erfolgt nach Gl. (A.27). Bislang ist keine Reaktionsgleichung in Literatur zu finden. Untersuchungen durch Restgasanalyse zeigen eine Abgabe von CO_2 , N_2O , H_2O und CH_2O während des O_2 -Plasma-Schrittes [193].

Titanoxid (TiO₂)

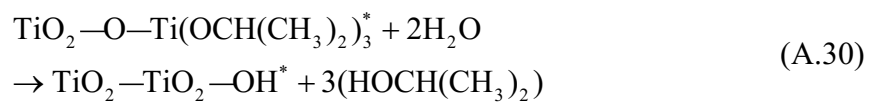
Präkursor: Titanisopropoxid (TTIP) - Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (Hersteller: Sigma-Aldrich)

Reaktion des thermischen Prozesses [194]:

Adsorption von TTIP



Oxidation von TTIP



Reaktion des plasma-gestützten Prozesses:

Die Adsorption von TEMA₂H erfolgt nach Gl. (A.29). Bislang ist keine Reaktionsgleichung in Literatur zu finden. Untersuchungen durch *in situ* Infrarotspektrometrie zeigen eine Abgabe von CO₂ und H₂O während des O₂-Plasma-Schrittes [195].

A.1.1 Abscheideraten

Tabelle A.1 Abscheideraten mit TALD und PEALD von Dielektrika und AZO bei 225°C

Material	Verfahren	Zyklen	Schichtdicke (nm)	Abscheiderate (Å/Zyklus)
Al ₂ O ₃	TALD	300	32,1	1,07
Al ₂ O ₃	PEALD	300	33,1	1,10
HfO ₂	PEALD	300	37,4	1,25
TiO ₂	TALD	3100	83,3	0,27
TiO ₂	PEALD	1500	71,2	0,47
ZnO	TALD	150	26,6	1,77
AZO (20:1)	TALD	2400	451,2	1,88

A.2 Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle

A.2.1 Übersicht TEM-Aufnahmen

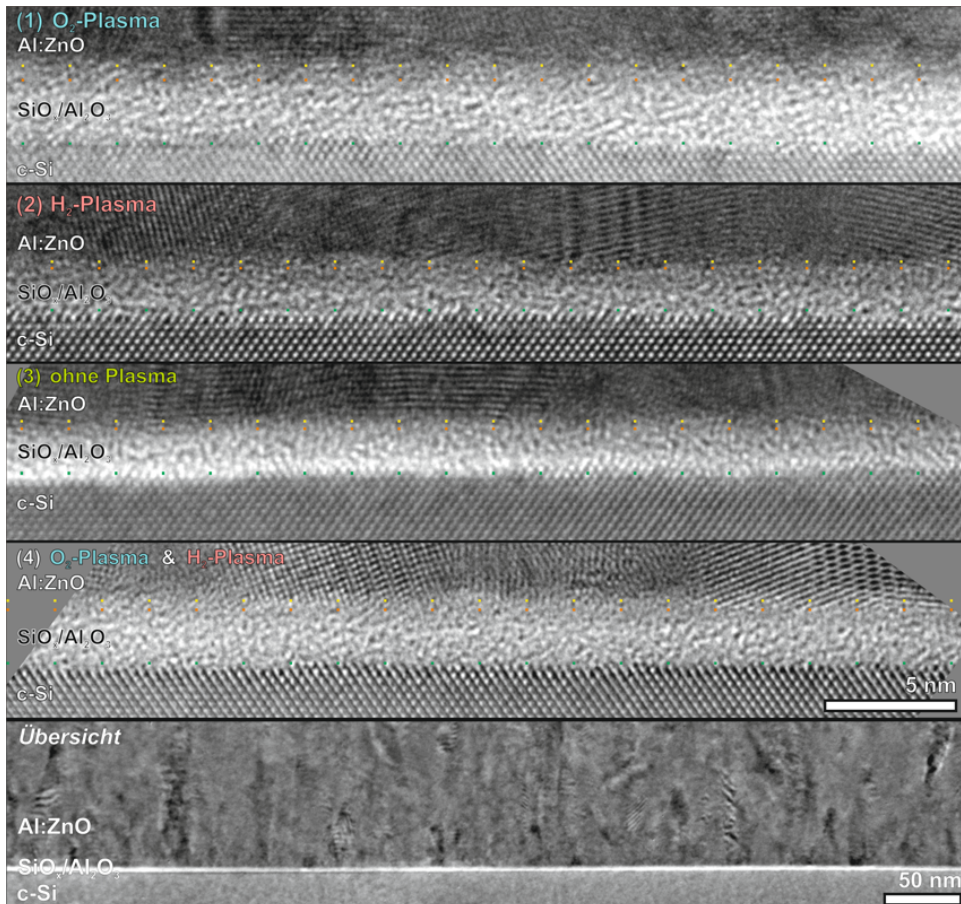


Abb. A.1 Übersicht der Querschnitt von SIS-Solarzelle mit c-Si/SiO_x/Al₂O₃/AZO Schichtaufbau aufgenommen mit Transmissionselektronenmikroskop (TEM), 10 Zyklen Al₂O₃ wurden abgeschieden, direkt vor der Abscheidung erfolgen verschiedene Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s O₂-Plasma, (2) 15s H₂-Plasma, (3) ohne Plasma, (4) 15s O₂-Plasma & 15s H₂-Plasma.

A.2.2 Solarzellenparameter auf hochdotiertem Silizium (n^{++} , p^{++})

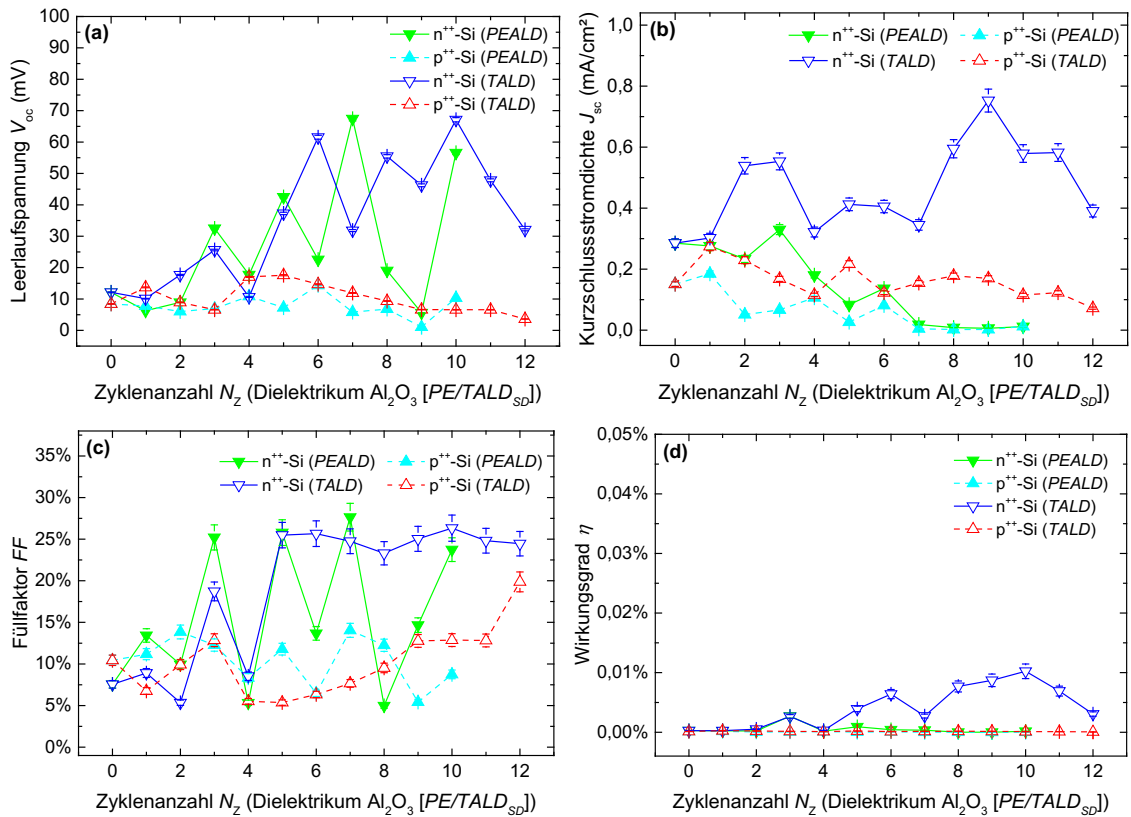


Abb. A.2 Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: hochdotiert (n^{++} , p^{++}); Dielektrikum der Isolatorschicht: Al_2O_3 (PEALD), Al_2O_3 (TALD); Zyklen: 0-12; Substratoberfläche: *poliert*; (vgl. Abb. 4.7, S. 40).

A.2.3 J-V-Kennlinien auf hochdotiertem p^{++} -Silizium

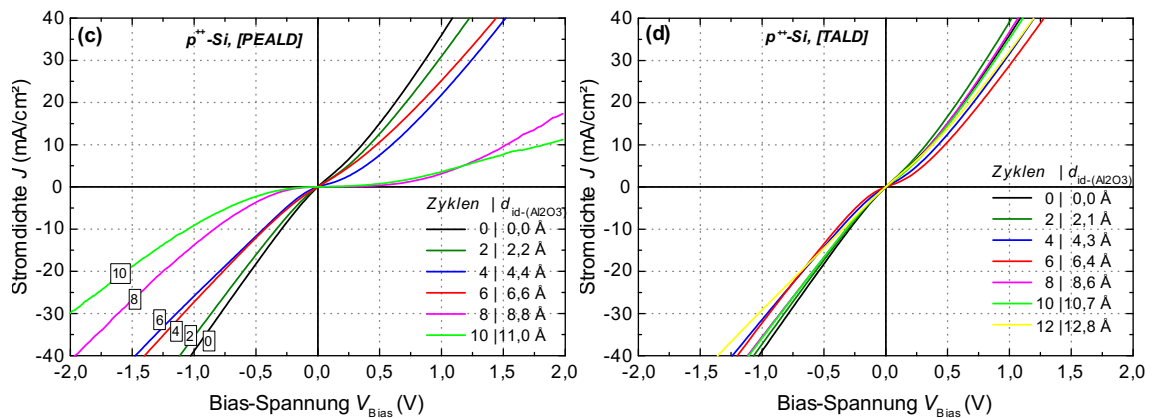


Abb. A.3 Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzelle mit Al_2O_3 (abgeschieden mit (a) PEALD, (b) TALD) als Isolatorschicht, Substrat: p^{++} -Si (*poliert*), Zyklen: 0-12 (vgl. Abschn. 4.1.3.1, Abb. 4.10, S. 42).

Tabelle A.2 Leckstromdichten J_L von Solarzellen mit Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD), TiO_2 (PEALD, TALD) als Isolatorschicht; Substrat: $\text{p}^{++}\text{-Si}$ (poliert).

Dielektrikum	abg. Schichtdicke d_{id}	J_L (mA/cm ²)
Ohne	0,0 Å (0 Zyklen)	18,22
Al_2O_3 (PEALD)	11,0 Å (10 Zyklen)	2,34
Al_2O_3 (TALD)	12,8 Å (12 Zyklen)	14,49
HfO_2 (PEALD)	12,5 Å (10 Zyklen)	2,29
TiO_2 (PEALD)	14,1 Å (30 Zyklen)	5,25
TiO_2 (TALD)	16,2 Å (60 Zyklen)	11,90

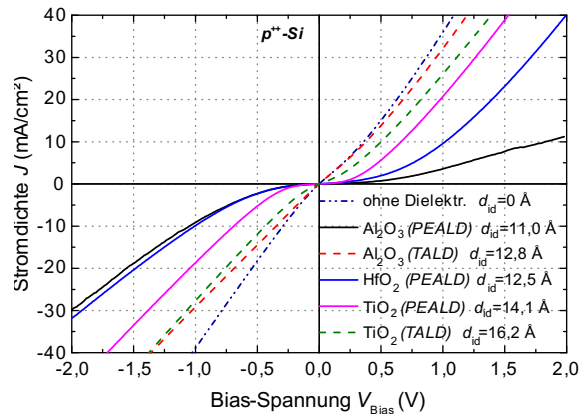


Abb. A.4 Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzelle mit Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD), TiO_2 (PEALD, TALD) als Isolatorschicht; Substrat: $\text{p}^{++}\text{-Si}$ (poliert), abgeschiedene Schichtdicke d_{id} : 11,0-16,2 Å. (vgl. Abb. 4.14).

A.2.4 Parallelwiderstände (Shunt)

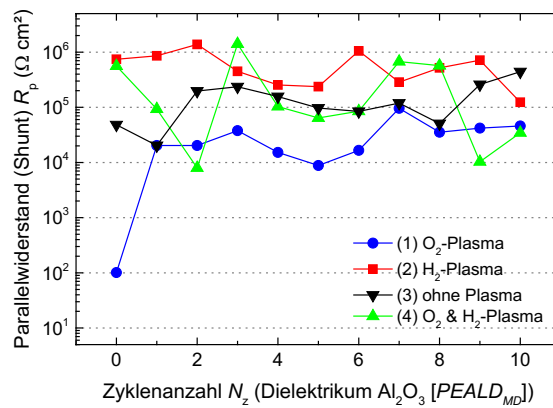


Abb. A.5 Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s ‘ O_2 -Plasma’, (2) 15s ‘ H_2 -Plasma’, (3) ‘ohne Plasma’, (4) 15s ‘ O_2 -Plasma’ & 15s ‘ H_2 -Plasma’ (vgl. Abb. 4.2, S.34)

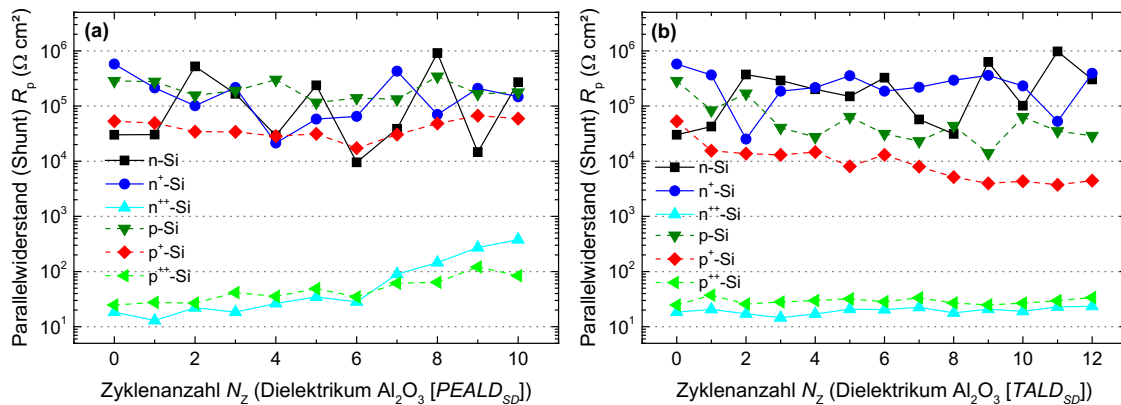


Abb. A.6 Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n^+ , p^+), hoch (n^{++} , p^{++}) (vgl. Abb. 4.7, S.40).

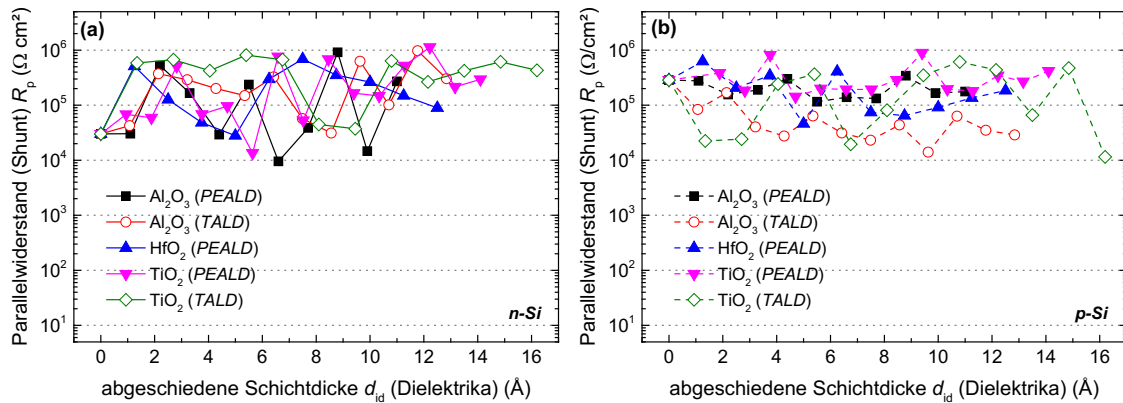


Abb. A.7 Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei unterschiedlichen Dielektrika der Isolatorschicht: Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD, TALD) (vgl. Abb. 4.12, S.44).

A.2.5 Idealitätsfaktoren

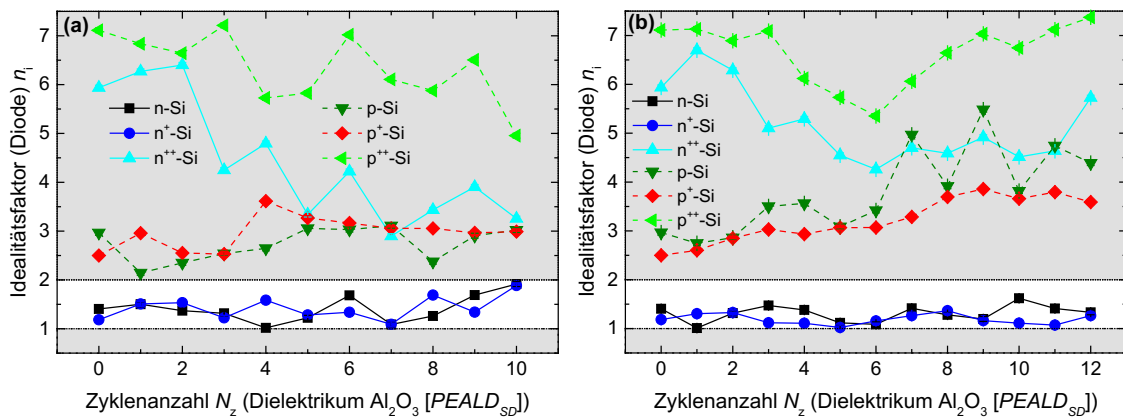


Abb. A.8 Idealitätsfaktoren n_i von Solarzellen bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n^+ , p^+), hoch (n^{++} , p^{++}) (vgl. Abb. 4.7, S.40).

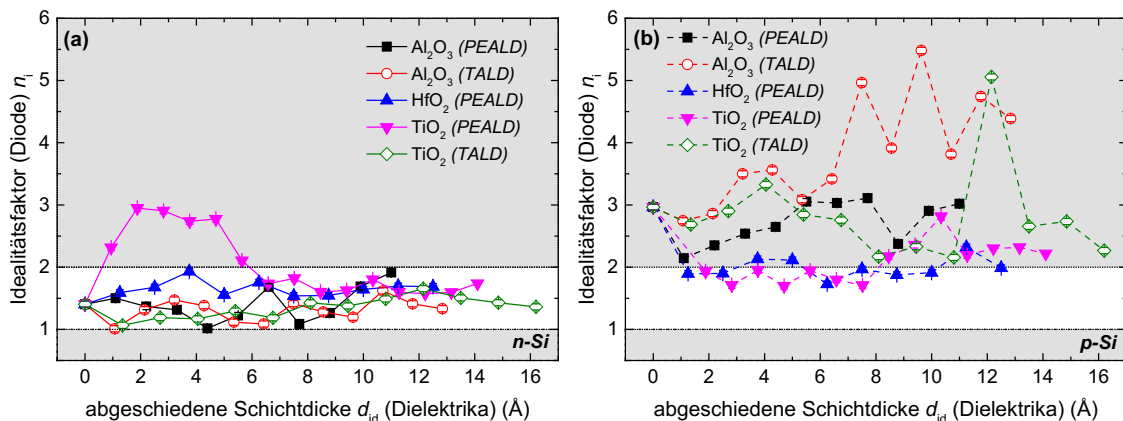


Abb. A.9 Idealitätsfaktoren n_i von Solarzellen bei unterschiedlichen Dielektrika der Isolatorschicht: Al_2O_3 (PEALD, TALD), HfO_2 (PEALD) und TiO_2 (PEALD, TALD) (vgl. Abb. 4.12, S.44).

A.3 Nanostrukturierte

Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle

A.3.1 Silberpartikelabscheidung

Größe, Form und Verteilung der Silberpartikel kann durch die Abscheidezeit und Konzentration von Silbernitrat (AgNO_3) in der Lösung beeinflusst werden. Hierfür wurden Silberpartikel in einer AgNO_3 :5 M HF-Lösung mit einer AgNO_3 -Konzentration von 1 mM, 5 mM und 10 mM bei unterschiedlichen Zeiten abgeschieden und mit dem REM untersucht (vgl. Tabelle A.3). Die REM-Bilder wurde mit dem Programm ‚ImageJ‘ ausgewertet, um eine genauere Charakterisierung der Partikel vorzunehmen. Es wurden die Partikeldichten, die durchschnittliche Partikelfläche, die Bedeckung und die Zirkularität ($= 4\pi[\text{Fläche}]/[\text{Umfang}]^2$) der Partikel graphisch ermittelt.

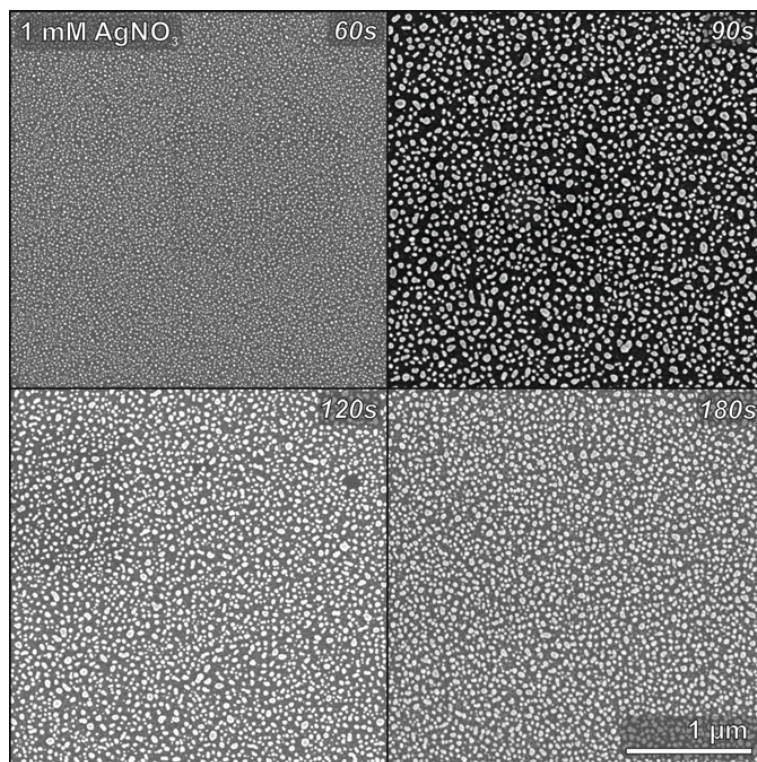


Abb. A.10 REM-Aufnahmen von Silberpartikel auf Silizium, abgeschieden in einer AgNO_3 :HF Lösung ($c_{\text{AgNO}_3}=1$ mM), Abscheidezeit:60 s, 90 s, 120 s, 180 s, aufgenommen mit REM.

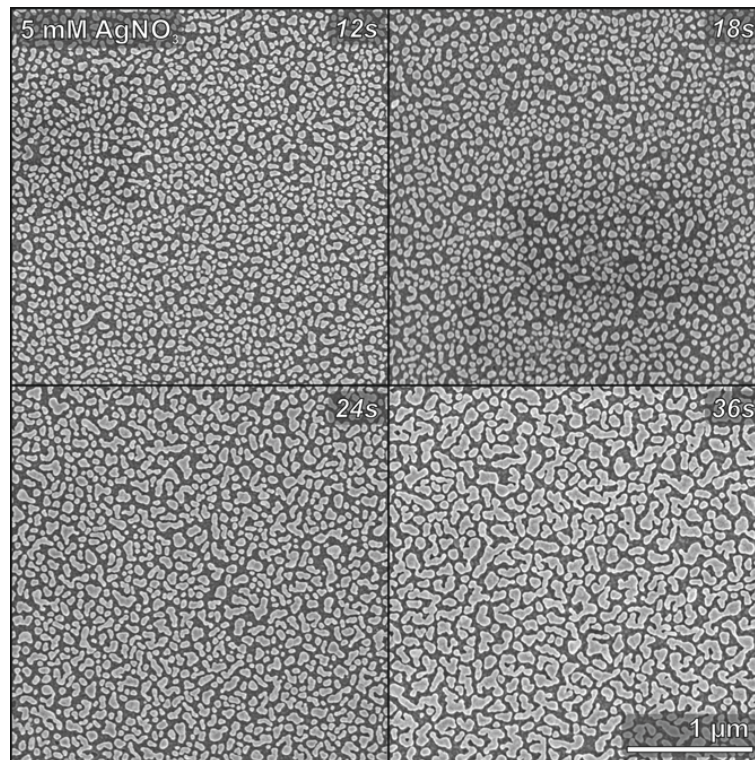


Abb. A.11 REM-Aufnahmen von Silberpartikel auf Silizium, abgeschieden in einer AgNO₃:HF Lösung ($c_{\text{AgNO}_3}=5 \text{ mM}$), Abscheidungszeit: 12 s, 18 s, 24 s, 36 s, aufgenommen mit REM.

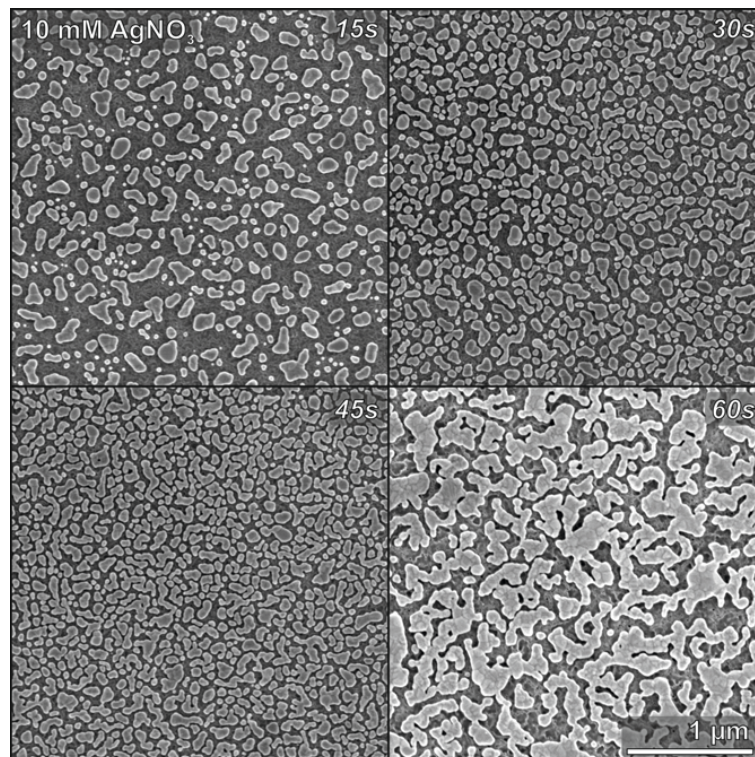
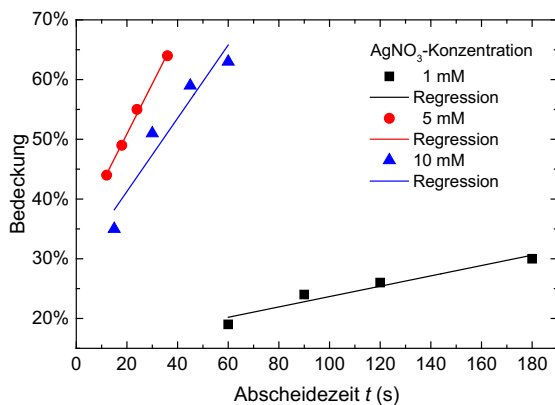


Abb. A.12 REM-Aufnahmen von Silberpartikel auf Silizium, abgeschieden in einer AgNO₃:HF Lösung ($c_{\text{AgNO}_3}=10 \text{ mM}$), Abscheidungszeit: 15 s, 30 s, 45 s, 60 s, aufgenommen mit REM.

Tabelle A.3 Ag-Partikelgröße, Form und Verteilung abhängig von AgNO_3 -Konzentration und Abscheidezeit auf Silizium.

$c(\text{AgNO}_3)$ (mM)	t (s)	Dichte ($\text{N}/\mu\text{m}^2$)	\varnothing -Partikelfläche (nm^2)	Bedeckung	Zirkularität	\varnothing -Durchmesser (nm)
1	60	1301	147	19 %	0,971	14
1	90	206	1184	24 %	0,857	39
1	120	331	797	26 %	0,795	32
1	180	359	850	30 %	0,907	33
5	12	203	2174	44 %	0,810	53
5	18	157	3128	49 %	0,748	63
5	24	123	4465	55 %	0,725	75
5	36	86	7515	64 %	0,668	98
10	15	77	4593	35 %	0,689	76
10	30	108	4720	51 %	0,688	88
10	45	97	6108	59 %	0,677	78
10	60	14	45096	63 %	0,329	240

Die REM-Aufnahmen (Abb. A.10 bis Abb. A.12) sowie die Ergebnisse der graphischen Auswertung (vgl. Tabelle A.3) zeigen einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen AgNO_3 -Konzentration und Abscheiderate (vgl. Abb. A.13). Diese ist bei einer Konzentration von 5 mM größer als bei 1 mM und 10 mM. Die Bedeckung der Oberfläche in Abhängigkeit zur Abscheidezeit zeigt ein exponentielles Verhalten und kann daher nur auf einem kurzen Zeit-Intervall näherungsweise als linear angenommen werden. Die

**Abb. A.13** Bedeckung von Silizium mit Silber-Nanopartikeln über Abscheidezeit (vgl. Tabelle A.3), AgNO_3 -Konzentrationen 1 mM, 5 mM, 10 mM.

Partikeldichte nimmt mit zunehmender Abscheidezeit weitestgehend ab, da sie sich mit zunehmender Größe mit ihren benachbarten vereinen. Infolge dessen nimmt auch ihre Zirkularität ab. Diese unterscheidet sich signifikant von der AgNO_3 -Konzentration. Für 1 mM liegt sie noch bei etwa 0,9, sinkt bei 5 mM auf 0,8-0,6 und bei 10 mM auf 0,6-0,3 ab.

A.3.2 Parallelwiderstände (Shunt)

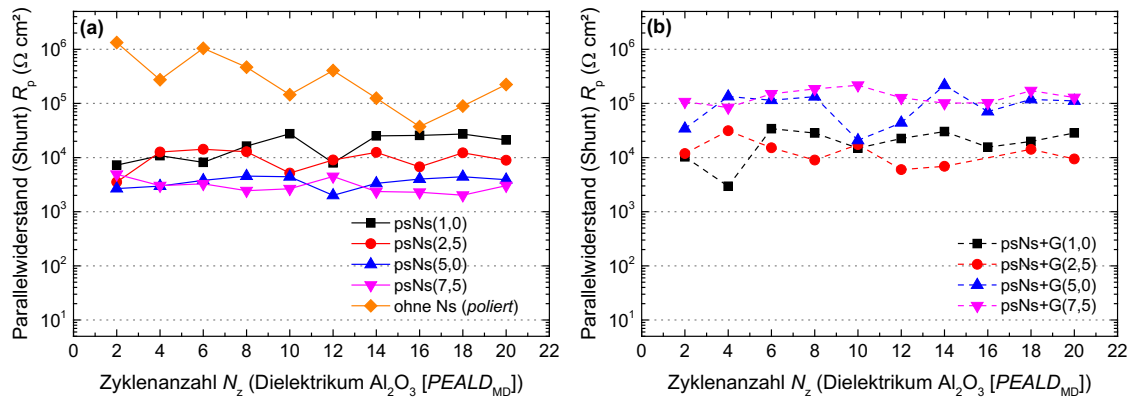


Abb. A.14 Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Ätzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von poröse schwammartige Nanostruktur (psNs) und (b) mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (b) (vgl. Abb. 4.23, S.58).

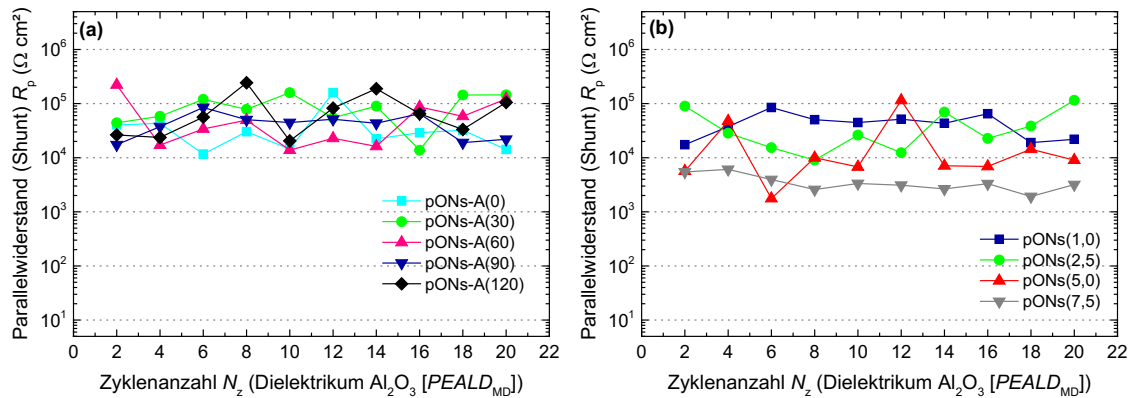


Abb. A.15 Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Aufweitungszeiten mit TMAH (0 bis 120 s) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONS-A) (vgl. Abb. 4.27, S.61) und unterschiedlichen Ätzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONS) (vgl. Abb. 4.30, S.63).

A.3.3 Sonnenspektrum

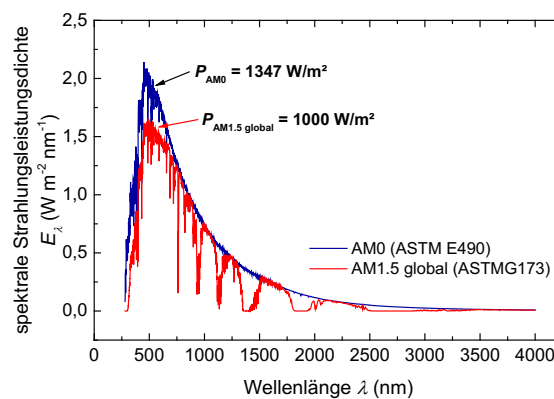


Abb. A.16 Spektrale Strahlungsleistung der Sonne mit AM0 und AM1.5 nach ISO 9845-1:1992 [196]

A.3.4 Absorption Nanostrukturen

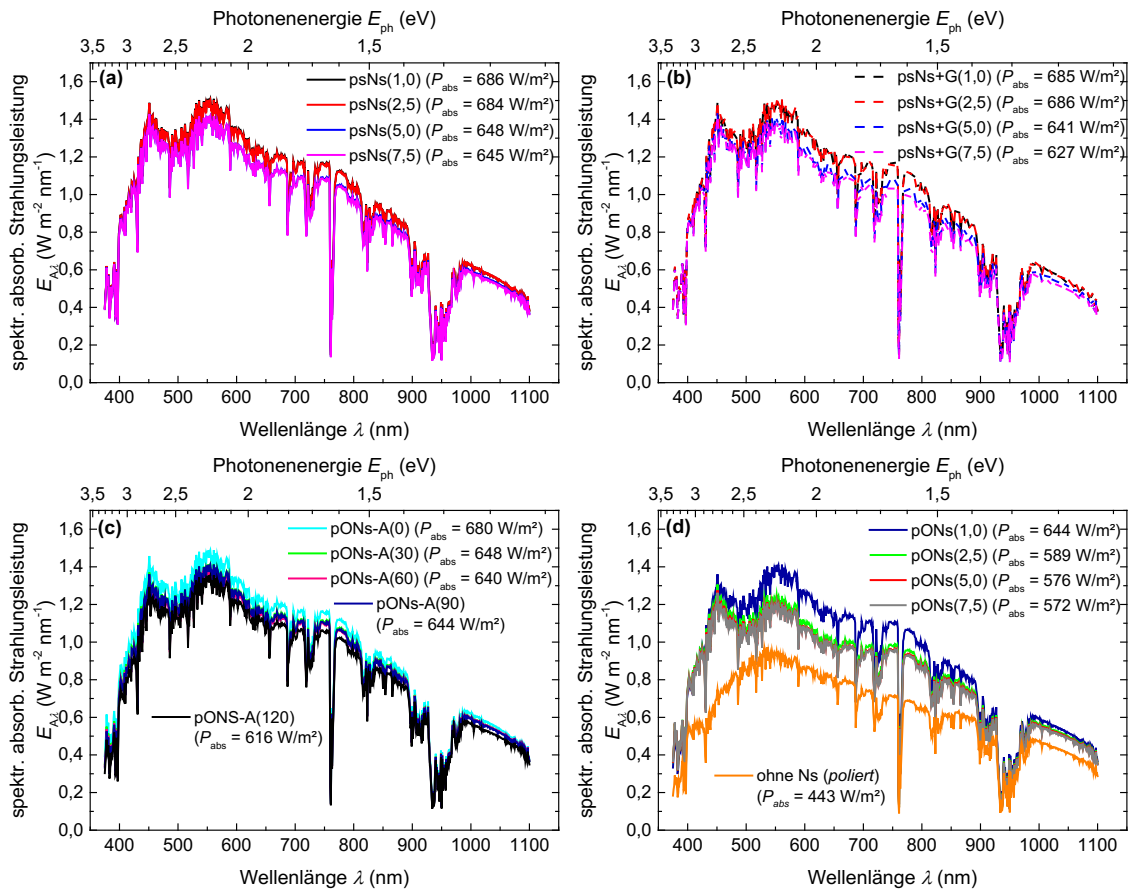


Abb. A.17 Spektrale absorbierte Leistungsdichte des Sonnenspektrums (AM1.5) von porösen schwammartigen und porösen Oktagon-Nanostrukturen; Wellenlängenbereich beschränkt durch Bandlücken von ZnO (3,3 eV, 375 nm) und Silizium (1,12 eV, 1100 nm), Berücksichtigung der Absorption von AZO-Schichten (vgl. Abb. 4.21, 54); absorbierten Leistungsdichten P_{abs} , durch Integration über Spektralbereich.

A.3.5 REM-Bild Oberfläche AZO

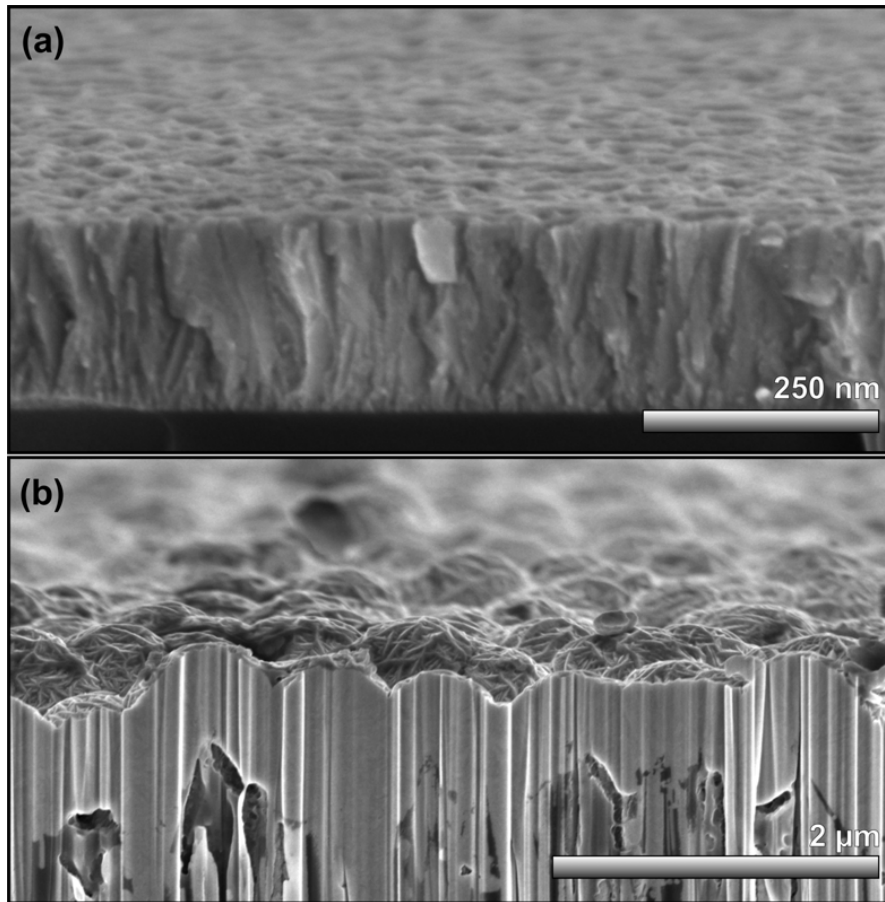


Abb. A.18 REM-Aufnahme Seitenansicht der AZO-Oberfläche bei Beschichtung auf (a) polierter und (b) nanostrukturierter Oberfläche

A.3.6 Aufnahmen der nanostrukturierten Substrate

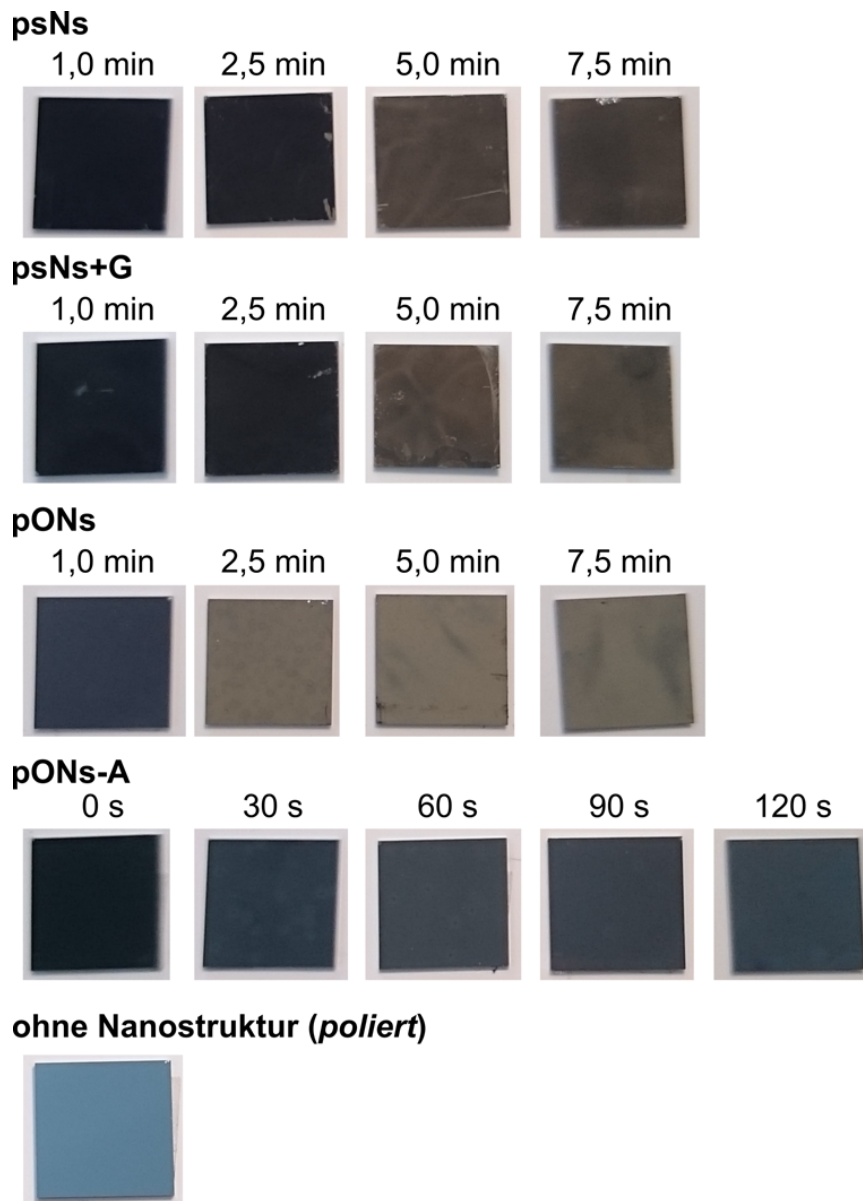


Abb. A.19 Aufnahmen der Substrate mit poröser schwammartiger Nanostruktur (psNs), mit geglätteter poröser schwammartiger Nanostruktur (psNs+G), mit poröser Oktagon-Nanostruktur (pONs) und poröser Oktagon-Nanostruktur mit unterschiedlicher Aufweitungszeit (pONs-A) sowie ohne Nanostruktur (poliert).

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Projektion des Wirkungsgrades zu Kosten pro Fläche von Solarzellen der ersten, zweiten und dritten Generation vgl. [7].....	4
Abb. 2.1	Aufbau der Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle mit nanostrukturierter Siliziumoberfläche. 7	
Abb. 2.2	Hell- und Dunkel-Strom-Spannung-Kennlinie einer Solarzelle mit Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstrom I_{sc} , Spannung bei max. Leistung V_{MPP} , Strom bei max. Leistung I_{MPP} , Punkt max. Leistung MPP , theoretischer Punkt max. Leistung $TMPP$ und Füllfaktor FF als Quotient der Flächen A_{MPP} und A_{TMPP} [43 (S. 91 ff.)].....	8
Abb. 2.3	Standard-Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Parallelwiderstand R_p , Serienwiderstand R_s und Verbraucher R [45 (S. 36)].....	10
Abb. 2.4	Bandstruktur eines Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Heteroüberganges mit n-Typ Silizium/Isolator (z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2)/AZO; eingebettete Bandstruktur mit p-Typ Silizium vgl. [31]......	12
Abb. 2.5	Ladungsneutralitäts-Niveau Φ_{CNL} bei einem Heteroübergang zweier Halbleiter: a) ohne Ladungsaustausch, b) mit Ladungsaustausch und Verschiebung der Vakuumenergien [73 (S. 389)].....	14
Abb. 2.6	Bandoffset-Diagramm von $Si/[Isolator]/ZnO$ Heteroübergängen mit SiO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , HfO_2 , $a-Al_2O_3$ und TiO_2 als Isolator (vgl. Tabelle 2.1).	15
Abb. 2.7	Schema-Kennlinienverlauf mit zunehmender Isolatorschichtdicke (vgl. [32]).....	16
Abb. 2.8	Schema des Ladungsträgerverhaltens (Tunneln) an einer Schottky-Barriere ohne (a) und mit Isolator (b) (vgl. [85 (S. 614)]).....	17
Abb. 2.9	Ladungstransport über Halbleiter-Isolator-Halbleiter Barriere bei n- und p-dotiertem Silizium als Basishalbleiter.....	17
Abb. 3.1	ALD-Zyklus Schema von Al_2O_3 mit Trimethylaluminium (TMA) und Wasser (H_2O) als Präkursoren [101].....	21
Abb. 3.2	Schema des metallunterstützten nasschemischen Ätzens von Silizium-Nanostrukturen	23
Abb. 3.3	Schema Ätzen von Silizium-Nanostrukturoberfläche durch Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) zur Verringerung der Oberflächenrauigkeit.	24
Abb. 3.4	Schema Solarsimulator mit Xenon Gasentladungslampe als Lichtquelle, Filter für AM1.5 Spektrum, goldbeschichtete Kontaktspitzen und goldbeschichteter Platte zur Kontaktierung des Rückkontaktes.....	25
Abb. 3.5	Schema der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Diode mit parallelem Innenwiderstand R_p und Sättigungssperrstrom I_s	25
Abb. 3.6	Integrationsfläche A_{ilu} zur Bestimmung des seriellen Widerstandes R_s	26
Abb. 3.7	Beispiel für Stromdichte-Spannungs-Kennlinie ($J-V$), Norde-Plot und Regressionsgerade für Idealitätsfaktor.	26
Abb. 4.1	Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei Präkursor-Dosis-Wiederholungen: (i) SD[1x, 1x] (H_2 -Pl.), (ii) MD[5x, 5x] (H_2 -Pl.), (iii) MD[5x, 1x] (H_2 -Pl.), (iv) SD[1x, 1x] (ohne Pl.); Dielektrikum: Al_2O_3 (PELAD); Zyklen: 0-20; Substrat: n-Si (poliert) (vgl. Tabelle 4.3).	32
Abb. 4.2.	Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei verschiedenen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s 'O ₂ -Plasma', (2) 15s 'H ₂ -Plasma', (3) 'ohne Plasma', (4) 15s 'O ₂ -Plasma' & 15s 'H ₂ -Plasma'; Dielektrikum: Al_2O_3 (PEALD) mit Dosis-Wiederholung (iii) 'MD[5x, 1x]', Zyklen: 0-10; Substrat: n-Si (poliert) (vgl. Tabelle 4.3).....	34
Abb. 4.3	Querschnitt von SIS-Solarzelle mit c-Si/ SiO_2 / Al_2O_3 /AZO Schichtaufbau aufgenommen mit Transmissionselektronenmikroskop (TEM), 10 Zyklen Al_2O_3 wurden abgeschieden, direkt vor der Abscheidung erfolgen verschiedene Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s O ₂ -Plasma, (2) 15s H ₂ -Plasma, (3) ohne Plasma, (4) 15s O ₂ -Plasma & 15s H ₂ -Plasma.	35

Abb. 4.4	Leckstromdichte J_L von Solarzellen bei verschiedenen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s 'O ₂ -Plasma', (2) 15s 'H ₂ -Plasma', (3) 'ohne Plasma', (4) 15s 'O ₂ -Plasma' & 15s 'H ₂ -Plasma' (vgl. Abb. 4.2, S. 34).....	36
Abb. 4.5.	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzellen bei verschiedenen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s 'O ₂ -Plasma', (2) 15s 'H ₂ -Plasma', (3) 'ohne Plasma', (4) 15s 'O ₂ -Plasma' & 15s 'H ₂ -Plasma' mit und ohne Beleuchtung; Zyklen: 0 (<i>ohne dielektrische Isolatorschicht</i>) (vgl. Abb. 4.2, S. 34).	37
Abb. 4.6	Idealitätsfaktoren n_i (a) und effektive Barrierenhöhe ϕ_{eff} (b) von Solarzellen bei unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s 'O ₂ -Plasma', (2) 15s 'H ₂ -Plasma', (3) 'ohne Plasma', (4) 15s 'O ₂ -Plasma' & 15s 'H ₂ -Plasma' (vgl. Abb. 4.2, S. 34).....	38
Abb. 4.7	Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n ⁺ , p ⁺); Dielektrikum: Al ₂ O ₃ (<i>PEALD</i>) (a-d), Al ₂ O ₃ (<i>TALD</i>) (e-h); Zyklen: 0-12; Substrat: <i>poliert</i> (vgl. Tabelle 4.1); Werte für hochdotiertes Silizium (n ⁺⁺ , p ⁺⁺) sind im Anhang (Abb. A.2, S. 103) aufgeführt.	40
Abb. 4.8	Leckstromdichten J_L von Solarzellen bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n ⁺ , p ⁺), hoch (n ⁺⁺ , p ⁺⁺) (vgl. Abb. 4.7, S. 40).	41
Abb. 4.9	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzellen bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n ⁺ , p ⁺), hoch (n ⁺⁺ , p ⁺⁺), (a) n-Si, (b) p-Si; mit und ohne Beleuchtung; Zyklen: 0 (<i>ohne dielektrische Isolatorschicht</i>) (vgl. Abb. 4.7, S. 40).	42
Abb. 4.10	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzellen mit Al ₂ O ₃ als Isolatorschicht, abgeschieden mit (a) <i>PEALD</i> , (b) <i>TALD</i> , Substrat: n ⁺⁺ -Si (<i>poliert</i>), Zyklen: 0-12 (auf p ⁺⁺ -Si siehe Anhang, Abb. A.3, S. 103).	42
Abb. 4.11	Effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} von Solarzellen mit Al ₂ O ₃ als Isolatorschicht bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n, p), moderat (n ⁺ , p ⁺), hoch (n ⁺⁺ , p ⁺⁺) (vgl. Abb. 4.7, S. 40).	43
Abb. 4.12	Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei unterschiedlichen Dielektrika als Isolatorschicht: Al ₂ O ₃ (<i>PEALD</i> , <i>TALD</i>), HfO ₂ (<i>PEALD</i>) und TiO ₂ (<i>PEALD</i> , <i>TALD</i>); Schichtdicke: 0-18 Å; Substrat: n-Si (a-d), p-Si (e-h) (<i>poliert</i>).	44
Abb. 4.13	Leckstromdichten J_L von Solarzellen bei unterschiedlichen Dielektrika als Isolatorschicht: Al ₂ O ₃ (<i>PEALD</i> , <i>TALD</i>), HfO ₂ (<i>PEALD</i>) und TiO ₂ (<i>PEALD</i> , <i>TALD</i>); Substrat: (a) n-Si und (b) p-Si (vgl. Abb. 4.12, S. 44).	46
Abb. 4.14	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzelle mit Al ₂ O ₃ (<i>PEALD</i> , <i>TALD</i>), HfO ₂ (<i>PEALD</i>), TiO ₂ (<i>PEALD</i> , <i>TALD</i>) als Isolatorschicht; Substrat: n ⁺⁺ -Si (<i>poliert</i>), abgeschiedene Schichtdicke d_{id} : 11,0-16,2 Å.	46
Abb. 4.15	Effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} von Solarzellen bei unterschiedlichen Dielektrika als Isolatorschicht: Al ₂ O ₃ (<i>PEALD</i> , <i>TALD</i>), HfO ₂ (<i>PEALD</i>) und TiO ₂ (<i>PEALD</i> , <i>TALD</i>); Substrat: (a) n-Si und (b) p-Si (vgl. Abb. 4.12, S. 44).....	47
Abb. 4.16	REM-Aufnahmen von Silberpartikeln abgeschieden auf Silizium in AgNO ₃ :HF-Lösung mit AgNO ₃ -Konzentrationen von 1 mM und 10 mM und einer Abscheidezeit von 90 s und 30 s.	49
Abb. 4.17	REM-Aufnahmen poröse schwammartige Nanostruktur (psNs), Seitenansicht und Draufsicht, Ag-Abscheidung (I. Stufe) 30 s (c _{AgNO₃} =10 mM), Ätzzeit (II. Stufe) 1,0-7,5 min.	52
Abb. 4.18	REM-Aufnahmen poröse schwammartige Nanostruktur mit Glättung durch TMAH (psNs+G), Seitenansicht und Draufsicht, Ag-Abscheidung (I. Stufe) 30 s (c _{AgNO₃} =10 mM), Ätzzeit (II. Stufe) 1,0-7,5 min, Glättung (III. Stufe) 40 s.	52
Abb. 4.19	REM-Aufnahmen poröse Oktagon-Nanostruktur (pONs), Seitenansicht und Draufsicht, Ag-Abscheidung (I. Stufe) 90 s (c _{AgNO₃} =1 mM), Ätzzeit (II. Stufe) 1,0-7,5 min, Aufweitung (III. Stufe) 90 s.	53
Abb. 4.20	REM-Aufnahmen poröse Oktagon-Nanostruktur mit variierter Aufweitung durch TMAH (pONs+A), Seitenansicht und Draufsicht, Ag-Abscheidung (I. Stufe) 90 s (c _{AgNO₃} =1 mM), Ätzzeit (II. Stufe) 1,0 min, Aufweitung (III. Stufe) 0-120 s.	53
Abb. 4.21	Relative (a) und absolute (b) spektrale Transmission von aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (AZO) ($d = 230 \text{ nm} \ \& \ 460 \text{ nm}$) unter Berücksichtigung des Sonnenspektrums (vgl. Anhang, Abb.	

	A.16, S. 109) und der Bandlücken von ZnO (3,3 eV, 375 nm) und Silizium (1,12 eV, 1100 nm) mit transmittierte Leistungsdichten P_{trans} durch AZO-Schichten über Integration des Spektralbereiches.	54
Abb. 4.22	Relative Absorption von porösen schwammartigen und porösen Oktagon-Nanostrukturen ((a) psNs,(b) psNs+G,(c) pONs-A,(d) pONs) mit absorbierten Leistungsdichten P_{abs} unter Berücksichtigung von AZO-Schichten und Bandlücken von ZnO und Si (vgl. Anhang, Abb. A.17, S. 110).	56
Abb. 4.23	Solarzellenparameter ($V_{\text{oc}}, J_{\text{sc}}, FF, \eta$) bei unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen schwammartigen Nanostrukturen (psNs) (a-d) und mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (g-h); Dielektrikum: Al_2O_3 (PEALD); Zyklenanzahl: 2-20; Substrat: n-Si (vgl. Tabelle 4.6).	58
Abb. 4.24	Leckstromdichten J_{L} von nanostrukturierten Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen schwammartigen Nanostrukturen (psNs) und (b) mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (vgl. Abb. 4.23, S. 58).....	59
Abb. 4.25	Idealitätsfaktoren n_i von nanostrukturierten Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen schwammartigen Nanostrukturen (psNs) und (b) mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (vgl. Abb. 4.23, S. 58).....	60
Abb. 4.26	Effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} von nanostrukturierten Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen schwammartigen Nanostrukturen (psNs) und (b) mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (vgl. Abb. 4.23, S. 58).....	60
Abb. 4.27	Solarzellenparameter ($V_{\text{oc}}, J_{\text{sc}}, FF, \eta$) bei unterschiedlichen Aufweitzungszeiten mit TMAH (0 bis 120 s) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs-A), Ätzzeit: 1 min; Dielektrikum: Al_2O_3 (PEALD); Zyklenanzahl: 2-20; Substrat: n-Si (vgl. Tabelle 4.6).	61
Abb. 4.28	Leckstromdichten J_{L} von nanostrukturierten Solarzellen bei unterschiedlichen Aufweitzungszeiten mit TMAH (0 bis 120 s) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs-A) (vgl. Abb. 4.27, S. 61).	62
Abb. 4.29	Idealitätsfaktoren n_i von nanostrukturierten Solarzellen (a) und effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} (b) bei unterschiedlichen Aufweitzungszeiten mit TMAH (0 bis 120 s) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs-A) (vgl. Abb. 4.27, S. 61).	62
Abb. 4.30	Solarzellenparameter ($V_{\text{oc}}, J_{\text{sc}}, FF, \eta$) bei unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs), Aufweitzungszeit (TMAH): 90 s; Dielektrikum: Al_2O_3 (PEALD); Zyklenanzahl: 2-20; Substrat: n-Si (vgl. Tabelle 4.6).	63
Abb. 4.31	Leckstromdichten J_{L} von nanostrukturierten Solarzellen bei unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs) (vgl. Abb. 4.30, S. 63).....	64
Abb. 4.32	Idealitätsfaktoren n_i (a) und effektive Barrierenhöhen ϕ_{eff} (b) von nanostrukturierten Solarzellen bei unterschiedlichen Ätzzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs) (vgl. Abb. 4.30, S. 63).....	64
Abb. 4.33	REM-Aufnahme von Silizium-Nanostrukturen (psNs) beschichtet mit 75 nm Al_2O_3 (PEALD), Präparation erfolgte durch fokussierten Ionenstrahl (FIB) an Bruchkante.....	68
Abb. 4.34	REM-Aufnahme von Querschnitt einer Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle mit nanostrukturierter Oberfläche (psNs(7,5)); Präparation erfolgte durch Schnitt mit fokussierten Ionenstrahl (FIB) in die Zelle.....	68
Abb. 5.1	Schema des Ladungsträgerverhaltens (Tunneln) an (a) einer Schottky-Barriere mit niedrig-dotiertem Halbleiter, (b) mit hochdotiertem Halbleiter, (c) mit Isolatorschicht moderater Dicke und (d) mit sehr dicker Isolatorschicht, die Haftstellenzustände („traps“) besitzt.	75
Abb. 5.2	Schematischer Querschnitt der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle auf nanostrukturierter Oberfläche wenn der homogen beschichtete Bereich (a) im Idealfall die gesamte Nanostruktur umfasst, (b) einen Teil der Nanostruktur umfasst, die Struktur noch vollständig mit AZO Beschichtet wurde, sich aber kleine Hohlräume bilden und (c) nur einen geringen Teil der Nanostruktur umfasst und es zur Bildung von Hohlräumen kommt.	82
Abb. 5.3	Schematischer Querschnitt der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzelle auf nanostrukturierter Oberfläche, (a) mit Isolatorstärke kleiner als Photostrom-Isolatorstärke ($d < d_{\text{gj}}$), (b) mit	

	$d = d_{\text{gj}}$ im homogenen Bereich, (c) mit $d > d_{\text{gj}}$ im homogenen Bereich (d) mit $d \gg d_{\text{gj}}$ im homogenen und $d \geq d_{\text{gj}}$ Im inhomogenen Bereich.....	84
Abb. 5.4	Schema der Absorption und Ladungsträgergenerierung an (a) nanostrukturierter und (b) nichtstrukturierter Oberfläche.....	87
Abb. A.1	Übersicht der Querschnitt von SIS-Solarzelle mit c-Si/SiO _x /Al ₂ O ₃ /AZO Schichtaufbau aufgenommen mit Transmissionselektronenmikroskop (TEM), 10 Zyklen Al ₂ O ₃ wurden abgeschieden, direkt vor der Abscheidung erfolgen verschiedene Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s O ₂ -Plasma, (2) 15s H ₂ -Plasma, (3) ohne Plasma, (4) 15s O ₂ -Plasma & 15s H ₂ -Plasma.....	102
Abb. A.2	Solarzellenparameter (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: hochdotiert (n^{++} , p^{++}); Dielektrikum der Isolatorschicht: Al ₂ O ₃ (PEALD), Al ₂ O ₃ (TALD); Zyklen: 0-12; Substratoberfläche: <i>poliert</i> ; (vgl. Abb. 4.7, S. 40).....	103
Abb. A.3	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzelle mit Al ₂ O ₃ (abgeschieden mit (a) PEALD, (b) TALD) als Isolatorschicht, Substrat: p^{++} -Si (<i>poliert</i>), Zyklen: 0-12 (vgl. Abschn. 4.1.3.1, Abb. 4.10, S. 42).....	103
Abb. A.4	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V) von Solarzelle mit Al ₂ O ₃ (PEALD, TALD), HfO ₂ (PEALD), TiO ₂ (PEALD, TALD) als Isolatorschicht; Substrat: p^{++} -Si (<i>poliert</i>), abgeschiedene Schichtdicke d_{id} : 11,0-16,2 Å. (vgl. Abb. 4.14.....	104
Abb. A.5	Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei unterschiedlichen Plasma-Vorbehandlungen des Siliziums: (1) 15s 'O ₂ -Plasma', (2) 15s 'H ₂ -Plasma', (3) 'ohne Plasma', (4) 15s 'O ₂ -Plasma' & 15s 'H ₂ -Plasma' (vgl. Abb. 4.2, S.34).....	104
Abb. A.6	Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n , p), moderat (n^+ , p^+), hoch (n^{++} , p^{++}) (vgl. Abb. 4.7, S.40).....	104
Abb. A.7	Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei unterschiedlichen Dielektrika der Isolatorschicht: Al ₂ O ₃ (PEALD, TALD), HfO ₂ (PEALD) und TiO ₂ (PEALD, TALD) (vgl. Abb. 4.12, S.44).....	105
Abb. A.8	Idealitätsfaktoren n_i von Solarzellen bei unterschiedlichen Dotierungen des Siliziums: niedrig (n , p), moderat (n^+ , p^+), hoch (n^{++} , p^{++}) (vgl. Abb. 4.7, S.40).....	105
Abb. A.9	Idealitätsfaktoren n_i von Solarzellen bei unterschiedlichen Dielektrika der Isolatorschicht: Al ₂ O ₃ (PEALD, TALD), HfO ₂ (PEALD) und TiO ₂ (PEALD, TALD) (vgl. Abb. 4.12, S.44).....	105
Abb. A.10	REM-Aufnahmen von Silberpartikel auf Silizium, abgeschieden in einer AgNO ₃ :HF Lösung ($c_{\text{AgNO}_3}=1$ mM), Abscheidezeit:60 s, 90 s, 120 s, 180 s, aufgenommen mit REM.....	106
Abb. A.11	REM-Aufnahmen von Silberpartikel auf Silizium, abgeschieden in einer AgNO ₃ :HF Lösung ($c_{\text{AgNO}_3}=5$ mM), Abscheidezeit:12 s, 18 s, 24 s, 36 s, aufgenommen mit REM.....	107
Abb. A.12	REM-Aufnahmen von Silberpartikel auf Silizium, abgeschieden in einer AgNO ₃ :HF Lösung ($c_{\text{AgNO}_3}=10$ mM), Abscheidezeit:15 s, 30 s, 45 s, 60 s, aufgenommen mit REM.....	107
Abb. A.13	Bedeckung von Silizium mit Silber-Nanopartikeln über Abscheidezeit (vgl. Tabelle A.3), AgNO ₃ -Konzentrationen 1 mM, 5 mM, 10 mM.....	108
Abb. A.14	Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Ätzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von poröse schwammartige Nanostruktur (psNs) und (b) mit geglätteter Oberfläche durch 40s TMAH-Ätzen (psNs+G) (b) (vgl. Abb. 4.23, S.58).....	109
Abb. A.15	Parallelwiderstände R_p (Shunt) von Solarzellen bei (a) unterschiedlichen Aufweitungzeiten mit TMAH (0 bis 120 s) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs-A) (vgl. Abb. 4.27, S.61) und unterschiedlichen Ätzeiten (1,0 min bis 7,5 min) von porösen Oktagon-Nanostrukturen (pONs) (vgl. Abb. 4.30, S.63).....	109
Abb. A.16	Spektrale Strahlungsleistung der Sonne mit AM0 und AM1.5 nach ISO 9845-1:1992 [196] ...	109
Abb. A.17	Spektrale absorbierte Leistungsdichte des Sonnenspektrums (AM1.5) von porösen schwammartigen und porösen Oktagon-Nanostrukturen; Wellenlängenbereich beschränkt durch Bandlücken von ZnO (3,3 eV, 375 nm) und Silizium (1,12 eV, 1100 nm), Berücksichtigung der Absorption von AZO-Schichten (vgl. Abb. 4.21, 54); absorbierten Leistungsdichten P_{abs} . durch Integration über Spektralbereich.....	110

Abb. A.18	REM-Aufnahme Seitenansicht der AZO-Oberfläche bei Beschichtung auf (a) polierter und (b) nanostrukturierter Oberfläche111
Abb. A.19	Aufnahmen der Substrate mit poröser schwammartiger Nanostruktur (psNs), mit geglätteter poröser schwammartiger Nanostruktur (psNs+G), mit poröser Oktagon-Nanostruktur (pONs) und poröser Oktagon-Nanostruktur mit unterschiedlicher Aufweitungzeit (pONs-A) sowie ohne Nanostruktur (poliert).112

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Elektronenaffinität χ , Bandlücke E_g , dielektrische Konstante ϵ , dielektrische Konstante für hohe Frequenzen ϵ_∞ , das Ladungsneutralitäts-Niveau (CNL) Φ_{CNL} , Leitungsband-Offset zu Silizium $\Delta E_{\text{C-Si}}$, Leitungsband-Offset zu Zinkoxid $\Delta E_{\text{C-Si}}$ (Bandoffsets nach Gl. (2.14)) und der daraus resultierenden Barrierenhöhen ϕ_{Bn} und ϕ_{Bp} für n- und p-dotiertes Silizium (vgl. Abb. 2.6) ([74, 64 (S. 63), 75, 76 (S. 246, 263), 69, 77-80]).....	15
Tabelle 4.1	Leitfähigkeit und Dotierung der verwendeten Silizium-Substrate.....	29
Tabelle 4.2	ALD-Prozessparameter, als Inertgas wurden Argon (Ar) und Stickstoff (N ₂) genutzt, Substrattemperatur 225°C.....	30
Tabelle 4.3	Übersicht der Dosis-Wiederholung und Plasma-Vorbehandlung von SIS-Solarzellen Serien und ALD Prozess.....	31
Tabelle 4.4	Dicke der SiO _x /Al ₂ O ₃ -Schicht zwischen c-Si und AZO gemessen durch TEM Bilder (vgl. Abb. 4.3), die minimale SiO _x Schichtdicke resultiert aus der Abscheiderate (10 Zyklen × 0,11 nm/Zyklus = 1,1 nm (max. mögliche Al ₂ O ₃ -Schichtdicke)).....	35
Tabelle 4.5	Leckstromdichten J_L von Solarzellen mit Al ₂ O ₃ (PEALD, TALD), HfO ₂ (PEALD), TiO ₂ (PEALD, TALD) als Isolatorschicht; Substrat: n ⁺⁺ -Si (poliert)	46
Tabelle 4.6	Übersicht Herstellung der Silizium-Nanostrukturen, Substrat n-Si.....	50
Tabelle 4.7	Übersicht der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Solarzellen mit nanostrukturierter Oberfläche und maximal erreichtem Wirkungsgrad η_{max} mit Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte J_{sc} , Füllfaktor FF , Strukturtiefe h_s , Zyklenanzahl N_z effektiver Barrierenhöhe ϕ_{eff} , Leckstromdichte J_L , paralleler Innenwiderstand R_p , serieller Widerstand R_s absorbierte Leistungsdichte P_{abs} , maximale elektrische Leistung P_{MPP} , interner Absorptionswirkungsgrad $\eta_{\text{int-abs}}$	66
Tabelle A.1	Abscheideraten mit TALD und PEALD von Dielektrika und AZO bei 225°C.....	101
Tabelle A.2	Leckstromdichten J_L von Solarzellen mit Al ₂ O ₃ (PEALD, TALD), HfO ₂ (PEALD), TiO ₂ (PEALD, TALD) als Isolatorschicht; Substrat: p ⁺⁺ -Si (poliert)	104
Tabelle A.3	Ag-Partikelgröße, Form und Verteilung abhängig von AgNO ₃ -Konzentration und Abscheidezeit auf Silizium.	108

Abkürzungen und Variablen

ALD	Atomlagenabscheidung (<i>engl.</i> ‚Atomic Layer Deposition‘)
TALD	thermische ALD
PEALD	plasma enhanced ALD
AZO	aluminiumdotiertes Zinkoxid
SIS	Halbleiter-Isolator-Halbleiter (<i>engl.</i> ‚Semiconductor-Insulator-Semiconductor‘)
psNs	poröse schwammartige Nanostruktur
pONs	poröse Oktagon-Nanostruktur
RoNs	Referenz(wert) ohne Nanostruktur
GPC	Wachstum pro Zyklus (<i>engl.</i> ‚growth per cycle‘)

Häufig verwendete Variable

V_{oc}	Leerlaufspannung
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte
FF	Füllfaktor
η	Wirkungsgrad
$\eta_{int-abs}$	interner Absorptionswirkungsgrad
J_{ph}	Photostromdichte ($J_{sc} = J_{ph}$)
J_L	Leckstromdichte
R_p	paralleler Innenwiderstand
R_s	serieller Innenwiderstand
$\phi_{Bn, Bp}$	Schottky-Barrierenhöhe bei n- und p-Silizium
ϕ_{eff}	effektive Barrierenhöhe
d_i	Isolatorschichtdicke
d_{id}	abgeschiedene Isolatorschichtdicke ($N_z \times GPC$)
d_{gi}	Photostrom-Isolatorgrenzdicke
h_s	Strukturtiefe
h_{sg}	Grenze der homogen beschichteten Strukturtiefe
N_z	Zyklusanzahl der abgeschiedenen Schicht mit ALD
n_i	Idealitätsfaktor der Diode

Literaturverzeichnis

- [1] Hanslmeier, A. "Die Sonne - der Stern, von dem wir leben". In: *Faszination Astronomie*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013, S. 131-162, ISBN 978-3-642-37353-4, DOI [10.1007/978-3-642-37354-1_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-37354-1_6).
- [2] Wesselak, V.; Voswinkel, S. *Photovoltaik - Wie Sonne zu Strom wird*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. ISBN 978-3-642-24297-7, DOI [10.1007/978-3-642-24297-7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-24297-7).
- [3] Canadell, J.G.; Le Quéré, C.; Raupach, M.R.; Field, C.B.; Buitenhuis, E.T.; Ciais, P.; Conway, T.J.; Gillett, N.P.; Houghton, R.A.; Marland, G. "Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, **104**(47), 18866-18870, DOI [10.1073/pnas.0702737104](https://doi.org/10.1073/pnas.0702737104).
- [4] Appel, D.; Kreuzsch, J.; Neumann, W. "Aspekte der Endlagerung radioaktive Abfälle im Rahmen des Ein-Endlager-Konzeptes". *International Journal for Nuclear Power*, 2005, **50**(4), 246.
- [5] Paschen, H.; Oertel, D.; Grünwald, R. Möglichkeiten geothermischer Stromerzeugung in Deutschland. Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, 2003, S. 17.
- [6] (AGEE-Stat), A.E.E.-S. Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2013. Energie, B.f.W.u., 2014.
- [7] Conibeer, G. "Third-generation photovoltaics". *Mater. Today*, 2007, **10**(11), 42-50, DOI [10.1016/S1369-7021\(07\)70278-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70278-X).
- [8] Green, M. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. ISBN 978-3-540-26563-4, DOI [10.1007/b137807](https://doi.org/10.1007/b137807).
- [9] Shockley, W.; Queisser, H.J. "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells". *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**(3), 510-519, DOI [10.1063/1.1736034](https://doi.org/10.1063/1.1736034).
- [10] Garnett, E.C.; Yang, P. "Silicon Nanowire Radial p-n Junction Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(29), 9224-9225, DOI [10.1021/ja8032907](https://doi.org/10.1021/ja8032907).
- [11] Gunawan, O.; Guha, S. "Characteristics of vapor-liquid-solid grown silicon nanowire solar cells". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**(8), 1388-1393, DOI [10.1016/j.solmat.2009.02.024](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.02.024).
- [12] Kelzenberg, M.D.; Turner-Evans, D.B.; Kayes, B.M.; Filler, M.A.; Putnam, M.C.; Lewis, N.S.; Atwater, H.A. "Photovoltaic Measurements in Single-Nanowire Silicon Solar Cells". *Nano Lett.*, 2008, **8**(2), 710-714, DOI [10.1021/nl072622p](https://doi.org/10.1021/nl072622p).
- [13] Law, M.; Greene, L.E.; Johnson, J.C.; Saykally, R.; Yang, P. "Nanowire dye-sensitized solar cells". *Nat Mater*, 2005, **4**(6), 455-459, DOI [10.1038/nmat1387](https://doi.org/10.1038/nmat1387).
- [14] Sivakov, V.; Andrä, G.; Gawlik, A.; Berger, A.; Plentz, J.; Falk, F.; Christiansen, S.H. "Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters". *Nano Lett.*, 2009, **9**(4), 1549-1554, DOI [10.1021/nl803641f](https://doi.org/10.1021/nl803641f).
- [15] Stelzner, T.; Pietsch, M.; Andrä, G.; Falk, F.; Ose, E.; Christiansen, S. "Silicon nanowire-based solar cells". *Nanotechnology*, 2008, **19**(29), 295203, DOI [10.1088/0957-4484/19/29/295203](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/29/295203).
- [16] Tian, B.; Zheng, X.; Kempa, T.J.; Fang, Y.; Yu, N.; Yu, G.; Huang, J.; Lieber, C.M. "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources". *Nature*, 2007, **449**(7164), 885-889, DOI [10.1038/nature06181](https://doi.org/10.1038/nature06181).
- [17] Tsakalacos, L.; Balch, J.; Fronheiser, J.; Korevaar, B.A.; Sulima, O.; Rand, J. "Silicon nanowire solar cells". *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(23), 233117, DOI [10.1063/1.2821113](https://doi.org/10.1063/1.2821113).
- [18] Green, M.A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. "Solar cell efficiency tables (version 37)". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, **19**(1), 84-92, DOI [10.1002/pip.1088](https://doi.org/10.1002/pip.1088).
- [19] Green, M.A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E.D. "Solar cell efficiency tables (version 39)". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012, **20**(1), 12-20, DOI [10.1002/pip.2163](https://doi.org/10.1002/pip.2163).
- [20] King, R.R.; Law, D.C.; Edmondson, K.M.; Fetzer, C.M.; Kinsey, G.S.; Yoon, H.; Sherif, R.A.; Karam, N.H. "40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells". *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(18), DOI [10.1063/1.2734507](https://doi.org/10.1063/1.2734507).
- [21] Jansen, H.V.; Boer, M.J.d.; Unnikrishnan, S.; Louwerse, M.C.; Elwenspoek, M.C. "Black silicon method X: a review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosch and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment". *J. Micromech. Microeng.*, 2009, **19**(3), 033001, DOI [10.1088/0960-1317/19/3/033001](https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/3/033001).

-
- [22] Peng, K.-Q.; Wang, X.; Li, L.; Wu, X.-L.; Lee, S.-T. "High-Performance Silicon Nanohole Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(20), 6872-6873, DOI [10.1021/ja910082y](https://doi.org/10.1021/ja910082y).
- [23] Huang, Z.; Geyer, N.; Werner, P.; de Boor, J.; Gösele, U. "Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review". *Adv. Mater.*, 2011, **23**(2), 285-308, DOI [10.1002/adma.201001784](https://doi.org/10.1002/adma.201001784).
- [24] Sivakov, V.A.; Brönstrup, G.; Pecz, B.; Berger, A.; Radnoczi, G.Z.; Krause, M.; Christiansen, S.H. "Realization of Vertical and Zigzag Single Crystalline Silicon Nanowire Architectures". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(9), 3798-3803, DOI [10.1021/jp909946x](https://doi.org/10.1021/jp909946x).
- [25] Shen, L.; Liang, Z.C.; Liu, C.F.; Long, T.J.; Wang, D.L. "Optimization of oxidation processes to improve crystalline silicon solar cell emitters". *AIP Advances*, 2014, **4**(2), -, DOI [10.1063/1.4866981](https://doi.org/10.1063/1.4866981).
- [26] Yamazaki, T.; Uraoka, Y.; Fuyuki, T. "Analysis of p-n Junction Profiles of Polycrystalline Silicon Thin-Film Solar Cells by Electron-Beam-Induced Current Technique". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(4A), 2441-2446, DOI [10.1143/jjap.45.2441](https://doi.org/10.1143/jjap.45.2441).
- [27] Schmidt, M.; Korte, L.; Laades, A.; Stangl, R.; Schubert, C.; Angermann, H.; Conrad, E.; Maydell, K.v. "Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells". *Thin Solid Films*, 2007, **515**(19), 7475-7480, DOI [10.1016/j.tsf.2006.11.087](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.087).
- [28] Anderson, W.A.; Delahoy, A.E. "Schottky barrier diodes for solar energy conversion". *Proc. IEEE*, 1972, **60**(11), 1457-1458, DOI [10.1109/PROC.1972.8934](https://doi.org/10.1109/PROC.1972.8934).
- [29] Green, M.A.; Shewchun, J. "Current multiplication in metal-insulator-semiconductor (MIS) tunnel diodes". *Solid-State Electron.*, 1974, **17**(4), 349-365, DOI [10.1016/0038-1101\(74\)90127-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(74)90127-0).
- [30] Shewchun, J.; Singh, R.; Green, M.A. "Theory of metal-insulator-semiconductor solar cells". *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**(2), 765-770, DOI [10.1063/1.323667](https://doi.org/10.1063/1.323667).
- [31] Shewchun, J.; Burk, D.; Spitzer, M.B. "MIS and SIS solar cells". *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 1980, **27**(4), 705-716, DOI [10.1109/T-ED.1980.19926](https://doi.org/10.1109/T-ED.1980.19926).
- [32] Shewchun, J.; Dubow, J.; Myszkowski, A.; Singh, R. "The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) solar cell: Theory". *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(2), 855-864, DOI [10.1063/1.324616](https://doi.org/10.1063/1.324616).
- [33] Shewchun, J.; Dubow, J.; Wilmsen, C.W.; Singh, R.; Burk, D.; Wager, J.F. "The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor solar cell: Experiment". *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**(4), 2832-2839, DOI [10.1063/1.326196](https://doi.org/10.1063/1.326196).
- [34] Wenas, W.W.; Riyadi, S. "Carrier transport in high-efficiency ZnO/SiO₂/Si solar cells". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**(18-19), 3261-3267, DOI [10.1016/j.solmat.2006.06.026](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.026).
- [35] Shewchun, J.; Temple, V.A.K. "Theoretical tunneling current characteristics of the SIS (semiconductor-insulator-semiconductor) diode". *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**(12), 5051-5061, DOI [10.1063/1.1661069](https://doi.org/10.1063/1.1661069).
- [36] Temple, V.A.K.; Green, M.A.; Shewchun, J. "Equilibrium-to-nonequilibrium transition in MOS (surface oxide) tunnel diode". *J. Appl. Phys.*, 1974, **45**(11), 4934-4943, DOI [10.1063/1.1663157](https://doi.org/10.1063/1.1663157).
- [37] Song, D.; Guo, B. "Electrical properties and carrier transport mechanisms of n-ZnO/SiO₂/n-Si isotype heterojunctions with native or thermal oxide interlayers". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(2), 025103, DOI [10.1088/0022-3727/42/2/025103](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/2/025103).
- [38] Kobayashi, H.; Mori, H.; Ishida, T.; Nakato, Y. "Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method". *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(3), 1301-1307, DOI [10.1063/1.358932](https://doi.org/10.1063/1.358932).
- [39] Vishwakarma, S.R.; Rahmatullah; Prasad, H.C. "Fabrication of SnO₂:As/SiO₂/n-Si (textured) (semiconductor/insulator/semiconductor) solar cells by chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(12), 7474-7477, DOI [10.1063/1.349743](https://doi.org/10.1063/1.349743).
- [40] Fang, H.-W.; Hsieh, T.-E.; Juang, J.-Y. "Effects of indium concentration on the efficiency of amorphous In-Zn-O/SiO₂/n-Si hetero-junction solar cells". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014, **121**, 176-181, DOI [10.1016/j.solmat.2013.11.003](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.11.003).
- [41] Leskelä, M.; Ritala, M. "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures". *Thin Solid Films*, 2002, **409**(1), 138-146, DOI [10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7).
- [42] Ritala, M.; Leskelä, M. "Chapter 2 - Atomic layer deposition". In: Nalwa, H.S. ed. *Handbook of Thin Film Materials, Volume 1: Deposition and Processing of Thin Films*. Burlington: Academic Press, 2002, S. 103-159, ISBN 978-0-12-512908-4, DOI [10.1016/B978-012512908-4/50005-9](https://doi.org/10.1016/B978-012512908-4/50005-9).
- [43] Mertens, K. *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2013. ISBN 978-3-446-43411-0, DOI [10.3139/9783446434110](https://doi.org/10.3139/9783446434110).
- [44] Shockley, W. "The theory of p-n junctions in semiconductor and p-n junction transistors". *Bell System Technical Journal*, 1949, **28**(3), 435-489, DOI [10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x](https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x).
- [45] Wagner, A. *Photovoltaik Engineering: Handbuch für Planung, Entwicklung und Anwendung*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. ISBN 978-3-642-05413-6, DOI [10.1007/978-3-642-05413-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-05413-6).
-

- [46] Wagemann, H.-G.; Eschrich, H. *Photovoltaik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2010. ISBN 978-3-8348-9376-5, DOI [10.1007/978-3-8348-9376-5](https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9376-5).
- [47] Sze, S.M. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. New York: Wiley, 2001. ISBN 0-471-33372-7.
- [48] Fonash, S.J. "The role of the interfacial layer in metal–semiconductor solar cells". *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**(3), 1286-1289, DOI [10.1063/1.321694](https://doi.org/10.1063/1.321694).
- [49] Stirn, R.J.; Yeh, Y.C.M. "A 15% efficient antireflection-coated metal-oxide-semiconductor solar cell". *Applied Physics Letters*, 1975, **27**(2), 95-98, DOI [10.1063/1.88375](https://doi.org/10.1063/1.88375).
- [50] Minami, T. "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes". *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, **20**(4), S35, DOI [10.1088/0268-1242/20/4/004](https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004).
- [51] Card, H.C. "Photovoltaic properties of MIS-Schottky barriers". *Solid-State Electron.*, 1977, **20**(12), 971-976, DOI [10.1016/0038-1101\(77\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0038-1101(77)90206-4).
- [52] Card, H.C.; Rhoderick, E.H. "Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1971, **4**(10), 1589, DOI [10.1088/0022-3727/4/10/319](https://doi.org/10.1088/0022-3727/4/10/319).
- [53] Charlson, E.J.; Lien, J.C. "An Al p-silicon MOS photovoltaic cell". *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**(9), 3982-3987, DOI [10.1063/1.322149](https://doi.org/10.1063/1.322149).
- [54] Fabre, E. "MIS silicon solar cells". *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**(9), 607-610, DOI [10.1063/1.89160](https://doi.org/10.1063/1.89160).
- [55] Lillington, D.R.; Townsend, W.G. "Effects of interfacial oxide layers on the performance of silicon Schottky-barrier solar cells". *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **28**(2), 97-98, DOI [10.1063/1.88654](https://doi.org/10.1063/1.88654).
- [56] Ponpon, J.P.; Siffert, P. "Open-circuit voltage of MIS silicon solar cells". *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**(7), 3248-3251, DOI [10.1063/1.323122](https://doi.org/10.1063/1.323122).
- [57] Pulfrey, D.L. "A minority carrier MIS solar cell". *Solid-State Electron.*, 1977, **20**(5), 455-457, DOI [10.1016/0038-1101\(77\)90140-X](https://doi.org/10.1016/0038-1101(77)90140-X).
- [58] Green, M.A.; King, F.D.; Shewchun, J. "Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photo-voltaic energy conversion—I. Theory". *Solid-State Electron.*, 1974, **17**(6), 551-561, DOI [10.1016/0038-1101\(74\)90172-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(74)90172-5).
- [59] Shewchun, J.; Burk, D.; Singh, R.; Spitzer, M.; Dubow, J. "The semiconductor-insulator-semiconductor (indium tin oxide on silicon) solar cell: Characteristics and loss mechanisms". *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**(10), 6524-6533, DOI [10.1063/1.325749](https://doi.org/10.1063/1.325749).
- [60] Shewchun, J.; Green, M.A.; King, F.D. "Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photo-voltaic energy conversion—II. Experiment". *Solid-State Electron.*, 1974, **17**(6), 563-572, DOI [10.1016/0038-1101\(74\)90173-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(74)90173-7).
- [61] Pulfrey, D.L. "MIS solar cells: A review". *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 1978, **25**(11), 1308-1317, DOI [10.1109/T-ED.1978.19271](https://doi.org/10.1109/T-ED.1978.19271).
- [62] Card, H.C.; Rhoderick, E.H. "Studies of tunnel MOS diodes II. Thermal equilibrium considerations". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1971, **4**(10), 1602, DOI [10.1088/0022-3727/4/10/320](https://doi.org/10.1088/0022-3727/4/10/320).
- [63] Brillson, L.J. "Semiconductor Heterojunctions". In: *Surfaces and Interfaces of Electronic Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2010, S. 383-445, ISBN 978-3-527-66570-9, DOI [10.1002/9783527665709.ch20](https://doi.org/10.1002/9783527665709.ch20).
- [64] Colinge, J.P.; Colinge, C.A. *Physics of Semiconductor Devices*. Springer US, 2002. ISBN 978-0-306-47622-8, DOI [10.1007/b117561](https://doi.org/10.1007/b117561).
- [65] Klein, A.; Körber, C.; Wachau, A.; Säuberlich, F.; Gassenbauer, Y.; Harvey, S.P.; Proffit, D.E.; Mason, T.O. "Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment". *Materials*, 2010, **3**(11), 4892-4914, DOI [10.3390/ma3114892](https://doi.org/10.3390/ma3114892).
- [66] Heine, V. "Theory of Surface States". *Phys. Rev.*, 1965, **138**(6A), A1689-A1696, DOI [10.1103/PhysRev.138.A1689](https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.A1689).
- [67] Kurtin, S.; McGill, T.; Mead, C. "Fundamental transition in the electronic nature of solids". *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **22**(26), 1433-1436, DOI [10.1103/PhysRevLett.22.1433](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.22.1433).
- [68] Cowley, A.M.; Sze, S.M. "Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems". *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**(10), 3212-3220, DOI [10.1063/1.1702952](https://doi.org/10.1063/1.1702952).
- [69] Robertson, J. "Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices". *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, **18**(3), 1785-1791, DOI [10.1116/1.591472](https://doi.org/10.1116/1.591472).
- [70] Mönch, W. "Chemical trends of barrier heights in metal-semiconductor contacts: on the theory of the slope parameter". *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **92**(0), 367-371, DOI [10.1016/0169-4332\(95\)00257-X](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00257-X).
- [71] Mönch, W. "Role of virtual gap states and defects in metal-semiconductor contacts". *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(12), 1260-1263, DOI [10.1103/PhysRevLett.58.1260](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1260).

-
- [72] Tersoff, J. "Schottky Barrier Heights and the Continuum of Gap States". *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**(6), 465-468, DOI [10.1103/PhysRevLett.52.465](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.465).
- [73] Houssa, M. *High k Gate Dielectrics*. CRC Press, 2003. ISBN 978-1-420-03414-1.
- [74] Ashkenov, N.; Mbenkum, B.N.; Bundesmann, C.; Riede, V.; Lorenz, M.; Spemann, D.; Kaidashev, E.M.; Kasic, A.; Schubert, M.; Grundmann, M.; Wagner, G.; Neumann, H.; Darakchieva, V.; Arwin, H.; Monemar, B. "Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films". *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(1), 126-133, DOI [10.1063/1.1526935](https://doi.org/10.1063/1.1526935).
- [75] Groner, M.D.; Elam, J.W.; Fabreguette, F.H.; George, S.M. "Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates". *Thin Solid Films*, 2002, **413**(1-2), 186-197, DOI [10.1016/S0040-6090\(02\)00438-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00438-8).
- [76] Huff, H.; Gilmer, D. *High Dielectric Constant Materials: VLSI MOSFET Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. ISBN 978-3-540-26462-0, DOI [10.1007/b137574](https://doi.org/10.1007/b137574).
- [77] Robertson, J. "Band offsets, Schottky barrier heights, and their effects on electronic devices". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2013, **31**(5), DOI [10.1116/1.4818426](https://doi.org/10.1116/1.4818426).
- [78] Robertson, J. "High dielectric constant oxides". *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2004, **28**(03), 265-291, DOI [10.1051/epjap:2004206](https://doi.org/10.1051/epjap:2004206).
- [79] Robertson, J.; Falabretti, B. "Band offsets of high K gate oxides on high mobility semiconductors". *Materials Science and Engineering: B*, 2006, **135**(3), 267-271, DOI [10.1016/j.mseb.2006.08.017](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.08.017).
- [80] Robertson, J.; Falabretti, B. "Band offsets of high K gate oxides on III-V semiconductors". *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(1), -, DOI [10.1063/1.2213170](https://doi.org/10.1063/1.2213170).
- [81] Klein, A. "Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule". *Thin Solid Films*, 2012, **520**(10), 3721-3728, DOI [10.1016/j.tsf.2011.10.055](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.055).
- [82] Thuselt, F. *Physik der Halbleiterbauelemente*. 2 ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. ISBN 978-3-642-20032-8, DOI [10.1007/978-3-642-20032-8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-20032-8).
- [83] Mizrah, T.; Adler, D. "Operation of ITO/Si heterojunction solar cells". *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**(10), 682-684, DOI [10.1063/1.88901](https://doi.org/10.1063/1.88901).
- [84] Zebbar, N.; Kheireddine, Y.; Mokkedem, K.; Hafdallah, A.; Kechouane, M.; Aida, M.S. "Structural, optical and electrical properties of n-ZnO/p-Si heterojunction prepared by ultrasonic spray". *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2011, **14**(3-4), 229-234, DOI [10.1016/j.mssp.2011.03.001](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.03.001).
- [85] Bergmann, L.; Schaefer, C.; Kassing, R.; Blügel, S. *Lehrbuch der Experimentalphysik 6: Festkörper*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2005. ISBN 978-3-11-019815-7, DOI [10.1515/9783110198157](https://doi.org/10.1515/9783110198157).
- [86] Bardeen, J. "Tunnelling from a Many-Particle Point of View". *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **6**(2), 57-59, DOI [10.1103/PhysRevLett.6.57](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57).
- [87] Harrison, W.A. "Tunneling from an Independent-Particle Point of View". *Phys. Rev.*, 1961, **123**(1), 85-89, DOI [10.1103/PhysRev.123.85](https://doi.org/10.1103/PhysRev.123.85).
- [88] Wolf, M. "Limitations and Possibilities for Improvement of Photovoltaic Solar Energy Converters: Part I: Considerations for Earth's Surface Operation". *Proc. IRE*, 1960, **48**(7), 1246-1263, DOI [10.1109/JRPROC.1960.287647](https://doi.org/10.1109/JRPROC.1960.287647).
- [89] Yeh, D.-K.; DeMassa, T.A. "Computer analysis of induced-inversion layer MOS solar cells". *Solid-State Electron.*, 1984, **27**(3), 283-292, DOI [10.1016/0038-1101\(84\)90125-4](https://doi.org/10.1016/0038-1101(84)90125-4).
- [90] Suntola, T.; Antson, J. Method for producing compound thin films. US Patent 4,058,430, 1977.
- [91] Suntola, T.; Antson, J.; Pakkala, A.; Lindfors, S. "Atomic layer epitaxy for producing EL thin films, SID International Symposium in San Diego, California, 29 April-1 May 1980". *Digest of Technical Papers, SID*, 1980, 108.
- [92] Suntola, T.S.; Pakkala, A.J.; Lindfors, S.G. Apparatus for performing growth of compound thin films. US Patent 4,389,973, 1983.
- [93] Suntola, T.S.; Pakkala, A.J.; Lindfors, S.G. Method for performing growth of compound thin films. US Patent 4,413,022, 1983.
- [94] Seshan, K. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition)*. Norwich, NY, USA: William Andrew Publishing/Noyes, 2002. ISBN 978-0-8155-1442-8, DOI [10.1016/B978-081551442-8.50001-8](https://doi.org/10.1016/B978-081551442-8.50001-8).
- [95] Puurunen, R.L. "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process". *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(12), 121301, DOI [10.1063/1.1940727](https://doi.org/10.1063/1.1940727).
- [96] Wu, L.; Eisenbraun, E. "Hydrogen plasma-enhanced atomic layer deposition of copper thin films". *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2007, **25**(6), 2581-2585, DOI [10.1116/1.2779050](https://doi.org/10.1116/1.2779050).
-

- [97] Lee, Y.J.; Kang, S.-W. "Study on the characteristics of aluminum thin films prepared by atomic layer deposition". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2002, **20**(6), 1983-1988, DOI [10.1116/1.1513636](https://doi.org/10.1116/1.1513636).
- [98] Leskelä, M.; Ritala, M. "Atomic Layer Epitaxy in Deposition of Various Oxide and Nitride Thin Films". *J. Phys. IV France*, 1995, **05**(C5), C5-937-C935-951, DOI [10.1051/jphyscol:19955111](https://doi.org/10.1051/jphyscol:19955111)
- [99] van Hemmen, J.L.; Heil, S.B.S.; Klootwijk, J.H.; Roozeboom, F.; Hodson, C.J.; van de Sanden, M.C.M.; Kessels, W.M.M. "Plasma and Thermal ALD of Al₂O₃ in a Commercial 200 mm ALD Reactor". *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(7), G165-G169, DOI [10.1149/1.2737629](https://doi.org/10.1149/1.2737629).
- [100] Gosset, L.G.; Damlencourt, J.F.; Renault, O.; Rouchon, D.; Holliger, P.; Ermoloeff, A.; Trimaille, I.; Ganem, J.J.; Martin, F.; Séméria, M.N. "Interface and material characterization of thin Al₂O₃ layers deposited by ALD using TMA/H₂O". *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **303**(1), 17-23, DOI [10.1016/S0022-3093\(02\)00958-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)00958-4).
- [101] Talkenberg, F. *Atomlagenabscheidung dünner transparenter leitfähiger Metalloxidschichten und Anwendung in einer nanostrukturierten Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle: Herstellung und Charakterisierung. Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2011.
- [102] Niskanen, A.; Arstila, K.; Ritala, M.; Leskelä, M. "Low-Temperature Deposition of Aluminum Oxide by Radical Enhanced Atomic Layer Deposition". *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(7), F90-F93, DOI [10.1149/1.1931471](https://doi.org/10.1149/1.1931471)
- [103] Potts, S.E.; Keuning, W.; Langereis, E.; Dingemans, G.; M., M.C.; M., W.M. "Low Temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Thin Films". *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(7), P66-P74, DOI [10.1149/1.3428705](https://doi.org/10.1149/1.3428705)
- [104] Rossnagel, S.M.; Sherman, A.; Turner, F. "Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers". *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, **18**(4), 2016-2020, DOI [10.1116/1.1305809](https://doi.org/10.1116/1.1305809).
- [105] Hiltunen, L.; Kattelus, H.; Leskelä, M.; Mäkelä, M.; Niinistö, L.; Nykänen, E.; Soininen, P.; Tiittad, M. "Growth and characterization of aluminium oxide thin films deposited from various source materials by atomic layer epitaxy and chemical vapor deposition processes". *Mater. Chem. Phys.*, 1991, **28**(4), 379-388, DOI [10.1016/0254-0584\(91\)90073-4](https://doi.org/10.1016/0254-0584(91)90073-4).
- [106] Ritala, M.; Leskela, M.; Niinisto, L.; Haussalo, P. "Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films". *Chem. Mater.*, 1993, **5**(8), 1174-1181, DOI [10.1021/cm00032a023](https://doi.org/10.1021/cm00032a023).
- [107] Elers, K.-E.; Ritala, M.; Leskelä, M.; Rauhala, E. "NbCl₅ as a precursor in atomic layer epitaxy". *Appl. Surf. Sci.*, 1994, **82-83**, 468-474, DOI [10.1016/0169-4332\(94\)90260-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90260-7).
- [108] Juppo, M.; Ritala, M.; Leskelä, M. "Deposition of copper films by an alternate supply of CuCl and Zn". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, **15**(4), 2330-2333, DOI [10.1116/1.580743](https://doi.org/10.1116/1.580743).
- [109] Wagner, R.S.; Ellis, W.C. "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth". *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**(5), 89-90, DOI [10.1063/1.1753975](https://doi.org/10.1063/1.1753975).
- [110] Henri, J.; Han, G.; Meint de, B.; Miko, E.; Jan, F. "A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology". *J. Micromech. Microeng.*, 1996, **6**(1), 14, DOI [10.1088/0960-1317/6/1/002](https://doi.org/10.1088/0960-1317/6/1/002).
- [111] Kumaravelu, G.; Alkai, M.M.; Bittar, A. "Surface texturing for silicon solar cells using reactive ion etching technique". *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, 2002, 258-261, DOI [10.1109/PVSC.2002.1190507](https://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190507).
- [112] Liu, G.; Young, K.L.; Liao, X.; Personick, M.L.; Mirkin, C.A. "Anisotropic Nanoparticles as Shape-Directing Catalysts for the Chemical Etching of Silicon". *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(33), 12196-12199, DOI [10.1021/ja4061867](https://doi.org/10.1021/ja4061867).
- [113] Hui, F.; Yin, W.; Jiahao, Z.; Jing, Z. "Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays". *Nanotechnology*, 2006, **17**(15), 3768, DOI [10.1088/0957-4484/17/15/026](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/026).
- [114] Hochbaum, A.I.; Gargas, D.; Hwang, Y.J.; Yang, P. "Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires". *Nano Lett.*, 2009, **9**(10), 3550-3554, DOI [10.1021/nl9017594](https://doi.org/10.1021/nl9017594).
- [115] Peng, K.; Wu, Y.; Fang, H.; Zhong, X.; Xu, Y.; Zhu, J. "Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**(18), 2737-2742, DOI [10.1002/anie.200462995](https://doi.org/10.1002/anie.200462995).
- [116] Sivakov, V.; Voigt, F.; Hoffmann, B.; Gerliz, V.; Christiansen, S. "Wet-Chemically Etched Silicon Nanowire Architectures: Formation and Properties". In: Hashim, A. ed. *Nanowires-Fundamental Research. Intech. InTech*, 2011, S. 45-80, ISBN 978-953-307-327-9, DOI [10.5772/16736](https://doi.org/10.5772/16736).
- [117] Geyer, N.; Fuhrmann, B.; Leipner, H.S.; Werner, P. "Ag-Mediated Charge Transport during Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon Nanowires". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(10), 4302-4308, DOI [10.1021/am400510f](https://doi.org/10.1021/am400510f).

-
- [118] Peng, K.; Zhang, M.; Lu, A.; Wong, N.-B.; Zhang, R.; Lee, S.-T. "Ordered silicon nanowire arrays via nanosphere lithography and metal-induced etching". *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(16), 163123, DOI [10.1063/1.2724897](https://doi.org/10.1063/1.2724897).
- [119] Zhang, M.-L.; Peng, K.-Q.; Fan, X.; Jie, J.-S.; Zhang, R.-Q.; Lee, S.-T.; Wong, N.-B. "Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(12), 4444-4450, DOI [10.1021/jp077053o](https://doi.org/10.1021/jp077053o).
- [120] Chartier, C.; Bastide, S.; Lévy-Clément, C. "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂". *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(17), 5509-5516, DOI [10.1016/j.electacta.2008.03.009](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009).
- [121] Chen, P.-H.; Peng, H.-Y.; Hsieh, C.-M.; Chyu, M.K. "The characteristic behavior of TMAH water solution for anisotropic etching on both Silicon substrate and SiO₂ layer". *Sensors and Actuators A: Physical*, 2001, **93**(2), 132-137, DOI [10.1016/S0924-4247\(01\)00639-2](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00639-2).
- [122] Oh, J.; Yuan, H.-C.; Branz, H.M. "An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures". *Nat Nano*, 2012, **7**(11), 743-748, DOI [10.1038/nnano.2012.166](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.166).
- [123] Tabata, O.; Asahi, R.; Funabashi, H.; Shimaoka, K.; Sugiyama, S. "Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions". *Sensors and Actuators A: Physical*, 1992, **34**(1), 51-57, DOI [10.1016/0924-4247\(92\)80139-T](https://doi.org/10.1016/0924-4247(92)80139-T).
- [124] Thong, J.T.L.; Choi, W.K.; Chong, C.W. "TMAH etching of silicon and the interaction of etching parameters". *Sensors and Actuators A: Physical*, 1997, **63**(3), 243-249, DOI [10.1016/S0924-4247\(97\)80511-0](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(97)80511-0).
- [125] Ou, W.; Zhang, Y.; Li, H.; Zhao, L.; Zhou, C.; Diao, H.; Liu, M.; Lu, W.; Zhang, J.; Wang, W. "Texturization of mono-crystalline silicon solar cells in TMAH without the addition of surfactant". *J. Semicond.*, 2010, **31**(10), 106002, DOI [10.1088/1674-4926/31/10/106002](https://doi.org/10.1088/1674-4926/31/10/106002).
- [126] Sato, K.; Shikida, M.; Yamashiro, T.; Asaumi, K.; Iriye, Y.; Yamamoto, M. "Anisotropic etching rates of single-crystal silicon for TMAH water solution as a function of crystallographic orientation". *Sensors and Actuators A: Physical*, 1999, **73**(1-2), 131-137, DOI [10.1016/S0924-4247\(98\)00271-4](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00271-4).
- [127] Wolf, M.; Rauschenbach, H. "Series resistance effects on solar cell measurements". *Advanced Energy Conversion*, 1963, **3**(2), 455-479, DOI [10.1016/0365-1789\(63\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0365-1789(63)90063-8).
- [128] Araujo, G.L.; Sanchez, E. "A new method for experimental determination of the series resistance of a solar cell". *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 1982, **29**(10), 1511-1513, DOI [10.1109/T-ED.1982.20906](https://doi.org/10.1109/T-ED.1982.20906).
- [129] Pysch, D.; Mette, A.; Glunz, S.W. "A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**(18), 1698-1706, DOI [10.1016/j.solmat.2007.05.026](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.026).
- [130] Norde, H. "A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance". *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**(7), 5052-5053, DOI [10.1063/1.325607](https://doi.org/10.1063/1.325607).
- [131] Sato, K.; Yasumura, Y. "Study of forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance". *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(9), 3655-3657, DOI [10.1063/1.335750](https://doi.org/10.1063/1.335750).
- [132] Ocak, Y.S.; Kulakci, M.; Kılıçoğlu, T.; Turan, R.; Akkılıç, K. "Current-voltage and capacitance-voltage characteristics of a Sn/Methylene Blue/p-Si Schottky diode". *Synth. Met.*, 2009, **159**(15-16), 1603-1607, DOI [10.1016/j.synthmet.2009.04.024](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.04.024).
- [133] Prasanna Lakshmi, B.; Rajagopal Reddy, V.; Janardhanam, V.; Siva Pratap Reddy, M.; Lee, J.-H. "Effect of annealing temperature on the electrical properties of Au/Ta₂O₅/n-GaN metal-insulator-semiconductor (MIS) structure". *Appl. Phys. A*, 2013, **113**(3), 713-722, DOI [10.1007/s00339-013-7797-x](https://doi.org/10.1007/s00339-013-7797-x).
- [134] Aubry, V.; Meyer, F. "Schottky diodes with high series resistance: Limitations of forward I-V methods". *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(12), 7973-7984, DOI [10.1063/1.357909](https://doi.org/10.1063/1.357909).
- [135] Cibils, R.M.; Buitrago, R.H. "Forward I-V plot for nonideal Schottky diodes with high series resistance". *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(2), 1075-1077, DOI [10.1063/1.336222](https://doi.org/10.1063/1.336222).
- [136] Dhakal, T.; Vanhart, D.; Christian, R.; Nandur, A.; Sharma, A.; Westgate, C.R. "Growth morphology and electrical/optical properties of Al-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2012, **30**(2), 021202, DOI [10.1116/1.3687939](https://doi.org/10.1116/1.3687939).
- [137] Keun Kim, S.; Seong Hwang, C.; Ko Park, S.-H.; Jin Yun, S. "Comparison between ZnO films grown by atomic layer deposition using H₂O or O₃ as oxidant". *Thin Solid Films*, 2005, **478**(1-2), 103-108, DOI [10.1016/j.tsf.2004.10.015](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.015).
-

- [138] Lee, D.-J.; Kim, H.-M.; Kwon, J.-Y.; Choi, H.; Kim, S.-H.; Kim, K.-B. "Structural and Electrical Properties of Atomic Layer Deposited Al-Doped ZnO Films". *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**(3), 448-455, DOI [10.1002/adfm.201001342](https://doi.org/10.1002/adfm.201001342).
- [139] Xu, M.; Zhang, C.; Ding, S.-J.; Lu, H.-L.; Chen, W.; Sun, Q.-Q.; Zhang, D.W.; Wang, L.-K. "Mechanism of interfacial layer suppression after performing surface $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ pretreatment during atomic layer deposition of Al_2O_3 ". *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(10), 106101, DOI [10.1063/1.2388044](https://doi.org/10.1063/1.2388044).
- [140] Shinohara, M.; Kuwano, T.; Akama, Y.; Kimura, Y.; Niwano, M.; Ishida, H.; Hatakeyama, R. "Interaction of hydrogen-terminated Si(100), (110), and (111) surfaces with hydrogen plasma investigated by in situ real-time infrared absorption spectroscopy". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, **21**(1), 25, DOI [10.1116/1.1524146](https://doi.org/10.1116/1.1524146).
- [141] Frank, M.M.; Chabal, Y.J.; Green, M.L.; Delabie, A.; Brijs, B.; Wilk, G.D.; Ho, M.-Y.; da Rosa, E.B.O.; Baumvol, I.J.R.; Stedile, F.C. "Enhanced initial growth of atomic-layer-deposited metal oxides on hydrogen-terminated silicon". *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(4), 740, DOI [10.1063/1.1595719](https://doi.org/10.1063/1.1595719).
- [142] Frank, M.M.; Wang, Y.; Ho, M.-T.; Brewer, R.T.; Moumen, N.; Chabal, Y.J. "Hydrogen Barrier Layer Against Silicon Oxidation during Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 and HfO_2 ". *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(2), G44, DOI [10.1149/1.2405839](https://doi.org/10.1149/1.2405839).
- [143] Bethge, O.; Nobile, M.; Abermann, S.; Glaser, M.; Bertagnolli, E. "ALD grown bilayer junction of ZnO:Al and tunnel oxide barrier for SIS solar cell". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2013, **117**(0), 178-182, DOI [10.1016/j.solmat.2013.04.028](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.04.028).
- [144] Romero, R.; López, M.C.; Leinen, D.; Martín, F.; Ramos-Barrado, J.R. "Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis". *Materials Science and Engineering: B*, 2004, **110**(1), 87-93, DOI [10.1016/j.mseb.2004.03.010](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.03.010).
- [145] Quemener, V.; Alnes, M.; Vines, L.; Rauwel, P.; Nilsen, O.; Fjellvåg, H.; Monakhov, E.V.; Svensson, B.G. "The work function of n-ZnO deduced from heterojunctions with Si prepared by ALD". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, **45**(31), 315101, DOI [10.1088/0022-3727/45/31/315101](https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/31/315101).
- [146] Li, F.; Nathan, A. *CCD Image Sensors in Deep-Ultraviolet*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. ISBN 978-3-540-27412-4, DOI [10.1007/b139047](https://doi.org/10.1007/b139047).
- [147] Choi, Y.S.; Nishida, T.; Thompson, S.E. "Impact of mechanical stress on direct and trap-assisted gate leakage currents in p-type silicon metal-oxide-semiconductor capacitors". *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(17), 173507, DOI [10.1063/1.2917717](https://doi.org/10.1063/1.2917717).
- [148] Du, H.W.; Yang, J.; Li, Y.H.; Xu, F.; Xu, J.; Ma, Z.Q. "Preparation of ITO/ SiO_x /n-Si solar cells with non-decline potential field and hole tunneling by magnetron sputtering". *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**(9), 093508, DOI [10.1063/1.4914325](https://doi.org/10.1063/1.4914325).
- [149] Houssa, M.; Tuominen, M.; Naili, M.; Afanas'ev, V.; Stesmans, A.; Haukka, S.; Heyns, M.M. "Trap-assisted tunneling in high permittivity gate dielectric stacks". *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(12), 8615, DOI [10.1063/1.373587](https://doi.org/10.1063/1.373587).
- [150] Kang, J.; Kim, Y.-H.; Bang, J.; Chang, K.J. "Direct and defect-assisted electron tunneling through ultrathin SiO_2 layers from first principles". *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(19), 195321, DOI [10.1103/PhysRevB.77.195321](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195321).
- [151] Dingemans, G.; Beyer, W.; van de Sanden, M.C.M.; Kessels, W.M.M. "Hydrogen induced passivation of Si interfaces by Al_2O_3 films and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ stacks". *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(15), 152106, DOI [10.1063/1.3497014](https://doi.org/10.1063/1.3497014).
- [152] Ono, T. "First-principles study of leakage current through a Si/ SiO_2 interface". *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(19), 195326, DOI [10.1103/PhysRevB.79.195326](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195326).
- [153] Poindexter, E.H. "Chemical reactions of hydrogenous species in the system". *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **187**(0), 257-263, DOI [10.1016/0022-3093\(95\)00146-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00146-8).
- [154] Revesz, A.G. "The Role of Hydrogen in SiO_2 Films on Silicon". *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**(1), 122, DOI [10.1149/1.2128967](https://doi.org/10.1149/1.2128967).
- [155] Jeon, I.S.; Park, J.; Eom, D.; Hwang, C.S.; Kim, H.J.; Park, C.J.; Cho, H.Y.; Lee, J.-H.; Lee, N.-I.; Kang, H.-K. "Investigation of interface trap states in $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ capacitor by deep level transient spectroscopy". *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(7), 1066, DOI [10.1063/1.1554773](https://doi.org/10.1063/1.1554773).
- [156] Asuha; Kobayashi, T.; Maida, O.; Inoue, M.; Takahashi, M.; Todokoro, Y.; Kobayashi, H. "Ultrathin silicon dioxide layers with a low leakage current density formed by chemical oxidation of Si". *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(18), 3410, DOI [10.1063/1.1517723](https://doi.org/10.1063/1.1517723).
- [157] Wong, H.; Iwai, H. "On the scaling issues and high- κ replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors". *Microelectron. Eng.*, 2006, **83**(10), 1867-1904, DOI [10.1016/j.mee.2006.01.271](https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.01.271).

-
- [158] Ng, K.K.; Card, H.C. "A comparison of majority- and minority-carrier silicon MIS solar cells". *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 1980, **27**(4), 716-724, DOI [10.1109/T-ED.1980.19927](https://doi.org/10.1109/T-ED.1980.19927).
- [159] Dingemans, G.; Terlinden, N.M.; Verheijen, M.A.; van de Sanden, M.C.M.; Kessels, W.M.M. "Controlling the fixed charge and passivation properties of Si(100)/Al₂O₃ interfaces using ultrathin SiO₂ interlayers synthesized by atomic layer deposition". *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**(9), 093715, DOI [10.1063/1.3658246](https://doi.org/10.1063/1.3658246).
- [160] Wang, J.; Mottaghian, S.S.; Baroughi, M.F. "Passivation Properties of Atomic-Layer-Deposited Hafnium and Aluminum Oxides on Si Surfaces". *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 2012, **59**(2), 342-348, DOI [10.1109/TED.2011.2176943](https://doi.org/10.1109/TED.2011.2176943).
- [161] Ng, K.K.; Card, H.C. "Asymmetry in the SiO₂ tunneling barriers to electrons and holes". *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(4), 2153-2157, DOI [10.1063/1.327888](https://doi.org/10.1063/1.327888).
- [162] Blank, O.; Reisinger, H.; Stengl, R.; Gutsche, M.; Wiest, F.; Capodieci, V.; Schulze, J.; Eisele, I. "A model for multistep trap-assisted tunneling in thin high-k dielectrics". *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(4), 044107, DOI [10.1063/1.1849428](https://doi.org/10.1063/1.1849428).
- [163] Shannon, J.M. "Control of Schottky barrier height using highly doped surface layers". *Solid-State Electron.*, 1976, **19**(6), 537-543, DOI [10.1016/0038-1101\(76\)90019-8](https://doi.org/10.1016/0038-1101(76)90019-8).
- [164] Nolting, W. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. ISBN 978-3-642-25403-1, DOI [10.1007/978-3-642-25403-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-25403-1).
- [165] Roy, A.M.; Lin, J.; Saraswat, K.C. "The Effect of Fixed Charge in Tunnel-Barrier Contacts for Fermi-Level Depinning in Germanium". *Electron Device Letters, IEEE*, 2012, **33**(6), 761-763, DOI [10.1109/LED.2012.2191386](https://doi.org/10.1109/LED.2012.2191386).
- [166] Richards, B.S.; Cotter, J.E.; Honsberg, C.B. "Enhancing the surface passivation of TiO₂ coated silicon wafers". *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(7), 1123-1125, DOI [10.1063/1.1445810](https://doi.org/10.1063/1.1445810).
- [167] De Merchant, J.; Cocivera, M. "Preparation and doping of zinc oxide using spray pyrolysis". *Chem. Mater.*, 1995, **7**(9), 1742-1749, DOI [10.1021/cm00057a026](https://doi.org/10.1021/cm00057a026).
- [168] Kim, H.; Horwitz, J.S.; Kim, W.H.; Mäkinen, A.J.; Kafafi, Z.H.; Chrisey, D.B. "Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes". *Thin Solid Films*, 2002, **420-421**, 539-543, DOI [10.1016/S0040-6090\(02\)00836-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00836-2).
- [169] Minami, T.; Yamamoto, T.; Miyata, T. "Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering". *Thin Solid Films*, 2000, **366**(1-2), 63-68, DOI [10.1016/S0040-6090\(00\)00731-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00731-8).
- [170] Kim, K.-K.; Niki, S.; Oh, J.-Y.; Song, J.-O.; Seong, T.-Y.; Park, S.-J.; Fujita, S.; Kim, S.-W. "High electron concentration and mobility in Al-doped n-ZnO epilayer achieved via dopant activation using rapid-thermal annealing". *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(6), 066103, DOI [10.1063/1.1863416](https://doi.org/10.1063/1.1863416).
- [171] Stephens, R.B.; Cody, G.D. "Optical reflectance and transmission of a textured surface". *Thin Solid Films*, 1977, **45**(1), 19-29, DOI [10.1016/0040-6090\(77\)90197-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90197-3).
- [172] Chattopadhyay, S.; Huang, Y.F.; Jen, Y.J.; Ganguly, A.; Chen, K.H.; Chen, L.C. "Anti-reflecting and photonic nanostructures". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010, **69**(1-3), 1-35, DOI [10.1016/j.mser.2010.04.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.04.001).
- [173] Boden, S.A.; Bagnall, D.M. "Tunable reflection minima of nanostructured antireflective surfaces". *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(13), 133108, DOI [10.1063/1.2993231](https://doi.org/10.1063/1.2993231).
- [174] Chen, C.; Jia, R.; Yue, H.; Li, H.; Liu, X.; Ye, T.; Kasai, S.; Tamotsu, H.; Wu, N.; Wang, S.; Chu, J.; Xu, B. "Silicon nanostructure solar cells with excellent photon harvesting". *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2011, **29**(2), 021014, DOI [10.1116/1.3548876](https://doi.org/10.1116/1.3548876).
- [175] Syu, H.-J.; Shiu, S.-C.; Lin, C.-F. "Silicon nanowire/organic hybrid solar cell with efficiency of 8.40%". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, **98**, 267-272, DOI [10.1016/j.solmat.2011.11.003](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.003).
- [176] Green, M.A. "Accuracy of analytical expressions for solar cell fill factors". *Solar Cells*, 1982, **7**(3), 337-340, DOI [10.1016/0379-6787\(82\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0379-6787(82)90057-6).
- [177] Deceglie, M.G.; Ferry, V.E.; Alivisatos, A.P.; Atwater, H.A. "Design of Nanostructured Solar Cells Using Coupled Optical and Electrical Modeling". *Nano Lett.*, 2012, **12**(6), 2894-2900, DOI [10.1021/nl300483y](https://doi.org/10.1021/nl300483y).
- [178] Kato, S.; Kurokawa, Y.; Miyajima, S.; Watanabe, Y.; Yamada, A.; Ohta, Y.; Niwa, Y.; Hirota, M. "Improvement of carrier diffusion length in silicon nanowire arrays using atomic layer deposition". *Nanoscale Research Letters*, 2013, **8**(1), 1-8, DOI [10.1186/1556-276X-8-361](https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-361).
- [179] Otto, M.; Kroll, M.; Käsebier, T.; Salzer, R.; Tünnermann, A.; Wehrspohn, R.B. "Extremely low surface recombination velocities in black silicon passivated by atomic layer deposition". *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**(19), 191603, DOI [10.1063/1.4714546](https://doi.org/10.1063/1.4714546).
-

- [180] Repo, P.; Haarahiltunen, A.; Sainiemi, L.; Yli-Koski, M.; Talvitie, H.; Schubert, M.C.; Savin, H. "Effective Passivation of Black Silicon Surfaces by Atomic Layer Deposition". *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 2013, **3**(1), 90-94, DOI [10.1109/JPHOTOV.2012.2210031](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2012.2210031).
- [181] Wang, X.; Peng, K.-Q.; Pan, X.-J.; Chen, X.; Yang, Y.; Li, L.; Meng, X.-M.; Zhang, W.-J.; Lee, S.-T. "High-Performance Silicon Nanowire Array Photoelectrochemical Solar Cells through Surface Passivation and Modification". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(42), 9861-9865, DOI [10.1002/anie.201104102](https://doi.org/10.1002/anie.201104102).
- [182] Kayes, B.M.; Atwater, H.A.; Lewis, N.S. "Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells". *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(11), 114302, DOI [10.1063/1.1901835](https://doi.org/10.1063/1.1901835).
- [183] Kelzenberg, M.D.; Boettcher, S.W.; Petykiewicz, J.A.; Turner-Evans, D.B.; Putnam, M.C.; Warren, E.L.; Spurgeon, J.M.; Briggs, R.M.; Lewis, N.S.; Atwater, H.A. "Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications". *Nat Mater*, 2010, **9**(3), 239-244, DOI [10.1038/nmat2635](https://doi.org/10.1038/nmat2635).
- [184] Talkenberg, F.; Illhardt, S.; Radnóczy, G.Z.; Pécz, B.; Schmidl, G.; Schleusener, A.; Dikhanbayev, K.; Mussabek, G.; Gudovskikh, A.; Sivakov, V. "Atomic layer deposition precursor step repetition and surface plasma pretreatment influence on semiconductor-insulator-semiconductor heterojunction solar cell". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2015, **33**(4), 041101, DOI [10.1116/1.4921726](https://doi.org/10.1116/1.4921726).
- [185] Wolf, E.L. *Principles of electron tunneling spectroscopy*. Oxford University Press, 2012. ISBN 0-199-58949-6, DOI [10.1093/acprof:oso/9780199589494.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199589494.001.0001).
- [186] Cai, J.; Sah, C.-T. "Gate tunneling currents in ultrathin oxide metal-oxide-silicon transistors". *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(4), 2272-2285, DOI [10.1063/1.1337596](https://doi.org/10.1063/1.1337596).
- [187] Freeman, L.B.; Dahlke, W.E. "Theory of tunneling into interface states". *Solid-State Electron.*, 1970, **13**(11), 1483-1503, DOI [10.1016/0038-1101\(70\)90084-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(70)90084-5).
- [188] Li, Y.P.; Ching, W.Y. "Band structures of all polycrystalline forms of silicon dioxide". *Physical Review B*, 1985, **31**(4), 2172-2179, DOI [10.1103/PhysRevB.31.2172](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.2172).
- [189] Langereis, E.; Keijmel, J.; van de Sanden, M.C.M.; Kessels, W.M.M. "Surface chemistry of plasma-assisted atomic layer deposition of Al₂O₃ studied by infrared spectroscopy". *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(23), 231904, DOI [10.1063/1.2940598](https://doi.org/10.1063/1.2940598).
- [190] Yousfi, E.B.; Fouache, J.; Lincot, D. "Study of atomic layer epitaxy of zinc oxide by in-situ quartz crystal microgravimetry". *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **153**(4), 223-234, DOI [10.1016/S0169-4332\(99\)00330-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00330-X).
- [191] Chen, W.; Sun, Q.-Q.; Xu, M.; Ding, S.-J.; Zhang, D.W.; Wang, L.-K. "Atomic Layer Deposition of Hafnium Oxide from Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium and Water Precursors". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(17), 6495-6499, DOI [10.1021/jp070362u](https://doi.org/10.1021/jp070362u).
- [192] Sperling, B.A.; Kimes, W.A.; Maslar, J.E. "Reflection absorption infrared spectroscopy during atomic layer deposition of HfO₂ films from tetrakis(ethylmethylamido)hafnium and water". *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**(16), 5035-5041, DOI [10.1016/j.apsusc.2010.03.050](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.050).
- [193] Liu, X.; Ramanathan, S.; Longdergan, A.; Srivastava, A.; Lee, E.; Seidel, T.E.; Barton, J.T.; Pang, D.; Gordon, R.G. "ALD of Hafnium Oxide Thin Films from Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium and Ozone". *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(3), G213-G219, DOI [10.1149/1.1859631](https://doi.org/10.1149/1.1859631).
- [194] Xie, Q.; Jiang, Y.-L.; Detavernier, C.; Deduytsche, D.; Van Meirhaeghe, R.L.; Ru, G.-P.; Li, B.-Z.; Qu, X.-P. "Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂O". *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(8), 083521, DOI [10.1063/1.2798384](https://doi.org/10.1063/1.2798384).
- [195] Rai, V.R.; Agarwal, S. "In situ diagnostics for studying gas-surface reactions during thermal and plasma-assisted atomic layer deposition". *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2012, **30**(1), 01A158, DOI [10.1116/1.3670404](https://doi.org/10.1116/1.3670404).
- [196] Energy, U.S.D.o., National Renewable Energy Laboratory: *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5* [online], [Zugriff am: 15.04.2015]. Verfügbar unter: <http://redc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Florian Talkenberg
Geburt: 17.02.1982 in Lübeck
Familienstand: ledig, keine Kinder

Schulausbildung

1994-2003 Christian-von-Dohm Gymnasium, Goslar
• **Allgemeine Hochschulreife (Abitur)**

Wehrdienst

07.2003-03.2004 Grundwehrdienst: Heeresflugabwehrbrigade 100, Fuldataal

Studium

04.2004-02.2011 Studium Physik-Diplom, Physikalisch-Astronomische-Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität, Jena
• Diplomarbeit am Institut für Photonische Technologien (IPHT), Jena
• **Diplom-Physiker**

01.2012-heute Promotion (Dr. rer. nat.), Physikalisch-Astronomische-Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität, Jena

Beruflicher Werdegang

03.2011-12.2014 wissenschaftlicher Mitarbeiter (50 %), Leibniz-Institut für Photonische Technologien (IPHT), Jena

Jena, 14.12.2015
Ort, Datum

Unterschrift

Eigene Publikationen

- [1] **Talkenberg, F.**; Illhardt, S.; Radnóczy, G.Z.; Pécz, B.; Schmidl, G.; Schleusener, A.; Dikhanbayev, K.; Mussabek, G.; Gudovskikh, A.; Sivakov, V. "Atomic layer deposition precursor step repetition and surface plasma pretreatment influence on semiconductor–insulator–semiconductor heterojunction solar cell". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2015, **33**(4), 041101, DOI [10.1116/1.4921726](https://doi.org/10.1116/1.4921726).
- [2] Morozov, I.A.; Gudovskikh, A.S.; Kudryashov, D.A.; Nikitina, E.V.; **Talkenberg, F.**; Schleusener, A.; Bochmann, A.; Sivakov, V. "*a*-Si:H/*c*-Si Heterojunction Solar Cell Based on Top-Down Silicon Nanostructures". *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2015, **9**(6), 723-727, DOI [10.1166/jno.2014.1669](https://doi.org/10.1166/jno.2014.1669).
- [3] Wieduwilt, T.; Dellith, J.; **Talkenberg, F.**; Bartelt, H.; Schmidt, M.A. "Reflectivity enhanced refractive index sensor based on a fiber-integrated Fabry-Perot microresonator". *Opt. Express*, 2014, **22**(21), 25333-25346, DOI [10.1364/OE.22.025333](https://doi.org/10.1364/OE.22.025333).
- [4] Osminkina, L.; Sivakov, V.; Mysov, G.; Georgobiani, V.; Natashina, U.; **Talkenberg, F.**; Solovyev, V.; Kudryavtsev, A.; Timoshenko, V. "Nanoparticles prepared from porous silicon nanowires for bio-imaging and sonodynamic therapy". *Nanoscale Research Letters*, 2014, **9**(1), 1-7, DOI [10.1186/1556-276X-9-463](https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-463).
- [5] Woetzel, S.; **Talkenberg, F.**; Scholtes, T.; Ijsselsteijn, R.; Schultze, V.; Meyer, H.G. "Lifetime improvement of micro-fabricated alkali vapor cells by atomic layer deposited wall coatings". *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **221**, 158-162, DOI [10.1016/j.surfcoat.2013.01.044](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.044).
- [6] Osminkina, L.; Gonchar, K.; Marshov, V.; Bunkov, K.; Petrov, D.; Golovan, L.; **Talkenberg, F.**; Sivakov, V.; Timoshenko, V. "Optical properties of silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching: evidences for light localization effect". *Nanoscale Research Letters*, 2012, **7**(1), 1-6, DOI [10.1186/1556-276X-7-524](https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-524).

Danksagung

Mein erster Dank richtet sich an Prof. Dr. Frank Schmidl für die hervorragende und motivierende Betreuung, die konstruktiven Vorschläge und die Möglichkeit zur Promotion an der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Dr. Vladimir Sivakov danke ich für die Idee zu diesem interessanten Thema der Arbeit sowie für seine Unterstützung und seinen Rat. Ihm und Alexander Schleusener danke ich für die freundschaftliche und kollegiale Zusammenarbeit und die stets gute Atmosphäre in der Arbeitsgruppe (ehemals Abteilung) „Halbleiter-Nanostrukturen“.

Den ehemaligen Bachelor-Studenten Ricardo Beck, Daniel Jacobs, Andreas Dittrich und insbesondere Stefan Illhardt danke ich für die gute und konstruktive Zusammenarbeit während ihrer Abschlussarbeiten 2012 und 2013.

Den Mitarbeitern des Reinraumes danke ich für die gute kollegiale Zusammenarbeit der letzten Jahre, wobei ich namentlich Katrin Pippardt, Mario Ziegler, Birger Steinbach, Andreas Ihring und Dr. Uwe Hübner erwähnen möchte.

Mein besonderer Dank gilt Silke Neuhaus, die in den vergangenen 3½ Jahren 935 (von 1494 hergestellten) Solarzellen gesägt hat, von denen leider nur 432 aussagekräftige Ergebnisse generiert und es in diese Arbeit geschafft haben. Alexander Schleusener möchte ich für die Anfertigung der hervorragenden REM-Bilder und FIB-Präparationen danken. Ebenso danke ich Dr. György Zoltán Radnóczy für die TEM-Bilder und Gabriele Schmidl für das Sputtern der Aluminium-Rückkontakte auf meine Wafer.

Für das Tragen der Bürde diese Arbeit Korrektur zu lesen und für ihre guten Vorschläge zu ihrer Verbesserung, bedanke ich mich bei Dr. Vladimir Sivakov, Martin Heusinger und besonders Stephan Ratzsch, der sich dem ersten Entwurf angenommen hat.

Stephan Ratzsch möchte ich ebenfalls für die gemeinsame Zeit danken, die wir des Öfteren mit Schraubenschlüssel bewaffnet im Schützengraben (Zwischenboden) vor unseren ALD-Anlagen verbracht haben, aber auch für seine gute Freundschaft und für die konstruktiven Dienstbesprechungen, an denen nicht selten auch Martin Heusinger teilgenommen hat.

Dem Leibniz-Institut für Photonische Technologien danke ich für die Finanzierung der ersten drei Jahre dieser Arbeit.

Besonders möchte ich meinen Eltern Petra Talkenberg und Manfred Bosse-Talkenberg für die moralische und finanzielle Unterstützung danken, ohne die ich diese Arbeit nicht hätte beenden können.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. Silke Neuhaus durch Sägen der Siliziumsubstrate
2. Alexander Schleusener durch Rasterelektronenmikroskopie (REM)
3. Gabriele Schmidl durch Sputtern des Aluminium-Rückkontaktes
4. György Zoltán Radnóczy durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 14.12.2015

Ort, Datum

Unterschrift d. Verfassers