

**Lichtstreuende Oberflächen,
Schichten und Schichtsysteme
zur Verbesserung der Lichteinkopplung
in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Physiker

Michael Berginski

aus Iserlohn

Berichter : Universitätsprofessor Dr. Matthias Wuttig
Universitätsprofessor Dr. Bernd Rech

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Dezember 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Solarzellen	5
2.1.1	Solarzellen-Kenngrößen	5
2.1.2	Silizium-Dünnschichtsolarzellen	7
2.1.3	Zellstruktur von Einfachzellen und Stapelzellen	8
2.1.4	Lichtausbeute-Effizienz	10
2.1.5	Vorteile von Stapelzellen	12
2.1.6	Modulverschaltung	14
2.2	Transparente und leitfähige Oxide	15
2.2.1	Elektrische Eigenschaften	16
2.2.2	Optische Eigenschaften	21
2.2.3	Optimierung der elektro-optischen Eigenschaften	27
2.2.4	Kristallstruktur von Zinkoxid	29
2.3	Deposition von Zinkoxid: Kathodenzerstäuben	30
2.3.1	Konventionelles dc-Sputtern	30
2.3.2	Magnetron-Sputtern	31
2.3.3	Rf-Sputtern	31
2.4	Wachstum dünner Filme	32
2.4.1	Modell für das Wachstum gesputterter Metallfilme	33
2.4.2	Modell für das Wachstum von gesputtertem Zinkoxid	34
2.4.3	Ätzverhalten von Zinkoxid-Filmen	34
2.4.4	Einfluss der Targetdotiermenge	36
2.5	Temperaturstabilität von Zinkoxid	37
2.5.1	Undotiertes Zinkoxid	37
2.5.2	Aluminium-dotiertes Zinkoxid	37
2.6	Theoretische Limits und Simulationen	38
2.6.1	Limit nach Yablonovitch und Cody	39
2.6.2	Erweiterung durch Tiedje et al.	39
2.6.3	Erweiterung durch Deckman et al.	40
2.6.4	Simulationen von Vaněček et al.	40
3	Experimentelles	43
3.1	Deposition von Zinkoxid und Präparation des Frontkontakts	43
3.1.1	Kleinflächige Deposition	43
3.1.2	Großflächige Deposition	45
3.1.3	Ätzen	46

Inhaltsverzeichnis

3.1.4	Temperatur-Nachbehandlung von ZnO:Al	46
3.2	Herstellung von Solarzellen und Solarmodulen	46
3.2.1	Silizium	46
3.2.2	Solarzellen-Rückkontakt	48
3.2.3	Module: integrierte Serienverschaltung	49
3.3	Charakterisierung	50
3.3.1	Oberflächentopographie	50
3.3.2	Statistische Auswertung der AFM-Messungen	51
3.3.3	Filmstärke	54
3.3.4	Strukturelle Eigenschaften	54
3.3.5	Elektrische Eigenschaften	55
3.3.6	Optische Eigenschaften	57
3.3.7	Charakterisierung der Solarzellen	60
4	Materialeigenschaften von ZnO:Al	63
4.1	Depositionsparameterstudie	63
4.1.1	Oberflächentopographie nach dem Ätzen	63
4.1.2	Statistische Auswertung der AFM-Messungen	66
4.1.3	Strukturelle Eigenschaften	69
4.1.4	Elektrische Eigenschaften	71
4.1.5	Optische Eigenschaften	73
4.1.6	Zusammenfassung und Diskussion	76
4.2	Temperatur-Nachbehandlung	80
4.2.1	Optische und elektrische Eigenschaften	80
4.2.2	Strukturelle Eigenschaften	82
4.2.3	Einfluss der Depositionsparameter	84
4.2.4	Einfluss der Vakuumbedingung	88
4.2.5	Diskussion möglicher Ursachen	91
4.2.6	Oberflächentopographie und Ätzverhalten	93
4.2.7	Zusammenfassung	97
5	ZnO:Al als Frontkontakt in Solarzellen	99
5.1	Einfluss der Ladungsträgerdichte	99
5.1.1	Charakterisierung der eingesetzten Schichten	100
5.1.2	Quanteneffizienz und totale Zellabsorption	102
5.1.3	Solarzellen-Charakteristik	104
5.2	Optimierte Ladungsträgerdichte für den Einsatz in Modulen	107
5.2.1	$\mu\text{c-Si:H}$ -Module	107
5.2.2	a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzell-Module	109
5.2.3	Zusammenfassung: optimierte elektro-optische Balance	113
5.3	Einfluss der Targetdotiermenge und der Substrat-Temperatur	114
5.3.1	Quanteneffizienz und totale Zellabsorption	114
5.3.2	Zellstromdichte	116
5.3.3	Offene Klemmenspannung und Füllfaktor	119
5.3.4	Zusammenfassung	120

6	Lighttrapping-Limits	125
6.1	Einordnung der experimentellen Ergebnisse	125
6.2	Diskussion möglicher QE -Steigerungen	130
6.3	Einfluss der Frontkontakt-Transmission	133
6.3.1	Konstante i -Silizium Schichtdicke	134
6.3.2	Extrapolation auf andere i -Silizium Schichtdicken	136
6.4	Praktische Realisierung einer hohen QE	137
6.4.1	Rückreflektor-Optimierung	137
6.4.2	Brechungsindexanpassung am Frontkontakt	140
6.4.3	QE -Steigerung durch abweichende Zellkonzepte	143
6.5	Abschätzung möglicher Zellstromdichten	144
6.5.1	Diskussion weiterer optischer Verbesserungen	144
6.5.2	Abschätzungen einer realisierbaren Quanteneffizienz	147
6.6	Zusammenfassung	149
7	Zusammenfassung und Ausblick	151

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

2.1	Typische Dunkel- und Hellkennlinie einer Solarzelle	6
2.2	Absorptionskoeffizient von a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ und c-Si	8
2.3	Schichtstruktur einer Einfachzelle und einer Stapelzelle	9
2.4	Steigerung der Quanteneffizienz durch Verwendung eines aufgerauten Frontkontakts	11
2.5	Quanteneffizienz einer a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzelle	13
2.6	Integrierte Serienschaltung	14
2.7	Bandstruktur entartet dotierter Halbleiter	19
2.8	T , R und A eines ZnO:Al-Films	25
2.9	Vergleich der Absorption von Silizium und Zinkoxid	26
2.10	Wurtzitstruktur von ZnO	29
2.11	Aufbau einer Sputterapparatur	31
2.12	Prozesse beim Wachstum dünner Filme	32
2.13	Strukturzonenmodell für gesputterte Metallfilme	33
2.14	Modifiziertes Strukturzonenmodell für gesputtertes ZnO:Al	35
3.1	Kleinflächige Sputteranlage	43
3.2	Substrat-Temperatur in Abhängigkeit der Heizer-Temperatur	44
3.3	Großflächige Sputteranlage	45
3.4	PECVD-Depositionsanlage	47
3.5	Maske zur Kontaktierung der Solarzellen	48
3.6	AFM-Oberflächentopographie und -profil	52
3.7	Auswertung der AFM-Daten: Struktur-Öffnungswinkel-Häufigkeitsverteilung	53
3.8	Auswertung der AFM-Daten: 2-dimensionale, isotropische PSD	54
3.9	Messkonfigurationen in Spektrometer-Messungen	58
4.1	Oberflächentopographien Typ I, II, III: typische AFM-Aufnahmen und Verteilung im Parameterraum aus T_S und TDM	64
4.2	SEM-Aufnahmen von Typ II Oberflächentopographien	65
4.3	Depositionsparameterstudie: RMS-Rauigkeit	66
4.4	Depositionsparameterstudie: PSD	67
4.5	Depositionsparameterstudie: Häufigkeitsverteilung der Struktur-Öffnungswinkel	68
4.6	Depositionsparameterstudie: Struktur-Öffnungswinkel	69
4.7	Depositionsparameterstudie: strukturelle Eigenschaften	70
4.8	Depositionsparameterstudie: elektrische Eigenschaften	72

Abbildungsverzeichnis

4.9	Depositionsparameterstudie: Beweglichkeit in Abhängigkeit der Ausdehnung des kohärent streuenden Bereichs	72
4.10	Depositionsparameterstudie: optische Eigenschaften	73
4.11	Vergleich der Absorption von Silizium und Zinkoxid	74
4.12	Depositionsparameterstudie: Haze	75
4.13	Phänomenologisches Wachstumsmodell	79
4.14	Temperatur-Nachbehandlung: optische Eigenschaften	81
4.15	Temperatur-Nachbehandlung: optische Bandlücke	82
4.16	Temperatur-Nachbehandlung: elektrische, optische und strukturelle Eigenschaften	83
4.17	Temperatur-Nachbehandlung: strukturelle Eigenschaften	84
4.18	Temperatur-Nachbehandlung: elektrische und optische Eigenschaften (niedrige T_S)	85
4.19	Temperatur-Nachbehandlung: elektrische und optische Eigenschaften (hohe T_S)	86
4.20	Temperatur-Nachbehandlung: Oberflächentopographie von ungeätzten Filmen	93
4.21	Temperatur-Nachbehandlung: Oberflächentopographie von geätzten Filmen	94
4.22	Temperatur-Nachbehandlung: Ätzverhalten	94
4.23	Temperatur-Nachbehandlung: PSD-Auswertung von AFM-Daten	95
4.24	Temperatur-Nachbehandlung: Struktur-Öffnungswinkel	96
5.1	Elektro-optische Balance: elektrische Eigenschaften	101
5.2	Elektro-optische Balance: optische Eigenschaften	102
5.3	Elektro-optische Balance: Quanteneffizienz	103
5.4	Elektro-optische Balance: Wegverlängerungsfaktor	104
5.5	Elektro-optische Balance: Solarzellen-Kenngrößen	105
5.6	Elektro-optische Balance: Modulwirkungsgrad ($\mu\text{-Si:H}$ -Einfachzellen)	109
5.7	Elektro-optische Balance: Quanteneffizienz einer $\text{a-Si:H}/\mu\text{-Si:H}/\mu\text{-Si:H}$ -Stapelzelle	110
5.8	Elektro-optische Balance: Modulwirkungsgrad ($\text{a-Si:H}/\mu\text{-Si:H}/\mu\text{-Si:H}$ -Stapelzellen)	112
5.9	Optimierte Depositionsparameter: Quanteneffizienz	115
5.10	Optimierte Depositionsparameter: Zellstromdichte in Abhängigkeit von Haze und PSD	117
5.11	Optimierte Depositionsparameter: Zellstromdichte	118
5.12	Optimierte Depositionsparameter: offene Klemmenspannung in Abhängigkeit der Oberflächenvergrößerung	120
5.13	Optimierte Depositionsparameter: Bruchkantenaufnahmen von $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen	121
5.14	Optimierte Depositionsparameter: elektrische Eigenschaften und Zellstromdichte	123
6.1	Limits: Vergleich der experimentellen QE mit Rechnungen und einer Simulation	128

6.2	Limits: Einordnung der experimentellen Stromdichten in theoretische Modelle	130
6.3	Limits: spektrale Verteilung und Zuordnung möglicher QE -Steigerungen	132
6.4	Limits: Zusammenhang zwischen QE und Frontkontakt-Transmission	134
6.5	Limits: Steigung $m = \Delta QE / \Delta T$	135
6.6	Limits: Steigung m in Abhängigkeit der Siliziumdicke	136
6.7	Limits: optisch verbesserter Rückkontakt	138
6.8	Limits: Signifikanz von Front- und Rückkontakt-Absorption . . .	140
6.9	Limits: Brechungsindexanpassung am Frontkontakt	141
6.10	Limits: Quanteneffizienz im Kombinations- und Ausblicks-Limit .	148
6.11	Limits: Zellstromdichte im Kombinations- und Ausblicks-Limit .	149

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

2.1	Absorption von Silizium und Zinkoxid	27
2.2	ZnO:Al Temperatur-Nachbehandlung im Vakuum: Übersicht von Experimenten in der Literatur	38
4.1	Temperatur-Nachbehandlung: strukturelle Eigenschaften	87
4.2	Temperatur-Nachbehandlung: Einfluss des Restgasdrucks	89
4.3	Temperatur-Nachbehandlung: SiO ₂ -Abdeckschicht	90
5.1	Elektro-optische Balance: verwendete Temperbedingungen	100
5.2	Elektro-optische Balance: Füllfaktor bei Schwachlicht	106
5.3	Elektro-optische Balance: Kenndaten von Stapelzell-Modulen	111
6.1	Limits: Zuordnungen möglicher QE -Steigerungen	133
6.2	Limits: verringerte Rückreflektor-Absorption	139
6.3	Limits: Solarzellenkenndaten beim Einsatz einer Brechungsindex-anpassungs-Schicht am Frontkontakt	142
6.4	Kombinations- und Ausblicks-Limit: Zusammenstellung der für die Abschätzungen verwendeten Größen	147

Tabellenverzeichnis

Abkürzungen

Kürzel	Bedeutung
AFM, SEM	Rasterkraftmikroskop, Rasterelektronenmikroskop
Ag	Silber
Al, Al ₂ O ₃	Aluminium, Aluminiumoxid
AM1,5	Sonnenspektrum nach Durchlaufen von 1,5 Erdatmosphären
Ar	Argon
a-Si:H, μ c-Si:H	Amorphes bzw. mikrokristallines hydrogenisiertes Silizium
B(CH ₃) ₃	Trimethylbor
CCl ₄	Tetrachlormethan
CdO, CdTe	Cadmiumoxid, Cadmiumtellurid
CH ₂ I ₂	Diiodmethan
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid
dc, rf	Gleichstrom, Radiofrequenz (13,56 MHz)
FWHM	Halbwertsbreite
He	Helium
H ₂	Wasserstoff
(hkl)	Millerindizes der Kristallebenen und der zugehörigen XRD-Peaks
IEF ₅	Institut für Energieforschung – Photovoltaik, FZ Jülich GmbH
MPP	Arbeitspunkt maximaler Leistung
Nb ₂ O ₅	Niobpentoxid
NIR	Nahes Infrarot (hier in der Bedeutung 800 nm bis 1100 nm)
N ₂ O	Distickstoffoxid
O ₂	Sauerstoff
PDS	Photothermische Deflexions-Spektroskopie
PECVD	Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PH ₃	Phosphin
PSD	Power Spectral Density
RMS	Mittleres Fehlerquadrat
Si, c-Si	Silizium, kristallines Silizium
SiH ₄	Silan
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SiO ₂ , SiO _x N _y	Siliziumoxid, Siliziumoxinitrid
SnO ₂ :F	Fluor-dotiertes Zinndioxid
TCO	Transparentes und leitfähiges Metalloxid
TDM	Targetdotiermenge
wt%	Gewichtsprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid
ZnO:Al	Aluminium-dotiertes Zinkoxid

Abkürzungen

Formelzeichen	Bedeutung
A, A_{LT}	Absorption, nach Tiedje et al. errechnete Absorption
$A_{Front}, A_{Rück}$	Absorption im Frontkontakt bzw. Rückkontakt
A_{p-Si}, A_{n-Si}	Absorption im p - bzw. n -dotierten Silizium
$a_{0,Bohr}$	Effektiver bohrscher Radius
a_0, c_0	Gitterparameter
c, f	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, Lichtfrequenz
d, d_{hkl}	Dicke, Abstand innerhalb der Netzebenenschar (hkl)
\vec{D}	Dielektrische Verschiebungsdichte
D	Ausdehnung des kohärent streuenden Bereichs
E, \vec{E}	Elektrische Feldstärke, elektrisches Feld
E_F, E_{gap}	Fermi-Energie, Bandlückenenergie
ΔE_{BM}	Burstein-Moss-Verschiebung der optischen Bandlücke
f'	Relativer Anteil der Verluste (Modulanwendung)
F^{enh}	Absorptionswahrscheinlichkeit nach Deckman et al.
FF	Füllfaktor
H	Haze
h	Planksches Wirkungsquantum
I_e, I_A	Einfallende bzw. absorbierte Lichtintensität
I_T, I_R	Transmittierte bzw. reflektierte Lichtintensität
I, I_{SC}, I_0	Strom, Kurzschlussstrom, Sperrstrom
$I_{MPP}, j_{MPP}, V_{MPP}$	Strom, Stromdichte bzw. Spannung im MPP
j, j_{SC}	Stromdichte, Kurzschlussstromdichte
$j_{QE}, j_{650...1100}$	Stromdichte aus QE ab 300 nm bzw. ab 650 nm
k, \vec{k}	Wellenzahl, Wellenzahlvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
L_{Drift}	Driftlänge
m_e, e	Ruhemasse des Elektrons, Elementarladung
m^*, m_h^*	Effektive Masse der Elektronen bzw. der Löcher
$m, m_{Deckman}$	Steigung $\Delta QE/\Delta T$ (experimentell bzw. theoretisch)
N, n	Ladungsträgeranzahl, Ladungsträgerdichte
$n_{krit.}$	Kritische Ladungsträgerdichte
$\tilde{n} = n_1 + i \cdot n_2$	Brechungsindex
P, p	Leistung, Leistungsdichte
P_{dep}, p_{dep}	Depositionsleistung, Depositionsdruck
\vec{P}	Polarisation
P_{Licht}, p_{Licht}	Leistung bzw. Leistungsdichte des einfallenden Lichts
P_l	Ohmsche Leistungsverluste
p_{temper}	Gasdruck während der Temperatur-Nachbehandlung
QE	Experimentelle Quanteneffizienz
$QE_{Deckman}$	Errechnete Quanteneffizienz (nach Deckman et al.)
R, R_{Zelle}	Totale Reflexion, Zellreflexion
$R_{Front}, R_{Rück-ZnO/Ag}$	Reflektivität des Frontkontakts bzw. Rückkontakts
R_{\square}, R_K	Flächenwiderstand bzw. Widerstand der Kontakte
S	Spektrale Antwort
T, T_d	Totale Transmission, diffuse Transmission
T_M, T_S	Schmelztemperatur, Substrat-Temperatur
T_{temper}	Substrat-Temperatur während der Nachbehandlung
\vec{v}_d	Driftgeschwindigkeit
V'	Volumen
V, V_{OC}	Spannung, offene Klemmenspannung
V_T	Temperaturspannung
w	Wegverlängerungsfaktor
$w_a, w_{a,opt}$	Aktive Zellstreifenbreite, optimale Zellstreifenbreite
w_d	Verschaltungsbreite
$z_{i,j}, \langle z \rangle_{MOE}$	Höhe (Laufindizes i,j), mittleres Oberflächenlevel

Formelzeichen	Bedeutung
α	Absorptionskoeffizient
β	Winkel zwischen Normalenvektor und z -Achse
γ_K	Krater-Öffnungswinkel
$\gamma_S, \gamma_{\text{mittel}}$	Strukturöffnungswinkel, mittlerer Strukturöffnungswinkel
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2$	Dielektrische Funktion
η	Wirkungsgrad
κ	Diodenidealitätsfaktor
λ	Wellenlänge
λ_p	Plasmawellenlänge
μ	Beweglichkeit
ρ	Spezifischer Widerstand
σ	Leitfähigkeit
Θ, Θ_{BR}	Einfallswinkel des Röntgenstrahls, Winkel des Bragg-Reflexes
τ	Mittlere Streuzzeit
$\Phi, \Phi_{AM1,5}$	Photonenflussdichte, Photonenflussdichte im AM1,5-Spektrum
ω	Winkelgeschwindigkeit
ω_p	Plasmafrequenz

Vorab-Veröffentlichungen

- BERGINSKI, M. ; RECH, B. ; HÜPKES, J. ; STIEBIG, H. ; WUTTIG, M.: Design of ZnO:Al films with optimized surface texture for silicon thin-film solar cells. In: *Proceedings of SPIE – Volume 6197, Photonics for Solar Energy Systems*, Strasbourg, France, 2006
- BERGINSKI, M. ; RECH, B. ; HÜPKES, J. ; SCHÖPE, G. ; VAN DEN DONKER, M. N. ; REETZ, W. ; KILPER, T. ; WUTTIG, M.: ZnO Films with tailored Material Properties for highly efficient Thin-Film Silicon Solar Modules. In: *Proceedings of the 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Dresden, Germany, 2006
- BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J. ; SCHULTE, M. ; SCHÖPE, G. ; STIEBIG, H. ; RECH, B. ; WUTTIG, M.: The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 074903/01–074903/11
- BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J. ; REETZ, W. ; RECH, B. ; WUTTIG, M.: Recent Development on surface-textured ZnO:Al Films prepared by Sputtering for Thin-Film Solar Cell Application. Akzeptiert zur Veröffentlichung in: *Thin Solid Films* (2007), doi: 10.1016/j.tsf.2007.10.029
- BERGINSKI, M. ; DAS, C. ; DOUMIT, A. ; HÜPKES, J. ; RECH, B. ; WUTTIG, M.: Properties of TiO₂ Layers as Antireflection Coating for Amorphous Silicon based Thin-Film Solar Cells. In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Mailand, Italy, 2007
- RECH, B. ; LEE, K. ; GALL, S. ; MUSKE, M. ; BERGHOLD, J. ; BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J.: Temperaturstabile TCO-Schicht, Verfahren zur Herstellung und Anwendung. *Deutsche Patentanmeldung, 10 2007 024 986.3-33*, Offenlegungstag: 06.04.2008
- RECH, B. ; HÜPKES, J. ; CALNAN, S. ; BERGINSKI, M. ; SIEKMANN, H.: ZnO-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen: Stand, Potenzial und Herausforderungen. In: *TCO für Dünnschichtsolarzellen und andere Anwendungen III, Workshop ForschungsVerbund Sonnenenergie*, 2005
- RECH, B. ; REPMANN, T. ; HÜPKES, J. ; BERGINSKI, M. ; STIEBIG, H. ; BEYER, W. ; SITTINGER, V. ; RUSKE, F.: Recent progress in amorphous and microcrystalline silicon based solar cell technology. In: *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, Spain, 2005
- RECH, B. ; REPMANN, T. ; HÜPKES, J. ; VAN DEN DONKER, M. N. ; KILPER, T. ; BERGINSKI, M. ; STIEBIG, H. ; WIEDER, S.: Light Trapping and Process Scale-up for Thin-film Silicon Solar Cells. In: *15. International Photovoltaics Science & Engineering Conference PVSEC*, Shanghai, China, 2005

- RECH, B. ; REPMANN, T. ; VAN DEN DONKER, M. N. ; BERGINSKI, M. ; KILPER, T. ; HÜPKES, J. ; CALNAN, S. ; STIEBIG, H. ; WIEDER, S.: Challenges in microcrystalline silicon based solar cell technology. In: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), S. 548–555
- HÜPKES, J. ; BERGINSKI, M. ; SITTINGER, V. ; RUSKE, F. ; RECH, B. ; SIEKMANN, H. ; KIRCHHOFF, J. ; ZWAYGARDT, B.: High rate sputter deposited and texture etched ZnO:Al films for silicon thin film solar cells. In: *Proceedings of the 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Dresden, Germany, 2006
- LEE, K. Y. ; MUSKE, M. ; GORDON, I. ; BERGINSKI, M. ; D’HAEN, J. ; HÜPKES, J. ; GALL, S. ; RECH, B.: *Large-grained poly-Si films on ZnO:Al coated glass substrates*. Eingereicht bei: *Thin Solid Films*
- DAS, C. ; BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J. ; GORDIJN, A. ; KIRCHHOFF, J. ; REETZ, W. ; LAMBERTZ, A. ; FINGER, F. ; BEYER, W.: Improvement of Short-Circuit Cell Current in Multijunction a-Si based Solar Cells using TiO₂ Anti-Reflection Layer. In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Mailand, Italy, 2007
- BUNTE, E. ; HÜPKES, J. ; ZHU, H. ; BERGINSKI, M. ; SIEKMANN, H. ; APPENZELLER, W. ; RECH, B. : Aluminium doped Zinc Oxide Films for Silicon Thin Film Solar Cells prepared by Sputter Deposition from Rotatable Ceramic Targets. In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Mailand, Italy, 2007
- LEE, K. Y. ; BECKER, C. ; MUSKE, M. ; RUSKE, F. ; GALL, S.; RECH, B. ; BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J.: Temperature stability of ZnO:Al film properties for poly-Si thin-film devices. Eingereicht bei: *Applied Physics Letters*
- AGASHE, C. ; HÜPKES, J. ; SCHÖPE, G. ; BERGINSKI, M.: Physical properties of highly oriented spray deposited fluorine doped tin dioxide films as transparent conductor. Eingereicht bei: *Solar Energy Materials and Solar Cells*.

1 Einleitung

Eine Solarzelle ist ein optoelektronisches Bauelement, welches die im Licht enthaltene Energie direkt in elektrische Energie umwandelt. Der zugrunde liegende photovoltaische Effekt wurde von Becquerel im Jahre 1837 entdeckt. Die erste Silizium-Solarzelle stellten Chapin, Fuller und Pearson in den *Bell Laboratories* im Jahre 1953 her. In der Folgezeit (seit 1958) wurden Solarzellen vor allem in der Raumfahrt eingesetzt. Den Weg für den terrestrischen Einsatz ebneten eine signifikante Kosteneinsparung und Verbesserung der auf kristallinem Silizium basierenden Solarzellen sowie die Entwicklung von diversen weiteren Solarzellenkonzepten [1–3]. Gegenwärtig wird der photovoltaische Weltmarkt zu ca. 95 % von Zellen auf Basis von kristallinem Silizium dominiert [4]. Der übrige Anteil entfällt fast ausschließlich auf Dünnschichtansätze auf Basis von amorphem Silizium (ca. 4 % Weltmarktanteil), Cadmiumtellurid (CdTe, ca. 1 %) und Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (*CIGS*: Cu(In,Ga)(S,Se), < 1 %).

Trotz des derzeitigen geringen Weltmarktanteils wird den Dünnschichtansätzen vielfach ein sehr großes zukünftiges Marktpotential zugesprochen [5–7]. Sie werden vermutlich zu den photovoltaischen Technologien gehören, die durch signifikante Kostenreduktion das Preisziel von 1 €/Watt erreichen können. Auf mittlere Sicht sind niedrige Produktionskosten notwendig, damit der Preis von photovoltaisch erzeugtem Strom mit dem von Strom aus dem öffentlichen Netz konkurrieren kann.

Ein wesentlicher Schlüssel zur merklichen Kostenreduktion ist eine erhebliche Ausweitung der Produktionskapazität [5, 6, 8]. Hinsichtlich dieses Aspekts kommt der Dünnschichttechnologie auf Basis von amorphem Silizium eine besondere Stellung zu, da sie – entgegen der Technologien auf Basis von CdTe und CIGS – keine seltenen, teuren oder giftigen Elemente verwendet [6].

Bezüglich des Wirkungsgrads für die Energieumwandlung (Effizienz η) belegen Dünnschichtsolarzellen auf Basis von amorphem Silizium keine Spitzenplätze. Sie sind dennoch sowohl ökologisch als auch ökonomisch interessant. Niedrige Temperaturen und daher ein geringer Energieaufwand in der Herstellung ermöglichen vergleichsweise kurze Energierücklaufzeiten von ca. einem Jahr [9]. Die großflächige Dünnschichttechnologie verspricht eine kostengünstige Herstellung. Ferner wandeln Silizium-Dünnschichtsolarzellen bei gleicher installierter Maximalleistung unter realen Einsatzbedingungen gegenüber Modulen auf Basis von kristallinem Silizium im Schnitt 10 % bis 20 % mehr Energie um [5].

Der photovoltaisch aktive Bereich einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle besteht aus einer insgesamt ca. 250 nm bis maximal ca. 5 μm dicken *p-i-n* Struktur: eine intrinsische (d.h. nominell undotierte) Siliziumschicht zwischen zwei (*p*- bzw. *n*-) dotierten Siliziumschichten. Die Photonen gelangen durch die sehr dünne *p*-dotierte Schicht in das Bauelement. In der intrinsischen Schicht werden sie absorbiert und generieren Elektron-Loch-Paare. Das von den *p*- und

1 Einleitung

n -dotierten Schichten aufgebaute elektrische Feld trennt die Elektron-Loch-Paare: die Elektronen driften zur n -dotierten und die Löcher zur p -dotierten Schicht, wo die Ladungsträger gesammelt und das Bauteil elektrisch kontaktiert wird. An der Rückseite der Solarzelle verwendet man als Kontakt eine optisch hochreflektierende Metallschicht. An der Licht zugewandten Vorderseite benötigt man einen elektrisch leitfähigen und gleichzeitig hochtransparenten Frontkontakt.

Die Anforderungen an diesen Frontkontakt werden mit den beiden notwendigen Voraussetzungen (hohe Transmission und hohe elektrische Leitfähigkeit) noch nicht ausreichend erfüllt. Wegen des – vor allem im nahen Infrarot – geringen Absorptionsvermögens der dünnen Siliziumschichten sind Mechanismen zur effektiven Wegverlängerung der Photonen in der Absorberschicht unerlässlich. Der Einsatz von Zinnoxid als Frontkontakt, welches bei der Deposition (auf einer Skala von ca. 100 nm) rau gewachsen werden kann, erhöht durch die Lichtstreuung die Absorption im Silizium. Vorherige Arbeiten mit gesputterten Zinkoxidschichten, die durch einen nasschemischen Ätzschritt in verdünnter Salzsäure aufgeraut wurden, haben gezeigt, dass auch diese auf einer ähnlichen Skala aufgerauten Frontkontaktoberflächen eine besonders effiziente Lichtstreuung hervorrufen können [10–12]. Die Eignung der Zinkoxidschichten in Abhängigkeit ihrer Depositionsparameter wurde eingehend untersucht (siehe z.B. [13]). Jedoch sind unter anderem der Zusammenhang zwischen den Depositionsparametern und der sich durch das Ätzen ausbildenden Oberflächentopographie sowie der Zusammenhang zwischen der geometrischen Struktur der Oberflächentopographie und der daraus resultierenden Lichtausbeute in dem Bauelement nicht verstanden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein besseres Verständnis der optischen Verlustmechanismen in Silizium-Dünnschichtsolarzellen und daraus resultierende höhere Stromausbeuten. Zusätzlich sollen die experimentellen Ergebnisse in theoretische Limitbetrachtungen eingebettet werden, um den aktuellen Status und das Potential weiterer Optimierungen festzustellen. Für diese Aufgabe wird schwerpunktmäßig der die optische Qualität der Solarzelle maßgeblich bestimmende Zinkoxid-Frontkontakt optimiert:

- Die optischen und elektrischen Eigenschaften von Zinkoxid-Frontkontakten und die sich während des nasschemischen Ätzschritts ausbildende Oberflächentopographie werden charakterisiert und mit den Depositionsparametern korreliert.
- Das komplizierte Zusammenspiel der Frontkontakteigenschaften mit der Lichtausbeute-Effizienz wird durch den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarzellen direkt studiert.
- Die für die Anwendung optimierten Depositionsparameterbereiche, die eine Steigerung der Energieumwandlungs-Effizienz über das vor Beginn der Arbeit realisierbare Niveau hinaus ermöglichen, werden identifiziert.
- Durch die Etablierung eines nach der Ausbildung der Oberflächentopographie erfolgenden Behandlungsschritts wird ein experimentelles

Modellsystem realisiert, in dem die elektro-optischen und lichtstreuenden Eigenschaften voneinander entkoppelt sind. Mit Hilfe dieses Modellsystems werden die Verlustmechanismen experimentell untersucht und die elektro-optischen Eigenschaften optimal balanciert.

- In einem Vergleich mit Rechnungen auf Basis von in der Literatur gegebenen Theorien wird ein Modellsystem identifiziert, welches das hier betrachtete experimentelle System gut beschreibt. Mit Hilfe von Rechnungen auf Basis dieses theoretischen Modells werden mögliche Steigerungen der Lichtausbeute-Effizienz auf Grundlage einer Kombination von kurzfristig realisierbaren optischen Verbesserungen abgeschätzt.

Die Arbeit ist in folgender Weise gegliedert: im Kapitel 2 werden die physikalischen und technologischen Grundlagen von Silizium-Dünnschichtsolarzellen, der Aufbau von Stapelzellen sowie die Modulverschaltung kurz beschrieben. Anschließend werden ausführlicher die physikalischen Grundlagen, die Anforderungen, das hier verwendete Depositionsverfahren, das Wachstum und wesentliche Eigenschaften der transparenten und leitfähigen Metalloxide im Allgemeinen und von Zinkoxid im Speziellen vorgestellt. Das Kapitel schließt mit der Zusammenfassung von in der Literatur vorgestellten theoretischen Modellen für das optische Verhalten von Solarzellen. In Kapitel 3 wird die Herstellung der Solarzellen anhand der Depositionsanlagen und -prozesse beschrieben sowie die Charakterisierungsmethoden von Einzelschichten und Solarzellen vorgestellt. Im darauf folgenden Kapitel 4 werden Materialstudien zum Zinkoxid präsentiert. Hier wird sowohl eine Depositionsparameterstudie vorgestellt als auch das Temperverhalten der Zinkoxid-Filme im Vakuum untersucht. Der Einsatz dieser Filme als Frontkontakte in Silizium-Dünnschichtsolarzellen wird im Kapitel 5 betrachtet. Die im Vakuum getemperten Schichten werden im Hinblick auf optimal balancierte elektro-optische Eigenschaften studiert. Die Eignung der im Rahmen der Depositionsparameterstudie entwickelten Filme wird durch den Einsatz in Solarzellen beurteilt. Im Kapitel 6 wird die realisierte Lichtausbeute-Effizienz mit Rechnungen verglichen und das Potential von möglichen weiteren optischen Verbesserungen spektral für verschiedene Komponenten evaluiert. Auf Basis dieser Rechnungen erfolgt die Abschätzung von auf kurzer Zeitskala realisierbaren Zellstromdichten bei Kombination verschiedener optischer Verbesserungen. Den Abschluss dieser Arbeit bildet Kapitel 7, in dem die Ergebnisse zusammengefasst werden und ein Ausblick für weitere Arbeiten erfolgt.

1 Einleitung

2 Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit kommen auf amorphem Silizium basierende Dünnschichtszellensolarzellen zum Einsatz. Dieses Solarzellenkonzept benötigt transparente und leitfähige Kontaktschichten, die in dem hier betrachteten Fall aus Aluminium-dotiertem Zinkoxid bestehen. In diesem Kapitel werden zunächst die Wirkungsweise und Technologie von auf amorphem Silizium basierenden Dünnschichtszellensolarzellen dargestellt. Anschließend werden die physikalischen Grundlagen und die Anforderungen an die Kontaktschichten thematisiert. Die für die Zinkoxid-Filme eingesetzten Depositionsverfahren und insbesondere die hier verwendete Sputterdeposition sowie die Ergebnisse vorheriger Arbeiten zum Wachstum und zu den Eigenschaften von Zinkoxid-Filmen werden zusammengefasst. Abschließend werden noch Berechnungen der optischen Charakteristik von Solarzellen auf Basis von theoretischen Modellsystemen vorgestellt.

2.1 Solarzellen

Solarzellen sind optoelektronische Bauelemente, die unter Ausnutzung des photovoltaischen Effekts im Licht enthaltene Energie direkt in elektrische Energie umwandeln. In dieser Arbeit kommen Dünnschichtszellensolarzellen auf Basis von amorphem Silizium zum Einsatz. Im Folgenden werden zunächst Solarzellen im Allgemeinen und anschließend Silizium-Dünnschichtszellensolarzellen im Speziellen vorgestellt.

2.1.1 Solarzellen-Kenngrößen

Eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie $I = I(V)$ einer Solarzelle im Dunkeln bzw. unter Beleuchtung ist in Abb. 2.1 gezeigt. Im unbeleuchteten Fall (graue Kreise) entspricht die Kennlinie vereinfacht einer Diodenkennlinie [14]:

$$I(V) = I_0 \cdot (\exp(V/\kappa \cdot V_T) - 1) \quad (2.1)$$

mit dem Sperrstrom I_0 , dem Diodenidealitätsfaktor κ und der Temperaturspannung $V_T = k_B T'/e$ (Boltzmann-Konstante k_B , Temperatur T' und Elementarladung e ; $V_T = 25,9 \text{ mV}$ bei 300 K). Der Diodenidealitätsfaktor ist abhängig vom Ort der Rekombinationsprozesse: $\kappa \approx 2$ bei Rekombination vorwiegend im Feldbereich der Raumladungszone und $\kappa \approx 1$ bei Rekombination überwiegend in feldfreien Gebieten.

Die Hellkennlinie (schwarze Quadrate) besteht in erster Näherung aus einer um einen konstanten Photostrom I_{Ph} verschobenen Dunkelkennlinie [15]. In der Abbildung sind die wesentlichen Parameter des beleuchteten Bauelements markiert. Häufig wird an Stelle des absoluten Stroms I die Stromdichte j verwendet,

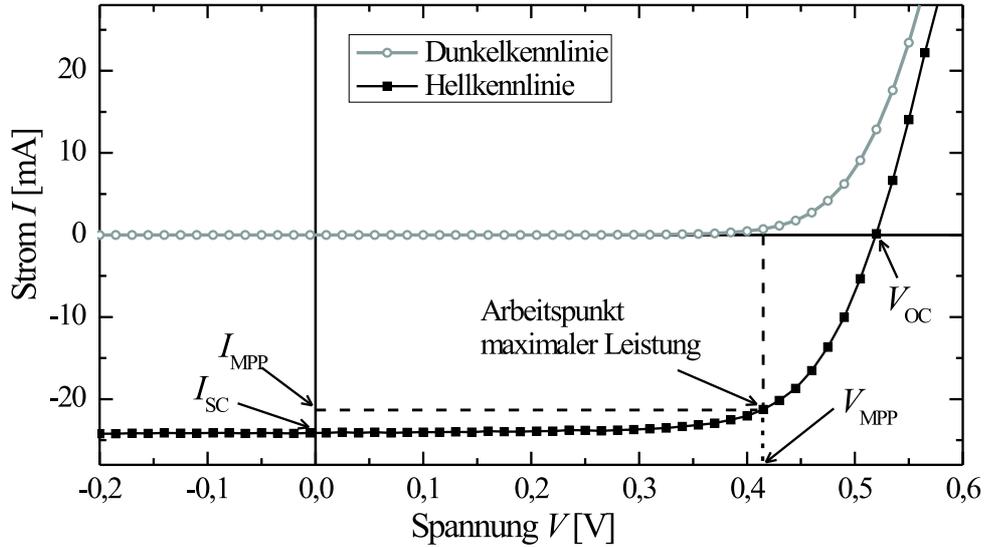


Abbildung 2.1: Typische Strom-Spannungs-Kennlinie im Dunkeln (Kreise, grau) bzw. unter Beleuchtung (Quadrate, schwarz).

um Solarzellen unterschiedlicher Größen einfacher vergleichen zu können. Im spannungslosen Fall liefert das Bauelement den Kurzschlussstrom I_{SC} (bzw. die Kurzschlussstromdichte j_{SC}), der näherungsweise dem Photostrom entspricht. Die offene Klemmenspannung V_{OC} beschreibt die maximale Spannung, welche am Bauelement im unbelasteten Fall anliegt. Sie ergibt sich im idealisierten Fall vereinfacht zu [15]:

$$V_{OC} = \kappa \cdot V_T \cdot \ln(I_{Ph}/I_0 + 1) . \quad (2.2)$$

Der Arbeitspunkt einer Solarzelle wird so gewählt, dass die maximal entnehmbare Leistung $P = V \cdot I$ (bzw. Leistungsdichte $p = V \cdot j$) erhalten wird. In diesem Arbeitspunkt (MPP^1) findet man den Strom I_{MPP} und die Spannung V_{MPP} . Davon ausgehend wird der Füllfaktor FF als Verhältnis zwischen der maximalen Leistung und dem Produkt aus V_{OC} und I_{SC} definiert:

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_{MPP} \cdot j_{MPP}}{V_{OC} \cdot j_{SC}} . \quad (2.3)$$

Der Füllfaktor kann als Maß für die Sammlungseffizienz der durch Lichtabsorption generierten Ladungsträger unter Last angesehen werden. Die Effizienz η der Energieumwandlung – die ein Maß für die Gesamtqualität des Bauelements darstellt – ergibt sich schließlich aus dem Verhältnis der von der Solarzelle gelieferten elektrischen Leistung und der Leistung des einfallenden Lichts:

$$\eta = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{P_{Licht}} = FF \cdot \frac{V_{OC} \cdot I_{SC}}{P_{Licht}} = FF \cdot \frac{j_{SC} \cdot V_{OC}}{p_{Licht}} . \quad (2.4)$$

¹MPP Abk. für engl. *Maximum Power Point*

2.1.2 Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Das Kernstück einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle besteht aus einer intrinsischen Siliziumschicht (*i*-Si), welche zwischen vergleichsweise dünnen *p*- bzw. *n*-dotierten Kontaktschichten eingebettet ist. Die dotierten Schichten bauen ein internes elektrisches Feld über der *i*-Schicht auf und führen so zu einer Bandverbiegung. In der intrinsischen Schicht werden Elektronen durch das einfallende Licht aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt. Durch die Absorption von Photonen werden folglich Elektron-Loch-Paare generiert, welche durch das über der *i*-Schicht anliegende elektrische Feld getrennt werden und so zum Photostrom beitragen können.

Amorphes Silizium

Häufig wird das Verfahren der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (*PECVD*²) zur Deposition der Siliziumschichten verwendet. Die intrinsische Schicht kann aus hydrogenisiertem amorphem Silizium (*a*-Si:H) bestehen. Amorphes Silizium weist bei vorhandener Nahordnung eine fehlende Fernordnung auf. Eine Vielzahl von Defekten (z.B. durch unangesättigte Bindungen oder Fluktuationen in den Bindungslängen und -winkeln) erzeugen besetzbare Energiezustände, die den Ladungstransport stören können und zu Rekombinationsverlusten führen. In *a*-Si:H besetzen Wasserstoffatome (H) einen Großteil der ansonsten unangesättigten Bindungen, was die Defektdichte deutlich reduziert. Für die Photovoltaik hochwertiges Material enthält ca. 10% Wasserstoff. Die hohe Unordnung in *a*-Si:H relaxiert die Impulserhaltungsregel, so dass *a*-Si:H ein quasi-direkter Halbleiter ist. Die Bandlücke beträgt typischerweise 1,7 eV bis 1,9 eV und *a*-Si:H besitzt einen großen Absorptionskoeffizienten für sichtbares Licht.

Ein Nachteil von Solarzellen aus amorphem Silizium ist die lichtinduzierte Zunahme der Defektdichte. Dieser ist der nach dessen Entdecken benannte Staebler-Wronski-Effekt [16]. Die Photoleitfähigkeit von *a*-Si:H und auch die Effizienz von auf *a*-Si:H basierenden Solarzellen nehmen folglich unter Lichteinwirkung ab. Die Degradation sättigt nach ca. 1000 Stunden. Die relative Abnahme des Solarzellenwirkungsgrads bewegt sich im Bereich von ca. 15% bis 25%.

Mikrokristallines Silizium

Durch Variation der Depositionsbedingungen bei der Abscheidung des Siliziums kann das Wachstum so modifiziert werden, dass eine Mischphase aus kristallinen und amorphen Volumenanteilen von Silizium entsteht. Ein solcher Film, der auch Korngrenzenbereiche und innere Hohlräume (sog. *voids*) enthält, wird hydrogenisiertes mikrokristallines Silizium (μ c-Si:H) genannt [17–19]. Ein Vorteil von μ c-Si:H gegenüber *a*-Si:H ist die Ausweitung des verwertbaren Spektralbereichs: μ c-Si:H absorbiert neben dem sichtbaren Licht auch bis in den Spektralbereich des nahen Infrarots (*NIR*) bis zu Wellenlängen von $\lambda \approx 1100$ nm.

²*PECVD* Abk. für engl. *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*

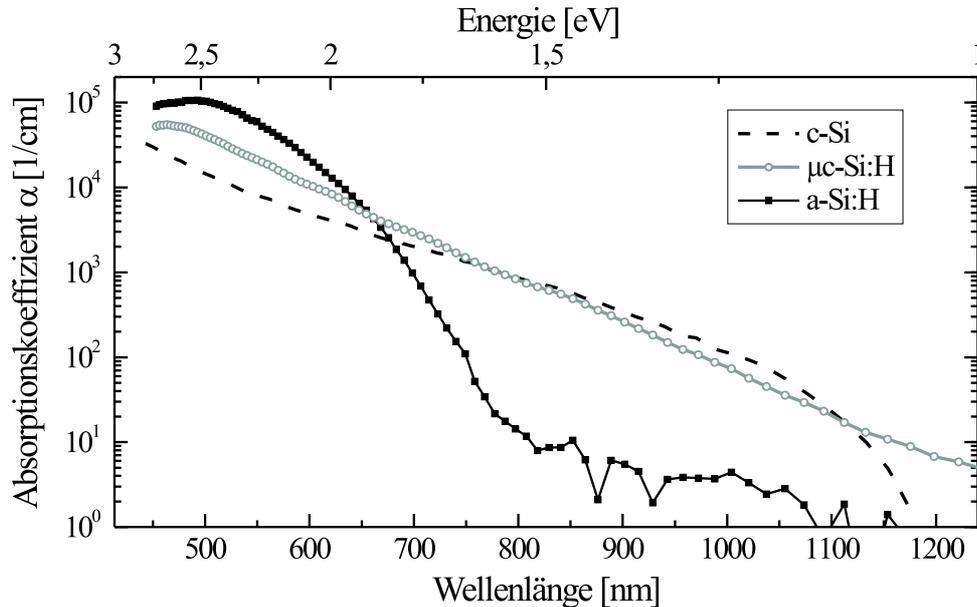


Abbildung 2.2: Absorptionskoeffizient α als Funktion der Wellenlänge (untere Skala) bzw. der Photonenenergie (obere Skala) von amorphem, mikrokristallinem bzw. kristallinem Silizium [20].

Dieses liegt an der kleineren optischen Bandlücke von $\mu\text{c-Si:H}$, die der Bandlücke von kristallinem Silizium (c-Si) ähnlich ist ($E_{\text{gap}} \approx 1,1 \text{ eV}$).

Abbildung 2.2 zeigt einen Vergleich der Absorptionskoeffizienten α von a-Si:H , $\mu\text{c-Si:H}$ und c-Si (Daten aus [20]). Zwar absorbiert $\mu\text{c-Si:H}$ – im Gegensatz zu a-Si:H – Licht im Spektralbereich 800 nm bis 1100 nm, jedoch ist der Absorptionskoeffizient hier vergleichsweise gering. Dieses erfordert sowohl dickere $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten als auch effektive Lichtausbeute-Mechanismen, wie später ausführlich behandelt wird (vergl. Abschn. 2.1.4). Neben dem unterschiedlichen Absorptionsverhalten weist $\mu\text{c-Si:H}$ eine größere Stabilität gegenüber der lichtinduzierten Degradation auf [21]. Dieses ermöglicht eine bessere elektrische Qualität und auch noch eine Ladungsträgersammlung bei größeren Schichtdicken.

2.1.3 Zellstruktur von Einfachzellen und Stapelzellen

Sowohl a-Si:H als auch $\mu\text{c-Si:H}$ kann durch Beimischung von bor- bzw. phosphorhaltigen Gasen zum Prozessgas (bestehend aus Silan SiH_4 und H_2) p - bzw. n -dotiert werden. Damit kann eine p - i - n -dotierte Struktur realisiert werden. In dieser wird durch die hochdotierten p - und n -Schichten ein Feld zur Ladungsträgertrennung über die intrinsische Schicht aufgebaut. Die dotierten Schichten werden sehr dünn hergestellt (10 nm bis 30 nm), da die dort erzeugten Ladungsträger kaum zum Photostrom beitragen, so dass die Lichtabsorption in den dotierten Schichten einen parasitären Prozess darstellt.

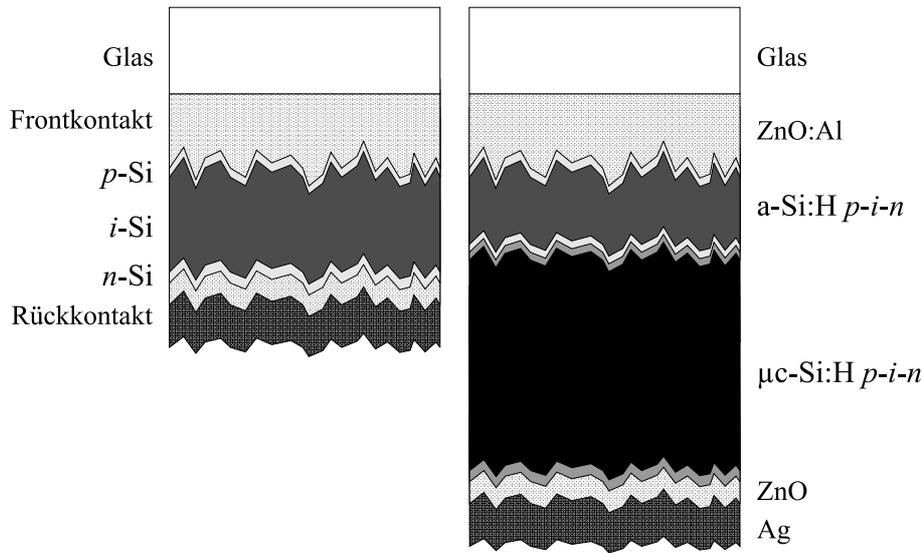


Abbildung 2.3: Schichtstruktur einer $p-i-n$ Einfachzelle (links) sowie einer Stapelzelle in einem Spezialfall mit einer $a\text{-Si:H}$ -Topzelle und einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottomzelle (rechts).

Je nach Depositionsreihenfolge spricht man von $p-i-n$ bzw. $n-i-p$ Strukturen. Wegen der geringeren Beweglichkeit von Löchern im Vergleich zur Beweglichkeit von Elektronen erfolgt die Beleuchtung – vor allem bei $a\text{-Si:H}$ -Solarzellen – stets von der p -Silizium zugewandten Seite [22]. Demzufolge wird in der Deposition von $p-i-n$ Zellen das Silizium auf den Frontkontakt und im Fall von $n-i-p$ Zellen das Silizium auf den Rückkontakt aufgebracht. Dieses hat unterschiedliche Konsequenzen für prozesstechnische Details. So ermöglicht der $n-i-p$ Aufbau ein breiteres Spektrum an möglichen Substraten. Dahingegen besitzt man bei $p-i-n$ Zellen auf Glassubstraten mehr Freiheit hinsichtlich der Depositionsparameter des Frontkontakts (insbesondere sind höhere Substrat-Temperaturen möglich). Ferner stellt das Glassubstrat bereits eine hochtransparente und effektive Verkapselung der lichtzugewandten Bauteilseite dar. Die Rückseitenverkapselung muss damit nicht transparent oder UV-stabil sein.

In dieser Arbeit kommen ausschließlich $p-i-n$ Strukturen auf Glas zum Einsatz, so dass dieses Konzept im Folgenden weiter betrachtet wird. In Abb. 2.3 ist der Aufbau einer Einzelzelle (links) und einer Stapelzelle (rechts) gezeigt. Die Stapelzelle besteht aus mindestens zwei übereinanderliegenden – und damit in Serie verschalteten – $p-i-n$ Einfachzellen. Die dem Licht zugewandte Zelle heißt *Topzelle*, die am Rückkontakt angrenzende *Bottomzelle*. In Abb. 2.3 (rechts) ist der Spezialfall einer $a\text{-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzelle dargestellt.

Der Lichteinfall erfolgt durch das Glas und den Frontkontakt. Wegen der schlechten Querleitfähigkeit in den dotierten Si-Schichten muss dieser Frontkontakt nicht nur transparent, sondern darüber hinaus auch hinreichend leitfähig sein. In dieser Arbeit kommen als Frontkontakt dünne (ca. 800 nm) mit Aluminium dotierte Zinkoxid-Filme (im Folgenden auch häufig durch die chemische Elementschreibweise ZnO bzw. ZnO:Al abgekürzt) auf Glas zum Einsatz.

2 Grundlagen

Die Siliziumschichten $p-i-n$ bzw. $p-i-n-p-i-n$ werden zwischen dem Frontkontakt und einem hochreflektierenden Rückkontakt deponiert. Als Rückkontakt können Metallfilme aus Silber (hohe Reflektivität), Aluminium (geringere Kosten) oder Ag/Al-Zweischicht-Metallfilme verwendet werden. Häufig wird ein Schichtpaket aus ZnO (Dicke ≈ 80 nm) und Ag (≥ 200 nm) gewählt, da dieses einen geringeren Reflexionsverlust besitzt. Die hohe Reflektivität vom ZnO/Ag Schichtpaket liegt am guten Kornwachstum von Silber auf ZnO. Darüber hinaus kommt es an der Metallfilmoberfläche zu Reflexionsverlusten durch Anregung von Oberflächenplasmonen [23]. Der Spektralbereich dieser Anregung verschiebt sich mit dem Brechungsindex der am Metallfilm angrenzenden Schicht [24]. Durch den Brechungsindex von Zinkoxid erfolgt eine günstige Verschiebung der Anregungsfrequenz verglichen mit der Konstellation, bei der das Silizium direkt an den Metallfilm angrenzt. Damit weist der ZnO/Ag-Rückreflektor gegenüber einem einfachen Metallfilm deutlich bessere optische Eigenschaften auf. Ein alternatives Rückkontaktkonzept besteht aus einem verhältnismäßig dicken ZnO-Film und einer nachfolgenden, dielektrischen Schicht. ZnO-Filme der Dicke ≈ 1 μm werden dabei benötigt, um den Strom abzuleiten.

2.1.4 Lichtausbeute-Effizienz

Zur Steigerung der Effizienz von Silizium-Dünnschichtsolarzellen können sowohl die elektrischen als auch die optischen Eigenschaften verbessert werden. Hinsichtlich der Solarzelleneigenschaften betrachtet man so zum einen den Füllfaktor sowie die offene Klemmenspannung und zum anderen die Stromdichte. Zur optischen Charakterisierung einer Solarzelle bedient man sich häufig des als Quanteneffizienz (QE) bezeichneten äußeren Sammlungswirkungsgrads. Die QE ist ein Maß für die Lichtausbeute-Effizienz und gibt den Bruchteil der einfallenden Photonen an, welche zum Photostrom beitragen.

Abbildung 2.4 zeigt den spektralen Verlauf der Quanteneffizienz im Fall von Einfachzellen aus mikrokristallinem Silizium mit einer intrinsischen Siliziumdicke von 1 μm . Es wurde ein glattes ZnO:Al bzw. ein ZnO:Al mit einer rauen und lichtstreuenden Oberfläche verwendet. Während die Quanteneffizienz im Fall des glatten Frontkontakts Interferenzeffekte zeigt, sind diese bei Verwendung des aufgerauten Frontkontakts nicht zu erkennen. Aus dem Verlauf der Quanteneffizienz kann durch Verwendung des im Sonnenspektrum enthaltenen Photonenflusses die Kurzschlussstromdichte j_{QE} der Solarzelle berechnet werden (ausführlich in Abschn. 3.3.7). Die Zelle mit rauem Frontkontakt zeigt über den gesamten Spektralbereich eine höhere Quanteneffizienz, so dass die Stromdichte $j_{QE} = 23,0$ mA/cm^2 deutlich größer ist als im Fall des glatten Frontkontakts ($j_{QE} = 15,6$ mA/cm^2). Durch die lichtstreuende Eigenschaft des Frontkontakts kann die Stromdichte um ca. 50 % gesteigert werden.

Effizientes Lighttrapping

Im Idealfall wird jedes zur Verfügung stehende Photon in der intrinsischen Siliziumschicht absorbiert, so dass es ein zum Zellstrom beitragendes Elektron-Loch-Paar erzeugt. Jedoch zeigt Abb. 2.4, dass die Quanteneffizienz über einem

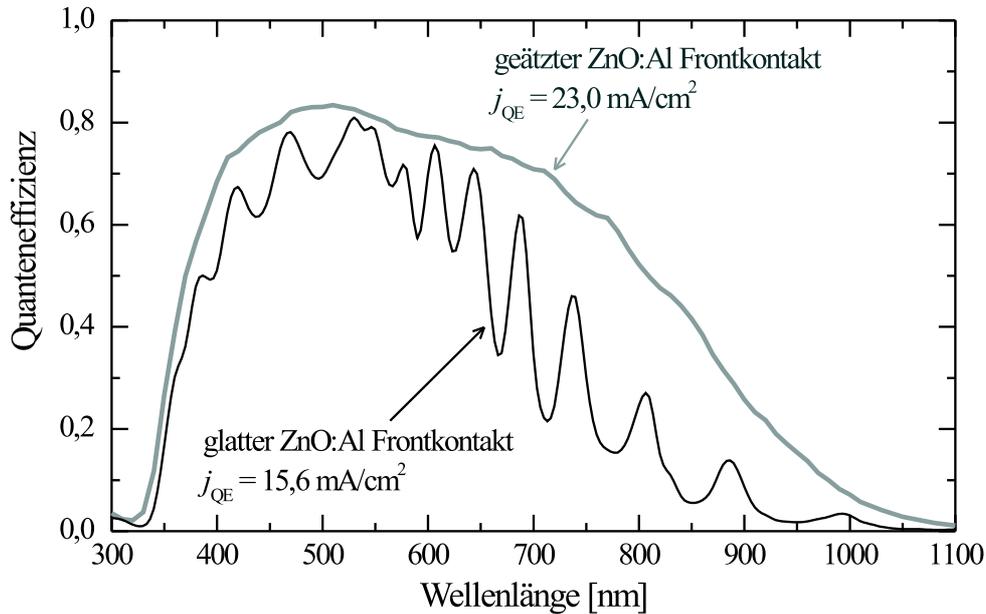


Abbildung 2.4: Spektrale Abhängigkeit der Quanteneffizienz von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit einer intrinsischen Siliziumdicke von $1\ \mu\text{m}$. Die Zellen wurden auf einem ungeätzten, glatten ZnO:Al-Frontkontakt bzw. auf einem nasschemisch aufgerauten ZnO:Al-Frontkontakt deponiert.

breiten Spektralbereich deutlich vom Idealfall ($QE = 1$) abweicht. Die Verlustprozesse von Photonen bestehen aus:

- Photonen, die nicht in das Bauelement eingekoppelt werden (primäre Reflexion)
- Photonen, die in den photovoltaisch nicht aktiven Schichten absorbiert werden (parasitäre Absorption)
- Photonen, die die Solarzelle wieder verlassen (sekundäre Reflexion)
- Photonen, die in der intrinsischen Siliziumschicht absorbiert werden, dabei jedoch kein Elektron-Loch-Paar erzeugen, oder das Paar rekombiniert, bevor es an den Kontakten extrahiert wird.

Letzteres kann durch eine geringe Qualität der Siliziumschichten und Grenzflächen hervorgerufen werden. Diese Arbeit beschäftigt sich lediglich mit den optischen Verlusten.

Der Weg der Photonen durch das Bauelement ist sehr komplex. An jeder Grenzfläche wird ein Teil der Photonen reflektiert. Der übrige Teil durchdringt die Grenzfläche mit einer Winkelverteilung, die von der Grenzflächentopographie abhängt [25, 26]. In jeder Schicht der Solarzelle werden die Photonen mit einer spektral sehr verschiedenen Wahrscheinlichkeit absorbiert. Meist legen die Photonen komplizierte Wege – mit mehreren Reflexionen an den Grenzflächen – durch das Bauteil zurück, bevor sie in einer Schicht absorbiert werden oder die

2 Grundlagen

Solarzelle durch die Glas-Luft Grenzfläche verlassen und damit zur Zellreflexion beitragen.

Die Quanteneffizienz in Abb. 2.4 zeigt, dass bei Verwendung eines glatten Frontkontakts ein Teil der Lichtwellen sich zwischen zwei Grenzflächen konstruktiv und destruktiv überlagert. Für $\lambda \lesssim 500$ nm findet die Interferenz innerhalb des Frontkontakts und für $\lambda \gtrsim 600$ nm innerhalb der Siliziumschichten statt. Für glatte Grenzflächen ist der Anteil der diffusen Transmission oder Reflexion vernachlässigbar.

Die Rauigkeit eines aufgerauten Frontkontakts führt nach der Effektive-Medien-Theorie von Bruggeman zu einer Brechungsindexanpassung [27]. So wird die Reflexion an der Frontkontakt-Silizium Grenzfläche reduziert. Darüber hinaus kann ein rauher Frontkontakt die Photonen signifikant streuen. Die Photonen durchlaufen in der Folge die Siliziumschicht diagonal, was sowohl ihre Absorptionswahrscheinlichkeit in dieser Schicht als auch ihre Reflexionswahrscheinlichkeit an der nächsten Grenzfläche (Silizium-Rückkontakt) erhöht. Man spricht dann von *Lighttrapping*. Abbildung 2.4 zeigt, dass so die Quanteneffizienz und damit die Zellstromdichte signifikant gesteigert werden kann. Im langwelligen Spektralbereich nimmt der Absorptionskoeffizient von Silizium deutlich ab (vergl. Abb. 2.9), so dass die Verlängerung des Lichtwegs in der Absorberschicht für eine hohe Quanteneffizienz essentiell wird. In dieser Arbeit wird daher (analog zu z.B. [28]) der Spektralbereich 650 nm bis 1100 nm „Lighttrapping-Spektralbereich“ genannt.

2.1.5 Vorteile von Stapelzellen

Über die Ladungsträgersammelungs-Effizienz der Solarzelle entscheidet die Dicke der intrinsischen Siliziumschicht d_{i-Si} im Verhältnis zur Driftlänge L_{Drift} . Die Driftlänge ergibt sich aus dem Produkt aus Beweglichkeit μ , mittlere Streuzeit τ und elektrische Feldstärke E : $L_{Drift} = \mu\tau E$. Im Fall einer dünneren intrinsischen Siliziumschicht müssen die Ladungsträger nicht nur die kürzere Strecke d_{i-Si} zurücklegen, sondern die anliegende Feldstärke E wird zudem vergrößert. Daher zeigt eine Stapelzelle aus zwei a-Si:H *p-i-n* Zellen eine geringere lichtinduzierte Degradation als eine Einfachzelle mit derselben, summierten intrinsischen a-Si:H-Dicke. Stapelzellen haben sich als ein wirkungsvolles Konzept zur Steigerung der stabilisierten Effizienz erwiesen.

Wird in einer Stapelzelle eine a-Si:H-Zelle mit einer weiteren Zelle einer unterschiedlichen optischen Bandlücke kombiniert, so kann ein breiterer Spektralbereich ausgeschöpft werden. Darüber hinaus können Thermalisierungsverluste reduziert werden, wenn die Topzelle aus dem Absorbermaterial mit der größeren Bandlücke gewählt wird. In der Produktion werden derzeit überwiegend Stapelzellen aus a-Si:H und dessen Legierungen produziert. Durch Beimischung von Kohlenstoff oder Germanium kann die Bandlücke verschoben werden [5].

Neuere Produktionsstätten sind dahingegen auf Basis von a-Si:H/ μ c-Si:H-Stapelzellen geplant bzw. bereits im Aufbau [29–32]. Diese Kombination aus einer a-Si:H-Topzelle und einer μ c-Si:H-Bottomzelle verspricht die Nutzung des hohen V_{OC} und der hohen Absorption im sichtbaren Spektralbereich des a-Si:H

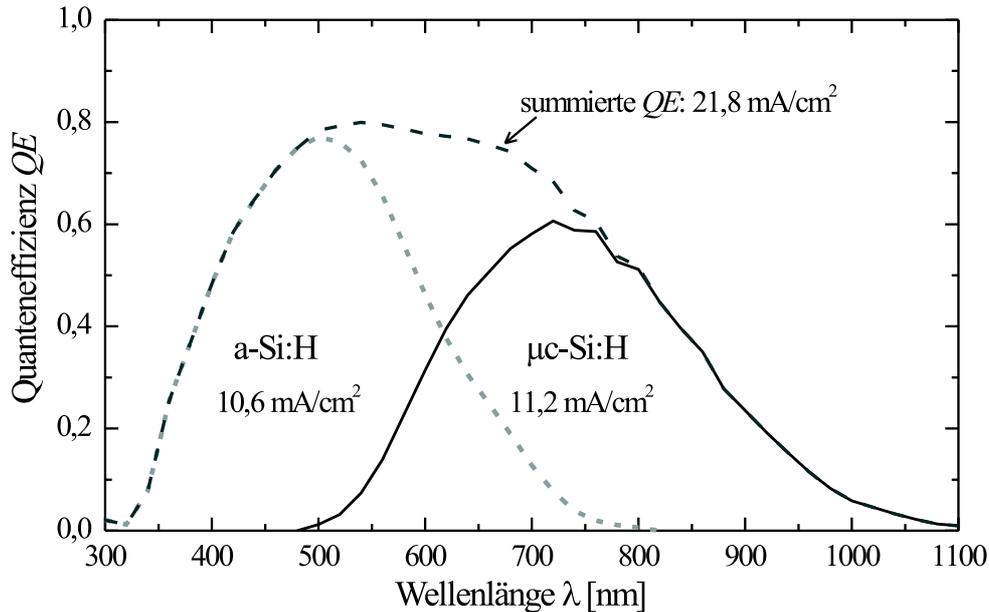


Abbildung 2.5: Quanteneffizienz einer a-Si:H/ μ c-Si:H-Stapel-Solarzelle in Abhängigkeit der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts.

kombiniert mit der Ausweitung des verwertbaren Spektralbereichs hin zu $\lambda = 1100$ nm und der höheren Stabilität des μ c-Si:H.

Abbildung 2.5 zeigt die Quanteneffizienz QE einer solchen Stapelzelle als Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichts. Wie bereits erwähnt, ist die Quanteneffizienz der Bruchteil der zur Verfügung stehenden Photonen, die Elektron-Loch-Paare erzeugen, welche zur Zellstromdichte beitragen. Die gesamte Quanteneffizienz setzt sich aus den individuellen QE -Kurven der zwei Komponentenzellen zusammen. Die Abbildung zeigt, dass die beiden Teilzellen in einem unterschiedlichen Spektralbereich operieren und damit zusammen einen breiten Spektralbereich ausschöpfen. In der Abbildung sind die errechneten zugehörigen Stromdichten angegeben. Da die beiden Teilzellen in Serie geschaltet sind, wird der Zellstrom jeweils von der Teilzelle mit dem geringeren Zellstrom begrenzt. Daher wird durch Anpassung der Schichtdicken der intrinsischen Siliziumschichten ein ähnlich großer Komponentenzellen-Strom im stabilisierten Zustand angestrebt. In dem in Abb. 2.5 gezeigten Fall wurde eine $0,3 \mu\text{m}$ dicke intrinsische a-Si:H-Schicht sowie eine $1 \mu\text{m}$ dicke intrinsische μ c-Si:H-Schicht verwendet. Da die Zellstromdichte der Topzelle hier etwas geringer als die Zellstromdichte der Bottomzelle ist, benötigt man für eine bessere Anpassung dünnere intrinsische μ c-Si:H-Schichten und/oder dickere intrinsische a-Si:H-Schichten. Zu beachten ist, dass die jeweilige Abstimmung der Schichtdicken sehr sensibel auf Veränderungen am Front- oder Rückkontakt sowie auf Veränderungen des einfallenden Spektrums reagiert.

Allgemein benötigt man in a-Si:H/ μ c-Si:H-Stapelzellen vergleichsweise dicke intrinsische μ c-Si:H-Schichten, da die Absorption von μ c-Si:H im NIR-Spektralbereich merklich geringer ist als die Absorption von a-Si:H im sichtbaren

2 Grundlagen

Spektralbereich (vergl. Abb. 2.2). Wegen der höheren Stabilität von $\mu\text{-Si:H}$ gegenüber lichtinduzierter Degradation, ist dieses kein prinzipielles Problem. Lediglich die geringe Depositionsrate von $\lesssim 1 \text{ nm/s}$ für qualitativ hochwertiges Material stellt eine wesentliche Begrenzung des Durchsatzes und damit der Kosten einer Modulproduktion dar. Daher kommt der Verwendung von möglichst effizienten Lichtausbeute-Mechanismen, die die Verwertungseffizienz insbesondere des langwelligen Lichts maximieren, eine besondere Bedeutung zu. Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Optimierung der Lichtausbeute-Effizienz. Dazu werden fast ausschließlich $\mu\text{-Si:H}$ -Einfachzellen verwendet. Diese sind deutlich einfacher zu charakterisieren als Stapelzellen und erlauben dennoch eine Bewertung der Lichtausbeute im langwelligen Spektralbereich, die auch für $\text{a-Si:H}/\mu\text{-Si:H}$ -Stapelzellen gültig ist.

2.1.6 Modulverschaltung

Typische Silizium-Dünnschicht Stapel- oder Einfachzellen weisen Stromdichten im Bereich von ca. 8 mA/cm^2 bis 25 mA/cm^2 auf. Eine großflächige Solarzelle würde somit sehr hohe Ströme (in der Größenordnung von 100 A bei ca. 1 m^2 Zellfläche) liefern. Wegen des nicht zu vernachlässigenden Widerstands R_K der Kontakte wären hohe ohmsche Leistungsverluste, die sich über $P_1 = I^2 R_K$ berechnen, die Folge.

Daher bedient man sich für die großflächige Anwendung von Dünnschicht-solarzellen der integrierten Serienschaltung. Abbildung 2.6 zeigt schematisch wie mit einem dreistufigen Strukturierungsprozess (meist durch Einsatz eines Lasers) die aktive Solarzellenfläche definiert unterbrochen wird (Details dazu sind in Abschn. 3.2.3 gegeben). Statt einer großflächigen Solarzelle erhält man mehrere Solarzellen-Streifen der Breite w_a , die in Serie verschaltet sind. Das sehr hohe Stromniveau wird gesenkt und dafür das Spannungsniveau angehoben. Für

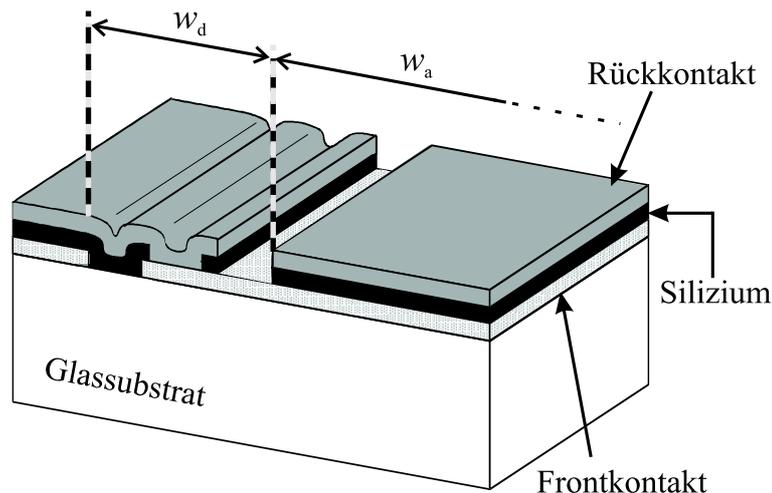


Abbildung 2.6: Schematische Skizze der integrierten Serienschaltung mit aktiven Solarzellenstreifen der Breite w_a und inaktiven Strukturierungsbereichen der Breite $w_d \ll w_a$.

2.2 Transparente und leitfähige Oxide

Details zur Modulverschaltung sei auf die Arbeiten von Repmann und Haas verwiesen [33, 34].

Die Verwendung besonders schmaler Zellstreifen ermöglicht die Minimierung der Leistungsverluste P_1 , jedoch verringert der Strukturierungsprozess die insgesamt photovoltaisch aktive Fläche. Schmalere Zellstreifen führen zu mehr Flächenverlusten, da sich zwischen zwei Zellstreifen ein inaktiver Bereich der typischen Breite $w_d = 0,15 \text{ mm}$ bis $0,8 \text{ mm}$ befindet.

Gupta et al. haben eine Theorie zu den Verlusten bei der Serienverschaltung in Modulen veröffentlicht [35]. Diese Theorie ermöglicht die Berechnung einer optimalen Zellstreifenbreite $w_{a,\text{opt}}$, der Widerstands- und Flächenverluste sowie des resultierenden Modulwirkungsgrads. Die Theorie berücksichtigt nicht die weniger signifikanten Verlustmechanismen wie zum Beispiel Verluste durch Inhomogenität oder Widerstandsverluste im Silizium und im Rückkontakt. Daher stellt der so berechnete Modulwirkungsgrad eine obere Abschätzung dar.

Nach der Theorie von Gupta et al. berechnet sich der Modulwirkungsgrad aus der aktiven Zellstreifenbreite w_a , der Verschaltungsbreite w_d , der Stromdichte j_{MPP} und der Spannung V_{MPP} im Arbeitspunkt maximaler Leistung sowie dem Flächenwiderstand (siehe Gl. (2.11), S. 17) des Frontkontakts R_{\square} gemäß:

$$\eta = \frac{j_{\text{MPP}} V_{\text{MPP}} (1 - f')}{p_{\text{Licht}}}, \quad (2.5)$$

wobei p_{Licht} die eingestrahlte Lichtleistungsdichte und f' der relative Anteil aus Verschaltungsflächenverlusten und Frontkontakt-Widerstandsverlust ist:

$$f' = \frac{w_d}{w_a + w_d} + \frac{j_{\text{MPP}} R_{\square}}{V_{\text{MPP}}} \frac{w_a^3}{3(w_a + w_d)}. \quad (2.6)$$

Die Wahl einer optimalen, aktiven Zellstreifenbreite $w_{a,\text{opt}}$ kann von entscheidendem Einfluss sein. Für die optimale Zellstreifenbreite gilt bei Verwendung der Näherung $(w_a + w_d) \approx w_a$:

$$w_{a,\text{opt}} = \sqrt[3]{\frac{3 V_{\text{MPP}} w_d}{2 j_{\text{MPP}} R_{\square}}}. \quad (2.7)$$

Typische optimale aktive Zellstreifenbreiten liegen im Bereich von ca. 4 mm bis 12 mm.

2.2 Transparente und leitfähige Oxide

Die technologisch relevante Kombination von optischer Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und elektrischer Leitfähigkeit kann mittels zweier Materialklassen realisiert werden. Dieses sind zum einen sehr dünne ($\approx 10 \text{ nm}$) Metallfilme aus z.B. Silber, Gold oder Kupfer [36], und zum anderen kommen vielfach Oxide der Metalle Zink, Gallium, Cadmium, Indium oder Zinn zum Einsatz. Diese Metalloxide besitzen eine große Bandlücke ($E_{\text{gap}} \gtrsim 3 \text{ eV}$) und werden bis in die Entartung dotiert. Sie werden aufgrund ihrer Eigenschaften TCOs^3 genannt. Seit der ersten Veröffentlichung über CdO als ein TCO im Jahre 1907 [37]

³TCO Abk. für engl. Transparent Conductive Oxide: transparentes und leitfähiges Oxid

2 Grundlagen

sind viele technologische Applikationen entwickelt worden. Als Beispiele seien Wärmestrahlung reflektierende Fensterscheiben, transparente Heizelemente für Fenster in Flugzeugen und Autos, Antistatikbeschichtungen und Kontaktelektroden in optoelektronischen Bauelementen wie Displays, Leuchtdioden und Dünnschichtsolarzellen erwähnt.

In diesem Kapitel werden zunächst die elektrischen und optischen Eigenschaften von TCOs behandelt. Dabei wird wiederholt auf den für diese Arbeit zentralen Spezialfall des mit Aluminium dotierten Zinkoxids eingegangen. Die elektrischen Eigenschaften werden auf Basis des Drude Modells behandelt [38]. Dieses findet zum Verständnis der optischen Eigenschaften in Kombination mit dem Lorentz Oszillatormodell erneut Anwendung. Nach der getrennten Vorstellung der elektrischen und optischen Eigenschaften wird das Zusammenspiel dieser Eigenschaften im Hinblick auf die Anwendung als Frontkontaktschichten in Silizium-Dünnschichtsolarzellen betrachtet.

2.2.1 Elektrische Eigenschaften

Viele Bücher und Übersichtsartikel beschäftigen sich auch eingehend mit den elektrischen Eigenschaften von TCOs (siehe z.B. [39–48]). Hier sollen die elektrischen Eigenschaften zunächst auf Basis der Theorie von Drude beschrieben werden. Obwohl dieser Ansatz sehr vereinfachend ist und für Metalle entwickelt wurde, bietet er eine sehr gute Beschreibung für TCOs.

Drude Modell

Nach der Theorie von Drude [38] besteht ein Leiter aus einem Elektronengas. Die einzelnen Teilchen haben eine Masse m_e , eine Ladung e und vollführen eine klassische Diffusionsbewegung. Wechselwirkungen der Elektronen untereinander werden vernachlässigt, lediglich Streuereignisse an z.B. Ionen, Fehlstellen und Fremdatomen werden berücksichtigt. Es wird angenommen, dass eine mittlere Streuzeit τ existiert, die der durchschnittlichen Zeit zwischen zwei Streuereignissen entspricht. Ein externes Feld \vec{E} beschleunige die Elektronen zwischen zwei Stößen. Alle Elektronen des Gases (Anzahl N verteilt im Volumen V' , Ladungsträgerdichte $n = N/V'$) tragen in diesem Modell zum Strom bei.

Mit Hilfe der Effektive-Masse-Näherung wird das Verhalten von Ladungsträgern im Kristall vereinfacht mit Gleichungen für freie Elektronen beschrieben. Die komplizierten Kristalleigenschaften werden in der effektiven Masse m^* subsummiert (für Zinkoxid: $m^* = 0,28 \cdot m_e$ nach [49]). Die effektive Masse ist invers proportional zur Bandkrümmung (der zweiten Ableitung des Bandverlaufs $E = E(k)$ nach der Wellenzahl k):

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}, \quad (2.8)$$

wobei $\hbar = h/2\pi$ mit dem plankschen Wirkungsquantum h ist.

Für den Ortsvektor \vec{x} eines Elektrons im Kristall gilt somit die klassische Bewegungsgleichung mit Streuterm:

$$m^* \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{d\vec{x}}{dt} = -e\vec{E}.$$

Für den stationären Fall ($d^2\vec{x}/dt^2 = \vec{0}$) resultiert eine Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d :

$$\vec{v}_d = \frac{d\vec{x}}{dt} = -\frac{e\tau}{m^*}\vec{E} = -\mu\vec{E}$$

mit der Beweglichkeit μ . Daraus ergibt sich eine Stromdichte \vec{j} parallel zum externen elektrischen Feld

$$\vec{j} = -en\vec{v}_d = en\mu\vec{E} = \frac{e^2\tau n}{m^*}\vec{E}. \quad (2.9)$$

Die Leitfähigkeit σ sowie der spezifische Widerstand $\rho = \sigma^{-1}$ ergeben sich in diesem Modell zu:

$$\sigma = \frac{|\vec{j}|}{|\vec{E}|} = \frac{e^2\tau n}{m^*} = en\mu = \frac{1}{\rho}. \quad (2.10)$$

Damit ist der in Ohm gemessene und als Flächenwiderstand bezeichnete Widerstand R_{\square} einer quadratischen Probe mit Dicke d gegeben:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{en\mu d}. \quad (2.11)$$

Dieser Widerstand wird vielfach zur Charakterisierung dünner Filme verwendet, da er eine Filmeigenschaft und unabhängig von der Probengröße ist.

Dotierung

Bei nahezu stöchiometrischen und intrinsischen TCOs liegt bei Raumtemperatur das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke. Die Elektronen füllen das vollständig besetzte Valenzband und tragen nicht zur Leitfähigkeit bei. Entsprechend ist die Ladungsträgerdichte sehr gering ($n < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im Fall von Zinkoxid [44]). Über Gleichung (2.11) ist dieses mit einem sehr großen Widerstand verknüpft.

Um eine größere Anzahl zur Leitfähigkeit beitragender Ladungsträger dauerhaft zu generieren, wird das Metalloxid dotiert. Dadurch entstehen Zustände in der Nähe des Leitungs- bzw. Valenzbands. Dieses reduziert die benötigte Aktivierungsenergie zur Anregung von Ladungsträgern. TCOs neigen zur n -Leitung: durch Dotierung werden Zustände in der Nähe des Leitungsbands generiert. Dieses kann sowohl durch Unterstöchiometrie als auch durch Einbau von Fremdatomen geschehen:

- **Intrinsische Dotierung:** ZnO tendiert beim Wachstum zu einem Zink-Überschuss: zusätzliche Zinkatome auf Zwischengitterplätzen sowie unbesetzte Sauerstoff-Gitterplätze (Fehlstellen). In der Literatur wird kontrovers diskutiert, welche dieser zwei Fehlordnungsmöglichkeiten vor allem Ladungsträger generiert (vergl. [50, 51]). Beide Fälle resultieren in schwach gebundene Valenzelektronen der Zinkatome. Diese bilden Zustände knapp unterhalb der Leitungsbandkante. Durch intrinsische Dotierung können Ladungsträgerdichten von bis zu ca. $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden [52]. Jedoch weisen die Filme bei signifikanter Sauerstoff-Unterstöchiometrie eine deutlich reduzierte Transmissivität auf. Darüber hinaus ist die Leitfähigkeit thermisch sehr instabil. Beim Tempern in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre kann der Metalloxidfilm nachoxidieren, was die Leitfähigkeit drastisch reduziert [53].

- **Extrinsische Dotierung:** Durch den Einbau von Fremdatomen in das Atomgitter, kann die Ladungsträgerdichte zusätzlich deutlich gesteigert werden. Im Fall von Zinkoxid erfolgt durch den Einbau von dreiwertigen Atomen wie Aluminium, Bor, Gallium oder Indium auf Zink-Gitterplätzen oder durch den Einbau von siebenwertigem Fluor oder Chlor auf Sauerstoff-Gitterplätzen eine n -Dotierung. Die nicht an der Bindung beteiligten Elektronen können mit geringer Aktivierungsenergie von ca. 60 meV ins Leitungsband transferiert werden. So werden Ladungsträgerdichten von bis zu ca. $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ realisiert. Dabei ist die Dotierung durch die Löslichkeitsgrenze der Dotieratome in ZnO begrenzt [44].

In dieser Arbeit werden mit Aluminium n -dotierte polykristalline Zinkoxid-Filme (ZnO:Al) untersucht und verwendet. Diese zeigen im Vergleich zu intrinsisch dotierten Filmen eine größere Variation der Ladungsträgerdichte und deutlich niedrigere Flächenwiderstände. Zudem können extrinsisch dotierte Filme thermisch stabiler sein [52, 54] (vergl. Abschn. 2.5).

Jedoch ist zu beachten, dass der Einbau von Fremdatomen die Mikrostruktur und Morphologie des Kristallgitters beeinflussen kann. Verspannungen können auftreten. Diese Effekte werden umso deutlicher, je stärker die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Dotierions von denen des Zinkions bzw. des Sauerstoffions abweichen.

Die Dotieratome können während des Wachstums oxidieren und sich in Form von Clustern in den wachsenden Film einbauen. Im Fall von ZnO:Al ist die mögliche Oxidation des Aluminiums zu Al_2O_3 gegenüber der Oxidation von Zink aufgrund der hohen Bildungsenthalpie des Al_2O_3 begünstigt [55]. Bei Dotierkonzentrationen oberhalb der Löslichkeitsgrenze kommt es in jedem Fall zur Segregation des Dotanten – meist als Oxid – an den Korngrenzen. Dort kann sich eine amorphe und isolierende Phase ausbilden [56].

- **Einbau von Wasserstoff:** Ein weiterer Donator für Zinkoxid ist Wasserstoff, der bei jeglichen Wachstumsbedingungen von Kristallen und polykristallinen Filmen zugegen ist [57–63]. Der atomare Wasserstoff lagert sich auf Zwischengitterplätzen an Sauerstoffatomen an und bildet eine O-H Gruppe. Die Dichte von atomarem Wasserstoff in ZnO variiert zwischen $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ in Einkristallen und $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in gesputterten ZnO-Filmen [64].

Entartet dotierte Halbleiter

Bei einer hohen Dotierung bildet sich im Fall von ZnO ein Band aus Donatorniveaus aus. Das Fermi-niveau liegt in diesem Band und wird zusammen mit dem Band aus Donatorniveaus durch Steigerung der n -Dotierung zum Leitungsband hin verschoben. Bei hinreichend großer Ladungsträgerdichte $n_{\text{krit.}}$ verschmilzt das Band der Donatorniveaus mit dem Leitungsband. Es ist keine Energie mehr erforderlich, um Elektronen in das Leitungsband anzuregen. Der Halbleiter wird als *entartet* bezeichnet. Entartete Halbleiter weisen eine ähnlich hohe elektrische

Leitfähigkeit wie Metalle auf. Die Elektronen lassen sich in guter Näherung mit der Drude Theorie beschreiben. Der Übergang zum entarteten Halbleiter kann durch das Mott-Kriterium abgeschätzt werden:

$$(n_{\text{krit.}})^{1/3} a_{0,\text{Bohr}} \approx 0,26 , \quad (2.12)$$

wobei $a_{0,\text{Bohr}}$ der effektive bohrsche Radius ist [45, 65]. Für Zinkoxid ergibt dieses Kriterium $n_{\text{krit.}} \gtrsim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, was im Vergleich zu üblichen Ladungsträgerdichten in dotierten ZnO:Al-Filmen ein kleiner Wert ist.

Abbildung 2.7(a) zeigt schematisch die Bandstruktur eines undotierten Halbleiters. Das Valenzband ist voll besetzt und das Leitungsband unbesetzt. Die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband benötigt die Energie E_{g0} . Betrachtet man einen in die Entartung dotierten Halbleiter in Abb. 2.7(b), so sind Zustände im Leitungsband besetzt. Das Fermi-niveau liegt im Leitungsband und elektrischer Transport ist möglich. Die Anregung eines weiteren Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband benötigt eine höhere Energie $E_{g0} + \Delta E_{\text{BM}}$ mit

$$\Delta E_{\text{BM}} = \frac{\hbar^2}{2} (3n\pi^2)^{2/3} \left(\frac{1}{m^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) , \quad (2.13)$$

wobei m_h^* die effektive Masse der Löcher im Valenzband ist [49]. Die Bandlücke ist aufgeweitet, da wegen des Pauli-Prinzips das Elektron nur in einen bislang unbesetzten Zustand angeregt werden kann. Dieses ist der nach dessen Entdeckern benannte Burstein-Moss Effekt [66, 67].

Der Aufweitung der Bandlücke wirkt ein anderer Effekt entgegen. Durch Wechselwirkung der Elektronen untereinander sowie durch Wechselwirkung der Elektronen mit den ionisierten Dotieratomen kommt es zu einer Verbiegung des Bandverlaufs (Abb. 2.7(c)). Die Bandlückenenergie wird reduziert. Bei ZnO:Al-Filmen überwiegt jedoch der Burstein-Moss Effekt und die Bandlückenenergie $E_{\text{gap}} > E_{g0}$ nimmt mit zunehmender Ladungsträgerdichte zu [49].

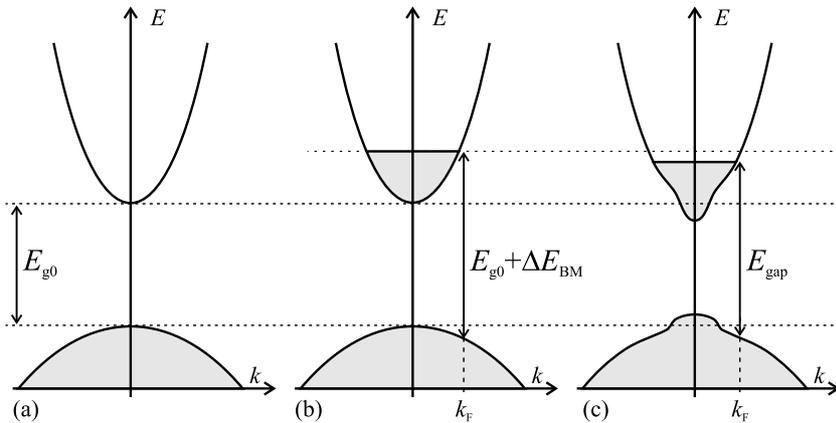


Abbildung 2.7: Schemazeichnung zur Bandstruktur analog zu Sernelius et al. [49]: (a) undotierter Halbleiter, (b) entartet dotierter Halbleiter mit Burstein-Moss Verschiebung, (c) zusätzliche Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten.

Streuung von Elektronen

Das Drude Modell behandelt die Streueignisse in einer sehr vereinfachenden Weise, indem es allen Streumechanismen dieselbe mittlere und konstante Streuzeit τ zuweist. Dieses Modell besitzt daher dort seine Grenzen, wo zum Beispiel die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur oder der Ladungsträgerdichte näher betrachtet werden sollen.

An sämtlichen Störungen der Gitterperiodizität können Streueignisse auftreten. Störungen der Gitterperiodizität werden verursacht durch:

- **Ionisierte Störstellen:** Diese stellen bei den üblicherweise verwendeten Ladungsträgerdichten $n > 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und bei Raumtemperatur neben der Streuung an Korngrenzen den entscheidenden Streumechanismus dar und limitieren damit die Beweglichkeit wesentlich [40, 44]. Ionisierte Störstellen entstehen überall dort, wo Ladungsträger in das Valenz- oder Leitungsband abgegeben oder angenommen werden. Jeder freie Ladungsträger ruft mindestens eine Ionisationsstörstelle (oder einen Bruchteil einer mehrfach geladenen Störstelle) hervor. Dieses kann z.B. durch Zink auf Zwischengitterplätzen, Sauerstoff-Fehlstellen (bei intrinsischer Dotierung) oder durch den Einbau von höherwertigen Fremdatomen auf regulären Gitterplätzen (bei extrinsischer Dotierung) erfolgen. Das elektrostatische Feld der ionisierten Störstellen kann nur teilweise durch freie Ladungsträger abgeschirmt werden, so dass deren Existenz insgesamt zu einer Beeinträchtigung der Beweglichkeit führt.
- **Korngrenzen (innere Oberflächen):** Bei niedrigeren Ladungsträgerdichten $n < 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dominiert in polykristallinen Filmen in der Regel die Streuung an Korngrenzen [42]. Polykristalline TCO Filme setzen sich aus vielen durch Korngrenzen getrennten Körnern zusammen. Die Korngrenzen bestehen aus einigen Atomlagen mit kristallographischer Unordnung. An diesen Defekten lagern sich durch Physisorption Sauerstoff, Wassermoleküle oder andere Adsorbate an, was zu einer lokalen Verbiegung der Bandstruktur führt. In vielen TCO Materialien entstehen an den Korngrenzen Verarmungszonen. Die Potentialbarrieren können von den Elektronen durchtunnelt oder mit hinreichender thermischer Energie überwunden werden. Die Barrierenbreite nimmt mit zunehmender Ladungsträgerdichte ab, so dass Streuung an Korngrenzen nur bis zu $n \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ der dominierende Streumechanismus ist.
- **Versetzungen:** Streuung an Versetzungen kommt in polykristallinen TCO Filmen sicherlich vor. In polykristallinen Zinkoxid-Filmen wurde ein mittlerer Abstand zwischen Versetzungen von 10 nm beobachtet [68]. Die Streuung an Versetzungen ist jedoch bislang weniger eingehend untersucht worden [44] und vermutlich von untergeordneter Bedeutung für die hier betrachteten Filme.
- **Neutrale Störstellen, Ausscheidungen:** Neutrale Störstellen entstehen zum Beispiel durch nicht dotierende Verunreinigungen. Daher wird bei der Deposition auf hohe Reinheit geachtet. Weitere Störungen der

Gitterperiodizität werden bei ZnO:Al durch Ausscheidungen von z.B. Al_2O_3 , ZnAl_2O_4 , ZnO_2 oder Cluster aus nicht ionisierten Dotieratomen gebildet. Im technologisch relevanten Ladungsträgerdichte-Bereich von $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis 10^{21} cm^{-3} ist die Streuung an neutralen Störstellen jedoch üblicherweise nicht wesentlich [44].

- **Phononen und Elektronen:** Die Anzahl der Phononen nimmt mit der Temperatur ab. Temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen zeigen, dass die Streuung an Phononen bei Raumtemperatur und bei den üblicherweise betrachteten Ladungsträgerdichten nicht der limitierende Faktor ist. Ebenso hat sich die Streuung von Elektronen an anderen Elektronen (Austauschwechselwirkung) als Effekt mit untergeordneter Bedeutung erwiesen.

Es seien noch ein paar Werte für Zinkoxid angegeben (für Details siehe [44] und Referenzen darin). Intrinsische Zinkoxid-Einkristalle haben typische spezifische Widerstände im Bereich von $1 \Omega\text{cm}$ bis $10 \Omega\text{cm}$. Bei einer Beweglichkeit bis zu $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ tritt eine Limitierung durch Streuung an Phononen auf. Für polykristallines, dotiertes Zinkoxid sind die niedrigsten berichteten spezifischen Widerstände in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Die höchste Beweglichkeit $\mu \lesssim 60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wird bei Ladungsträgerdichten von $n \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet. Bei höheren Ladungsträgerdichten $> 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ist die Beweglichkeit im Bereich von ca. $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wegen Streuung an ionisierten Störstellen nach oben beschränkt.

2.2.2 Optische Eigenschaften

TCOs zeichnen sich durch eine weitgehende Transparenz im sichtbaren Spektralbereich aus. Zur Betrachtung der optischen Eigenschaften wird zwischen dem Verhalten an der Grenzfläche zwischen zwei Medien sowie dem Verhalten in dem Medium unterschieden. An einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei Medien kann das Licht transmittiert oder reflektiert werden. Im Medium kann Absorption auftreten. Die optischen Eigenschaften werden durch den Transmissionsgrad T , den Reflexionsgrad R und den Absorptionsgrad A beschrieben. Zur Definition werden die transmittierte (I_T), die reflektierte (I_R) bzw. die absorbierte (I_A) Lichtintensität ins Verhältnis zur einfallenden Lichtintensität I_e gesetzt:

$$T = \frac{I_T}{I_e}, \quad R = \frac{I_R}{I_e}, \quad A = \frac{I_A}{I_e}.$$

Die Quotienten sind abhängig von der Lichtfrequenz f , die über $f = c/\lambda = \omega/2\pi$ mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c , der Wellenlänge λ und der Winkelgeschwindigkeit ω verknüpft ist. Das Gesetz von Lambert und Beer liefert den Zusammenhang zwischen A und dem Absorptionskoeffizienten α sowie der Eindringtiefe x :

$$A = A(x, \lambda) = 1 - \exp(-\alpha(\lambda)x). \quad (2.14)$$

2 Grundlagen

Für den Spezialfall der Reflexion an einem Halbraum mit komplexem Brechungsindex $\tilde{n} = n_1 + in_2$ gilt bei senkrechtem Einfall von Licht aus einem anderen Halbraum mit Brechungsindex $\tilde{n}_A = n_{A,1} + in_{A,2}$:

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - \tilde{n}_A}{\tilde{n} + \tilde{n}_A} \right|^2 = \frac{(n_1 - n_{A,1})^2 + (n_2 - n_{A,2})^2}{(n_1 + n_{A,1})^2 + (n_2 + n_{A,2})^2} . \quad (2.15)$$

Aus der Energieerhaltung folgt ferner der allgemein gültige Zusammenhang:

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1 . \quad (2.16)$$

Die Größen T , R und A werden häufig auch kurz *Transmission*, *Reflexion* bzw. *Absorption* genannt.

Ausbreitung elektromagnetischer Wellen

Die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen kann durch die Maxwellgleichungen beschrieben werden. Im Vakuum und für verschwindende Stromdichte $j = 0$ vereinfachen sich die Maxwellgleichungen und man erhält die Wellengleichung [69, 70]:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t^2} \vec{E} .$$

Diese Differentialgleichung besitzt als eine spezielle Lösung

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{x} - i\omega t) \quad (2.17)$$

mit Wellenzahlvektor \vec{k} und dessen Betrag $|\vec{k}| = \omega/c$.

Im Folgenden werden Effekte der linearen Optik in isotropen und nicht magnetischen Medien betrachtet. Die Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Welle und der Materie ist mit zu berücksichtigen. Dieses geschieht durch Einbeziehung der dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}(\omega)$. Die dielektrische Funktion beschreibt den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und der dielektrischen Verschiebungsdichte:

$$\vec{D} = \tilde{\epsilon}(\omega)\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_0\vec{E}_0 + \vec{P}$$

mit der elektrischen Feldkonstanten ϵ_0 . Zur Polarisation \vec{P} tragen sowohl sich ausrichtende Dipole, sich gegeneinander verschiebende Ionen als auch sich gegenüber den Atomrümpfen verschiebende Elektronen bei. Wegen der Endlichkeit von c kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen elektrischem Feld \vec{E} und resultierender Polarisation \vec{P} . Ferner tritt eine dämpfende Energiedissipation auf. Beides lässt sich mathematisch gut beschreiben durch die Verwendung einer komplexen dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. Diese ist mit dem Brechungsindex \tilde{n} verknüpft über:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)} .$$

Die Wellengleichung hat unter den erwähnten Annahmen in Materie die Form

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \frac{\tilde{\epsilon}}{c^2} \frac{\partial}{\partial t^2} \vec{E} ,$$

so dass der Wellenansatz (2.17) auch eine Lösung dieser Differentialgleichung ist. Für den Wellenzahlvektor gilt dabei:

$$|\vec{k}|^2 = \frac{\tilde{\epsilon}(\omega)}{c^2} \omega^2 = (n_1 + in_2)^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 .$$

Der Imaginärteil von \tilde{n} führt zu einem exponentiellen Abklingen der Welle \vec{E} . Daher wird n_2 Extinktionskoeffizient genannt. Vergleicht man das mit dem Absorptionsgesetz von Lambert und Beer, so ergibt sich der Zusammenhang

$$\alpha = \frac{2n_2\omega}{c} .$$

Lorentz Oszillatormodell

Im Fall der in dieser Arbeit betrachteten transparenten und leitfähigen Metalloxidfilme tragen die quasi-freien Elektronen wesentlich zu der optischen Charakteristik bei. Ihr Verhalten kann mit dem Lorentz Oszillatormodell beschrieben werden, welches auf dem klassischen Ansatz einer harmonischen Schwingung basiert. Diese klassische Betrachtung liefert sehr gute qualitative Ergebnisse, da die korrespondierenden quantenmechanischen Gleichungen eine ähnliche Struktur besitzen. Es wird eine gedämpfte harmonische Schwingung entlang einer Dimension betrachtet. Licht der Energie $E = \hbar\omega$ strahlt ein. Entsprechend lenkt ein extern anliegendes Feld der Form $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$ die Elektronen aus. Für das System aus freien Elektronen erhält man die Differentialgleichung:

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + m^* \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} = -eE(t) = -eE_0 \exp(-i\omega t) .$$

Der Dämpfungsterm proportional zu dx/dt basiert auf Streuung von Elektronen an Fehlstellen und Phononen. Die Proportionalitätskonstante des Dämpfungsterms ergibt sich durch Betrachtung des stationären Falls $d^2x/dt^2 = 0$, $E(t) = E_0$ und Vergleich mit dem Drude Modell zu $1/\tau$ (τ : Streuzeit). Durch den Ansatz $x = x_0 \exp(-i\omega t)$ erhält man als Lösung der Differentialgleichung:

$$x(t) = \frac{eE(t)}{m^*(\omega^2 + i\frac{1}{\tau}\omega)} .$$

Im hier betrachteten Spezialfall ist die Polarisation $P = -nex$. Damit erhält man die dielektrische Funktion

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} \left(\frac{1}{\omega^2 + i\frac{1}{\tau}\omega} \right) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{1}{\tau}\omega} \right)$$

mit der Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*}} . \quad (2.18)$$

Die Konstante ϵ_∞ wurde eingeführt und berücksichtigt einen zusätzlichen Beitrag zur Polarisation, der bei sehr hohen Frequenzen auftritt. Im Fall schwacher Dämpfung (großer Streuzeit τ) folgt

$$\tilde{\epsilon}(\omega) \approx \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) .$$

2 Grundlagen

Somit ist für $\omega^2 < \omega_p^2$ die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}$ negativ und damit \tilde{n} imaginär. Das Einsetzen in Gleichung (2.15) liefert eine hohe Reflektivität.

Für $\omega^2 > \omega_p^2$ ist $\tilde{\epsilon}$ positiv und \tilde{n} reell. In diesem Fall kann sich die elektromagnetische Welle in dem Medium ausbreiten. Die Reflexion nimmt ab und neben Transmission treten Absorptionsprozesse auf. Auf Basis des hier vorgestellten Oszillatormodells kann mit weiteren Annahmen und Näherungen speziell für den Fall der Wechselwirkung von Licht mit einem dotierten Halbleiter (Ladungsträgerdichte n) der Zusammenhang

$$\alpha_{\text{freie e}^-} = \frac{ne^2}{m^* \epsilon_0 n_1 c \tau \omega^2}$$

hergeleitet werden [70]. Wichtig ist die Proportionalität $\alpha_{\text{freie e}^-} \propto n\omega^{-2}$. Ein Vergleich mit experimentellen Daten ergibt bezüglich der Proportionalität mit ω eher einen Zusammenhang $\alpha_{\text{freie e}^-} \propto \omega^{-\beta}$ mit $2 \leq \beta \leq 3$.

Bei der Plasmafrequenz $\omega = \omega_p$ strahlt Licht der Plasmawellenlänge

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*}{ne^2}} \quad (2.19)$$

ein. Für die Näherung schwacher Dämpfung erhält man $\tilde{\epsilon} \approx 0$ und entsprechend $\vec{D} = \vec{0}$. Die Plasmafrequenz entspricht der Eigenfrequenz der kollektiven, longitudinalen Schwingung des gesamten Systems der freien Ladungsträger relativ zum System der positiven Ionenrümpfe. Die Anregung dieses harmonischen Schwingungssystems ist gequantelt und die Quanten der Anregung heißen Plasmonen. Licht der Wellenlänge λ_p kann im Medium Plasmonen anregen und wird somit absorbiert. Ein Peak in der Absorption tritt auf, dessen Schärfe durch die Dämpfung bestimmt wird. Dieser Peak verschiebt sich mit zunehmender Ladungsträgerdichte n zu kleineren Wellenlängen. Neben der beschriebenen longitudinalen Eigenschwingung existiert wegen der fehlenden Rückstellkraft keine transversale Eigenschwingung.

Optische Eigenschaften von ZnO:Al-Filmen

Typische spektrale Verläufe der Transmission, Reflexion und Absorption eines in die Entartung dotierten ZnO:Al-Films finden sich z.B. in den Veröffentlichungen von Minami [42] oder Agashe et al. [71] und sind in Abb. 2.8 gezeigt. Transmission und Reflexion wurden mit einem Spektrometer gemessen (vergl. Abschn. 3.3.6), und daraus wurde die Absorption über Gl. (2.16) berechnet. Der Film der Dicke $d = 660 \text{ nm}$ hat an elektrischen Charakteristiken eine Ladungsträgerdichte von $n = 4,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, eine Beweglichkeit von $\mu = 42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einen Flächenwiderstand von $R_\square = 5,2 \Omega$. Zum Vergleich mit eingezeichnet ist die Transmission eines Films mit geringerer Ladungsträgerdichte $n = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($\mu = 36 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $R_\square = 23,4 \Omega$). Das optische Verhalten lässt sich in 3 Bereiche untergliedern:

- Bereich I:** Die Photonen besitzen hinreichend viel Energie für die Fundamentalanregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband: $E \geq E_{\text{gap}}$. Im Fall von ZnO:Al hat man daher eine sehr hohe Absorption bis zu $\lambda \leq 365 \text{ nm}$ bzw. bei Photonenenergien oberhalb von $E \geq 3,4 \text{ eV}$. Die gemessene Reflexion beträgt ca. 8% und entspricht der Reflexion an den Grenzflächen Luft-Glas sowie Glas-ZnO:Al und ZnO:Al-Luft wegen der Brechungsindexsprünge. Im Bereich I findet keine Transmission statt. Wie bereits im Abschn. 2.2.1 ausgeführt, hat die Ladungsträgerdichte über den Burstein-Moss Effekt einen Einfluss auf die Ausdehnung dieses Bereichs. Ein Vergleich der Transmissionen der beiden Proben mit $n = 4,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (schwarze Daten) bzw. $n = 1,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (grüne Daten) zeigt die erwartete Verschiebung: für die niedrigere Ladungsträgerdichte erfolgt der Übergang von Bereich I zu Bereich II erst bei größeren Wellenlängen. Die Verschiebung ist jedoch vergleichsweise gering.
- Bereich II:** Die Photonenenergie ist kleiner als die optische Bandlücke, so dass keine Fundamentalabsorption auftritt. Daher ist die Transmission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich (vergl. farbigen Balken in Abb. 2.8, unten) und bis deutlich in den NIR-Spektralbereich hoch. Es sind Fabry-Perot Interferenzen des an der Vorder- und Rückseite des ZnO:Al-Films reflektierten Lichts zu erkennen.

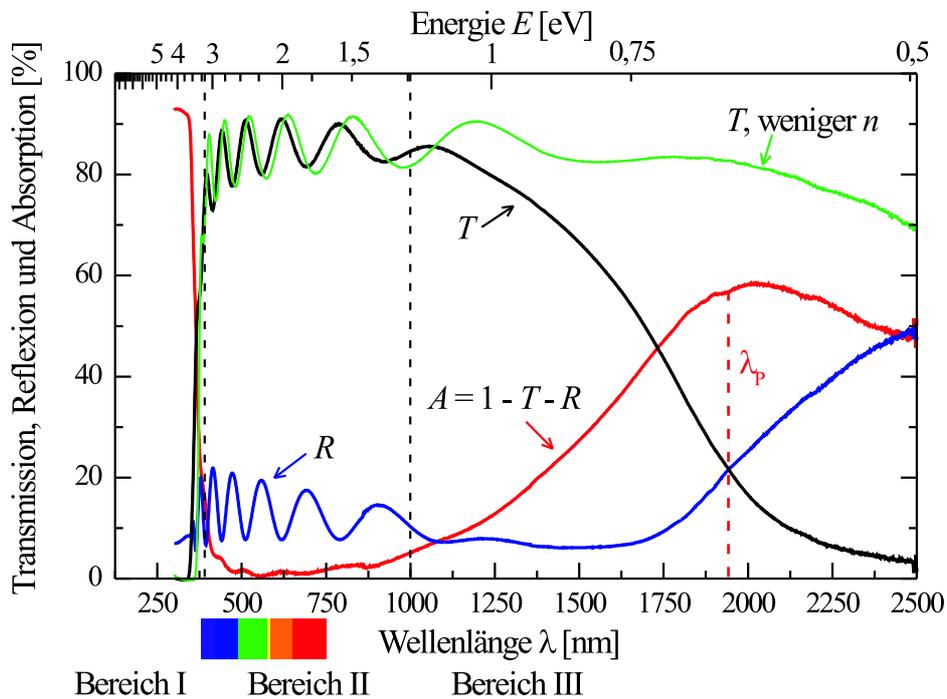


Abbildung 2.8: Optische Eigenschaften Transmission, Reflexion und Absorption eines ZnO:Al-Films als Funktion der Wellenlänge. Die grüne Kurve ist die Transmission eines Films mit geringerer Ladungsträgerdichte n . Der sichtbare Spektralbereich ist durch den farbigen Balken (unten) angedeutet.

2 Grundlagen

- **Bereich III:** Die Absorption nimmt zunächst zu und die Transmission ab. Bei noch größeren Wellenlängen steigt auch die Reflexion deutlich an, so dass die Transmission verschwindend gering wird. Das Verhalten wird durch die freien Ladungsträger bestimmt. Bei der Plasmawellenlänge λ_p (Gl. (2.19)) steht das Gas aus freien Ladungsträgern in Resonanz mit der externen Strahlung und kann die Energie des Lichts aufnehmen. Somit bildet bei dieser Wellenlänge die Absorption ein Maximum im NIR aus. Mit geringerer Ladungsträgerdichte verschiebt sich die Plasmawellenlänge hin zu größeren λ . Entsprechend findet der Übergang von Bereich II zu Bereich III im Fall des Films mit geringerer Ladungsträgerdichte (grüne Daten) erst im Bereich $\lambda \gtrsim 1600$ nm statt.

Vergleich der optischen Eigenschaften von Silizium und Zinkoxid

Im Folgenden werden die Absorptionen von Silizium und Zinkoxid spektral verglichen. Dazu wurden gemessene Absorptionskoeffizienten α von amorphem Silizium, mikrokristallinem Silizium sowie von Zinkoxid verwendet. Bei den ZnO:Al-Daten handelt es sich um Frontkontakt-ZnO:Al, wie es zu Beginn dieser Arbeit standardmäßig als Referenz-Frontkontakt am IEF5 eingesetzt wurde. Für Details zur Messung von α sei auf Abschn. 3.3.6 verwiesen. Gemäß Gl. (2.14) wurde die Absorption bei einfachem Durchgang für typische Filmdicken d von Absorber- bzw. Frontkontakt-Schichten berechnet. Abbildung 2.9 zeigt den spektralen Verlauf und Tab. 2.1 gibt die Werte für Licht der Wellenlängen $\lambda = 650$ nm, $\lambda = 800$ nm bzw. $\lambda = 950$ nm an.

In dem für a-Si:H-Zellen verwertbaren Spektralbereich $\lambda \leq 750$ nm ist das Referenz-ZnO:Al hochtransparent. Im langwelligeren Spektralbereich, der für Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium relevant ist, ist das Referenz-Zinkoxid

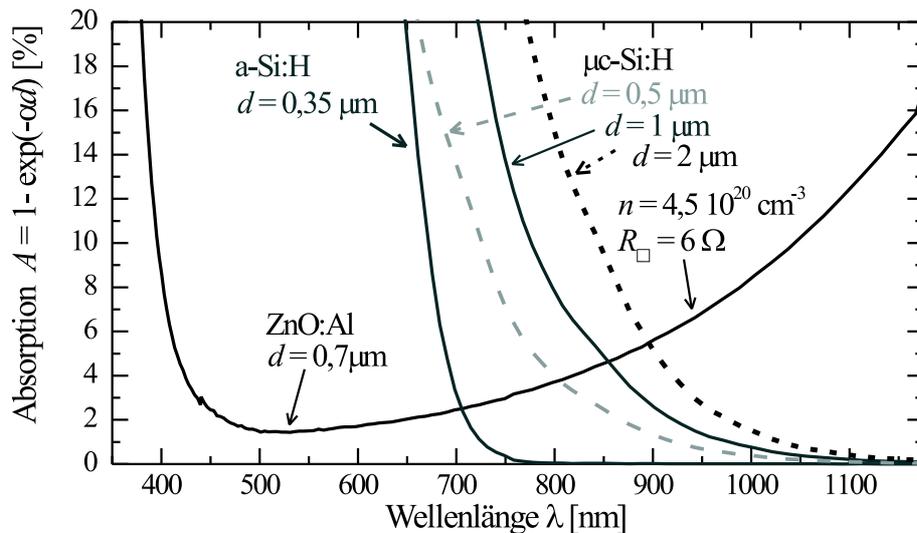


Abbildung 2.9: Spektrale Abhängigkeit der Absorption von amorphem Silizium, mikrokristallinem Silizium und Zinkoxid.

	d [μm]	$\lambda = 650 \text{ nm}$	$\lambda = 800 \text{ nm}$	$\lambda = 950 \text{ nm}$
a-Si:H	0,35	19 %	0 %	0 %
	0,5	23 %	4 %	> 1 %
$\mu\text{c-Si:H}$	1	41 %	8 %	1 %
	2	65 %	15 %	3 %
ZnO:Al	0,7	2 %	4 %	7 %

Tabelle 2.1: Absorption für einmaligen Durchgang von Silizium bzw. Zinkoxid verschiedener Schichtdicken d und Licht der Wellenlängen $\lambda = 650 \text{ nm}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 950 \text{ nm}$ (vergl. Abb. 2.9).

ab $\lambda > 860 \text{ nm}$ nicht mehr transparenter als das Silizium mit einer Absorberdicke von $1 \mu\text{m}$. Betrachtet man nur den langwelligen Spektralbereich, so ist die parasitäre Absorption im „transparenten“ Frontkontakt signifikanter als die gewünschte Absorption im Silizium. Dieses lässt erwarten, dass Verbesserungen der NIR-Transparenz des ZnO:Al zu erhöhten Zellströmen führen. Der Zusammenhang zwischen Erhöhung der Transmission im NIR-Spektralbereich und Steigerung der Zellstromdichte ist eine wesentliche Thematik dieser Arbeit und wird ausführlich in späteren Kapiteln behandelt (vergl. Abschn. 5.1, S. 99).

2.2.3 Optimierung der elektro-optischen Eigenschaften

In den vorherigen zwei Abschnitten wurden die elektrischen und optischen Eigenschaften von TCOs im Allgemeinen – und von ZnO:Al im Speziellen – besprochen. Um die Absorption in der Siliziumschicht zu maximieren, sollte ein Frontkontakt-TCO für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen folgende Eigenschaften besitzen.

1. **Optik:** Es sollte eine möglichst hohe Transmission aufweisen (vergl. Abb. 2.9). Der relevante Spektralbereich erstreckt sich dabei von der Transmissionsgrenze des Glassubstrats ($\lambda \approx 365 \text{ nm}$, siehe [72]) im kurzwelligen Spektralbereich bis zum langwelligen Ende der Silizium-Absorption ($\lambda \approx 1100 \text{ nm}$, vergl. Abb. 2.9). Ferner sollte zur besseren Lichtkopplung der Brechungsindex im relevanten Spektralbereich zwischen dem von Glas ($\approx 1,5$) und dem von Silizium ($\approx 3,5$) liegen.
2. **Elektrik:** Die Frontkontakte sollten möglichst hoch elektrisch leitfähig sein. Für den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarmodulen sind insbesondere Flächenwiderständen im Bereich $< 10 \Omega$ wünschenswert [73].
3. **Oberflächentopographie:** Durch eine optimale Streuung an der TCO-Silizium Grenzfläche sollte der Lichtweg innerhalb der Siliziumschicht möglichst deutlich verlängert werden (vergl. Abb. 2.4). Für das Light-trapping ist eine starke Streuung in vor allem große Winkel entscheidend. Darüber hinaus ist zu beachten, dass für ein möglichst gutes Wachstum des Siliziums auf dieser Oberfläche und zur Vermeidung von lokalen Kurzschlüssen ein Frontkontakt mit flachen Strukturen ohne Spitzen

2 Grundlagen

angestrebt wird. Ferner sind für hohe offene Klemmenspannungen Frontkontaktoberflächen mit einer möglichst geringen Oberflächenvergrößerung optimal.

Es soll nun abgeleitet werden, welche Materialeigenschaften sich aus diesen Anforderungen für ein ideales Frontkontakt-TCO ergeben. Diese werden mit den Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten ZnO:Al-Schichten verglichen.

- Die Schicht ist transparent für Wellenlängen $\lambda \gtrsim 365$ nm, wenn die Bandlückenenergie $E_{\text{gap}} \gtrsim 3,4$ eV beträgt. ZnO:Al gehört zu den Halbleitern mit großer Bandlücke von $E_{\text{gap}} = 3,15$ eV bis $3,4$ eV [44, 46, 74]. Lediglich im Fall von niedrigen Ladungsträgerdichten schiebt wegen des Burstein-Moss Effekts die optische Bandlücke zu etwas größeren Wellenlängen (vergl. Abb. 2.8).
- Die Schicht besitzt eine hohe Transmission im NIR-Spektralbereich bis zu Wellenlängen $\lambda \approx 1100$ nm, wenn die Absorption der freien Ladungsträger nicht das optische Verhalten in diesem Spektralbereich bestimmt. Dieses ist der Fall, wenn $\lambda_p \gg 1100$ nm gilt, da ansonsten die Flanken des Absorptionspeaks die Transmission bereits merklich vermindern. Es gilt $\lambda_p \propto n^{-1/2}$ (siehe Gl. (2.19)). Demnach dürfen die Ladungsträgerdichten nicht zu groß sein. Ein Vergleich mit optischen Daten von ZnO:Al (Abb. 2.8) zeigt, dass bei $n = 4,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ die Transmission für $\lambda \lesssim 1100$ nm bereits durch die in diesen Spektralbereich hineinragende Flanke der Freie-Ladungsträger-Absorption vermindert ist. Die Probe mit geringerer Ladungsträgerdichte erfüllt dahingegen die für den optimalen Fall geforderte Transparenz weitgehend.
- Der Realteil des Brechungsindex von ZnO:Al ist $n_1 \approx 1,9$ im relevanten Spektralbereich und genügt damit der Anforderung.
- Für einen geringen Flächenwiderstand muss der Halbleiter in die Entartung dotierbar sein. Dieses ist für Zinkoxid mit $n \gg 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erfüllt (vergl. Mott-Kriterium, Gl. (2.12)).
- Die Leitfähigkeit lässt sich durch eine große Filmdicke d , eine hohe Ladungsträgerdichte n und eine große Beweglichkeit μ erhöhen (vergl. Gl. (2.11)). Mit einer Vergrößerung der Filmdicke geht über das Gesetz von Lambert-Beer eine Steigerung der Absorption im gesamten Spektralbereich einher (vergl. Gl. (2.14)). Wie bereits diskutiert wurde, erhöht eine Steigerung der Ladungsträgerdichte die Absorption vor allem im NIR-Spektralbereich. Somit konkurrieren diese beiden Möglichkeiten der Verbesserung der elektrischen Eigenschaften mit den optischen Anforderungen. Die gegenläufigen elektrischen und optischen Eigenschaften sind daher auf die Anwendung angepasst zu balancieren.

Dahingegen steht die Maximierung der Beweglichkeit nicht in Konflikt mit den optischen Eigenschaften. Eine Steigerung von μ hat keine Verringerung der Transmission zur Folge [75]. Es gilt $\mu \propto 1/m^*$ (Gl. (2.9)). Damit ist die Beweglichkeit proportional zur Krümmung der Bänder

(vergl. Gl. (2.8)). Übliche TCOs besitzen eine große Beweglichkeit, da das Leitungsband von n -leitenden Metalloxiden fast ausschließlich aus s -Orbitalen der Metallatome gebildet wird [43]. (Als Ausnahme davon sei der Fall von Niob-dotiertem Titandioxid erwähnt. Dabei handelt es sich um ein TCO mit aus d -Orbitalen gebildetem Leitungsband, einer geringen Beweglichkeit und einer vergleichsweise hohen Ladungsträgerdichte [76]).

Bei gegebenem Materialsystem zielt die Strategie zur Steigerung der Beweglichkeit auf eine Verminderung der Streueignisse ab. Auf S. 20 wurden die Streumechanismen besprochen. Vielfach ist die Streuung an ionisierten Störstellen limitierend. Eine Reduktion der Dotiermenge verringert die Anzahl der ionisierten Störstellen und ermöglicht eine Steigerung der Beweglichkeit. Durch eine damit einhergehende Reduktion der Ladungsträgerdichte findet jedoch insgesamt meist keine Verringerung des Flächenwiderstands statt.

Entsprechend lautet die präparative Herausforderung Wachstumsbedingungen für größere Körner zu realisieren, sowie Fehlstellen, Versetzungen, Ausscheidungen und Verunreinigungen zu minimieren. Darüber hinaus sind die Filmdicke und Ladungsträgerdichte hinsichtlich der Balance aus optischen und elektrischen Anforderungen zu optimieren.

2.2.4 Kristallstruktur von Zinkoxid

Zinkoxid ist ein II-VI Halbleiter mit direkter Bandlücke von 3,2 eV bis 3,4 eV [44, 46]. Er kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Die Struktur setzt sich aus zwei sich durchdringenden Gittern zusammen. Eines der Gitter ist mit Zinkatomen besetzt, das andere mit Sauerstoffatomen. Die beiden Gitter hexagonal dichtester Packung liegen entlang der Anisotropieachse c um einen Bruchteil des Gitterparameters versetzt (vergl. Abb. 2.10). Jedes Atom ist vierfach koordiniert, wobei die nächsten Nachbarn eines jeden Atoms von der jeweils anderen Atomsorte stammen. Die Gitterparameter werden mit $a_0 = 0,325$ nm und $c_0 = 0,521$ nm für Raumtemperatur angegeben [44]. Die Schmelztemperatur liegt bei 2240 °C und die Dichte beträgt (bei Raumtemperatur) $5,7$ g cm⁻³ [44]. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten variieren deutlich mit der Temperatur (für Details siehe [77]).

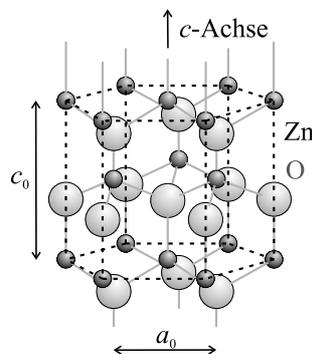


Abbildung 2.10: Wurtzitstruktur von ZnO. Die c -Achse ist die Anisotropieachse.

2.3 Deposition von Zinkoxid: Kathodenzerstäuben

Zur Herstellung von TCOs werden verschiedene Depositionsverfahren eingesetzt (für Übersichtsartikel dazu siehe z.B. [36, 39, 78–82]). Diese sind zum Beispiel das Kathodenzerstäuben (*Sputtern*⁴) [83], die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [84], das Laserstrahlverdampfen [85], die elektrochemische Abscheidung aus wässriger Lösung [86], die Sprühpyrolyse [87] und Verdampfungsverfahren (thermisch oder mittels Elektronenstrahl) [88].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ZnO-Filme wurden alle mit dem Sputterverfahren hergestellt. Beim Sputtern wird die Festkörperoberfläche einer Kathode bzw. eines sich davor befindlichen sogenannten Targets durch energiereiche Partikel, die auf das Target gerichtet sind, abgetragen. Die aus dem Festkörperverbund herausgelösten Atome und Cluster kondensieren im gesamten Rezipientenraum und damit auch auf einem zu beschichtenden Substrat.

Im Folgenden wird das konventionelle Sputtern mit Gleichstrom-Anregung (*dc*) vorgestellt. Anschließend wird auf eine Erweiterung (das Magnetron-Sputtern) sowie auf eine Modifikation, bei der die Anregung mittels Radiofrequenz (*rf*) erfolgt, eingegangen. In dieser Arbeit nicht eingesetzte Abwandlungen wie das reaktiv- oder Mittelfrequenz-Sputtern sollen hier nicht vertieft werden. Dazu sei auf andere Veröffentlichungen verwiesen (vergl. z.B. [39, 56, 79, 80, 89, 90]).

2.3.1 Konventionelles dc-Sputtern

In Abb. 2.11 ist der schematische Aufbau einer Sputterapparatur gezeigt. Sie besteht aus zwei Kondensatorplatten, an denen typischerweise eine Spannung von mehreren hundert Volt anliegt. Der Zwischenraum der Kondensatorplatten ist mit Gas gefüllt. Häufig wird das Inertgas Argon als Depositionsgas verwendet. Durch kosmische Strahlung werden fortwährend einzelne Gasatome ionisiert. Das elektrische Feld \vec{E} zwischen den Kondensatorplatten kann bei geeignetem Druck p_{dep} in einer Gasentladung ein Plasma zünden. Die vorhandenen geladenen Teilchen nehmen im elektrischen Feld Energie auf und können so ihrerseits weitere Teilchen ionisieren. Sind Feld und Gasdruck hoch genug, so werden hinreichend viele Gasatome ionisiert, um die Entladung aufrechtzuerhalten. Neutrale Gasatome, freie Elektronen und Ionen koexistieren, und das Gas geht in den Plasmazustand über.

Die beschleunigten Gasatome treffen auf das Targetmaterial, welches sich vor der Kathode befindet. Dort können sie zum einen Sekundärelektronen herauslösen. Diese Sekundärelektronen sorgen für weitere Ionisierungsprozesse des Gases und helfen das Plasma aufrechtzuerhalten. Zum anderen werden durch Impulsübertrag Atome oder kleine Atomcluster aus dem Target herausgelöst. Dieses zerstäubte Targetmaterial besitzt kinetische Energien von einigen Elektronenvolt. Es kondensiert sowohl auf dem Rezipienten als auch auf dem Substrat vor der Anode.

⁴Zerstäubung, engl. Sputtering, eingedeutscht *Sputtern*

2.3 Deposition von Zinkoxid: Kathodenzerstäuben

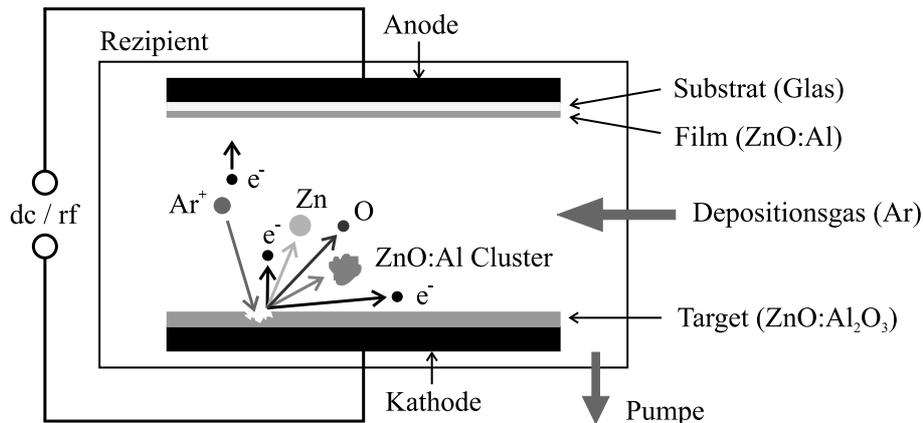


Abbildung 2.11: Schemazeichnung einer Sputterapparatur.

2.3.2 Magnetron-Sputtern

Das zerstäubte Targetmaterial wird auf seinem Weg zum Substrat an Gasatomen gestreut, was die Depositionsrate verringert. Eine möglichst große mittlere freie Weglänge und damit eine hohe Depositionsrate können durch einen geringen Gasdruck realisiert werden. Bei zu niedrigen Gasdrücken erlischt jedoch das Plasma. Daher wird häufig das Magnetron-Sputtern verwendet. Diese Erweiterung des konventionellen Sputterns ermöglicht die Deposition auch noch bei um eine Größenordnung verringerten Gasdrücken. Durch eine spezielle Magnetfeldanordnung werden die Elektronen auf Zykloidenbahnen dicht oberhalb der Targetoberfläche gehalten. So wird die Verweilzeit der Elektronen im Plasma erhöht, was die Ionisationswahrscheinlichkeit der Gasatome vergrößert. Das Plasma bleibt auch noch bei geringeren Drücken ($p_{\text{dep}} < 0,1 \text{ Pa}$) stabil.

Als Nachteil tritt ein inhomogener Targetabtrag auf. Es entstehen sog. Sputtergräben durch Inhomogenität in der Magnetfeldverteilung. Dieses ist insbesondere wegen der geringen Ausnutzung des Targetmaterials von nur etwa 30 % ungünstig. Daher wurden verschiedene technologische Verfeinerungen zur Reduzierung dieses Problems entwickelt. So können spezielle Magnetfeldkonfigurationen, bewegte Magnete oder rotierende, zylinderförmige Targets zum Einsatz kommen [91–95].

2.3.3 Rf-Sputtern

Das oben vorgestellte Sputterverfahren ist bei hinreichend leitfähigen Targets anwendbar. Bei isolierenden Materialien wie SiO_2 oder auch ZnO kommt es beim dc-Sputtern zur Akkumulation von positiven Ladungen an der Targetoberfläche. Dadurch können Bogenentladungen auftreten, bei denen die Spannung zusammenbricht und sowohl Target als auch aufwachsender Film beschädigt werden. Im Extremfall von isolierenden Targets wird das extern angelegte dc-Feld vollständig abgeschirmt und das Plasma erlischt.

Um von niedrig leitfähigen Targets dennoch sputtern zu können, wird an Stelle der dc-Anregung eine hochfrequente Wechselspannung angelegt. Bei einer

Wechselspannung mit der üblicherweise verwendeten Industriestandardfrequenz von 13,56 MHz liegt die Spannung einer Polarität lediglich während eines Bruchteils einer Mikrosekunde an. Wegen einer ausgeprägten Asymmetrie in der Masse und damit in der Beweglichkeit von Gasionen und Elektronen können nur die Elektronen dem Wechselfeld folgen. Die positive Ladung auf dem Target wird periodisch abgebaut, da in jeder Halbwelle die Elektronen auf das isolierende Target gelangen. Der Depositionsprozess kann so auch bei isolierenden Targets in Gang gehalten werden.

2.4 Wachstum dünner Filme

Das zerstäubte Targetmaterial gelangt auf die Substratoberfläche mit einer speziellen Energie- und Winkelverteilung. Die Teilchenenergien sind beim Sputtern für viele Materialien um ca. zwei Größenordnungen höher als beim Verdampfen. Beim Auftreffen auf die Oberfläche gibt das zerstäubte Targetmaterial einen Teil seiner kinetischen Energie an die Oberfläche (Substrat- oder Filmoberfläche) ab und wird adsorbiert. An die Oberfläche angelagerte Atome werden Adatom genannt. Cluster aus Targetmaterial sind nicht sehr mobil auf der Oberfläche und lagern sich meist direkt am Ort des Auftreffens an. Dieses begünstigt die Entstehung von Hohlräumen in den wachsenden Filmen (vergl. Abb. 2.12(a) und (b)).

Der größte Teil des Materialflusses vom Target besteht aus einzelnen Atomen. Die Atome können auf der Oberfläche diffundieren. Ihre Mobilität hängt von der Wechselwirkung mit den Oberflächenatomen ab sowie von der Substrattemperatur und der verbliebenen kinetischen Energie (vergl. Abb. 2.12(c)). Einmal im Gitter eingebaute Atome können ihre Position durch Volumendiffusion verändern (vergl. Abb. 2.12(d)), welche eine hohe Aktivierungsenergie benötigt.

Weitere Prozesse beim Wachstum dünner Filme sind die Desorption aufgrund von thermischer Anregung (vergl. Abb. 2.12(e)) oder das Rückspütern (vergl. Abb. 2.12(f)) sowie die Schädigung durch Implantation von sehr hochenergetischen Teilchen wie Sauerstoffionen oder vom Target reflektierte, neutralisierte Gasatome (vergl. Abb. 2.12(g)).

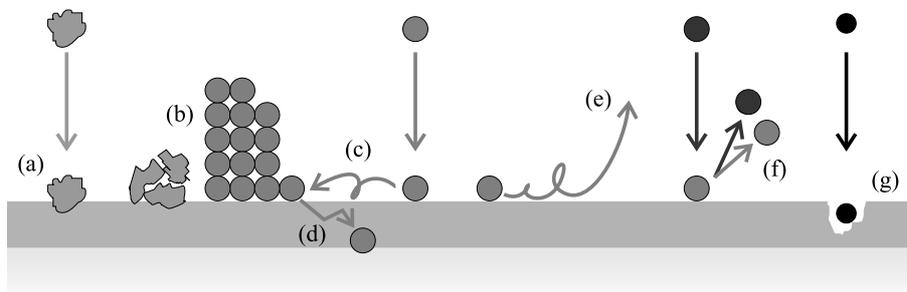


Abbildung 2.12: Prozesse beim Filmwachstum: (a) immobile Cluster, (b) Abschattung, (c) Oberflächendiffusion, (d) Volumendiffusion, (e) thermische Desorption, (f) Rückspütern, (g) Implantation

2.4.1 Modell für das Wachstum gesputterter Metallfilme

Movchan und Demichishin haben ein 3-Zonenmodell für die Morphologie aufgedampfter Metallfilme ausgearbeitet [97]. In diesem Modell wird der Einfluss der auf die Schmelztemperatur des Metalls normierten Substrat-Temperatur (T_s/T_M) berücksichtigt. Thornton hat das Modell auf gesputterte Metallfilme übertragen. Dazu hat er den Depositionsdruck als zusätzlichen Freiheitsgrad eingeführt [96, 98]. In dem Modell werden drei verschiedene Strukturzonen sowie ein Übergangsbereich (Zone T) zwischen Zone 1 und Zone 2 unterschieden (vergl. Abb. 2.13).

- Die Zone 1 zeichnet sich bei niedrigen normierten Temperaturen T_s/T_M und hohem Depositionsdruck durch wenig Oberflächendiffusion aus. Bei hohem Depositionsdruck ist die verbleibende kinetische Energie der Atome aus verschiedenen Gründen niedriger. Die eingebrachte elektrische Leistung verteilt sich auf mehr Gasionen, welche in der Folge lediglich Targetmaterial mit geringer Energie zerstäuben können. Das zerstäubte Targetmaterial wird durch die bei hohen Gasdrücken reduzierte mittlere freie Weglänge im Plasma vermehrt gestreut und abgebremst (thermalisiert). Dadurch wird die Winkelverteilung durch die Streueignisse zusätzlich verbreitert. Das Filmwachstum ist im Fall einer geringen Energieverteilung und einer breiten Winkelverteilung von geometrischen Abschattungseffekten der Oberflächentopographie und angelagerter Cluster wesentlich beeinflusst. Dieses begünstigt die Entstehung von Hohlräumen in den wachsenden Filmen. An Keimstellen wachsen nadelförmige Kristallite. Der Film ist porös und besitzt eine geringe Dichte.

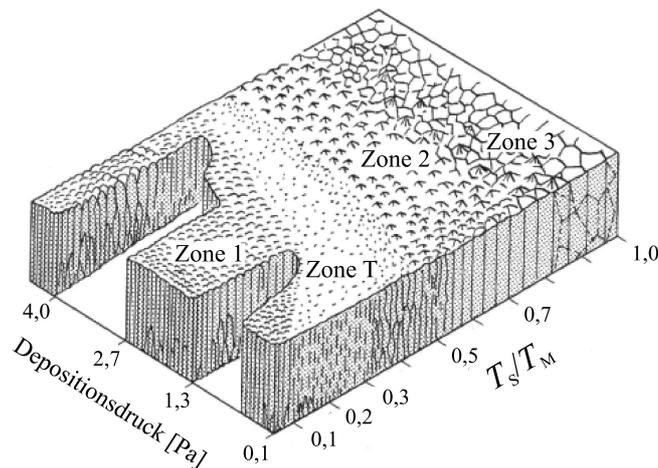


Abbildung 2.13: Strukturzonenmodell von Thornton (aus [96]) für gesputterte Metallfilme. Die Morphologie und die Mikrostruktur werden in Abhängigkeit vom Depositionsdruck und der mit der Schmelztemperatur normierten Substrat-Temperatur T_s/T_M gezeigt.

2 Grundlagen

- In der Übergangszone T zwischen Zone 1 und Zone 2 sind die Kristallite schmal und faserartig. Die Oberflächendiffusion kann die Wirkung der Abschattung nur zum Teil ausgleichen.
- In Zone 2 ist bei höheren normierten Temperaturen T_s/T_M die Oberflächendiffusion so weit erhöht, dass sich die Atome in Potentialmulden anlagern. Defekte, Stufen und Inselkanten wirken als bevorzugte Anlagerungsorte. Hohe Oberflächendiffusion fördert kompaktes und kristallines Wachstum. Der Film wächst in Form von säulenartigen Körnern. Mit steigender Substrat-Temperatur nimmt der Säulendurchmesser zu. Fehlorderungen treten gehäuft an den Korngrenzen auf. Das Material besitzt kaum Hohlräume und somit eine höhere Dichte.
- In Zone 3 ermöglicht die hohe Temperatur nahe dem Schmelzpunkt Volumendiffusion und Rekristallisation, so dass diese Filme eine hohe Dichte besitzen.

Das Modell von Thornton (vergl. Abb. 2.13) zeigt, dass eine Verringerung des Depositionsdrucks einen ähnlichen Effekt hat wie eine Erhöhung der Substrat-Temperatur. Insgesamt nimmt der Einfluss des Depositionsdrucks mit steigender normierter Substrat-Temperatur ab.

2.4.2 Modell für das Wachstum von gesputtertem Zinkoxid

Zum Wachstum gesputterter Zinkoxid-Filme gibt es ein breites Spektrum an Veröffentlichungen (siehe z.B. [12, 99–102]). Kluth hat das Zonenmodell von Thornton für das Wachstum von Metallfilmen auf gesputtertes Zinkoxid übertragen und einen Zusammenhang zwischen Filmstruktur und Ätzverhalten hergestellt [13, 103]. Der Einfluss des Depositionsdrucks auf die Ausbildung der Filmmorphologie war im Gegensatz zu dem Verhalten bei Metallfilmen stärker ausgeprägt als der Einfluss der normierten Temperatur. Entsprechend hat Kluth das Zonenschema von Thornton durch ein Vertauschen der Achsen modifiziert (siehe Abb. 2.14). Wegen der im Vergleich zu Metallen sehr hohen Schmelztemperatur von Zinkoxid (1975 °C) wurde ferner die Skalierung und Normierung der Temperaturachse geändert. Kluth fand im Fall von gesputtertem ZnO keine Filme mit der Morphologie der Übergangszone T aus dem Modell von Thornton. Ferner war der vermutete Prozessparameterbereich für Morphologien aus Zone 3 nicht zugänglich, da die Substrat-Temperatur deutlich unter der Schmelztemperatur limitiert war. Mit abnehmendem Depositionsdruck und zunehmender Substrat-Temperatur ließ sich die Kompaktheit der Filme erhöhen.

2.4.3 Ätzverhalten von Zinkoxid-Filmen

Arbeiten von z.B. Rech et al. und Kluth et al. [104, 105] haben gezeigt, dass die Verwendung einer aufgerauten Frontkontaktschicht die Quanteneffizienz von Solarzellen wesentlich steigern kann (vergl. Abb. 2.4, S. 11). Die gesputterten Zinkoxid-Filme werden durch nasschemisches Ätzen in verdünnter Salzsäure aufgeraut [106, 107]. Die sich dabei ausbildende Oberflächentopographie hängt

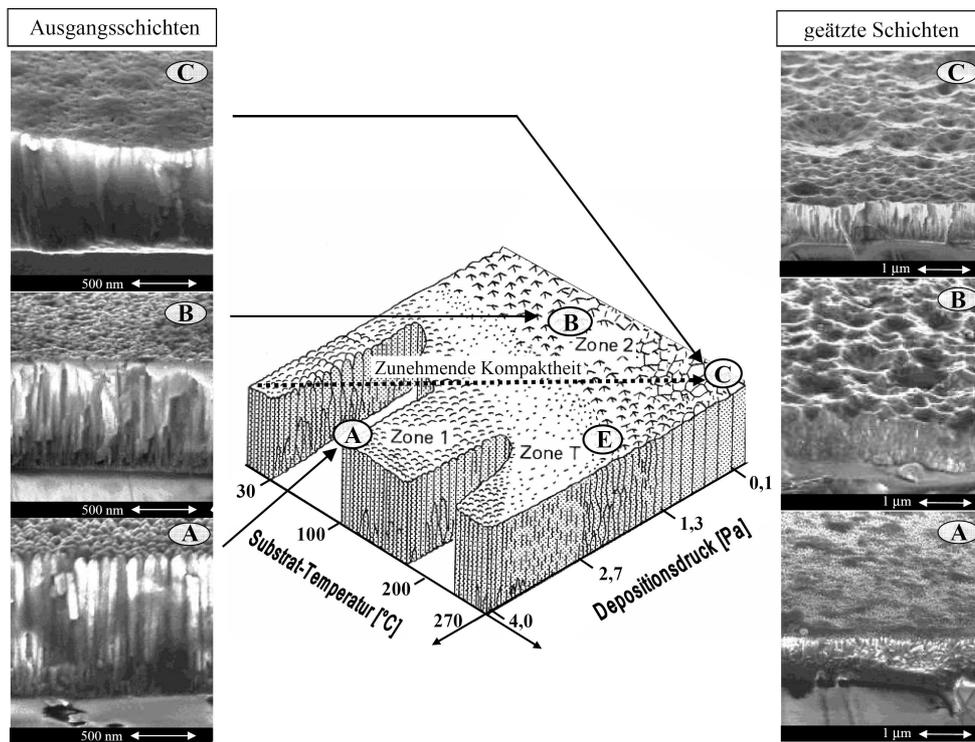


Abbildung 2.14: Strukturzonen gesputterter Zinkoxid-Filme nach Kluth [13]. Es sind elektronenmikroskopische Bruchkantenaufnahmen von unbehandelten (links) bzw. nasschemisch in Salzsäure angeätzten Filmen (rechts) gezeigt.

kritisch von den Depositionsparametern wie Depositionsdruck und Substrat-Temperatur ab [103]. Ein mikroskopisches Verständnis des Zusammenhangs von Schichtmorphologie und der sich beim Ätzen ausbildenden Schichttopographie existiert bislang nicht. Jedoch wurden hierzu diverse empirische Studien durchgeführt [11–13, 90, 108, 109].

Nach Kluth et al. [103] werden die porösen Filme aus der Zone 1 des modifizierten Thornton Modells (vergl. Abb. 2.14, A) nahezu ohne Modifikation der Oberflächentopographie beim Ätzen abgetragen. Filme aus dem Grenzbereich zwischen Zone T und Zone 2 (in Abb. 2.14 mit E markiert) entwickeln während des Ätzens eine raue Oberflächentopographie mit Strukturen, die eine laterale Ausdehnung in der Größenordnung der Kristallitsäulen besitzen. Bei den kompakteren Filmen der Zone 2 des modifizierten Thornton Modells werden durch den Ätzangriff lateral bis zu $1\ \mu\text{m}$ ausgedehnte Krater erzeugt, die sich über viele Kristallitsäulen hinweg erstrecken. Filme in der Nähe der Übergangszone T (vergl. Abb. 2.14, B) ätzen derart, dass die Oberfläche nahezu homogen verteilt von vielen Kratern ausgefüllt wird. Dahingegen findet man bei Filmen mit niedrigerem Depositionsdruck und höherer Substrat-Temperatur (vergl. Abb. 2.14, C) in der Oberflächentopographie nach dem Ätzangriff lediglich vereinzelte – dann aber größere – Krater.

2 Grundlagen

Kluth et al. untersuchten statisch rf-magnetron-gesputterte Filme. Ein keramisches ZnO:Al₂O₃-Target mit 2 wt% Targetdotiermenge wurde verwendet. Die Ergebnisse scheinen jedoch weitgehend allgemeingültig zu sein, wie spätere Arbeiten zeigten. Kluth et al. beobachteten für (nicht-reaktiv) dc-gesputterte Filme durch Variation der O₂-Beigabe zum Depositionsgasgemisch eine stufenweise Veränderung des Ätzverhaltens mit ähnlichen Strukturen wie Typ A, B und C [110]. Dieses konnten Hüpkens et al. auch für (dynamisch) mit Mittelfrequenz-Anregung reaktiv gesputtertes Zinkoxid zeigen [111].

2.4.4 Einfluss der Targetdotiermenge

Agashe et al. haben ungeätzte, mittels rf-Magnetron-Sputtern hergestellte, Aluminium-dotierte Zinkoxid-Filme untersucht [71]. Dabei haben sie den Einfluss unterschiedlicher Targetdotiermengen auf die elektro-optischen Eigenschaften studiert. ZnO:Al₂O₃-Targets mit einer Targetdotiermenge (in dieser Arbeit mit TDM abgekürzt) von 0,5 wt%, 1 wt%, 2 wt% und 4 wt% Al₂O₃ wurden eingesetzt. Agashe et al. fanden einhergehend mit einer Steigerung der TDM:

- lineare Steigerung der Anzahl der in dem Film eingebauten Al-Atome
- Sättigung nach Zunahme der Ladungsträgerdichte n
- Abnahme der Beweglichkeit μ
- Verringerung der Transmission im NIR-Spektralbereich
- Zunahme der Kristallitgröße
- geringe Abnahme der Depositionsrate.

Der Zusammenhang zwischen TDM und Anzahl der eingebauten Aluminiumatome war linear. Dahingegen wurde die Ladungsträgerdichte n mit zunehmender TDM nur noch geringfügig gesteigert. Insgesamt zeigten TDM von 1 wt% und 0,5 wt% die höchsten Dotiereffizienzen. Dieses wurde auf die vermehrte Bildung von Aluminium-Suboxiden bei hohem Aluminium-Anteil zurückgeführt. Die Abnahme der Beweglichkeit wurde mit der Streuung an ionisierten Störstellen und Ausscheidungen erklärt. Während die Transmission im NIR-Spektralbereich für höhere TDM geringer war, zeigte die Reflexion im Spektralbereich $\lambda = 300 \text{ nm}$ bis 1200 nm keine merkliche Änderung.

Insgesamt fanden Agashe et al., dass die TDM, die Filmdicke und der Depositionsdruck einen wesentlichen Einfluss auf die Filmeigenschaften besitzen. Hinsichtlich einer Abhängigkeit vom Depositionsdruck beobachteten Agashe et al. für eine TDM von 0,5 wt% eine deutliche Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit bei Steigerung des Depositionsdrucks auf $p_{\text{dep}} \gtrsim 1,3 \text{ Pa}$. Die von Agashe et al. betrachteten Filme wurden bei einer Substrat-Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ deponiert. Ein bei der höheren Substrat-Temperatur von $330 \text{ }^\circ\text{C}$ exemplarisch untersuchter Film wies veränderte elektro-optische Eigenschaften auf. Der Einfluss der Substrat-Temperatur wird im Rahmen dieser Arbeit (vergl. Abschn. 4.1) ausführlich behandelt. Weitere Untersuchungen von Agashe et al. zeigten, dass die Depositionsrate und die Sputterleistung weniger bedeutend für die elektro-optischen Eigenschaften der ZnO:Al-Filme sind.

2.5 Temperaturstabilität von Zinkoxid

Zur Temperaturstabilität von Zinkoxid in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen und in Abhängigkeit der Nachbehandlungs-Atmosphäre existieren wegen der technologischen Bedeutung dieser Fragestellung viele Veröffentlichungen (siehe z.B. [52, 53, 112–119]). Hier wird lediglich der für diese Arbeit relevante Spezialfall des mittels rf-Magnetron-Sputtern auf Glassubstrat hergestellten Zinkoxids betrachtet.

2.5.1 Undotiertes Zinkoxid

Minami et al. haben die Temperaturstabilität von undotiertem Zinkoxid untersucht [53]. Bei Raumtemperatur an Luft waren die Filme über Monate stabil. Temperatur-Nachbehandlungsexperimente wurden bis zu 400 °C im Vakuum (Restgasdruck $p_{\text{temper}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa) sowie unter Stickstoff-, Argon-, Luft- oder Wasserstoff-Atmosphäre (jeweils bei Atmosphärendruck) durchgeführt.

Die Filme zeigten die geringste Stabilität während des Temperns an Luft: der Widerstand stieg um drei bis zehn Größenordnungen an. Im Vakuum sowie an Stickstoff-, Argon- oder Wasserstoff-Atmosphäre betrug der Widerstandsanstieg lediglich eine bis drei Größenordnungen. Darüber hinaus fanden die Autoren, dass ein an Luft erfolgter Widerstandsanstieg durch ein nachfolgendes Tempern in Wasserstoff-Atmosphäre größtenteils (bis auf eine Größenordnung) rückgängig gemacht werden kann. Minami et al. erklären die beobachteten Widerstandsanstiege durch die Wanderung und nachfolgende Chemisorption von zuvor an Defekten und Korngrenzen gebundenen Sauerstoffatomen. Durch Verringerung der Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen und der Zinkatome auf Zwischengitterplätzen werde die intrinsische Dotierung abgeschwächt.

2.5.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid

Analog zu den vorherigen Experimenten an undotiertem Zinkoxid haben Minami et al. und Takata et al. die Temperaturstabilität von ZnO:Al untersucht [52, 112]. Sie fanden, dass Aluminium-dotiertes Zinkoxid deutlich stabiler beim Tempern ist: der Widerstandsanstieg beim Tempern an Luft-Atmosphäre war geringer ausgeprägt und das Tempern in Vakuum, Stickstoff oder Inertgas verursachte keinen deutlichen Widerstandsanstieg.

Im Folgenden wird insbesondere die Veränderung der Ladungsträgerdichte aufgrund einer Temperatur-Nachbehandlung in Vakuum betrachtet. Tsuji et al. [114] und Fang et al. [118] berichten von einer durch das Tempern bedingten Zunahme der Ladungsträgerdichte. Tsuji et al. zeigen zusätzlich Optikmessungen, die für die getemperten Filme eine erhöhte Absorption im NIR-Spektralbereich aufweisen. Im Gegensatz dazu beobachteten Takata et al. [112] und Haug et al. [117, 120] eine Abnahme der Ladungsträgerdichte. Takata et al. fanden lediglich im Fall einer besonders hohen Targetdotiermenge von 10 wt% eine Ladungsträgerdichte-Zunahme. In Tab. 2.2 sind Details zu den durchgeführten Experimenten aufgeführt. Im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten erfolgten fast alle ZnO:Al-Depositionen ohne

	Tsuji [114]	Fang [118]	Takata [112]	Haug [117, 120]
TDM [wt%]	3	2	0,5 bzw. 2	2
T_S [°C]	RT	RT	RT	RT...400
p_{temper} [Pa]	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
d [nm]	500	400	200...700	keine Angabe
μ_{vorher} [cm ² /Vs]	3...6	8	7 bzw. 14	9...23
Temper-Dauer [h]	4	2	1	keine Angabe
T_{temper} [°C]	400	500	400	550

Tabelle 2.2: Parameter von ZnO:Al Temperatur-Nachbehandlungsexperimenten im Vakuum. Targetdotiermenge (TDM), Substrat-Temperatur während der Deposition (T_S), Restgasdruck während des Temperns (p_{temper}), Filmdicke (d), Beweglichkeit vor dem Tempern (μ_{vorher}), Temper-Dauer (in Stunden) sowie die Substrat-Temperatur während der Nachbehandlung (T_{temper}) sind angegeben.

Substratheizung (Raumtemperatur, RT in der Tabelle). Ferner weisen die von den Autoren untersuchten ZnO:Al-Filme verhältnismäßig geringe Beweglichkeiten im Vergleich zu den hier betrachteten Filmen auf.

Insgesamt zeichnen die Veröffentlichungen in der Literatur ein uneinheitliches Bild vom Vakuum-Temperverhalten von rf-magnetron-gesputterten ZnO:Al-Filmen auf Glas. Dieses legt nahe, dass Details der Depositionsbedingungen und/oder der Nachbehandlung einen wesentlichen Einfluss besitzen.

2.6 Theoretische Limits und Simulationen

In der Literatur finden sich viele verschiedene Ansätze, um ein oberes Limit für das Lighttrapping aus theoretischen Überlegungen abzuleiten. Dabei werden unterschiedliche, idealisierende Annahmen getroffen. Die Berechnungen basieren zumeist auf semi-empirischen Ansätzen (vergl. z.B. [121–128]) oder auf *First-Principles*⁵-Simulationen.

Im Fall der First-Principles-Simulationen wird das Bauelement in ein möglichst feines Raster zerlegt, und anschließend werden die Maxwellgleichungen für dieses Raster numerisch mit der Finite-Elemente- [129] bzw. Finite-Integral-Methode (näherungsfrei) [130] gelöst. Dieser Ansatz ist wegen der großen Anzahl der zu simulierenden Rasterzellen (einer jeweiligen Größe von ca. $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$) sehr rechenintensiv. Es wird lediglich ein Solarzellenvolumen in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}^3$ ohne das Glassubstrat betrachtet, so dass diffraktive Elemente als periodisch angenommen werden müssen. Als Materialkonstanten gehen die in Messungen bestimmten, komplexen Brechungsindizes \tilde{n} ein. Für den Rückreflektor wird meist das Verhalten eines idealen Metalls angenommen [130], da die optischen Eigenschaften nicht hinreichend bekannt sind. Mit den First-Principles-Simulationen lassen sich experimentell beobachtete Trends reproduzieren, absolute Stromdichten können derzeit jedoch noch nicht exakt vorhergesagt werden.

⁵*first-principles*, engl. Grundprinzipien

Die semi-empirischen Ansätze verwenden gemessene, optische Eingangsparameter und berechnen meist mit Hilfe der Fresnelgleichungen, geometrisch-optischer Lichtbrechung oder verschiedener Streutheorien (z.B. Mie-Streuung) das optische Verhalten an den Grenzflächen. Die Eingangsparameter sind messtechnisch jedoch nicht beliebig genau zugänglich. Häufig erfolgt die Messung im Fernfeld, für das Verhalten im Bauelement ist dahingegen auch das optische Verhalten im Nahfeld entscheidend (vergl. z.B. [131]). Eine weitere Modellierungs-Herausforderung ergibt sich dadurch, dass die Brechungsindizes der an die betrachtete Schicht angrenzenden Medien in den optischen Charakterisierungsmessungen und im Bauteil verschieden sein können (vergl. z.B. [132]). Die semi-empirische Modellierungsansätze ermöglichen jedoch eine insgesamt gute Reproduktion von experimentellen Befunden und werden vielfach für Abschätzungen herangezogen.

Im Folgenden werden weitere Ansätze näher vorgestellt. Diese Ansätze dienen im Kapitel 6 zum Vergleich von Experiment und Theorie sowie zur Abschätzung des Potentials der in dieser Arbeit diskutierten optischen Verbesserungen.

2.6.1 Limit nach Yablonovitch und Cody

Yablonovitch und Cody haben für die Steigerung der Lichtintensität in einem dielektrischen Medium mit Brechungsindex n_1 den Faktor $2 \cdot n_1^2$ als ein oberes Limit bestimmt [133, 134]. Für die zugehörige Herleitung wurden Überlegungen der statistischen Mechanik für ergodische Systeme verwendet. In dem von Yablonovitch und Cody betrachteten Modellsystem wird ein dielektrischer und transparenter Film der Dicke d von einer Seite mit isotroper Schwarzkörperstrahlung aus einem Medium mit Brechungsindex $n_{1,\text{Vakuum}} = 1$ beleuchtet. Während die dem Licht zugewandte Vorderseite als vollständig entspiegelt angenommen wird, sei die Rückseite ideal reflektierend. Wellenoptische Effekte werden nicht berücksichtigt, was für dicke Filme mit $n_1 \cdot d \gg \lambda/2$ näherungsweise erfüllt ist.

Yablonovitch argumentiert, dass die Forderung nach isotroper Schwarzkörperstrahlung und die Beschränkung auf ergodische Systeme abgeschwächt werden kann zu der Forderung, dass die Oberflächenrauigkeit des Mediums groß genug ist, um die Winkelverteilung der Lichtwege zu randomisieren. Die Übertragung der errechneten Lichtintensitätssteigerung in einem transparenten Film auf die Absorption in einem absorbierenden Film liefere einen Faktor von zwei durch Mittelung über die Winkelverteilung des Lichts. Damit erwartet man für das betrachtete Modellsystem eine Absorptions-Steigerung um den Faktor $4 \cdot n_1^2$ durch das Lighttrapping.

2.6.2 Erweiterung durch Tiedje et al.

Tiedje et al. haben den Einfluss einer geringen Absorption ($\alpha \cdot d \ll 1$) in dem von Yablonovitch und Cody vorgestellten Modellsystem ausführlich betrachtet [135]. Sie fanden als oberes Lighttrapping-Limit für die Absorption:

$$A_{\text{LT}} = \frac{\alpha}{\alpha + 1/(4n_1^2d)} \cdot \quad (2.20)$$

2 Grundlagen

Diese Absorption A_{LT} kann als ein oberes Limit für die Quanteneffizienz von Solarzellen angesehen werden: $QE_{Tiedje} = A_{LT}$. Dieses berücksichtigt keinerlei parasitäre Absorptionen und basiert auf dem idealisierten Lighttrapping nach Yablonovitch und Cody.

2.6.3 Erweiterung durch Deckman et al.

Deckman et al. haben die Überlegungen von Tiedje et al. in Richtung eines weniger idealisierten Systems weiterentwickelt [136]. In ihrem Modellsystem berücksichtigen die Autoren nun eine parasitäre Absorption im Front- und Rückkontakt (A_{Front} , $A_{Rück}$). Deckman et al. nehmen analog zu Yablonovitch und Cody eine Randomisierung der Lichtwege im Bauteil an. Die Lichtstreuung erfolgt lambertsch, d.h. vollkommen diffus.

Deckman et al. haben durch Betrachtung einer unendlichen geometrischen Reihe für eine Siliziumschicht der Dicke d , Brechungsindex n_1 und mit dem Absorptionskoeffizienten α eine theoretische Absorptionswahrscheinlichkeit F^{enh} hergeleitet:

$$F^{enh} = \frac{1 - (A_{Front} + A_{Rück}) \cdot e^{-2\alpha d} - (1 - A_{Front} - A_{Rück}) \cdot e^{-4\alpha d}}{1 - (1 - A_{Front} - A_{Rück}) \cdot e^{-4\alpha d} + (1 - A_{Front} - A_{Rück}) \cdot n_1^{-2} \cdot e^{-4\alpha d}} .$$

Für die parasitäre Absorptionen im Front- bzw. Rückkontakt kann bei Übertragung auf p - i - n Silizium-Dünnschicht solarzellen $A_{Front} = A_{Front-TCO} + A_{p-Si}$ bzw. $A_{Rück} = (1 - R_{Rück-ZnO/Ag}) + A_{n-Si}$ angenommen werden.

Um aus der so berechneten theoretischen Absorptionswahrscheinlichkeit F^{enh} ein Limit für die Quanteneffizienz abzuleiten, wird angenommen, dass sämtliche Absorptionsprozesse in der Siliziumschicht zum Zellstrom beitragende Elektron-Loch-Paare generieren. Es sollen jedoch die Verluste berücksichtigt werden, die in der Solarzelle anfallen, bis das Licht in die aktive, intrinsische Siliziumschicht gelangt. Deshalb werden in dieser Arbeit die primären Reflexionsverluste R_{Front} und Absorptionsverluste bei einmaligem Durchgang durch den Frontkontakt A_{Front} in die Rechnung einbezogen, um ein Limit für die Quanteneffizienz $QE_{Deckman}$ auf Basis von F^{enh} zu erhalten:

$$QE_{Deckman} = F^{enh} \cdot (1 - R_{Front}) \cdot (1 - A_{Front-TCO}) \cdot (1 - A_{p-Si}) . \quad (2.21)$$

2.6.4 Simulationen von Vaněček et al.

Die Arbeiten von Springer et al. und Vaněček et al. geben Abschätzungen für mögliche Quanteneffizienzen an, wobei eine noch weitergehende Annäherung an die reale Situation in Silizium-Dünnschicht solarzellen stattfindet [121, 122]. Dazu benutzen die Autoren semi-empirische Monte-Carlo-Simulationen eines Multischicht-Systems und einen wellentheoretischen Ansatz. Die Lichtstreuung wird als lambertsch angenommen. Streuverluste an jeder Grenzfläche und gemessene Absorptionen für jede einzelne Schicht werden berücksichtigt. So wird für eine Vielzahl von Photonen der individuelle Weg durch die Solarzelle simuliert, bis ein Absorptionsereignis auftritt. Dieses ermöglicht Vorhersagen über die Lokalisierung der Verluste [137, 138].

2.6 Theoretische Limits und Simulationen

Laut der Simulationen von Springer et al. dominieren für eine $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzelle mit intrinsischer Siliziumdicke von $1,2\ \mu\text{m}$ im langwelligen Spektralbereich die Absorptionsverluste im Frontkontakt. Sie betragen bis zu 70 % und übertreffen damit die Reflexionsverluste. Die Verluste im Rückkontakt bleiben demgegenüber mit $\lesssim 15\%$ vergleichsweise gering. Die Verluste in den dotierten Siliziumschichten sind im Lighttrapping-Spektralbereich (650 nm bis 1100 nm) unbedeutend.

Um Abschätzungen für mögliche Quanteneffizienzen von optisch verbesserten Solarzellen anzugeben, verwendeten Vaněček et al. idealisierte Materialparameter. Sie nahmen eine verringerte parasitäre Absorption, einen effizienten Rückreflektor und eine Antireflexionsbeschichtung an. Die auf dieser Grundlage simulierten Quanteneffizienzen werden in Abschn. 6.1 zusammen mit den Limitberechnungen auf Basis von Tiedje et al. und Deckman et al. mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

2 Grundlagen

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden zunächst die für die Deposition der Silizium-Dünnschichtszellen notwendigen Abscheidungsverfahren und anschließend sowohl die Dünnschicht- als auch die Solarzellen-Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

3.1 Deposition von Zinkoxid und Präparation des Frontkontakts

Als Substrat wurde ein alkalifreies Borosilikatglas vom Typ *Corning 1737* verwendet. Es standen zwei verschiedene Sputteranlagen mit den Substratgrößen von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ (im Folgenden „kleinflächig“ genannt) bzw. $30 \times 30 \text{ cm}^2$ („großflächig“) zur Verfügung. Während die kleinflächige Anlage eine flexible Wahl des verwendeten Targets erlaubte, konnten mit der großflächigen Anlage jeweils neun Substrate der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ in einer Deposition mit hoher Homogenität abgeschieden werden.

3.1.1 Kleinflächige Deposition

Die kleinflächige Deposition erfolgte in einem kommerziellen Sputtersystem der Firma *Lesker* (vergl. Schemazeichnung in Abb. 3.1) in statischer Position des Substrats über dem Target. Die Anlage verfügt über eine Ladekammer und eine Hauptkammer, die mit einem Transferventil verbunden sind. Mittels eines Transferarms wird ein Substrat aus der Ladekammer in den Substrate-Drehteller der Hauptkammer geschoben. Je nach Stellung des Drehtellers wird das Substrat

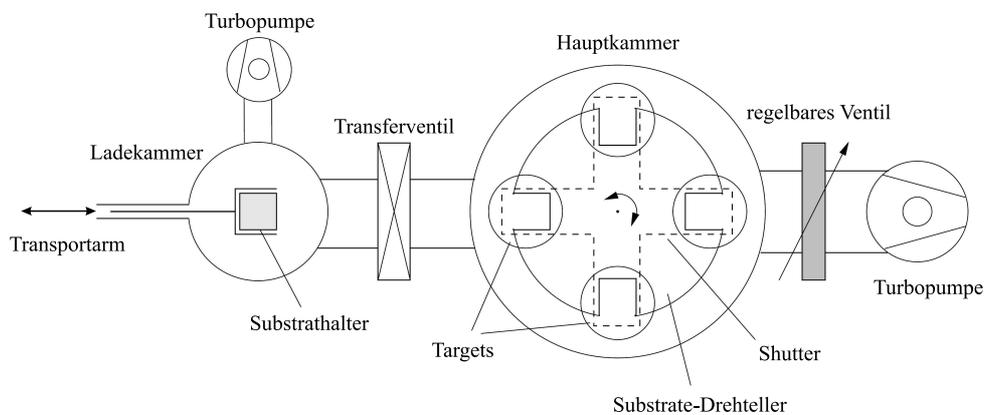


Abbildung 3.1: Kleinflächige Sputteranlage (schematische Draufsicht, nach [13]).

3 Experimentelles

über einem der vier Targets platziert. Es werden runde Targets mit Durchmesser 15,24 cm (6") verwendet. An je zwei der Kathoden ist ein rf-Generator bzw. ein dc-Generator anschließbar. Eine Blende kann zwischen Substrate und Targets gebracht werden. Durch Gaszuführungen mit Massenflussregler können die Depositionsgase (z.B. Argon und Sauerstoff) kontrolliert auf die gewählten Targetplätze eingelassen werden. An jeder Kammer ist eine Turbopumpe samt Vorpumpe angeschlossen. Der Basisdruck in der Hauptkammer beträgt ca. $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. Mit einem regelbaren Ventil vor der Turbopumpe der Hauptkammer wird der Druck während der Deposition eingestellt.

Die Substrate können indirekt über eine regelbare Strahlungsheizung (im Abstand von ca. 2 cm oberhalb der Substrate) aufgeheizt werden. Abbildung 3.2 zeigt den gemessenen Zusammenhang zwischen Heizer-Temperatur und sich nach einer Aufheizzeit von ca. einer Stunde (bei den üblicherweise verwendeten Temperaturen) stabil eingestellter Substrat-Temperatur T_S . Die Messung der Substrat-Temperatur erfolgte ohne ein gezündetes Plasma. Während der Deposition erfährt das Substrat eine zusätzliche Heizenergie durch das Plasma. So stellt sich beim Sputtern und ohne Verwendung der Substrat-Heizung eine Substrat-Temperatur von ca. 80 °C ein [90]. Die plasmabedingte Erhöhung der Substrat-Temperatur sollte bei den üblicherweise verwendeten Heizer-Temperaturen von über 500 °C absolut betrachtet deutlich geringer ausfallen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich nicht-reaktiv mittels rf-Anregung von keramischen Targets gesputtert. Die verwendeten Parameter orientierten sich an den Ergebnissen der Doktorarbeit von Oliver Kluth [13]. Üblicherweise wurde zum Sputtern ein Druck p_{dep} von 0,3 Pa, eine Leistung P_{dep} von 225 W, ein Gasfluss bestehend aus 8 sccm Argon, eine Vorsputterzeit von mindestens 20 min und eine Depositionsdauer von unter einer Stunde verwendet. Die Sputterzeit wurde so gewählt, dass die resultierenden Filme eine Dicke im Bereich von 700 nm bis 900 nm besaßen. Variiert wurden die verwendete Targetdotiermenge sowie die Heizer-Temperatur.

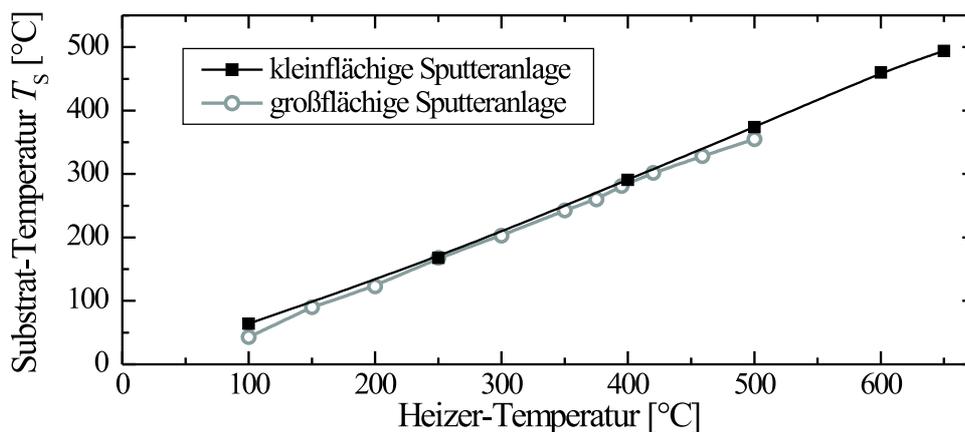


Abbildung 3.2: Gemessene Substrat-Temperatur gegen die eingestellte Heizer-Temperatur für die kleinflächige (schwarze Quadrate) bzw. die großflächige (graue Kreise) Sputteranlage.

3.1 Deposition von Zinkoxid und Präparation des Frontkontakts

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Titandioxid TiO_2 -Schichten wurden in der kleinflächigen Depositionsanlage von einem undotierten bzw. von mit Niob dotierten Targets (1 wt% bzw. 5 wt% Nb_2O_5 in TiO_2) gesputtert (für Details siehe [139]).

3.1.2 Großflächige Deposition

Die großflächige Deposition erfolgte in einer kommerziellen, vertikalen In-line-Sputteranlage *VISS 300* der Firma *von Ardenne Anlagentechnik* (vergl. Abb. 3.3). Die Anlage besitzt eine Prozesskammer für verschiedene Sputterprozesse und zwei Ladekammern. Rechteckige Targets der Abmessungen $75 \times 10 \text{ cm}^2$ dienen als Sputterquellen. In der dynamischen Deposition wird mit einem Transportsystem der Substrathalter kontinuierlich vor den rechteckigen Targets entlang bewegt. Vom Target aus gesehen befinden sich hinter dem Substrat Heizspiralen sowohl in der Lade- als auch in der Prozesskammer. In Abb. 3.2 ist die gemessene Substrat-Temperatur nach der Aufheizzeit von mehr als einer Stunde in Abhängigkeit der eingestellten Heizer-Temperatur gezeigt.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich nicht-reaktiv rf-magnetron-gesputterte Filme von einem $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Target (in Abb. 3.3 die linke Sputterstation in der Prozesskammer) hergestellt. Die allgemein am Institut verwendeten $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Frontkontakte werden von diesem Target gesputtert und dienen auch hier als Vergleich („Referenz“). Die Sputterparameter für diesen Referenzprozess sind: eine Targetdotiermenge TDM von 1 wt%, eine Heizer-Temperatur von 420°C , eine Leistungsdichte von 2 W/cm^2 , ein Druck p_{dep} von 0,1 Pa sowie einen Argon-Fluss von 100 sccm. In dieser Arbeit wurde lediglich die Targetdotiermenge, die Heizer-Temperatur sowie in einem schmalen Bereich (0,05 Pa bis 0,3 Pa) der Druck variiert. Analog zu den Depositionen in der kleinflächigen Sputteranlage wurden Filme mit der Dicke 700 nm bis 900 nm hergestellt. Dazu wurde die Transportsystem-Vorschubgeschwindigkeit und die Anzahl der Pendelschritte vor dem Target (ca. 30) angepasst.

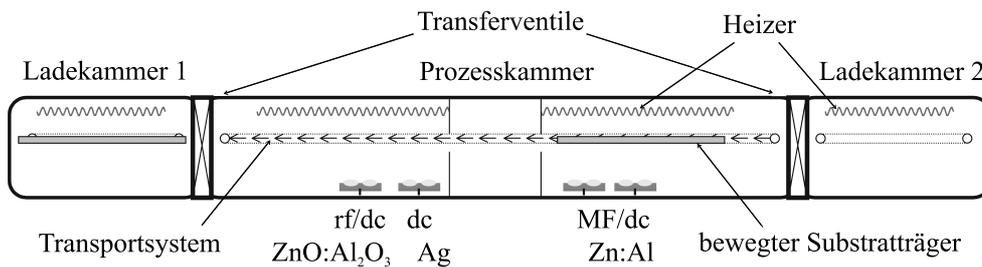


Abbildung 3.3: Großflächige Sputteranlage (schematische Draufsicht, nach [90]) mit den möglichen Prozessen (von links nach rechts): nicht-reaktives rf- oder dc-Sputtern von einem keramischen Target, dc-Sputtern von einem Silbertarget und reaktives oder Mittelfrequenz-Sputtern.

3 Experimentelles

3.1.3 Ätzen

Nach der Deposition wurden die ZnO:Al-Frontkontakt-Schichten in verdünnter Salzsäure (0,5%) bei Raumtemperatur nasschemisch für einige Sekunden geätzt. Dazu wurden die Schichten in ein flaches Gefäß so eingeführt, dass die beschichtete Seite des Substrats zur Oberfläche der Lösung zeigte. Nach dem Ätzen wurden die noch auf dem Frontkontakt verbleibenden Reste der Salzsäure mit Reinstwasser abgespült und anschließend das beschichtete Glas mit einer Stickstoffpistole getrocknet. Während des Ätzens wird die ZnO:Al-Schicht lokal inhomogen abgetragen. Dadurch wird die vorher sehr glatte Oberfläche aufgeraut. Insgesamt wurde die Schichtdicke um üblicherweise 150 nm reduziert. Die dazu nötige Ätzdauer betrug 40 s für den Referenz-Frontkontakt. Sie hängt – so wie die sich beim Ätzen ausbildende Oberflächentopographie – jedoch stark von den verwendeten ZnO:Al-Depositionsparametern ab.

3.1.4 Temperatur-Nachbehandlung von ZnO:Al

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ZnO:Al-Filme im Vakuum getempert. Für den späteren Einsatz der im Vakuum getemperten Schichten in Solarzellen erfolgte der Temper-Schritt nach dem nasschemischen Ätzen. Es wurde häufig durch Benutzung des Substrat-Heizers in der kleinflächigen Sputteranlage (bei einem Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ Pa) getempert. Proben-Temperaturen von bis zu 500 °C ließen sich so realisieren. Das Tempern erfolgte üblicherweise für mehrere Stunden. Nach dem Tempern wurden die Proben im Vakuum abgekühlt und erst bei einer Temperatur von unter 100 °C ausgeschleust. Einzelne Temperatur-Nachbehandlungen erfolgten in einem Quarz-Ofen. Dort wurde bei bis zu 600 °C getempert. Die übliche Temper-Dauer betrug eine Stunde und der Basisdruck lag bei ca. 1 mPa.

Die im Rahmen der Temperatur-Nachbehandlungsexperimente eingesetzten SiO₂-Abdeckschichten wurden mittels CVD mit den Prozessgasen SiH₄, N₂O und He deponiert.

3.2 Herstellung von Solarzellen und Solarmodulen

3.2.1 Silizium

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Siliziumschichten handelte es sich jeweils um den Standardprozess einer (meist ca. 1 µm dicken) µc-Si:H-Solarzelle. Der Einsatz in Solarzellen ist derzeit die einzige Messmethode, um das Lighttrapping sicher zu bewerten. Am Silizium-Depositionsprozess selbst wurde im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen nicht gearbeitet.

Die verwendeten Siliziumschichten wurden mit dem PECVD-Verfahren deponiert. Dieses Verfahren verwendet siliziumhaltige Prozessgase. Zur Abscheidung von amorphem oder mikrokristallinem Silizium wird ein Gasgemisch bestehend aus Silan (SiH₄) und Wasserstoff verwendet. Im Fall der dotierten Schichten wird zusätzlich entweder Trimethylbor (B(CH₃)₃) für *p*-Dotierung oder Phosphin (PH₃) für *n*-Dotierung dem Prozessgasgemisch beigefügt. Bei einem Depositionsdruck $p_{\text{dep}} \approx 1$ Pa wird zur Anregung eines Plasmas eine

3.2 Herstellung von Solarzellen und Solarmodulen

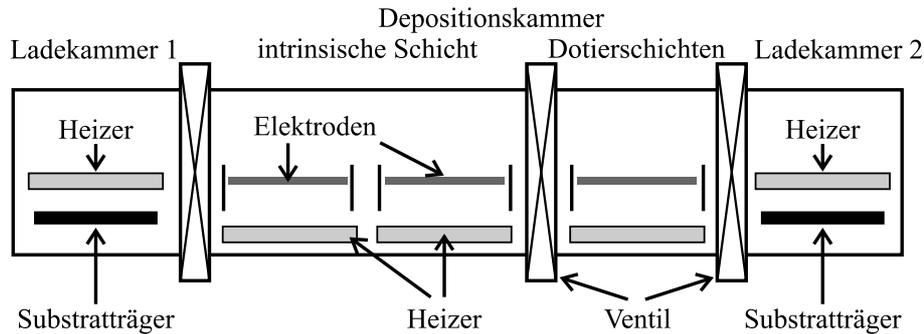


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der PECVD-Depositionsanlage.

hochfrequente Wechselspannung der Frequenz 13,56 MHz angelegt. Eine Metallplatte hinter dem Substrat stellt dabei die eine – geerdete – Elektrode dar. Das Plasma liefert einen Teil der zur Zersetzung der Moleküle erforderlichen Energie. Damit kann die Deposition auch bei Substrat-Temperaturen unterhalb der Dissoziationstemperatur von Silan (ca. 450 °C) stattfinden. Üblicherweise werden Substrat-Temperaturen $\lesssim 200$ °C verwendet. Im Plasma entstehen Silizium und Wasserstoff enthaltende Radikale der Form SiH_x mit $x = 0, 1, 2, 3$. Die Radikale können sich auf der Schichtoberfläche an ungesättigten Bindungen anlagern. Die Silizium-Wasserstoff Bindungen werden zu Gunsten von Silizium-Silizium Bindungen aufgebrochen. Der überschüssige Wasserstoff wandert größtenteils zurück ins Plasma. Eine wichtige Wirkung der Wasserstoff-Radikale ist, dass sie die wachsende Schicht teilweise abätzen. Insbesondere schwache oder verspannte Silizium-Silizium Bindungen werden geätzt, was zu einem insgesamt kompakteren Netzwerk führt.

Durch Variation der Verdünnung von Wasserstoff mit Silan im Prozessgasgemisch kann die Art des Silizium-Wachstums bestimmt werden. Der Silan-Fluss wird üblicherweise konstant gehalten, beträgt jedoch weniger bzw. deutlich weniger als 10 % des Wasserstoff-Flusses. Im Fall von vergleichsweise geringen Mengen Wasserstoff wird amorphes Silizium deponiert. Ab einer kritischen Wasserstoff-Menge entsteht mikrokristallines Silizium, bei dem kristalline Silizium-Anteile in einer amorphen Phase eingebettet sind [19]. Mit zunehmender Wasserstoff-Menge nimmt der Anteil der kristallinen Phase zu. Der Übergang vom a-Si:H- zum $\mu\text{c-Si:H}$ -Wachstum kann jedoch auch durch andere Prozessparameter gesteuert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete PECVD-Anlage wurde von der Firma *Materials Research Group* gebaut und am Institut für die Deposition von amorphem und mikrokristallinem Silizium weiterentwickelt. In Abb. 3.4 ist eine schematische Draufsicht gezeigt. Die Anlage besteht aus je zwei Lade- und Prozesskammern. Eine der Prozesskammern ist für die Deposition der intrinsischen Siliziumschichten reserviert, während die andere für die dotierten Schichten verwendet wird. So wird die Verschleppung der Dotierstoffe reduziert. Der Substrathalter wird über ein Schienen-Transfersystem in die Depositionskammern bewegt. Eine Strahlungsheizung für das Substrat steht zur Verfügung. Der Substrathalter kann vier Substrate der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ aufnehmen. Dieses

3 Experimentelles

ermöglicht die gleichzeitige Deposition auf mehreren Substraten, was eine gute Vergleichbarkeit der Messergebnisse der hergestellten Solarzellen garantiert. Eine Deposition auf Substrate der Größe $30 \times 30 \text{ cm}^2$ ist mit der Anlage auch möglich, wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht eingesetzt. Weitere Details zu dem PECVD Silizium-Abscheidungsprozess sowie zu der hier verwendeten Anlage finden sich in der Doktorarbeit von Tobias Repmann und in deren Referenzen [33].

3.2.2 Solarzellen-Rückkontakt

Die Herstellung der Solarzellen wird komplettiert durch das Aufbringen eines Rückkontakts. Dieser besteht standardmäßig aus einer Zinkoxid-Silber Doppelschicht. Die Zinkoxidschicht (Dicke ca. 80 nm) wurde mit Hilfe der großflächigen Sputteranlage deponiert. Die Depositionsparameter für den Rückkontakt unterschieden sich von den Standard-Depositionsparametern für Frontkontakt-ZnO:Al-Schichten. An das Rückkontakt-Zinkoxid werden weitaus geringere Anforderungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit gestellt, da an die sehr dünne Zinkoxidschicht eine Silberschicht angrenzt, die den lateralen Stromtransport übernimmt. Um das ZnO daher möglichst transparent herzustellen, wurde beim Sputtern Sauerstoff zum Depositionsgas beigemischt. Die Substrat-Temperatur beim Sputtern des Rückkontakts ist wegen der bereits deponierten Siliziumschichten auf unter ca. 200°C beschränkt. Standardmäßig wurde der Rückkontakt ganzflächig auf die $10 \times 10 \text{ cm}^2$ -Substrate ohne Substratheizung gesputtert. Im Gegensatz zu Frontkontakt-Depositionen ist das Substrat nur einmal am Sputtertarget vorbeigefahren. Bei gleicher Leistungsdichte wurde ein höherer Depositionsdruck von 0,5 Pa verwendet.

Die Silberschicht kann – direkt im Anschluss an das Zinkoxid-Sputtern – in der gleichen Sputteranlage unter Einsatz der dc-Sputterposition deponiert werden. Meistens wurde jedoch eine thermisch aufgedampfte Silberschicht (Dicke ca. 700 nm) verwendet. Zur Definition der Solarzellen wurde eine Kontaktmaske eingesetzt, wie sie in Abb. 3.5 gezeigt ist. Damit ließen sich insgesamt 36 Solarzellen definieren, wovon 18 eine Größe von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ besitzen. Nach der Deposition des Silbers wurde das vorher ganzflächig aufgebraute Rückkontakt-Zinkoxid zwi-

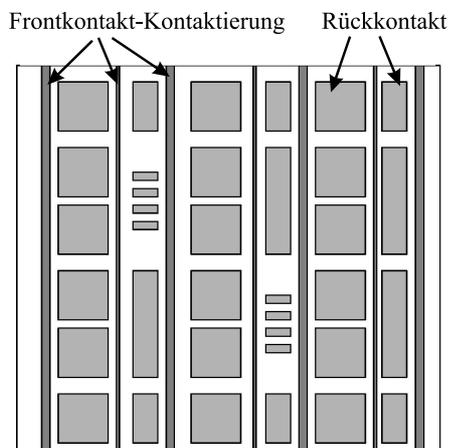


Abbildung 3.5: Maske zur Definition und Kontaktierung der Solarzellen: insgesamt 36 Solarzellen, davon 18 der Größe $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

3.2 Herstellung von Solarzellen und Solarmodulen

schen den Solarzellen in verdünnter Salzsäure weggeätzt. Das Silber fungierte dabei als Maske für das Ätzen. Nach diesem Ätzschritt definiert die mit Silber bedeckte Fläche den Bereich der Solarzelle, da die Querleitfähigkeit im Silizium sehr gering ist.

Für den zweiten Masken-Aufdampfschritt wurden die Siliziumschichten im Bereich der in Abb. 3.5 zusätzlich gezeigten Frontkontakt-Kontaktierungslinien zunächst durchgekratzt. Anschließend wurde an diesen Stellen Silber thermisch aufgedampft, so dass es den Frontkontakt elektrisch kontaktiert. Die Genauigkeit der Ausrichtung dieser beiden Aufdampfschritte zueinander führte dazu, dass der Abstand zwischen einer Frontkontakt-Kontaktierungslinie und der Kante der Solarzellen-Rückkontakte im Bereich von ca. 1 mm bis 3 mm variieren konnte.

Bei den ihm Rahmen der Limit-Abschätzungen verwendeten SiO_2 -Schichten am Rückreflektor handelte es sich um thermisch aufgedampfte Schichten.

3.2.3 Module: integrierte Serienverschaltung

Die integrierte Serienverschaltung in Dünnschicht-Solarmodulen wurde mit Hilfe eines dreistufigen Laser-Strukturierungsprozesses realisiert. Dazu wurde von der Substratseite aus ein gepulster Laserstrahl auf die aufzutrennende Schicht bzw. das Schichtpaket fokussiert. Das absorbierte Licht des Laserstrahls erwärmt den Bereich lokal so stark, dass die Schicht nahezu rückstandslos in einem kreisförmigen Bereich schlagartig entfernt wird (Laser-Ablation). Die Schicht kann entlang einer Linie abgetragen werden, indem Laserstrahl und Substrat relativ zueinander bewegt werden.

Im ersten Strukturierungsschritt wurde nach der Frontkontakt-Deposition mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ die TCO-Schicht so aufgetrennt, dass voneinander elektrisch isolierte, streifenförmige Bereiche entstanden. Im zweiten Strukturierungsschritt – nach der Silizium-Deposition – wurde mittels Frequenzverdopplung ein Laserstrahl der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ verwendet. Das Laserlicht transmittierte durch das Substrat und den Frontkontakt und trennte die Siliziumschicht auf. Diese zweiten Strukturierungslinien wurden unmittelbar neben den TCO-Strukturierungslinien platziert (vergl. Abb. 2.6). Im letzten Strukturierungsschritt wurde der Rückreflektor aufgetrennt. Im Fall von Modulen wurde üblicherweise ein in der großflächigen Sputteranlage deponierter Zinkoxid-Silber Rückreflektor mit einer Silberdicke von ca. 250 nm benutzt. Erneut wurde Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ verwendet, welches nun die Siliziumschicht samt darauf liegendem Rückreflektor abtrug. Die dritte Strukturierungslinie wurde direkt neben der zweiten gesetzt.

Insgesamt besaß der Solarzellenbereich, der für die Strukturierung verwendet wurde und damit photovoltaisch inaktiv ist, eine Breite von ca. $w_d = 0,3 \text{ mm}$. Die aktiven Zellstreifen hatten dahingegen eine deutlich größere Breite von typischerweise $w_a = 9,7 \text{ mm}$ im Fall von Stapelzellen bzw. $w_a = 4,7 \text{ mm}$ im Fall von $\mu\text{c-Si:H}$ -Einfachzellen. Eine ausführliche Darstellung der integrierten Serienverschaltung findet sich in den Arbeiten von Repmann und Haas [33, 34].

3.3 Charakterisierung

Die gesputterten Filme wurden bezüglich ihrer Dicke, Oberflächentopographie, elektrischen und optischen sowie ihrer strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Um jedoch ihre Eignung als Frontkontakt-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen beurteilen zu können, erfolgte der Einsatz in mikrokristallinen Silizium-Solarzellen mit nachfolgender Charakterisierung der Solarzellen. Im Folgenden werden die einzelnen Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

3.3.1 Oberflächentopographie

Die sich beim nasschemischen Ätzen ausbildende Oberflächentopographie wurde sowohl mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM^1) als auch mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM^2) näher betrachtet. Es erfolgte eine statistische Auswertung der AFM-Messdaten.

Rasterelektronenmikroskop (SEM)

Ein fokussierter Elektronenstrahl wird im Vakuum auf die Probenoberfläche beschleunigt und rastert diese ab. Beim Auftreffen der Primärelektronen auf die Probenoberfläche streut ein Teil der Elektronen elastisch zurück. Ein weiterer Teil löst Sekundärelektronen aus dem oberflächennahen Material der Probe heraus. Die Intensität der Elektronen, die in einen für den jeweiligen Prozess vorgesehenen Detektor treffen, wird als Helligkeitswert in einem zweidimensionalen Bild dargestellt [140].

Beide Prozesse können als Informationsquelle für die Oberflächenbeschaffenheit benutzt werden. So nimmt die Wahrscheinlichkeit für den Rückstreuprozess von Primärelektronen mit zunehmender Ordnungszahl des Oberflächenatoms zu, was für die Abbildung eines Materialkontrasts benutzt werden kann. Sekundärelektronen können vor allem dann die Probe verlassen und damit in den Detektor gelangen, wenn der Primärelektronen-Strahl unter einem kleinen Winkel auf die Oberfläche (Reliefkontrast) oder auf eine Kante (Kanteneffekt) trifft. Das Sekundärelektronen-Bild vermittelt damit einen visuellen Eindruck von der Oberflächentopographie.

Im Rahmen dieser Arbeit kam ein Feldemissions-SEM *Gemini* (Firma *LEO*, heute *Zeiss*) zum Einsatz. Die Elektronen wurden mit einer Spannung von typischerweise 20 kV oder 10 kV unter einem Winkel von 60° zur Oberflächennormalen auf die Probe beschleunigt. Es wurde der Sekundärelektronen-Detektor benutzt und die übliche Auflösungsgrenze lag im Bereich von 1 nm bis 10 nm.

Rasterkraftmikroskop (AFM)

Im Fall von AFM-Messungen wird die Oberfläche mit einer lithographisch gefertigten Spitze abgerastert. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Spitzen bestanden aus hochdotiertem Silizium und besaßen eine 10 μm bis 15 μm hohe

¹SEM Abk. für engl. *Scanning Electron Microscope*

²AFM Abk. für engl. *Atomic Force Microscope*

Pyramide mit Krümmungsradius der Spitze von ca. 10 nm und Öffnungswinkel $\approx 30^\circ$. Die Spitze befindet sich am Ende einer Blattfeder (sog. *Cantilever*), welche im hier verwendeten *TappingMode*TM ³ leicht unterhalb ihrer Resonanzfrequenz (250 kHz . . . 390 kHz) zu Schwingungen angeregt wird. Ein Laserstrahl wird an der Blattfeder reflektiert und trifft auf eine Vier-Segment-Diode. Das Signal dieser Diode wird von einem Regelkreis dazu benutzt, die Frequenz der Schwingung der Blattfeder konstant zu halten.

Während der Messung ist die Spitze in unmittelbarer Nähe der Oberfläche. Die Kraftwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche hängt sehr stark von ihrem Abstand ab. Zum Beispiel wirken in einem Abstand von ca. 10 nm bis 200 nm attraktive Kapillarkräfte, in einem Abstand von ca. 1 nm attraktive Van-der-Waals Kräfte und in noch kleineren Abständen interatomare Abstoßungskräfte. Diese Wechselwirkungskräfte verschieben die Resonanzfrequenz und verändern damit die Schwingungsamplitude der Blattfeder. Ein Regelkreis hält die Schwingungsamplitude konstant, indem mit Hilfe eines Piezo-Elements der Abstand – und damit die Kraftwirkung – zwischen Spitze und Probenoberfläche angepasst wird. Die dazu nötige Spannung an das Piezo-Element ist das Messsignal für den jeweiligen Rasterpunkt. Dadurch entsteht eine dreidimensionale Information der Oberflächentopographie.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden an Luft mit einem *NanoScope III* der Firma *Digital Instruments* (heute zu *Veeco Instruments Inc.* gehörend) vermessen. Typischerweise wurde ein $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großer Bereich mit einer Auflösung von 512×512 Messpunkten betrachtet. Eine Reihe von Messartefakten – insbesondere wegen Veränderungen der Spitzengeometrie durch Verschleiß oder durch den Einfluss von Adsorbaten – können während der Messung auftreten. Die Kombination von SEM- und AFM-Messungen ermöglicht jedoch eine sehr zuverlässige Aussage über die Proben-topographie.

3.3.2 Statistische Auswertung der AFM-Messungen

Das Resultat einer AFM-Messung ist ein zweidimensionales Höhenprofil bestehend aus 512×512 Werten $z_{i,j}(x_i, y_i)$ in Abhängigkeit der Ortskoordinaten x_i und y_i , wobei i, j die Laufindizes der Messpunkte pro Zeile ($i = 1, 2, \dots, N_x$) bzw. Linie ($y = 1, 2, \dots, N_y$) sind. Üblicherweise wurde das Oberflächenprofil vor der weiteren Auswertung einer Ebenenkorrektur bis zur dritten Ordnung unterzogen, um die Probenverkipfung und Verbiegung des Substrats sowie einen Drift während der Messung herauszurechnen. Unter Verwendung der mit dem AFM mitgelieferten Software sind dann diverse statistische Auswertungen der Oberflächentopographie möglich.

Mittlere Rauigkeit (RMS)

Nach Berechnung einer mittleren Oberflächenlevel-Ebene:

$$\langle z \rangle_{\text{MOE}} = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_i^{N_x} \sum_j^{N_y} z_{i,j}$$

³tapping engl. klopfen, leicht schlagen; mode engl. der Modus

3 Experimentelles

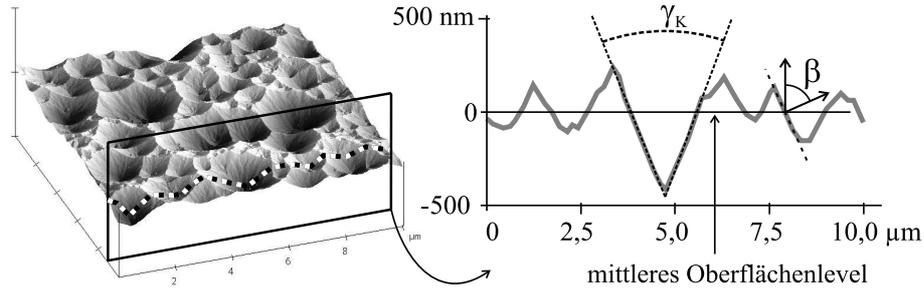


Abbildung 3.6: Dreidimensionale Darstellung einer mit einem AFM gemessenen Oberflächentopographie mit $\delta_{\text{RMS}} = 145 \text{ nm}$ (links) sowie Querschnitt des Oberflächenprofils (rechts, gestreckte Skalierung der Höhenachse). Exemplarisch eingezeichnet sind im Oberflächenprofil der Öffnungswinkel γ_{K} eines Kraters sowie in zweidimensionaler Darstellung der Winkel β zwischen dem lokalen Normalenvektor der Oberfläche und der vertikalen z -Achse.

wird für jeden Punkt die Höhe relativ zu dieser Ebene berechnet:

$$h_{i,j}(x_i, y_j) = z_{i,j} - \langle z \rangle_{\text{MOE}} .$$

Damit kann ein quadratischer Mittelwert über alle Höhenmesspunkte gebildet werden [141]. Dieser wird mittlere Rauigkeit (RMS^4) δ_{RMS} genannt und ergibt sich zu:

$$\delta_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_i^{N_x} \sum_j^{N_y} h_{i,j}^2} . \quad (3.1)$$

Durch mehrmaliges Messen und Mittelung konnte der Fehler in der Bestimmung von δ_{RMS} auf ca. $\pm 10\%$ gesenkt werden.

Öffnungswinkel

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächen waren vielfach mit Kratern unterschiedlicher Größe und Tiefe bedeckt. Daher wurde bereits in früheren Arbeiten der Krater-Öffnungswinkel γ_{K} (vergl. Abb. 3.6) als Auswertungsparameter betrachtet [13]. Die Häufigkeitsverteilung dieser Winkel kann durch Darstellung von Querschnitten des Oberflächenprofils und Auswertung der Winkel mit der AFM-Messprogrammsoftware bestimmt werden. Der Fehler für den mittleren Krater-Öffnungswinkel wurde auf ca. $\pm 10^\circ$ abgeschätzt.

Komfortabler ist dahingegen die Verwendung einer von Stiebig et al. entwickelten Auswertungssoftware für die AFM-Messungen [26]. Dieses Computerprogramm berechnet für jeweils drei benachbarte AFM-Höhenprofilpunkte die zugehörige Ebene, dessen Normalenvektor sowie den Winkel β zwischen dem Normalenvektor und der vertikalen z -Achse (vergl. Abb. 3.6). Die damit bestimmbare Häufigkeitsverteilung für β wird in dieser Arbeit in eine Struktur-Öffnungswinkel-Häufigkeitsverteilung gemäß: $\gamma_{\text{S}} = 180^\circ - 2 \cdot \beta$ umgerechnet.

⁴*RMS* Abk. für engl. Root Mean Square

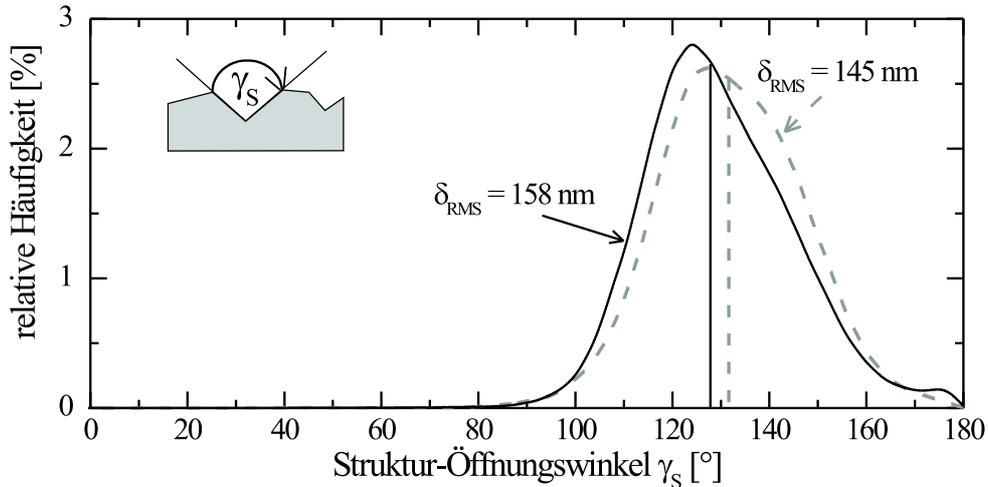


Abbildung 3.7: Typische Verläufe der Struktur-Öffnungswinkel-Häufigkeitsverteilung für einen Referenz-Frontkontakt (TDM 1 wt% und $T_S = 300^\circ\text{C}$, eine der zugehörigen AFM-Aufnahmen ist in Abb. 3.6 gezeigt) an zwei leicht verschiedenen Stellen auf der Probe. Die Linien zeigen den jeweils mittleren Struktur-Öffnungswinkel an, der mit Hilfe eines Gauß-Fits des Kurvenverlaufs bestimmt wurde. Die errechneten RMS-Rauigkeiten δ_{RMS} sind an den zugehörigen Struktur-Öffnungswinkel-Verteilungen angegeben.

Abbildung 3.7 zeigt eine entsprechend bestimmte Häufigkeitsverteilung der Struktur-Öffnungswinkel γ_S für zwei verschiedene AFM-Messungen an derselben Probenoberfläche. Die RMS-Rauigkeit betrug 145 nm bzw. 158 nm. Die Häufigkeitsverteilung der Struktur-Öffnungswinkel ähnelt einer Gauß-Verteilung. Mittels Gauß-Fit kann ein mittlerer Struktur-Öffnungswinkel γ_{mittel} von 132° bzw. 128° bestimmt werden. Der so bestimmte mittlere Struktur-Öffnungswinkel entspricht in guter Näherung für Oberflächentopographien wie in Abb. 3.6 dem Krater-Öffnungswinkel γ_K , da sich die Oberfläche fast ausschließlich aus den Kraterseitenflächen zusammensetzt.

Leistungsspektraldichte (*Power Spectral Density*)

Eine raue Oberfläche kann in eine Fourier-Serie bestehend aus Sinuswellen verschiedener Amplituden, Wellenlängen und Phasen zerlegt werden. Die Amplitude jeder der vorkommenden Wellenfunktionen im Höhenprofil wird *PSD*⁵ genannt. Die höchsten Amplituden (PSD-Werte) geben die zugehörigen typischen lateralen Strukturgrößen an. In Abb. 3.8 sind die bereits für Abb. 3.7 verwendeten AFM-Messungen an einem Referenz-Frontkontakt mittels PSD ausgewertet. Die Amplituden der Sinuswellen mit kleiner zugehöriger Wellenlänge sind sehr gering. Mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Amplitude um mehr als sechs Größenordnungen zu. Die Oberflächentopographie wird demnach dominiert von Strukturgrößen mit einer lateralen Ausdehnung von mehr als ca. 1 μm .

⁵ PSD Abk. für engl. *Power Spectral Density*

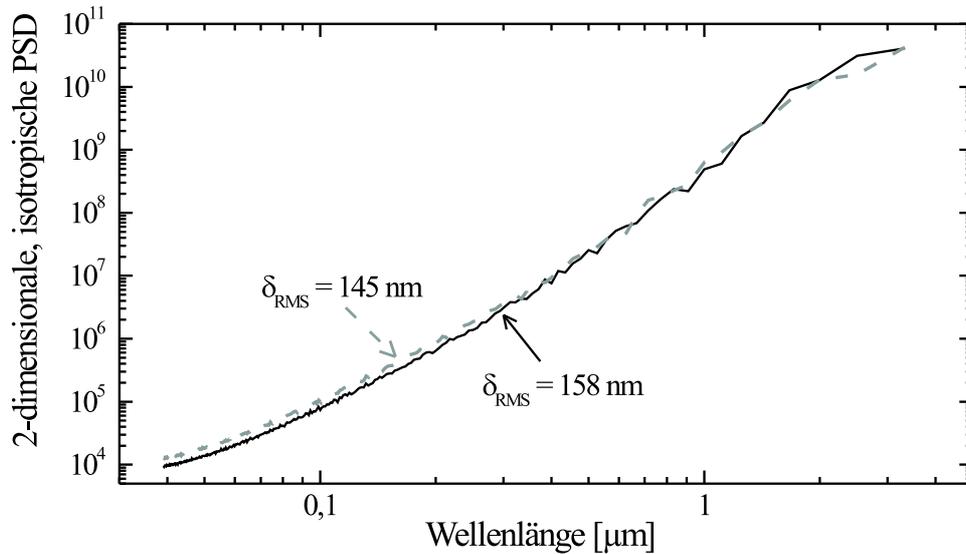


Abbildung 3.8: Statistische Auswertung der AFM-Messdaten mittels 2-dimensionaler, isotropischer PSD in willkürlicher, dimensionsloser Einheit. Die zu Abb. 3.7 gehörenden AFM-Messungen wurden ausgewertet.

3.3.3 Filmdicke

Zum Messen der Filmdicke wurde zunächst eine bis auf das Glas reichende Stufe in den ZnO:Al-Film präpariert. Mit einem wasserunlöslichen Stift wurde dazu eine grobe Ätzmaske erzeugt und die Probe anschließend mit verdünnter Salzsäure für einige Sekunden geätzt. Während der Zinkoxid-Film unterhalb der markierten Stellen erhalten blieb, wurde er an den übrigen Stellen bis auf das Glas hinunter abgetragen. Die Ätzzeit durfte nicht zu lange gewählt werden, um ein Unterätzen der Maske gering zu halten. Anschließend wurde die Ätzmaske mit Isopropanol entfernt.

Die Filmdicke wurde mit dem Profilmessgerät *Dektak 3030* (*Veeco Instruments Inc.*) bestimmt. Dazu wurde die Oberfläche mit einer feinen Nadel abgetastet. Die Genauigkeit dieser Methode ließ sich durch mehrmaliges Messen auf ± 5 nm für glatte Filme erhöhen. Im Fall von nasschemisch geätzten Filmen mit $\delta_{\text{RMS}} \geq 100$ nm betrug der Messfehler ca. $\pm 5\%$ bis $\pm 10\%$.

3.3.4 Strukturelle Eigenschaften

Die strukturellen Eigenschaften der Filme wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (*XRD*⁶) in Bragg-Brentano Geometrie (auch: „ $\theta/2\theta$ “) untersucht. Bei dieser zerstörungsfreien Messmethode wird die Probe mit einem monochromatischen Röntgenstrahl der Wellenlänge λ unter einem Winkel θ relativ zur Probenoberfläche bestrahlt. Die gebeugte Strahlungsintensität wird unter dem in Bezug auf die Probenoberfläche identischen Winkel θ gemessen. Eine kristalline Probe erzeugt wegen der Interferenz der an verschiedenen Gitter-

⁶ *XRD* Abk. für engl. *X-Ray Diffraction*

ebenen gestreuten Wellenfronten lediglich bei den diskreten Winkeln θ_{BR} einen Bragg-Reflex, für die gilt:

$$g\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin(\theta_{\text{BR}}) , \quad (3.2)$$

wobei g die ganzzahlige Beugungsordnung und d_{hkl} der Abstand innerhalb der Netzebenenschar mit Millerindizes (hkl) ist.

In der Messung mit konstantem λ wird der Winkel θ zwischen Probenoberfläche und einfallendem bzw. gebeugtem Strahl variiert und die Winkelposition $2\theta_{\text{BR}}$ registriert, bei der Reflexe auftreten. Die Messkonfiguration bedingt, dass nur (hkl)-Netzebenenscharen detektiert werden können, die parallel zur Oberfläche angeordnet sind. Ein Vergleich der gemessenen d_{hkl} -Werte mit Literaturangaben ermöglicht eine Aussage über eine Dehnung oder Verspannung des Kristallgitters. Die Reflexbreite bei halber Höhe ($FWHM^7$) ist nach Scherrer ein Maß für die mittlere Ausdehnung D des kohärent streuenden Bereichs [142]:

$$D = \frac{k'\lambda}{\cos(\theta_{\text{BR}}) FWHM(2\theta_{\text{BR}})} . \quad (3.3)$$

Dabei ist k' eine von der Geometrie des kristallinen Bereichs abhängige Konstante ($k' \approx 0,9$ [143]).

Die Messungen wurden mit dem Röntgendiffraktometer *X'Pert Pro* (Firma *Philips*) durchgeführt. Dieses war mit einer Cu- K_α Röntgenröhre ausgestattet ($\lambda = 0,154$ nm). Für die Messungen wurde der Mehr-Kanal-Detektor *X'Celerator* verwendet. Dieser Detektor zeichnet sich durch eine besonders hohe Messgeschwindigkeit aus. Wegen der größeren Detektorfläche ist die strenge $\theta/2\theta$ -Geometrie jedoch aufgeweicht. Für die Reflexposition wurde ein Fehler von $\pm 0,02^\circ$ angenommen. Die experimentelle Variation beim Probeneinbau führt zur Vergrößerung der Halbwertsbreite, so dass deren Genauigkeit mit $(+0,005/ - 0,04)^\circ$ angenommen wurde. Die nach Gl. (3.3) berechnete Ausdehnung D des kohärent streuenden Bereichs ist eine untere Abschätzung der Kristallitgröße, da die gemessenen Halbwertsbreiten der (002)-Peaks ($\approx 0,2^\circ$) für die gewählten Einstellungen an der Auflösungsgrenze des Diffraktometers lagen. Insgesamt wurde der Fehler von D zu $(+25/ - 4)\%$ abgeschätzt. Details zu der Messmethode und dem verwendeten Aufbau finden sich z.B. in [90, 143–146].

3.3.5 Elektrische Eigenschaften

Zwei verschiedene Messaufbauten wurden zur elektrischen Charakterisierung der Proben an Luft und bei Raumtemperatur verwendet. Eine sehr schnelle, einfache und zerstörungsfreie und dennoch hinreichend genaue und aussagekräftige Messung des Flächenwiderstands R_\square erfolgte mit einem Vierspitzenmesskopf. Die in dieser Arbeit explizit angegebenen elektrischen Messergebnisse wurden jedoch mit einem Hall-Effekt-Messplatz bestimmt, da dieser neben dem Flächenwiderstand auch Aussagen über die Beweglichkeit und die Ladungsträgerdichte ermöglicht.

⁷ *FWHM* Abk. für engl. *Full Width at Half Maximum*

Vierspitzen-Messkopf

Für die Messung des Flächenwiderstands eines dünnen Films wurde ein Messkopf mit vier äquidistant auf einer Geraden angeordneten Federkontaktstiften auf die Probe gedrückt. Durch die äußeren beiden Stifte wurde ein konstanter Strom I in den Film eingepreßt und der Spannungsabfall V zwischen den beiden inneren Stiften mit einem Spannungsmessgerät gemessen. Das Spannungsmessgerät besitzt einen großen Eingangswiderstand von $50\text{ M}\Omega$. Diese Messmethode ist z.B. in dem Buch von Hartnagel et al. ausführlich erklärt [41]. Im idealisierten Fall eines unendlich ausgedehnten Films, der wesentlich dünner ist als der Abstand zwischen den Kontaktspitzen, gilt für den Flächenwiderstand der Zusammenhang:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} .$$

Der Fehler dieser Messmethode war für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten ZnO:Al-Filme auf $10 \times 10\text{ cm}^2$ -Substraten in der Größenordnung von $\pm 0,5\%$.

Hall-Effekt-Messplatz

Wie in der Messung mit dem Vierspitzenmesskopf wird an zwei Kontakten ein Strom eingepreßt und der Spannungsabfall an den zwei weiteren Kontakten gemessen. In Hall-Effekt-Messungen liegen die vier Kontakte jedoch nicht entlang einer Linie, sondern an den Stirnflächen einer kreuzförmig präparierten Probe (sog. *Hallbar*). Zusätzlich erfolgt die Messung in einem senkrecht zum Film und zum Stromfluss anliegenden Magnetfeld. Damit wirkt auf die Elektronen die Lorentzkraft, welche eine Hall-Spannung quer zur Stromrichtung aufbaut. Die Größe der Hall-Spannung hängt von der Ladungsträgerdichte n im Film ab. Damit sind die elektrischen Größen n und μ entkoppelt und die separate Bestimmung von beiden ist möglich.

Es wurde ein kommerzieller Hall-Effekt-Messplatz (*Keithley 926 Hall Setup*) eingesetzt, der die van-der-Pauw Methode verwendet [147, 148]. Diese Methode bedarf im Gegensatz zu klassischen Hall-Effekt-Messungen einer vergleichsweise wenig aufwändigen Probenpräparation. Die Arbeiten von van der Pauw haben gezeigt, dass es zur Vorbereitung der Proben hinreichend ist, an einer beliebig geformten (jedoch topologisch einfach zusammenhängenden), homogenen Probe vier möglichst punktförmige Kontakte am Rand zu platzieren. In dieser Arbeit wurden quadratische Proben der Größe von ca. $8 \times 8\text{ mm}^2$ verwendet, an deren Ecken mit Leitsilber Zuleitungen kontaktiert wurden. Vor jeder Messung wurde in einer Kontrollmessung die ohmsche Kontaktcharakteristik überprüft.

Die Fehler dieser Messmethode hängen von der Kontaktgröße im Verhältnis zur Probengröße ab. Für den hier verwendeten Fall wurden relative Fehler von $\pm 1\%$ für den spezifischen Widerstand ρ bzw. von $\pm 5\%$ für die Beweglichkeit μ und die Ladungsträgerdichte n abgeschätzt [90]. Dabei ist zu bedenken, dass bei dem spezifischen Widerstand und der Ladungsträgerdichte zusätzlich der Fehler der Schichtdickenmessungen berücksichtigt werden muss, welcher vor allem bei Messungen an rauen Proben den Gesamtfehler dominierte.

3.3.6 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Proben wurden standardmäßig mit einem Spektrometer gemessen. Damit konnten totale und diffuse Transmissions- und Reflexionsspektren aufgenommen werden. Aus diesen wurde die Absorption und der sog. *Haze*⁸ bestimmt. Diese Größe entspricht dem Bruchteil des diffus gestreuten Lichts. Wenige Proben wurden zusätzlich mit Hilfe der photothermischen Deflexions-Spektroskopie (*PDS*) vermessen, welche eine genaue Bestimmung kleiner Absorptionen ermöglicht.

Spektrometer

Für die Messungen kamen sowohl ein *LAMBDA 19* als auch ein *LAMBDA 950* Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* zum Einsatz. Diese Zweistrahl-Spektrometer besitzen eine spektrale Bandbreite vom ultravioletten (250 nm) bis in das nahe Infrarot (2500 nm). Während der Messung wird durch ein optisches System mit einem Doppelmonochromator ein monochromatischer Lichtstrahl erzeugt. Die spektrale Auflösung ist besser als 2 nm. Der Strahl trifft auf einen verspiegelten Chopper, der ihn abwechselnd entlang von zwei Strahlengängen lenkt. Während der Messstrahl auf die Probe und anschließend in einen Detektor trifft, durchläuft der Referenzstrahl einen identisch langen Weg bis zum gleichen Detektor, ohne auf die Probe zu treffen. Die beiden Messsignale werden miteinander verrechnet, so dass Intensitätsschwankungen der Lampe das Messsignal nicht überdecken.

Als Lampen kommen eine Deuteriumlampe für das ultraviolette Licht und eine Wolfram-Halogenlampe für den sichtbaren und NIR-Spektralbereich zum Einsatz. Ein Wechsel der Lampen erfolgt automatisch am Rand des jeweiligen Intensitätsbereichs. Ebenso erfolgt bei $\lambda \approx 860$ nm eine Umschaltung zwischen zwei Detektoren. Dadurch kommen je nach verwendetem Spektrometer unterschiedlich deutliche Messartefakte in diesem Spektralbereich zustande.

In den Messungen wurde eine Ulbrichtkugel verwendet, an deren Innenfläche die Detektoren angebracht sind. Die übrige Innenfläche der Ulbrichtkugel ist mit einem diffus hochreflektivem Material beschichtet. Je nach verwendeter Messkonfiguration wurden verschiedene Größen gemessen. In Abb. 3.9 sind die Messkonfigurationen für die totale Reflexion R (a), totale Transmission T (b) und die diffuse Transmission T_d (c) schematisch dargestellt.

- Bei der (totalen) Reflexion R fällt der Messstrahl durch eine kleine Öffnung in die Kugel und trifft dort vom Inneren der Ulbrichtkugel auf die Probe, welche eine kleine Öffnung bedeckt. Das von der Probe reflektierte Licht wird innerhalb der Ulbrichtkugel fortdauernd diffus reflektiert, bis es schließlich in den Detektor (nicht gezeigt) fällt. Der transmittierte Strahl wird hinter der Probe absorbiert, so dass er nicht zum Messsignal beiträgt.
- In der Messkonfiguration für die (totale) Transmission T durchdringt der Messstrahl zunächst die Probe, bevor er in die Ulbrichtkugel gelangt. Sowohl das diffus transmittierte Licht als auch das direkt transmittierte Licht

⁸*Haze* engl. Milchigkeit

3 Experimentelles

wird von der Innenseite der Ulbrichtkugel diffus reflektiert, bis es in den Detektor trifft.

- Die diffuse Transmission T_d wird ähnlich der totalen Transmission bestimmt. Der spekulär transmittierte Strahl und Licht, welches weniger als etwa 5° gestreut wurde, kann die Ulbrichtkugel jedoch durch eine kleine Öffnung verlassen, so dass nur die diffus transmittierten Anteile in der Ulbrichtkugel verbleiben.

Mit Hilfe dieser Messgrößen lassen sich die häufig verwendete Absorption sowie der Haze berechnen. Der Haze $H(\lambda)$ ist definiert als Verhältnis der diffusen Transmission zur totalen Transmission:

$$H(\lambda) = \frac{T_d(\lambda)}{T(\lambda)}. \quad (3.4)$$

Die Absorption A ergibt sich gemäß Gl. (2.16) zu: $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$. In den Messungen ist darauf zu achten, dass R und T möglichst an der gleichen Probenstelle gemessen werden. Andernfalls kann durch inhomogene Schichtdicken eine Verschiebung der Fabry-Perot Interferenzen auftreten, so dass die berechnete Absorption – nun als Messartefakt – ebenfalls eine Interferenzstruktur aufweist.

Bei der Messung an rauen TCOs ist zu beachten, dass es zu einer nicht unerheblichen diffusen Reflexion an der Grenzfläche TCO-Luft kommt. Dadurch wird der Lichtweg innerhalb des TCO-Films verlängert (internes Lighttrapping) und somit insbesondere im NIR vermehrt Licht im TCO absorbiert. Für eine möglichst genaue Bestimmung der TCO-Absorption wurde daher bei rauen TCOs

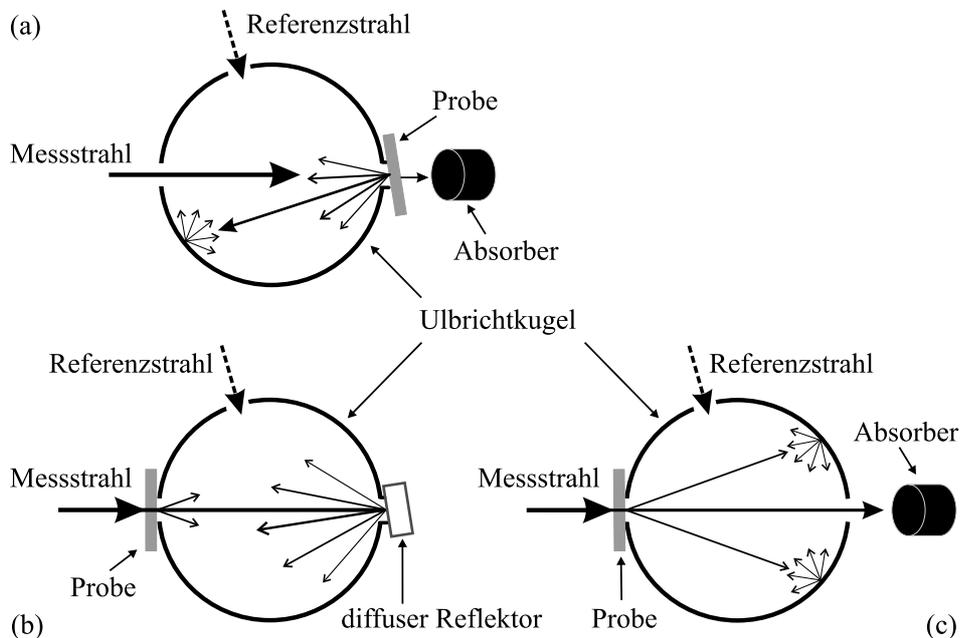


Abbildung 3.9: Messkonfigurationen in Spektrometer-Messungen: totale Reflexion (a, oben), totale Transmission (b, unten links) sowie diffuse Transmission (c, unten rechts).

Reflexion und Transmission am System Luft/Glas/TCO/CH₂I₂/Glas/Luft gemessen [149, 150]. Die Flüssigkeit Diiodmethan CH₂I₂ vermindert wegen ihres hohen Brechungsindex von $n_1 \approx 1,7$ die Streuung des Lichts. So bestimmte spektrale Verläufe der Absorption können jedoch wegen des Absorptionsverhaltens von Diiodmethan lediglich im Spektralbereich $\lambda \gtrsim 400$ nm verwendet werden.

Um die Position der optischen Bandlücke zu bestimmen, verwendet man ohne Diiodmethan gemessene Transmissions- und Reflexionsspektren und den daraus bestimmten Absorptionskoeffizienten α [74]:

$$\frac{A}{1-R} = 1 - \exp(-\alpha d) \iff \alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T}{1-R} \right). \quad (3.5)$$

Die optische Bandlücke wird dann durch Auftragung des quadratischen Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie und durch Extrapolation zu $\alpha^2 = 0$ bestimmt (vergl. z.B. [40, 75]).

Der absolute Messfehler der benutzten Spektrometer lag im Bereich von ca. $\pm 2\%$. Im NIR-Spektralbereich führten eine Abnahme der Detektorempfindlichkeit und der Halogenlampenintensität zu einem größeren Fehler von ca. $\pm 4\%$. Ein ebenso großer Fehler war auch für den UV-Spektralbereich zu berücksichtigen, da die Reflexion der Ulbrichtkugelbeschichtung dort abnimmt. Der Fehler in der Bestimmung der optischen Bandlücke wurde auf $\pm 0,04$ eV abgeschätzt.

Photothermische Deflexions-Spektroskopie (PDS)

Die Absorption einzelner Filme wurde mit Hilfe der PDS bestimmt. Der Messaufbau besteht aus einer mit einem transparenten Medium (meist CCl₄) gefüllten Küvette, in der sich die Probe befindet. Diese wird mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 310 nm (Halogenlampe, 100 W) bis 2600 nm (Xenon-Hochdrucklampe, 150 W) beleuchtet. Die wellenlängenabhängige Absorption des Lichts in der Probe führt zu einer Erwärmung der Probe und damit verbunden zu einem Temperaturgradienten in dem an die Probe angrenzenden CCl₄-Medium. Mit dem Gradienten in der Temperatur gehen auch Gradienten in der Dichte und im Brechungsindex einher. Die Änderung des Brechungsindex ist proportional zur Wärmeenergie und damit zur Absorption in der Probe. Über die Ablenkung eines Laserstrahls mit fester Wellenlänge (630 nm), der in einem geringen Abstand von der Probenoberfläche parallel zu dieser durch das transparente Medium geführt wird, wird die Änderung des Brechungsindex gemessen. Diese Technik eignet sich insbesondere zur möglichst genauen Bestimmung geringer Absorptionskoeffizienten. Der hohe Brechungsindex von CCl₄ unterdrückt das interne Lighttrapping analog zu dem Einsatz von Diiodmethan in Spektrometer-Messungen. Der relative Fehler des Absorptionskoeffizienten α beträgt weniger als $\pm 20\%$, so dass für die nach Gl. (2.14) errechnete Absorption von Zinkoxid im sichtbaren Spektralbereich der Fehler in A im Bereich von absolut ca. $\pm 0,5\%$ liegt. Eine ausführliche Darstellung der Messmethode findet sich in der Literatur (siehe z.B. [151, 152]).

3.3.7 Charakterisierung der Solarzellen

Die im Abschn. 2.1.1 vorgestellten Kenngrößen der Solarzellen wurden aus Strom-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung mit einem Solarsimulator bestimmt. Um die Qualität des Lighttrappings spektral beurteilen zu können wurde zusätzlich die spektrale Empfindlichkeit einzelner Solarzellen untersucht.

Kennlinienmessung

Zur Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen wurde ein Solarsimulator *WXS-140S* der Firma *WACOM ELECTRIC* verwendet. Dieser Solarsimulator erzeugt auf einer Fläche von $14 \times 14 \text{ cm}^2$ ein AM1,5-Sonnenspektrum mit einer Leistungsdichte von 1000 W/m^2 . Die Abweichung der Bestrahlungsleistung beträgt ca. $\pm 2\%$. Das Licht von Halogen- und Xenon-Lampen wird so überlagert, dass das resultierende Gesamtspektrum eine hohe Übereinstimmung mit dem AM1,5-Normspektrum besitzt. Das AM1,5-Spektrum entspricht dem Spektrum des Sonnenlichts nach dem Durchgang durch 1,5 Erdatmosphären und ist damit angepasst auf geographische Lagen um den 50. Breitengrad. Die zu messende Solarzellenprobe der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ wird mit Unterdruck an einem Kupferblock fixiert, welcher mit einer integrierten elektrischen Heizung und einer Wasserkühlung auf eine konstante Temperatur von $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ geregelt wird. Die 18 Solarzellen der Größe $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (vergl. Abb. 3.5) werden durch vergoldete Stifte kontaktiert. Die Messung der Kennlinien erfolgt seriell und automatisiert mit Hilfe einer computergesteuerten Spannungsquelle mit Strommessmöglichkeit (*SMU 238* der Firma *KEITHLEY*). Aus der Stromantwort der Solarzelle werden die Solarzellen-Kenngrößen j_{SC} , FF , V_{OC} und η bestimmt.

Vor jeder Messung wurde eine Kalibrierungsmessung mit einer kristallinen Referenzdiode durchgeführt. Kleine lokale Abweichungen in der Strahlungsdichte (ca. $\pm 1\%$) werden aufgezeichnet und mit den nachfolgend bestimmten Messwerten verrechnet. Die Messgenauigkeit der Solarzellen-Kenngrößen ist im Wesentlichen limitiert durch den nicht immer exakten Flächeninhalt des Solarzellenrückkontakts. Für j_{SC} und η liegt der relative Fehler damit bei ca. $\pm 2\%$. Diese Genauigkeit kann durch die zusätzliche Verwendung einer Beleuchtungsmaske mit präzise definierter Fläche erhöht werden, was jedoch nicht standardmäßig in allen Messungen durchgeführt wurde. In dieser Arbeit wurde zur genaueren Betrachtung der Stromdichte die Quanteneffizienz der Solarzellen gemessen.

Spektrale Antwort und Quanteneffizienz

Die Hellkennlinie beschreibt das über den gesamten Spektralbereich des einstrahlten Lichts integrierte Verhalten der Solarzelle. Zur Beurteilung des Lighttrappings und der optischen Eigenschaften wird vor allem der spektrale Verlauf der (äußeren) Quanteneffizienz $QE = QE(\lambda, V_{\text{bias}})$ herangezogen. Diese Größe stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, dass ein (von außen) auf die Solarzelle treffendes Photon der Wellenlänge λ ein zur Photostromdichte j_{PH} beitragendes Elektron-Loch-Paar generiert. Durch Anlegen einer Bias-Spannung V_{bias} kann dabei die Ladungsträgerextraktion erhöht oder erniedrigt werden. Insbesondere

können im Fall einer Solarzelle mit niedrigem FF dennoch die optisch generierten Ladungsträger gesammelt werden. Dieses ermöglicht die Beurteilung des Lighttrappings weitgehend entkoppelt von den elektrischen Charakteristiken. Standardmäßig wird jedoch unter Kurzschlussbedingung ohne Anliegen einer Bias-Spannung gemessen.

Zur Bestimmung der Quanteneffizienz wird die spektrale Antwort $S(\lambda, V_{\text{bias}})$ der Solarzelle mit der DSR^9 -Technik betrachtet. Dazu wird die Solarzelle mit monochromatischem Licht beleuchtet und der durch die Beleuchtung generierte Strom gemessen. Die spektrale Antwort ist das Verhältnis aus resultierender Stromdichte und monochromatischer Bestrahlungsstärke. Eine detaillierte Beschreibung der Methode und des Messaufbaus findet sich in der Literatur (vergl. z.B. [153, 154]). Es wurden eine Xenonlampe und ein Gittermonochromator benutzt, um monochromatisches Licht der Wellenlänge 300 nm bis 1100 nm mit einer Schrittweite von 10 nm zu erzeugen. Der zur Messung verwendete Strahl wurde moduliert, besaß einen typischen Durchmesser von ca. 5 mm und eine spektrale Breite von weniger als 10 nm. Die Lichtintensität war derart gering, dass die gemessenen Photoströme bei $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ eine Größe von lediglich etwa $1 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ bis $5 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ besaßen. Der gemessene Photostrom der Solarzelle wurde mit dem Photostrom einer Referenzdiode (Solarzelle aus kristallinem Silizium) mit bekannter spektraler Empfindlichkeit verrechnet. Aus der so bestimmten spektralen Antwort S kann die Quanteneffizienz errechnet werden:

$$QE(\lambda, V_{\text{bias}}) = S(\lambda, V_{\text{bias}}) \cdot \frac{hc}{e\lambda} = \frac{j_{\text{Ph}}(\lambda, V_{\text{bias}})}{e\Phi(\lambda)}, \quad (3.6)$$

wobei $\Phi(\lambda)$ die pro Zeiteinheit und pro Wellenlängenintervall einfallende Photonenflussdichte ist. Durch Integration über den relevanten Spektralbereich und unter Verwendung des AM1,5-Sonnenspektrums wird die Photostromdichte ermittelt:

$$j_{\text{Ph, AM1,5}}(V_{\text{bias}}) = e \int QE(\lambda, V_{\text{bias}}) \cdot \Phi_{\text{AM1,5}}(\lambda) d\lambda = j_{\text{QE}}.$$

In dieser Arbeit wird der so bestimmte Wert als Stromdichte j_{QE} bezeichnet und entspricht für $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ der Kurzschlussstromdichte j_{SC} .

Zur Bestimmung der Quanteneffizienz von Stapelzellen werden die Teilzellen separat gemessen. Die jeweils anderen Teilzellen werden durch die Verwendung von Biaslicht einer geeigneten Wellenlänge gesättigt (vergl. z.B. [155]). Dieses bedarf einer deutlich höheren Lichtintensität, als üblicherweise zur Messung verwendet wird. Durch die Sättigung der jeweils nicht zu messenden Teilzellen ist die Stromantwort der gesamten Stapelzelle von der zu messenden Teilzelle limitiert. Wird die Biasbeleuchtung und das zur Messung verwendete Licht überlagert, so erhöht sich die Stromausbeute der gesamten Stapelzelle linear mit dem in der zu messenden Teilzelle generierten Strom. Demgegenüber sind die in den anderen Teilzellen durch das Messlicht zusätzlich generierten Ladungsträger vernachlässigbar.

Für die in dieser Arbeit gezeigte Quanteneffizienz einer a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzelle (Abb. 5.7, S. 110) wurde zur Messung der a-Si:H-Topzelle

⁹DSR Abk. für engl. Differential Spectral Response

3 Experimentelles

Biaslicht der Wellenlänge $\lambda > 695$ nm bzw. zur Messung der $\mu\text{-Si:H}$ -Bottomzelle Biaslicht der Wellenlänge 600 nm verwendet. Zur Messung der mittleren $\mu\text{-Si:H}$ -Teilzelle wurde Biaslicht mit $\lambda = 400$ nm zur Sättigung der a-Si:H-Topzelle und Biaslicht des Spektralbereichs $\lambda > 830$ nm zur Sättigung der $\mu\text{-Si:H}$ -Bottomzelle verwendet. Um die jeweilige Teilzelle im Kurzschlussfall zu vermessen, wird eine Biasspannung an die Stapelzelle angelegt, die in etwa dem V_{OC} der gesättigten Teilzellen entspricht.

Der relative Fehler der DSR-Messung betrug weniger als $\pm 2\%$, wobei für die Angabe von Absolutwerten zusätzlich die Ungenauigkeit der Referenzdiode von etwa $\pm 3\%$ berücksichtigt werden muss [154]. Die bestimmten QE -Verläufe wiesen eine hohe Reproduzierbarkeit auf, so dass die errechneten Stromdichten j_{QE} typischerweise weniger als $\pm 1\%$ voneinander abwichen. Die im Fall der Kennlinienmessungen angesprochene Ungenauigkeit in j_{SC} aufgrund des nicht immer exakten Flächeninhalts der Solarzellenrückkontakte wurde bei der DSR-Messtechnik umgangen: der beleuchtete Bereich wurde gegenüber der Solarzellenfläche klein gewählt.

Effektiver Wegverlängerungsfaktor

Zur Veranschaulichung und zur besseren Beurteilung des Lighttrappings wird aus dem in DSR-Messungen bestimmten QE -Verlauf ein Wegverlängerungsfaktor $w = w(\lambda)$ der Photonen in der intrinsischen Siliziumschicht errechnet.

Dazu wird die Dicke bestimmt, für die sich nach dem Gesetz von Lambert und Beer (Gl. (2.14), S. 21) bei einmaligem Durchgang eine Absorption ergibt, die der gemessenen Quanteneffizienz entspricht. Die so ermittelte Dicke ($d_{\text{i-Si}} \cdot w$) entspricht der mit dem Faktor $w = w(\lambda)$ skalierten Dicke der intrinsischen Siliziumschicht und beschreibt die Qualität des Lighttrappings:

$$QE(\lambda) = 1 - \exp(-\alpha_{\text{i-Si}} d_{\text{i-Si}} \cdot w(\lambda)) \Leftrightarrow w(\lambda) = \frac{-\ln(1 - QE(\lambda))}{\alpha_{\text{i-Si}} d_{\text{i-Si}}}. \quad (3.7)$$

Zur gemessenen Quanteneffizienz tragen nicht alle im intrinsischen Silizium absorbierten Photonen bei. Darüber hinaus erfährt das Licht innerhalb des Bauelements eine parasitäre Absorption im Frontkontakt, am Rückreflektor und in den dotierten Siliziumschichten. Daher stellt der nach Gl. (3.7) errechnete Faktor eine untere Abschätzung für den effektiven Wegverlängerungsfaktor in der Solarzelle dar.

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

In diesem Kapitel werden rf-magnetron-gesputterte ZnO:Al-Filme hinsichtlich ihrer strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften untersucht. Zunächst wird eine Parameterstudie mit variierender Targetdotiermenge und Substrat-Temperatur vorgestellt (Abschn. 4.1, vergl. [156]) und anschließend das Verhalten der zuvor charakterisierten Zinkoxid-Filme beim Tempern studiert (Abschn. 4.2).

4.1 Depositionsparameterstudie: Einfluss der Dotiermenge und Substrat-Temperatur

Agashe et al. haben für die Substrat-Temperatur $T_S = 100^\circ\text{C}$ den Einfluss der Filmdicke, des Depositionsdrucks und der Targetdotiermenge auf die Eigenschaften von rf-magnetron-gesputtertem Zinkoxid untersucht [71]. Ein exemplarisch bei einer höheren T_S deponierter Film demonstrierte die zusätzliche Beeinflussung durch die Substrat-Temperatur (vergl. Abschn. 2.4.4, S. 36). Hier wird basierend auf dieser Arbeit erneut der Einfluss der Targetdotiermenge TDM unter zusätzlicher ausführlicher Berücksichtigung der Substrat-Temperatur T_S betrachtet. Wie sich später herausstellt, ist dieses Zusammenspiel von erheblicher Bedeutung für die ZnO:Al-Eigenschaften. Um den Einfluss der Filmdicke vernachlässigen zu können, wird diese mit ca. 800 nm konstant gehalten. Basierend auf den Erkenntnissen von z.B. Kluth [13] wird ein konstanter Depositionsdruck von $p_{\text{dep}} = 0,3 \text{ Pa}$ (für Depositionen in der kleinflächigen Sputteranlage) bzw. $p_{\text{dep}} = 0,1 \text{ Pa}$ (großflächige Sputteranlage) gewählt.

Für Silizium-Dünnschichtsolarzellen ist das Lighttrapping und damit die Oberflächentopographie der ZnO:Al-Filme wesentlich. Daher wurde – analog zur Arbeit von Kluth und Hüpkes et al. [13, 111] – neben den elektrischen und optischen Eigenschaften ausführlich das Ätzverhalten der Zinkoxid-Filme untersucht. Dieser Abschnitt beginnt mit der Klassifikation und Beschreibung der beobachteten Oberflächentopographien und den Strukturuntersuchungen. Anschließend werden die elektrischen und optischen Eigenschaften diskutiert. Die hier gewonnenen Erkenntnisse werden in das modifizierte Thornton-Modell von Kluth (vergl. Abschn. 2.4.2, S. 34) eingeordnet und Parallelen bzw. Unterschiede herausgestellt.

4.1.1 Oberflächentopographie nach dem Ätzen

Nach der Deposition wurden die zunächst glatten Filme durch Ätzen in verdünnter Salzsäure aufgeraut. Die Ätzzeit wurde jeweils so angepasst, dass die Filmdicke um ca. 150 nm reduziert wurde. Die sich beim Ätzen ausbildende Oberflächentopographie wird maßgeblich durch die Depositionsparameter

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

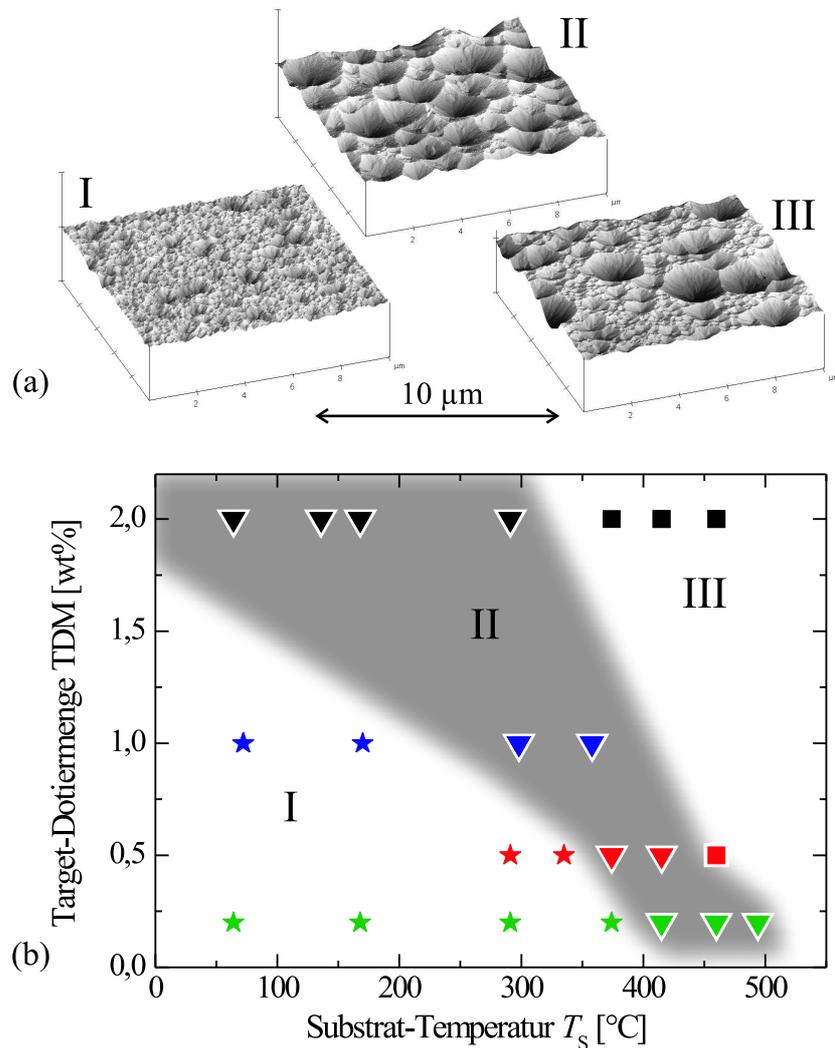


Abbildung 4.1: AFM-Aufnahmen ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) von typischen Oberflächentopographien nach dem Ätzen (a) und schematische Verteilung der Oberflächentopographien in einer Matrix der Parameter Substrat-Temperatur und Targetdotiermenge. Die Parameterbereiche, in dem die verschiedenen Oberflächentopographie-Typen erwartet werden, ist durch unterschiedliche Symbolform und im Hintergrund farblich markiert.

und weniger durch den Ätzschritt selbst bestimmt [48]. In Abhängigkeit der Targetdotiermenge und der Substrat-Temperatur bildet sich beim Ätzen eine von drei verschiedenen Oberflächentopographien aus. Die AFM-Aufnahmen in Abb. 4.1(a) zeigen exemplarisch jeweils einen typischen Vertreter. Wie später herausgearbeitet wird, unterscheiden sich die Film-Typen auch in weiteren Eigenschaften, so dass die Einteilung bereits an dieser Stelle sinnvoll ist.

4.1 Depositionsparameterstudie

- Der Oberflächentopographie-Typ „I“ ist mikroskopisch sehr rau und weist scharfkantige Körner mit lateralen Abmessungen von ca. 300 nm und sehr steilen Flanken auf.
- Beim Oberflächentopographie-Typ „II“ ist die Oberfläche nahezu gleichmäßig mit großen Kratern bedeckt. Die lateralen Kraterdurchmesser betragen 1 μm bis 3 μm und die Tiefen rangieren im Bereich zwischen 150 nm und 400 nm.
- Die Oberflächentopographie des Typs „III“ besitzt ebenfalls große Krater, die von einem relativ glatten Gebiet umgeben sind. Dieses besteht aus vielen flachen und kleinen Kratern einer Tiefe von bis zu ca. 100 nm. Die vereinzelt großen Krater mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 3 μm reichen teilweise bis zum Substrat, so dass sich dort ein Plateau ausbildet.

Die drei unterschiedlichen Oberflächentopographie-Typen treten entsprechend der Depositionsparameter Targetdotiermenge TDM und Substrat-Temperatur T_s in verschiedenen Parameterpaarbereichen auf. Abbildung 4.1(b) zeigt eine Matrix mit den Achsen Targetdotiermenge und Substrat-Temperatur, in die eine Einteilung zu den verschiedenen ZnO:Al-Typen vorgenommen wurde. Mit zunehmender Substrat-Temperatur verändert sich die durch das Ätzen ausbildende Oberflächentopographie: Typ I (in Abb. 4.1(b) und in folgenden Abbildungen durch einen Stern kenntlich gemacht) tritt tendenziell bei niedrigen T_s ,

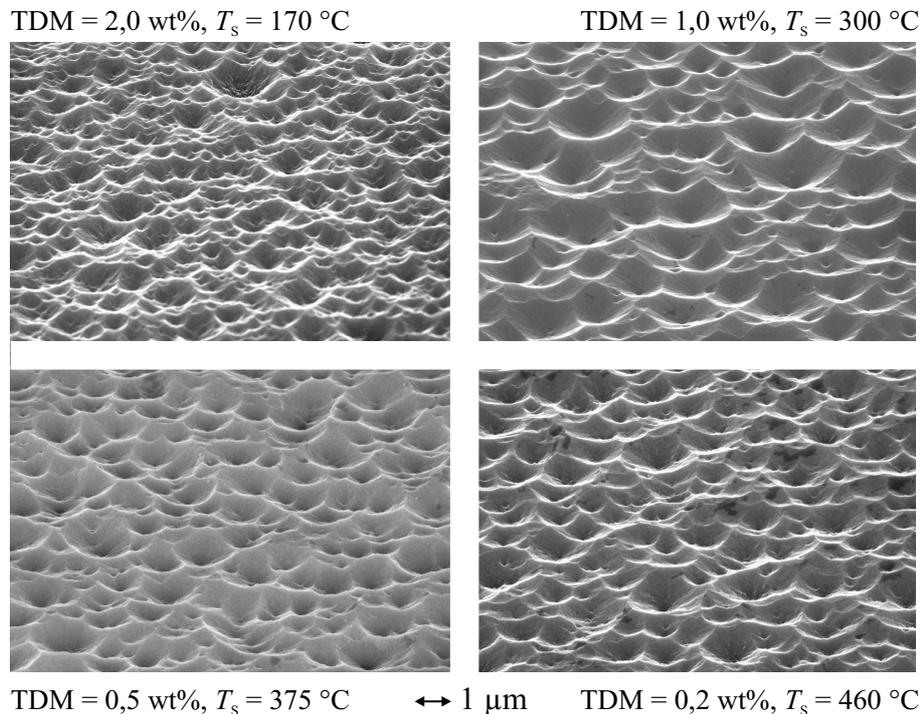


Abbildung 4.2: SEM-Aufnahmen von geätzten ZnO:Al-Filmen mit Oberflächentopographie-Typ II. Die jeweils zugehörigen Depositionsbedingungen (Targetdotiermenge und Substrat-Temperatur) sind angegeben.

Typ II (Dreieck) bei mittleren T_S und Typ III (Quadrat) bei vergleichsweise hohen T_S auf. Die Übergangstemperatur für den Wechsel des Ätzverhaltens verschiebt sich zu höheren Werten, wenn die Targetdotiermenge reduziert wird. Gleichzeitig wird der Parameterbereich, in dem das Ätzverhalten dem Typ II entspricht, schmaler. Der Übergang zwischen den verschiedenen Ätzregimen ist nicht scharf. So zeigen AFM-Aufnahmen für den Übergangsbereich von Typ II zu Typ III (z.B. bei TDM = 0,5 wt% und $T_S = 460^\circ\text{C}$), dass die großen und tiefen Krater seltener werden bis schließlich überwiegend die sehr flachen und kleinen Krater auftreten. Die in der Grafik gezeigten Grenzen sind daher eher als Übergangsbereiche anzusehen.

Wie vorherige Arbeiten gezeigt haben (vergl. z.B. [13]) ist eine Oberflächentopographie ähnlich dem Typ II wegen ihrer Lichtstreuung für den Einsatz in Solarzellen besonders geeignet. Über eine weite Spanne an Targetdotiermengen (0,2 wt% bis 2 wt%) und Substrat-Temperaturen (65°C bis 490°C) wurde im Rahmen dieser Parameterserien nach dem Ätzen eine Typ II Oberflächentopographie beobachtet. Für jede hier verwendete Targetdotiermenge ist ein typisches Beispiel dafür mit gleichmäßig angeordneten Ätzkratern als SEM-Aufnahmen in Abb. 4.2 gezeigt.

4.1.2 Statistische Auswertung der AFM-Messungen

Im Folgenden werden die AFM-Daten statistisch ausgewertet. In Abb. 4.3 sind die RMS-Rauigkeiten δ_{RMS} der durch das Ätzen aufgerauten Oberflächen gegen die während der Deposition der Filme verwendete Substrat-Temperatur aufgetragen. Die Farbe der Symbole repräsentiert die verwendete Targetdotier-

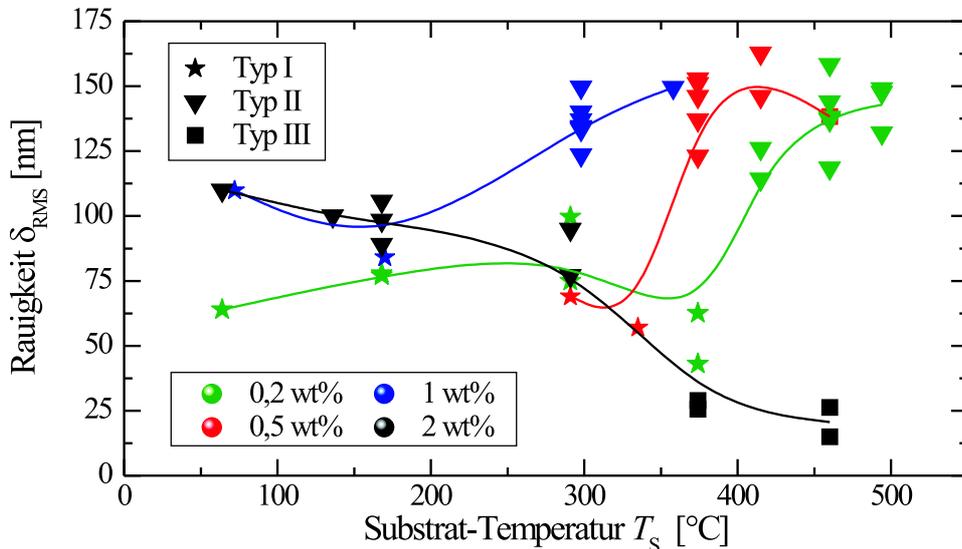


Abbildung 4.3: Statistische Auswertung der AFM-Daten: Rauigkeiten δ_{RMS} in Abhängigkeit der Substrat-Temperatur für verschiedene TDM (farblich unterschieden). Der Oberflächentopographie-Typ ist durch die Symbolform angegeben. Die eingezeichneten Linien sind Führungslinien.

menge während die Form den zugehörigen Oberflächentopographie-Typ nach der Einteilung in Abb. 4.1 angibt. Im Fall der Targetdotiermengen 0,2 wt% (grün), 0,5 wt% (rot) und 1 wt% (blau) nimmt die RMS-Rauigkeit oberhalb einer bestimmten Substrat-Temperatur deutlich zu. Diese kritische Temperatur verschiebt sich mit abnehmender TDM zu höheren Werten. Filme mit 2 wt% (schwarz) zeigen dahingegen eine Abnahme der RMS-Rauigkeit mit zunehmender T_S . Die Typ II Oberflächen (Dreiecke in Abb. 4.3) weisen dabei die jeweils höchsten δ_{RMS} von bis zu 160 nm (meist oberhalb von 100 nm) auf.

In Abb. 4.4(a) sind PSD-Auswertungen von typischen Oberflächen gezeigt. Die PSD-Werte nehmen für alle drei Film-Typen mit zunehmender Strukturgröße (Wellenlänge in der Auswertung) über mehrere Größenordnungen zu. Die über das gesamte Spektrum niedrigsten Werte zeigt die Oberflächentopographie vom Typ III (schwarze Linie). Im Strukturgrößen-Bereich von 70 nm bis 1 μm liefert der Typ I (grüne Linie) die höchsten Werte und für extrem kleine bzw. große Wellenlängen ($> 1 \mu\text{m}$) liegen die PSD-Werte vom Typ II am höchsten. Ein Vergleich der PSD-Auswertung von Typ II Oberflächentopographien mit unterschiedlichen Depositionsparametern (Filme aus Abb. 4.2) weist eine hohe Übereinstimmung auf (Abb. 4.4(b)). Lediglich für Strukturgrößen $> 1,5 \mu\text{m}$

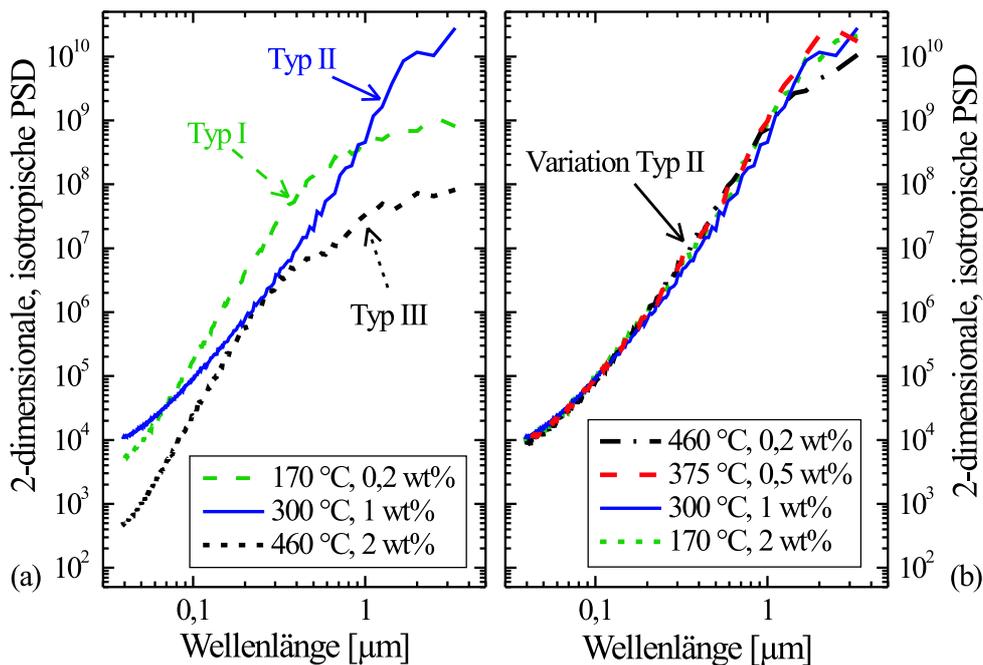


Abbildung 4.4: Statistische Auswertung der AFM-Messdaten mittels 2-dimensionaler, isotropischer PSD in willkürlicher, dimensionsloser Einheit. Es ist jeweils ein typischer Verlauf von jedem Oberflächentopographie-Typ (links) bzw. verschiedene Verläufe von Typ II Oberflächentopographien mit Depositionsparametern analog zu Abb. 4.2 (rechts) gezeigt. Die Depositionsparameter T_S und TDM sind in den Graphen angegeben.

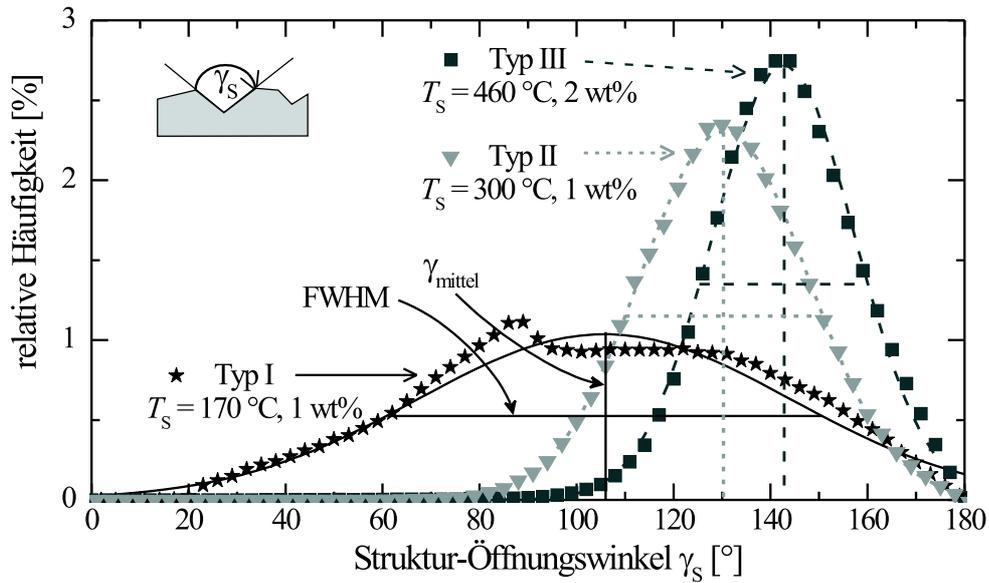


Abbildung 4.5: Typische Verläufe der Struktur-Öffnungswinkel-Häufigkeitsverteilung für Typ I, II und III Oberflächentopographien.

zeigt der Film mit TDM 2 wt%, welcher auch eine vergleichsweise geringe δ_{RMS} besitzt, um einen Faktor ≈ 2 geringere PSD-Werte.

Eine weitere Möglichkeit, die Oberflächen zu beschreiben, ist der Krateröffnungswinkel [13]. Diese Größe wurde von Stiebig et al. verallgemeinert und ein direkter Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Oberflächenneigung (Inklination) und der Lichtstreuung hergestellt [26]. Das von Stiebig et al. entwickelte Computerprogramm wurde hier zur Auswertung der AFM-Daten verwendet. Abbildung 4.5 zeigt drei typische Verläufe für die Oberflächentopographie-Typen. Zum einen sind die Häufigkeitsverteilungen der Typ II und Typ III Oberflächen deutlich schärfer als die Häufigkeitsverteilung der Typ I Oberfläche, und zum anderen verschiebt sich der Schwerpunkt der Verteilung von Typ I über Typ II zu Typ III hin zu größeren Winkeln (flacheren Strukturen). Mittels Gauß-Fit (Linien in Abb. 4.5) wurde der mittlere Struktur-Öffnungswinkel γ_{mittel} und die Halbwertsbreite FWHM der γ_S -Verteilung bestimmt. Die so ermittelten Werte sind für die untersuchten Filme dieser Serien in Abb. 4.6 aufgetragen. Der mittlere Struktur-Öffnungswinkel nimmt mit steigender Substrattemperatur zu und beträgt für Oberflächentopographien vom Typ I in etwa 90° bis 125° . Die Filme mit Typ II Oberflächentopographie zeigen größere Struktur-Öffnungswinkel im Bereich von ca. 115° bis 140° . Diese Öffnungswinkel liegen um den Wert von ca. 130° , der beim Ätzen von ZnO-Einkristallen mit Salzsäure an der zinkterminierten (001)-Fläche beobachtet wurde [48, 90]. Die größten mittleren Struktur-Öffnungswinkel besitzen die Filme vom Typ III mit γ_{mittel} im Bereich von 135° bis 150° . Typ I Oberflächentopographien zeigen eine sehr breite Struktur-Öffnungswinkel-Verteilung. Beim Übergang von der scharfkantigen und sehr fein strukturierten Oberflächentopographie vom Typ I zur Ausbildung

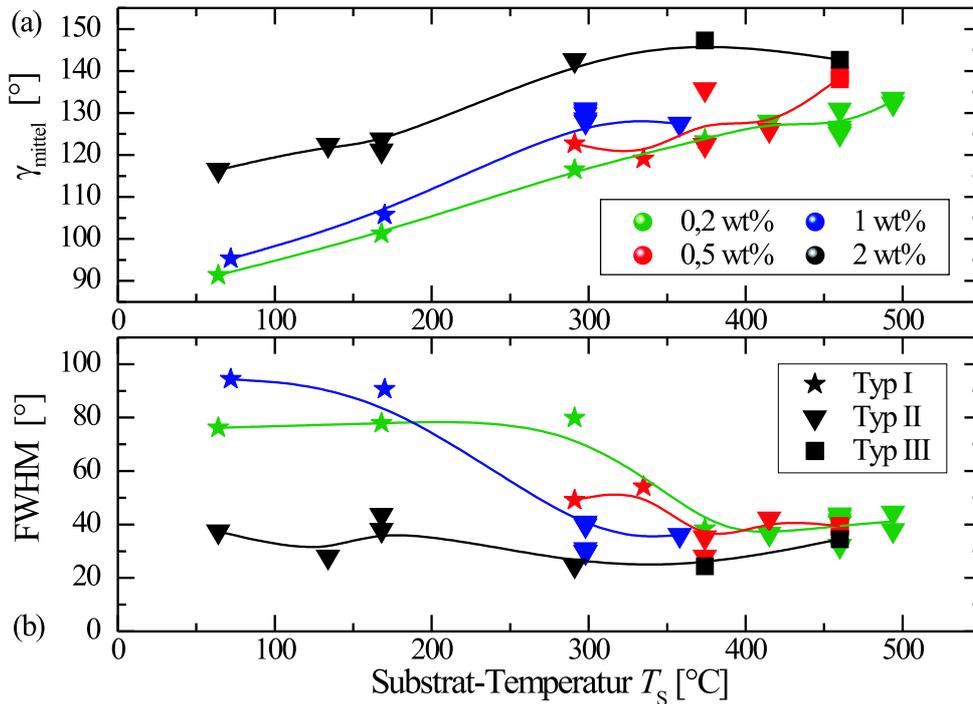


Abbildung 4.6: Auswertung der AFM-Messungen: mittlere Struktur-Öffnungswinkel γ_{mittel} (a) und Halbwertsbreite FWHM der Struktur-Öffnungswinkelverteilungen (b). Die Linien verdeutlichen die Trends.

einer homogenen Kraterverteilung (Typ II) findet zumeist eine signifikante Abnahme der Halbwertsbreite statt. Die Halbwertsbreiten im Fall von Typ II und Typ III Oberflächentopographien unterscheiden sich nicht merklich.

4.1.3 Strukturelle Eigenschaften

Aus vollständigen Texturuntersuchungen an ähnlichen Filmen ist bekannt, dass für die hier verwendeten Depositionsbedingungen die kristallographische c -Achse parallel zur Normalen der Substratoberfläche verläuft (vergl. z.B. [90]). In dieser Arbeit wurden die strukturellen Eigenschaften der ZnO:Al-Filme mittels Röntgenbeugung in Bragg-Brentano Geometrie untersucht. In allen aufgenommenen Spektren dominiert der (002)-Peak mit einer meistens um den Faktor 100 größeren Intensität gegenüber anderen Peaks. In einzelnen Fällen wurde lediglich eine um den Faktor zehn größere Intensität gemessen. Dieses ist mit der erwarteten Textur konsistent und der Grund dafür, dass im Weiteren nur die Position und Halbwertsbreite des (002)-Peaks ausgewertet wird.

Abbildung 4.7 zeigt eine Auswertung der Reflexposition und der Halbwertsbreite FWHM des (002)-Peaks als Funktion der Substrat-Temperatur. Während sich im Fall einer geringen TDM ≤ 1 wt% die Peakposition mit Zunahme der Substrat-Temperatur zu größeren Winkeln verschiebt, ist der Trend für TDM = 2 wt% gegenläufig. Korreliert man die Peakposition mit dem sich beim Ätzen ausbildenden Oberflächentopographie-Typ, so besitzen Typ I und Typ III

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

Filme Reflexpositionen in der Nähe des Referenzwerts von unverspanntem und undotiertem Zinkoxid bei $34,4^\circ$. Die Typ II Filme (Dreiecke) zeigen dahingegen (002)-Peakpositionen in dem vergleichsweise schmalen Bereich von $34,47^\circ$ bis $34,53^\circ$.

Verglichen mit dem Literaturwert für undotiertes Zinkoxid besitzen die Typ II ZnO:Al-Filme demnach eine zu größeren Winkeln verschobene (002)-Reflexposition. Eine Verschiebung zu größeren Winkeln entspricht einer Stauchung des Gitters und folglich einer größeren Zugspannung oder einer geringeren Druckspannung. Wichtig zur Beurteilung der Art der Spannung und zur Identifikation der weniger verspannten Filme ist die Reflexposition eines unverspannten Films, die nicht bekannt ist. Zwei Argumente lassen vermuten, dass unverspanntes und Aluminium-dotiertes Zinkoxid eine zu größeren Winkeln verschobene Reflexposition besitzt. Zum einen werden beim Dotieren Zinkionen durch deutlich kleinere Aluminiumionen ersetzt [158], so dass davon auszugehen ist, dass das Wurtzitgitter lokal und auch gesamtheitlich kontrahiert. Zum anderen treten beim Sput-

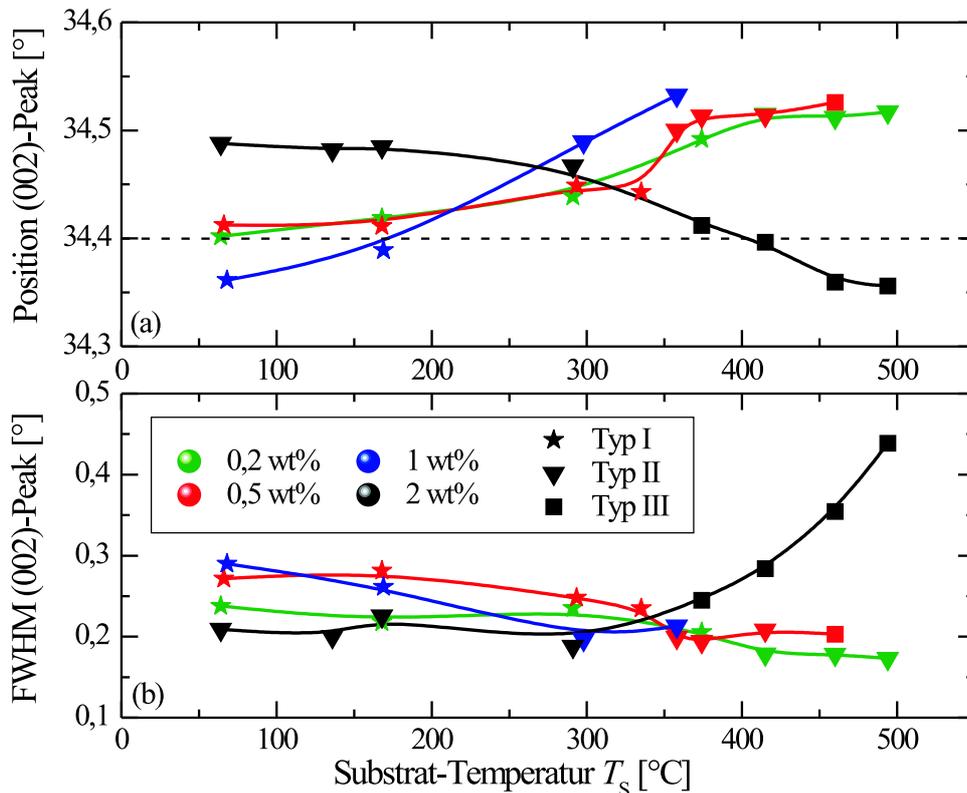


Abbildung 4.7: Position (a, oben) und Halbwertsbreite FWHM (b, unten) des XRD-(002)-Peaks als Funktion der Substrat-Temperatur für verschiedene TDM (farblich gekennzeichnet). Entsprechend der vorhergehenden Abbildungen gibt die Symbolform den beobachteten Oberflächentopographie-Typ an. Die durchgezogenen Linien sind Führungslinien. Die gestrichelte Linie zeigt die Reflexposition von unverspanntem und undotiertem Zinkoxid [157]. Zur Übersichtlichkeit sind die Messergebnisse von Filmen mit identischen TDM und T_s gemittelt worden.

tern hauptsächlich Druckspannungen auf [159]. Folglich sollte ein unverspannter, dotierter Film die größten Winkelpositionen der XRD-Peaks aufweisen [160]. Hüpkes hat bei einer Dotierkonzentration analog zu TDM = 2 wt% (002)-Peakpositionen bis zu ca. $34,5^\circ$ beobachtet und gefolgert, dass diese Reflexposition der Lage der unverspannten und dotierten ZnO:Al-Phase entspricht [90]. Die hier gemessenen (002)-Peakpositionen der Typ II Filme zeigen vergleichsweise große Reflexpositionen ($\lesssim 34,53^\circ$) in der Nähe des von Hüpkes abgeschätzten Werts der unverspannten Phase. Demnach kann vermutet werden, dass diese Filme im Vergleich zu den Typ I und Typ III Filmen weniger verspannt sind. Eine Verschiebung der (002)-Peakposition um $0,1^\circ$ zu kleineren Winkeln entspricht einer Streckung des Abstands der parallel zur Oberfläche liegenden Gitterebenen um ca. 0,3%. Aus dieser Veränderung der Gitterparameter kann für den biaxialen Fall eine Spannungsänderung (größere Druckspannung) in der Größenordnung von 440 MPa berechnet werden (vergl. z.B. [90, 102, 161]). Diese Spannung ist jedoch gering gegenüber den ansonsten häufig berichteten Verspannungen im Gigapascal-Bereich (vergl. z.B. [102, 162, 163]).

Die Halbwertsbreite des (002)-Peaks nimmt mit ansteigender Substrat-Temperatur kontinuierlich ab. Lediglich für TDM = 2 wt% zeigt die Halbwertsbreite einen deutlichen Anstieg bei Temperaturen oberhalb von 300°C . Verglichen mit der Oberflächentopographie zeigen die Typ II Filme die vergleichsweise niedrigsten Halbwertsbreiten und die Typ III Filme die höchsten. Eine große Halbwertsbreite bedeutet, dass die Anzahl der kohärent streuenden Kristallebenen geringer ist. Die schwächere kohärente Streuung liegt an kleineren Kristallitgrößen oder ist durch Verspannungen innerhalb der einzelnen Kristallite limitiert. Die auf Grundlage dieser Daten nach der Scherrer-Gleichung (3.3) (S. 55) errechnete Ausdehnung D des kohärent streuenden Bereichs beträgt zwischen 20 nm und 50 nm (vergl. Abb. 4.9).

4.1.4 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften von Zinkoxid werden wesentlich durch die Art und Anzahl der Dotieratome sowie durch die Materialqualität bestimmt [39]. In Abb. 4.8 ist die Ladungsträgerdichte n und die Beweglichkeit μ vor dem Ätzen als Funktion der Substrat-Temperatur für verschiedene TDM gezeigt. Die Ladungsträgerdichte nimmt mit zunehmender Targetdotiermenge zu, wobei die absoluten Unterschiede in n im Fall der hohen T_S gering werden. Für jede hier betrachtete TDM bildet die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Substrat-Temperatur ein Maximum aus, welches sich mit abnehmender TDM zu größeren T_S -Werten verschiebt. Im Fall von den Targetdotiermengen 0,2 wt% und 2 wt% liegt der Maximalwert außerhalb des hier betrachteten Temperaturbereichs, so dass die Abnahme bzw. die Zunahme der Ladungsträgerdichte nicht beobachtet werden konnte.

Die Beweglichkeit μ zeigt diese Tendenz zur Ausbildung eines Maximums in Abhängigkeit von T_S noch deutlicher und schärfer. Die Maxima fallen für n und μ zusammen. Die Filme im Substrat-Temperatur-Bereich um diese beiden Maxima in n und μ bilden beim Ätzen eine Oberflächentopographie vom Typ II (Dreiecke) aus.

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

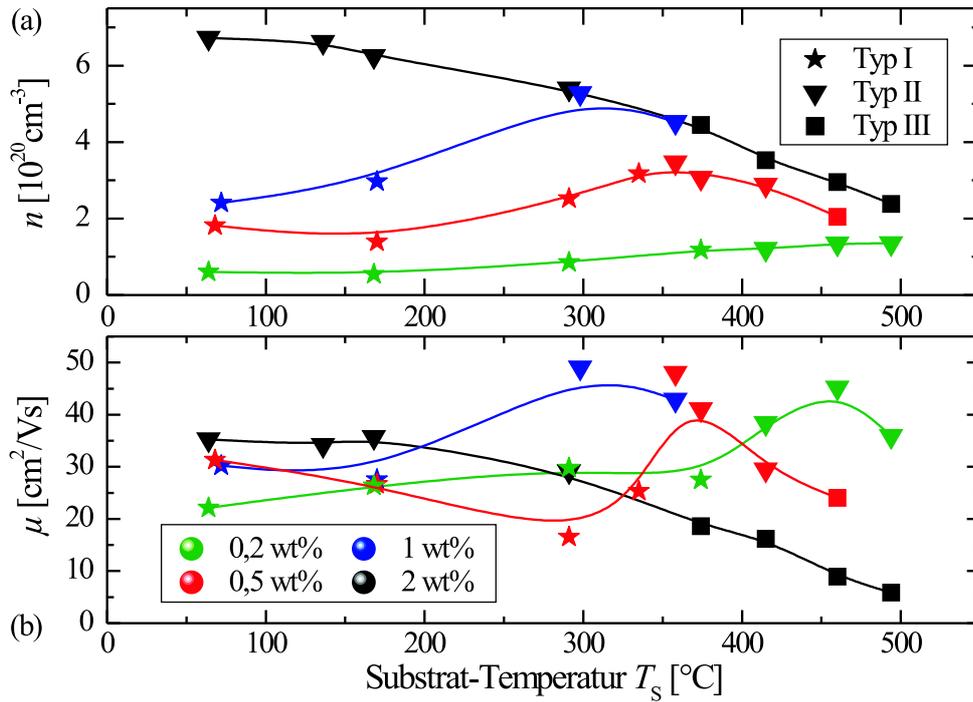


Abbildung 4.8: Ladungsträgerdichte n (a, oben) und Beweglichkeit μ (b, unten) von ungeätzten ZnO:Al-Filmen als Funktion von T_S . Die Symbolfarbe und Symbolform repräsentiert die verwendete Targetdotiermenge bzw. den beobachteten Oberflächentopographie-Typ. Die Linien verdeutlichen die Trends.

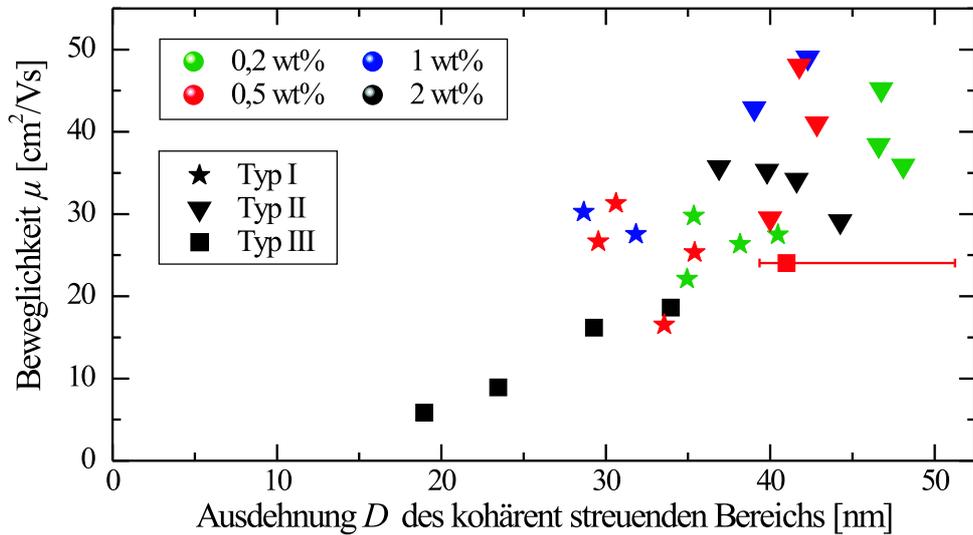


Abbildung 4.9: Beweglichkeit μ gegen die nach der Scherrer-Gleichung (3.3) (S. 55) abgeschätzte Ausdehnung des kristallinen Bereichs. Für einen Datenpunkt ist der abgeschätzte Fehlerbalken exemplarisch angegeben.

In Abb. 4.9 ist die Beweglichkeit in Abhängigkeit der Ausdehnung des kohärent streuenden Bereichs nach der Scherrer-Gleichung (3.3) gezeigt. Zur Berechnung wurde $k' = 0,9$ verwendet [143] und eine messtechnisch bedingte Verbreiterung der Halbwertsbreite sowie der Einfluss durch Verspannungen innerhalb der einzelnen Kristallite vernachlässigt. Diese Auftragung stellt anschaulich dar, dass mit zunehmender Kristallitgröße D die Beweglichkeit zunimmt. Ferner erkennt man, dass die Filme mit der höchsten Beweglichkeit ($\mu \geq 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und den ausgedehntesten kohärent streuenden Bereichen ($D \geq 40 \text{ nm}$) eine Typ II Oberflächentopographie beim Ätzen ausbilden.

4.1.5 Optische Eigenschaften

Abbildung 4.10 zeigt Transmissions- und Absorptions-Spektren von ZnO:Al-Filmen, die bei einer Substrat-Temperatur von $375 \text{ }^\circ\text{C}$ und unter Verwendung der Targetdotiermengen von 0,2 wt%, 0,5 wt% bzw. 2 wt% deponiert wurden. Analog zu den Ergebnissen von Agashe et al. [71] wird durch eine Erhöhung der TDM die Ladungsträgerdichte n und damit die Absorption im NIR-Spektralbereich deutlich erhöht. Die Plasmawellenlänge λ_p und die Peakhöhe des Peaks der Freie-Ladungsträger-Absorption verschieben sich mit abnehmender TDM zu größeren Wellenlängen bzw. geringeren Werten. Zusätzlich verringert sich die Wellenlänge der Fundamentalabsorption (vergl. Abschn. 2.2.1, S. 19), was

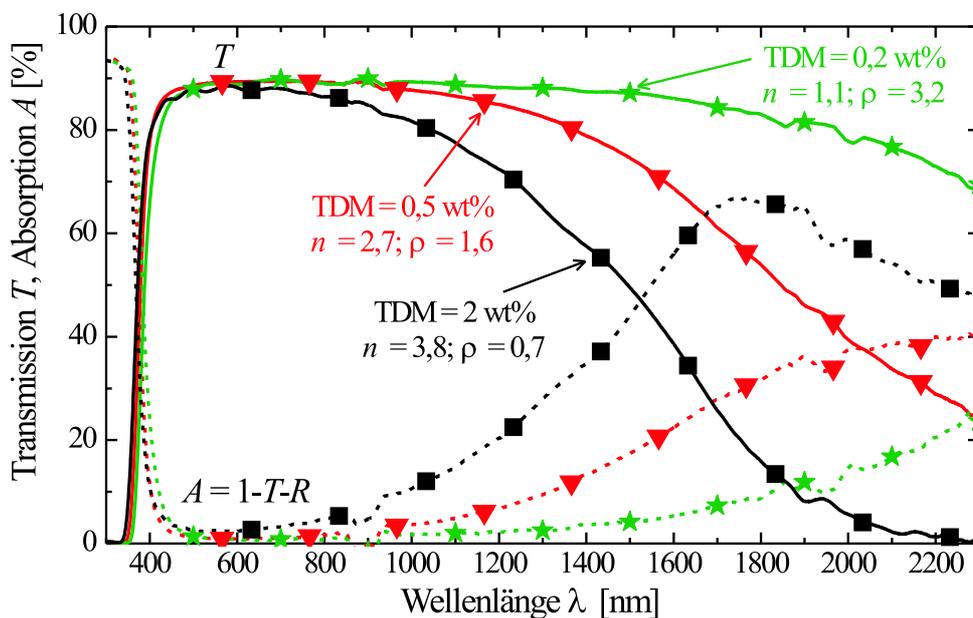


Abbildung 4.10: Spektraler Verlauf von Transmission (durchgezogene Linien) und Absorption (gestrichelt) verschiedener ZnO:Al-Filme mit variierender Targetdotiermenge und einheitlicher Substrat-Temperatur $T_S = 375 \text{ }^\circ\text{C}$. Die raue Filme wurden unter Einsatz von CH_2I_2 gemessen. Zugehörige Hall-Effekt-Messergebnisse sind angegeben (n in 10^{20} cm^{-3} und ρ in $10^{-3} \Omega \text{ cm}$).

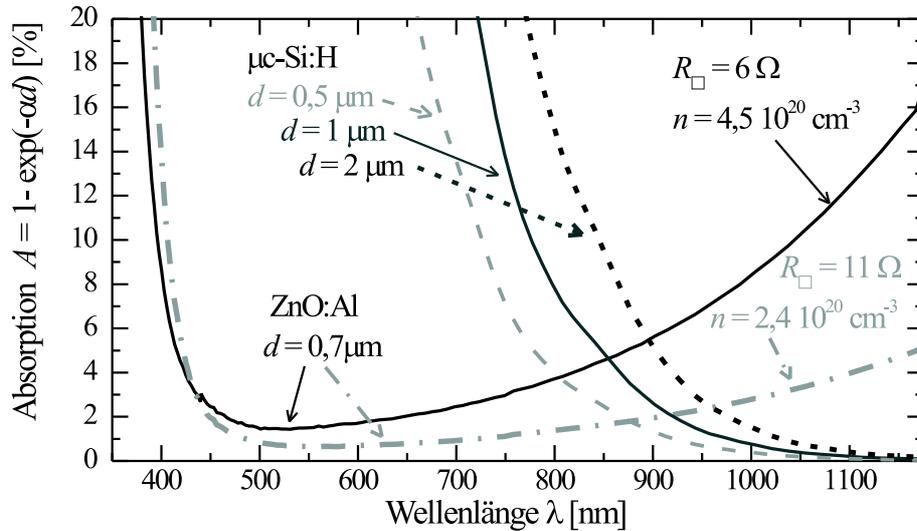


Abbildung 4.11: Spektrale Abhängigkeit der Absorption auf Grundlage von mittels PDS gemessener Absorptionskoeffizienten α von $\mu\text{-Si:H}$, Referenz-Zinkoxid (TDM = 1 wt%) sowie einem ZnO:Al-Film mit geringerer Ladungsträgerdichte (TDM = 0,5 wt%).

jedoch aufgrund der Absorptionskante der Brechungsindexanpassungs-Flüssigkeit in den Messwerten weitgehend maskiert ist.

In Abb. 4.11 ist die Absorption von zwei verschiedenen ZnO:Al-Filmen mit der Absorption von mikrokristallinem Silizium verglichen. Der im NIR-Spektralbereich stärker absorbierende Zinkoxid-Film entspricht einem Referenz-Frontkontakt (TDM = 1 wt%). Oberhalb von $\lambda = 850$ nm weist dieser Zinkoxid-Film eine stärkere Absorption auf als die $1 \mu\text{m}$ dicke Siliziumschicht. Zusätzlich wird ein ZnO:Al-Film mit TDM 0,5 wt% und $T_S = 375$ °C betrachtet. Dieser Film besitzt mit $n = 2,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ gegenüber dem Referenz-Film mit $n = 4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ eine deutlich niedrigere Ladungsträgerdichte und damit verbunden eine im NIR-Spektralbereich auf ein Drittel reduzierte Absorption. Der Spektralbereich, in dem die photovoltaisch aktive Siliziumschicht (der Dicke $1 \mu\text{m}$) der stärkere Absorber ist, erstreckt sich bei Verwendung des ZnO:Al-Films mit geringerer Ladungsträgerdichte bis zu $\lambda = 920$ nm.

Neben der Transmission ist die Lichtstreuung der ZnO:Al-Filme für den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarzellen entscheidend. Für eine erste Einschätzung des Streuverhaltens wird häufig der Haze verwendet, obwohl hohe Haze-Werte nicht zwangsläufig auch ein effizientes Lighttrapping bedingen [25, 26]. In Abb. 4.12(a) sind die spektralen Haze-Verläufe exemplarisch für die drei in Abb. 4.10 betrachteten Filme gezeigt. Der Film mit Typ II Oberflächentopographie zeigt über den gesamten Spektralbereich die höchsten Haze-Werte, wohingegen der Film mit Typ III Oberflächentopographie langwelliges Licht kaum diffus streut. Die Haze-Verläufe aller betrachteten Filme wurden für Licht im langwelligen Spektralbereich ausgewertet. In Abb. 4.12(b) ist der Haze exemplarisch jeweils bei $\lambda = 1 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von T_S aufgetragen. Mit zunehmender

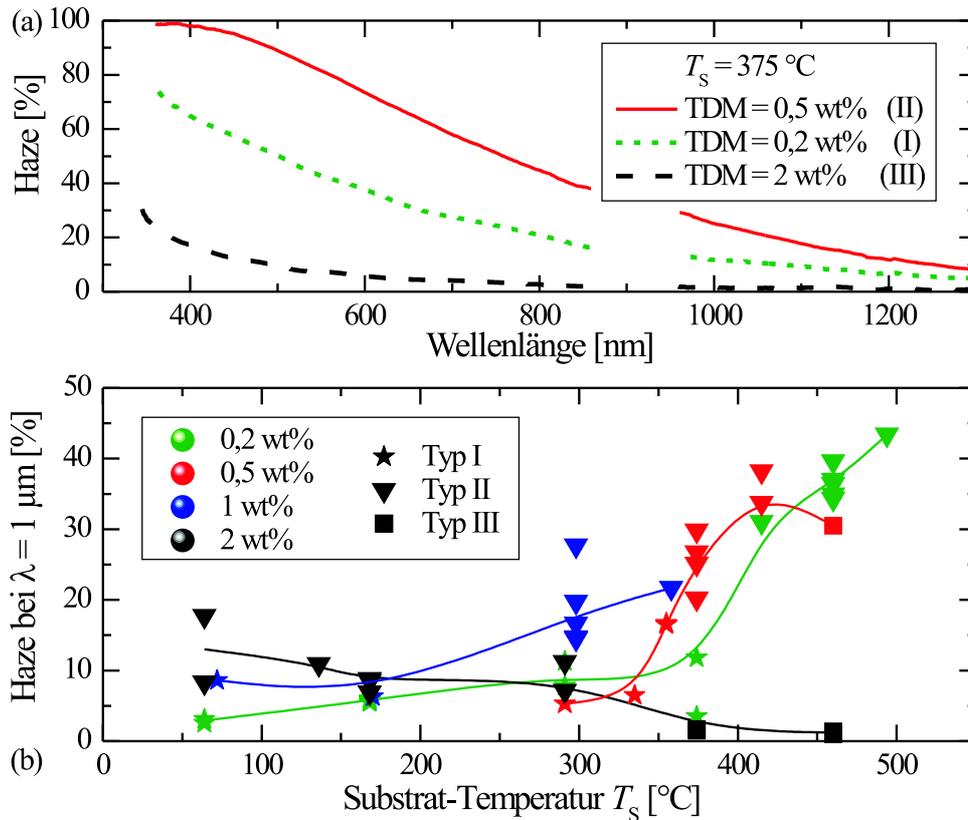


Abbildung 4.12: Spektraler Verlauf des Haze für drei ausgewählte Filme ($T_s = 375^\circ\text{C}$, verschiedene TDM analog zu Abb. 4.10) (a) und Auswertung des Haze exemplarisch für die Wellenlänge $\lambda = 1 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Substrat-Temperatur (b). Symbolfarbe und Symbolform repräsentieren analog zu den vorherigen Abbildungen TDM bzw. Oberflächentopographie-Typ. Die zusätzlich eingezeichneten Linien sind Führungslinien.

Substrat-Temperatur steigen die Haze-Werte an. Lediglich im Fall der Targetdotiermenge von 2 wt% nehmen die Haze-Werte mit T_s ab. Der Anstieg der Haze-Werte ist deutlich ausgeprägt bei der Übergangstemperatur, bei der die Oberflächentopographie vom Typ I (Stern) zum Typ II (Dreieck) wechselt. Beim Übergang zur Typ III Oberflächentopographie (Quadrate) zeigen die Haze-Werte eine abnehmende Tendenz. Es fällt auf, dass die maximal erreichten Haze-Werte mit abnehmender Targetdotiermenge ansteigen. Drei mögliche Ursachen dafür werden im Folgenden einzeln diskutiert.

- Die im Detail leicht unterschiedlichen Oberflächen der Typ II Topographien (vergl. Abb. 4.2, S. 65) könnten systematisch variieren und so zu einer günstigeren Streuung im Fall der Filme mit geringeren TDM führen. Eindeutige Trends in der Typ II Oberflächentopographie mit TDM wurden jedoch nicht beobachtet. Außerdem ist ein genauer Zusammenhang zwischen Oberflächentopographie und Lichtstreuung noch nicht ausreichend verstanden [25, 26].

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

- Die mit der Reduktion von TDM einhergehende verminderte parasitäre Absorption in den ZnO:Al-Filmen könnte ebenfalls eine Ursache sein. Das Zinkoxid besitzt in dem optischen System, an dem die Haze-Messung erfolgt, den größten Brechungsindex (vergl. Abschn. 3.3.6). Der große Brechungsindexsprung von Zinkoxid zu Luft führt zu einer starken Lichtstreuung an der rauen Grenzfläche und damit zu einer Verstärkung der Energiedichte innerhalb des Zinkoxids. Dieses interne Lighttrapping könnte zu einer zusätzlichen Gewichtung der Absorption des ZnO-Films führen.
- Eine weitere Erklärung für die hohen Haze-Werte im Fall der niedrigen Targetdotiermengen kann auch ein mit der Veränderung der Ladungsträgerdichte einhergehender, unterschiedlicher Brechungsindex [164] sein. Vaněček et al. [165] fanden für Proben der hier betrachteten Depositionsparameterstudie lediglich eine geringe Abweichung des Brechungsindex von ca. $\pm 0,1$ im für Silizium-Dünnschichtsolarzellen relevanten Spektralbereich. Insbesondere bei der für die Auswertung der Haze-Messungen verwendeten Wellenlänge $\lambda = 1 \mu\text{m}$ ist die Übereinstimmung sehr hoch, so dass Unterschiede im Brechungsindex vermutlich nicht für die hohen Haze-Werte verantwortlich sind.

4.1.6 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde aufbauend auf vorherigen Arbeiten von Agashe et al. [71] und Kluth [13] die strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften von rf-gesputterten ZnO:Al-Filmen in Abhängigkeit der zwei Depositionsparameter Targetdotiermenge und Substrat-Temperatur studiert. Die Arbeit von Agashe et al. wurde um die Betrachtung der sich beim Ätzen ausbildenden Oberflächentopographie erweitert. Ferner wurde der Einfluss der Substrat-Temperatur ausführlich untersucht. Die hier vorgestellten Ergebnisse ergänzen die Studien von Kluth durch den Parameter Targetdotiermenge als eine zusätzliche Einflussgröße auf das Ätzverhalten. Wie die Serien gezeigt haben, muss bei Verringerung der TDM die Substrat-Temperatur erhöht werden, um Filme mit vergleichbaren Eigenschaften zu erhalten. Dieses kann durch den von Cebulla et al. und Hüpkens beschriebenen begünstigenden Einfluss der Aluminium-Dotierung auf das Wachstum bedingt sein [90, 101]. Die mikroskopische Ursache ist allerdings nicht bekannt. Im Folgenden werden zunächst die wesentlichen Eigenschaften der Filme entsprechend ihres Typs zusammengefasst. Anschließend werden die Ergebnisse im Kontext des von Kluth vorgestellten modifizierten Thornton-Modells betrachtet (vergl. Abschn. 2.4.2).

- **Typ I:** Bei niedrigen TDM und niedrigen T_S besteht die Oberflächentopographie nach dem Ätzen aus scharfkantigen, lateral kleinen Körnern der Größe von ca. 300 nm mit steilen Flanken. Die zugehörige Struktur-Öffnungswinkel-Verteilung ist breit und die mittleren Struktur-Öffnungswinkel sind typischerweise deutlich kleiner als 125° . Die RMS-Rauigkeit bewegt sich üblicherweise in einem mittleren Bereich von 50 nm bis 100 nm. In der PSD-Auswertung zeigen die Typ I Oberflächen die größten Werte bis Strukturgrößen von $\lambda \lesssim 1 \mu\text{m}$. In Röntgenbeugungsexperimenten in

Bragg-Brentano Geometrie liegt die (002)-Peakposition typischerweise im Bereich von $34,35^\circ$ bis $34,45^\circ$, wobei die zugehörige Halbwertsbreite mit Werten um $0,25^\circ$ eine mittlere Größe besitzt. Das Kristallgitter ist vermutlich um mehr als 0,3% gegenüber dem unverspannten Fall gestreckt, und die Ausdehnung des kohärent streuenden Bereichs besitzt eine Größe von etwa 30 nm bis 40 nm. Die Ladungsträgerdichten sind die niedrigsten ($n \lesssim 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) innerhalb der hier betrachteten Serien. Auch die Beweglichkeit ($\mu \lesssim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und die Haze-Werte sind relativ niedrig.

- **Typ II:** In einem mittleren TDM- und T_S -Bereich entsteht beim Ätzen eine Oberflächenbedeckung aus nahezu gleichmäßig verteilten Kratern mit Durchmessern von $1 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$ und Tiefen von 150 nm bis 400 nm. Die Krater besitzen Struktur-Öffnungswinkel im Bereich von 115° bis 140° , und die zugehörige RMS-Rauigkeit ist vergleichsweise groß mit typischen Werten von 110 nm bis 150 nm. Die PSD-Auswertung zeigt für Strukturgrößen $\lambda \gtrsim 1 \mu\text{m}$ die größten Werte innerhalb der hier betrachteten Serien. Gegenüber den anderen Depositionsparametern weisen die Typ II Filme in Röntgenbeugungsspektren eine um $0,1^\circ$ zu größeren Winkeln verschobene (002)-Peakposition um $34,5^\circ$ auf. Die Halbwertsbreite ist mit $\approx 0,2^\circ$ vergleichsweise gering. Diese Filme sind damit vermutlich am wenigsten verspannt und besitzen mit $D \gtrsim 40 \text{ nm}$ die ausgedehntesten kohärent streuende Bereiche. In Hall-Effekt-Messungen zeigen Typ II Filme tendenziell die höchsten für das jeweilige Target gemessenen Ladungsträgerdichten und Beweglichkeit sowie in Optik-Messungen die stärkste Lichtstreuung.
- **Typ III:** Im Fall von hohem TDM und hohem T_S besteht die Oberflächentopographie nach dem Ätzen aus vielen kleinen und flachen Kratern mit Tiefen bis zu ca. 100 nm. Vereinzelt treten auch vergleichsweise große Krater (Durchmesser im Bereich von $3 \mu\text{m}$ und Tiefe durch die Filmdicke limitiert) auf. Die Struktur-Öffnungswinkel-Verteilung zeigt die im Rahmen dieser Serien flachsten Strukturen mit mittleren Winkeln im Bereich von 135° bis 150° . Entsprechend der geringen Kratergröße sind die δ_{RMS} -Werte mit typischerweise $< 30 \text{ nm}$ niedrig. Die PSD-Auswertung der AFM-Messungen liefert über den gesamten Strukturgrößen-Bereich die niedrigsten Werte. Die an Typ III Filmen gemessenen Röntgenbeugungsspektren zeichnen sich durch eine vergleichsweise große Halbwertsbreite des (002)-Peaks aus. Die Reflexpositionen liegen typischerweise im Bereich von $34,35^\circ$ bis $34,45^\circ$, was auf eine Streckung des Gitters um ca. 0,3% hindeutet. Die kohärent streuenden Bereiche besitzen mit ca. $D = 20 \text{ nm}$ bis 40 nm die kleinsten Kristallite. Gegenüber den Typ II Filmen findet man niedrigere Ladungsträgerdichten ($n \lesssim 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) und die niedrigste Beweglichkeit ($\mu \lesssim 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) innerhalb dieser Serien. Die Filme sind optisch nahezu glatt.

Phänomenologisches Wachstumsmodell für gesputtertes ZnO:Al

In Abschn. 2.4.2 (S. 34) wurde das modifizierte Thornton-Modell von Kluth [13] vorgestellt. Dieses Modell beschreibt für die Targetdotiermenge von 2 wt% den

Zusammenhang zwischen den beiden Depositionsparametern p_{dep} und T_S und der resultierenden Filmstruktur sowie deren Ätzverhalten. Die in dieser Arbeit für TDM = 2 wt% beobachteten Ergebnisse stimmen weitgehend mit denen von Kluth überein. Der Strukturtyp B von Kluth in der Mitte der Zone 2 des Thornton-Modells kann mit dem Typ II der hier betrachteten Serien identifiziert werden. Analog weisen die Eigenschaften des Strukturtyps C von Kluth bei niedrigem Depositionsdruck und hoher T_S (innerhalb von Zone 2, jedoch nahe der Zone 3 des Thornton-Modells) und der Typ III dieser Studie eine hohe Übereinstimmung auf.

Die Typ A Filme des Modells von Kluth liegen in der Zone 1 des Thornton-Modells und zeichnen sich durch geringe Kompaktheit und Fibertextur aus. Beim Ätzen wird ihre Oberfläche homogen abgetragen statt aufgeraut. Kluth fand diese Filme bei den höchsten untersuchten Depositionsdrücken von ca. 4 Pa. Im Rahmen der hier vorgestellten Serien wurde dahingegen $p_{\text{dep}} \leq 0,3 \text{ Pa}$ verwendet und für TDM = 2 wt% nur Filme vom Typ II und Typ III beobachtet. Bei niedrigeren TDM und niedrigen T_S traten auch Typ I Filme auf. Diese unterscheiden sich von den von Kluth vorgestellten Typ A Filmen dadurch, dass der Ätzschritt ihre Oberfläche aufräut. Kluth hat ähnliche Filme wie die hier beschriebenen Typ I bei mittleren Drücken von 2 Pa an der Grenze zwischen dem Übergangsbereich T und Zone 2 im Thornton-Modell (*E* in Abb. 2.14) beobachtet. Der Typ I dieser Studie kann demnach vermutlich als eine Übergangsstufe zwischen Typ A und Typ B des Modells von Kluth angesehen werden.

Eine wesentliche Aussage des modifizierten Thornton-Modells von Kluth ist, dass eine Erhöhung der Substrat-Temperatur oder eine Verringerung des Depositionsdrucks die Kompaktheit der Filme erhöht und die Filmeigenschaften von denen des Strukturtyps A über B zu C verändert. Eine analoge Aussage lässt sich hier für eine Erhöhung der Substrat-Temperatur und eine Erhöhung der Targetdotiermenge treffen. Die Filmeigenschaften wechseln von Typ I über Typ II zu Typ III und die Kompaktheit nimmt zu. In weiteren Untersuchungen haben Kluth et al. und Hüpkes et al. den Einfluss der Sauerstoff-Zugabe zum Depositionsgasgemisch für teilreaktives bzw. vollreaktives Sputtern untersucht [110, 111]. Sie fanden eine sukzessive Änderung der Filmeigenschaften und drei verschiedene Strukturtypen, ähnlich den von Kluth beschriebenen Strukturtypen A, B und C. Fasst man diese Ergebnisse zusammen, so kann die Kompaktheit der Filme erhöht und der Filmtyp von I über II zu III (bzw. mit den Bezeichnungen von Kluth: von A bzw. E über B zu C) durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen geändert werden:

- Erhöhung der Substrat-Temperatur ([13, 166] und diese Arbeit)
- Verringerung des Depositionsdrucks ([13, 166])
- Erhöhung der Targetdotiermenge (diese Arbeit)
- Verringerung der O₂-Zugabe zum Depositionsgasgemisch ([110, 111]).

Dieses ist schematisch in Abb. 4.13 gezeigt. Es sind SEM-Bruchkanten Aufnahmen von Zinkoxid-Filmen des Typs A, I, II bzw. III gezeigt. Zur Hervorhebung der Kristallstruktur sind gestrichelte Linien entlang von starken

4.1 Depositionsparameterstudie

Kontrastlinien (vermutlich Korngrenzen) eingezeichnet. Die Strukturtyp A Filme (links) besitzen eine faserartige Struktur mit schmalen Kristallitsäulen senkrecht zum Substrat. Die Typ I Filme zeigen eine körnige Struktur ohne erkennbare Ordnung. Dennoch weisen auch diese Filme eine (002)-Textur auf. Im Fall der Typ II Filme findet man parallel nebeneinander angeordnete Kristallitsäulen, die senkrecht auf der Substratoberfläche stehen und sich nahezu durch die gesamte Filmdicke erstrecken. Die Typ III Filme (rechts) zeigen nur einen schwachen Kontrast. Sie besitzen schmale, nicht auflösbare Korngrenzen, Daraus wird gefolgert, dass das Material vergleichsweise kompakt ist. Oberhalb der Bruchkanten-Aufnahmen sind die zugehörige Zonenbezeichnung (von oben nach unten) nach dem Thornton-Modell, der Struktur-Typ nach dem modifizierten Thornton-Modell von Kluth sowie die in dieser Arbeit verwendete Oberflächentopographie-Typ-Bezeichnung aufgeführt, wobei von links nach rechts die Kompaktheit der Filme zunimmt. Unter den Bruchkanten-Aufnahmen ist mit Pfeilen veranschaulicht, in welche Richtung eine Erhöhung der Targetdotiermenge bzw. der Depositionsparameter T_S , p_{dep} und O_2 -Zugabe das Wachstum ändert.

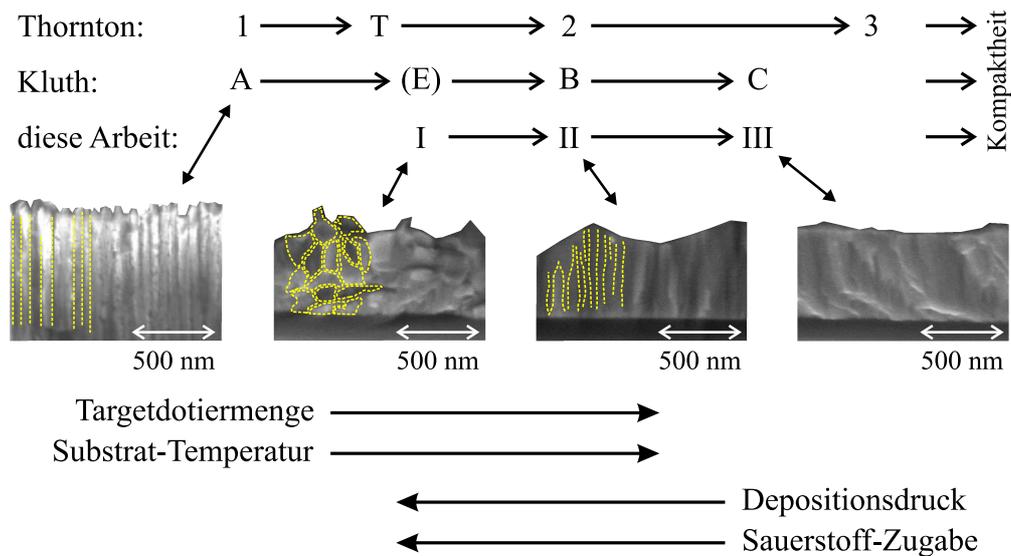


Abbildung 4.13: Phänomenologisches Wachstumsmodell für gesputtertes Aluminium-dotiertes Zinkoxid. Es sind SEM-Bruchkanten von gesputterten ZnO:Al-Filmen gezeigt (Mitte) und darüber die zugehörige Zonenbezeichnung nach dem Thornton-Modell, nach dem modifizierten Thornton-Modell von Kluth und nach dieser Arbeit. Unten sind die Wachstumstrends bei Erhöhung der Targetdotiermenge, der Substrat-Temperatur, des Depositionsdrucks und der Sauerstoff-Zugabe angedeutet. Die Bruchkantenaufnahme des Strukturtyps A (links) ist der Arbeit von Kluth entnommen [13].

4.2 Temperatur-Nachbehandlung

Bislang wurde der Einfluss der Depositionsparameter auf die Filmeigenschaften betrachtet. Insbesondere wurde ausführlich diskutiert, dass sich bei Veränderung der Depositionsparameter neben den elektrischen und optischen Eigenschaften auch die strukturellen Eigenschaften und die beim Ätzen ausbildenden Oberflächentopographien verändern. Alle diese Eigenschaften haben einen kritischen Einfluss auf die Eignung der Filme für den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Wegen des komplizierten Zusammenspiels zwischen den Depositionsparametern – über die Filmeigenschaften – und der Effizienz von Solarzellen ist die Identifikation optimierter Depositionsparameter herausfordernd.

In diesem Abschnitt wird der Einfluss einer Temperatur-Nachbehandlung der ZnO:Al-Filme näher studiert. Dabei wird herausgearbeitet, dass sich die elektrischen und optischen Eigenschaften entkoppelt von der Oberflächentopographie modifizieren lassen. Dieses ermöglicht die Realisierung eines experimentellen Modellsystems, mit dem im nachfolgenden Kapitel 5 das Zusammenspiel der elektro-optischen Frontkontakt-Eigenschaften auf die Effizienz von Solarzellen systematisiert wird. Zunächst wird vorgestellt, wie sich die Eigenschaften der ZnO:Al-Filme beim Tempern verändern. Insbesondere wird das Tempern im Vakuum von ZnO:Al-Filmen des Typs II betrachtet, die für den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarzellen besonders geeignet sind. Der Einfluss der Zinkoxid-Depositionsparameter auf das Temperverhalten sowie die Betrachtung anderer Temperatur-Nachbehandlungs-Bedingungen wird anschließend beschrieben.

4.2.1 Optische und elektrische Eigenschaften

Der spektrale Verlauf der Transmission und der Absorption von ZnO:Al-Filmen nach dem Tempern ist in Abb. 4.14 mit Daten eines ungetemperten Films verglichen. Das Tempern erfolgte bei einem Basisdruck von etwa 1 mPa für jeweils eine Stunde bei den Nachbehandlungs-Temperaturen T_{temper} von 300 °C, 400 °C, 500 °C oder 600 °C bzw. für fünf Stunden bei 600 °C. Während die optischen Eigenschaften nach den beiden Temper-Schritten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 300 °C bzw. 400 °C unverändert bleiben (nicht gezeigt), nimmt die Transmission im langwelligen Spektralbereich mit zunehmender Temper-Dauer und Temperatur deutlich zu. Gleichzeitig nimmt die Absorption ab, da sich der Absorptionspeak der Freie-Ladungsträger-Anregung zu längeren Wellenlängen verschiebt. Im kurzwelligen Spektralbereich kommt es über den Burstein-Moss Effekt (vergl. Abschn. 2.2.1, S. 19) zu einer Verschiebung der Absorptionskante.

Um die Position der optischen Bandlücke zu bestimmen, wird gemäß Gl. (3.5) aus den mit dem Spektrometer gemessenen Spektren der Absorptionskoeffizient α berechnet und eine Auftragung von α^2 gegen die Photonenenergie verwendet (siehe Abb. 4.15). Für die in Abb. 4.14 gezeigten Spektrometer-Daten ergibt sich eine optische Bandlücke von 3,53 eV für den unbehandelten ZnO:Al-Film. Das Vakuum-Tempere bei 500 °C für eine Stunde hat einen geringen Einfluss auf

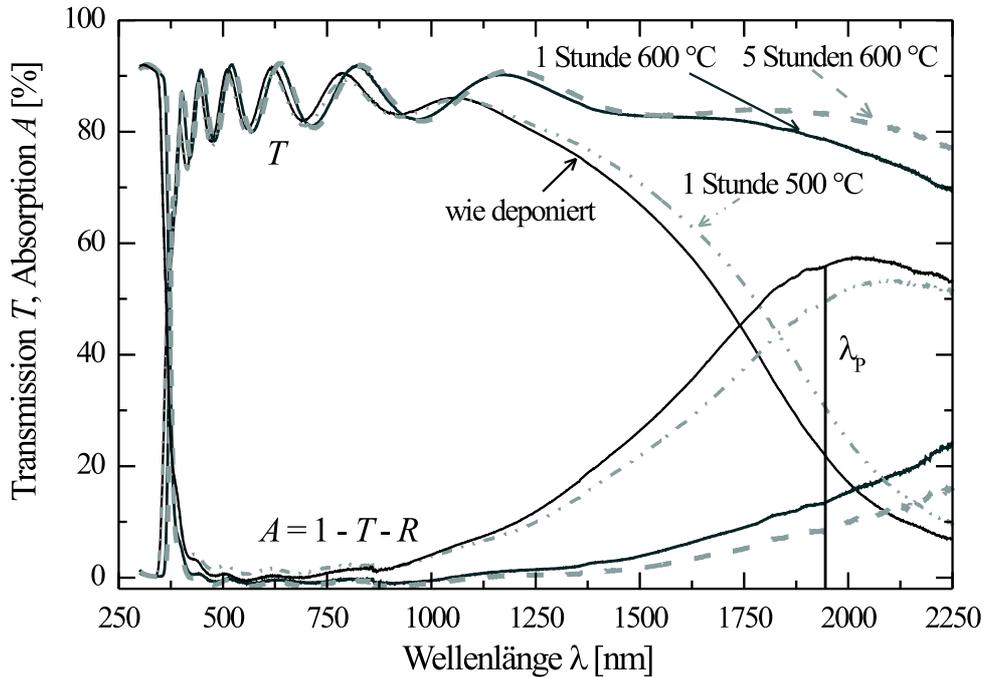


Abbildung 4.14: Spektraler Verlauf der Transmission T und der errechneten Absorption $A = 1 - T - R$ (gemessene Reflexion R , nicht gezeigt). Ein ZnO:Al-Film (Dicke $d = 660$ nm) mit TDM von 0,5 wt% und $T_S = 360$ °C ist wie deponiert (die Lage der Plasmawellenlänge ist angedeutet) sowie nach Vakuum-Tempnen gezeigt. Das Vakuum-Tempnen erfolgte für eine Stunde bei 500 °C, für eine Stunde bei 600 °C bzw. für fünf Stunden bei 600 °C.

die optische Bandlücke: 3,52 eV. Dahingegen zeigen die Optikmessungen an den bei 600 °C im Vakuum getemperten Probenstücken eine deutliche Verschiebung der optischen Bandlücke zu 3,40 eV im Fall von einer Stunde Tempnen bzw. zu 3,37 eV im Fall von fünf Stunden Tempnen (vergl. Abb. 4.15).

Das Vakuum-Tempnen der ZnO:Al-Filme führt zur Abnahme der Absorption im langwelligem Spektralbereich (Abb. 4.14) und zur Verschiebung der optischen Bandlücke zu geringeren Photonenenergien. Beide Tendenzen deuten auf eine Abnahme der Ladungsträgerdichte hin. In Abb. 4.16 sind Ergebnisse zu Hall-Effekt-Messungen (a) und zu Spektrometer-Messungen (die Auswertung der Transmission bei $\lambda = 1,6$ μm sowie die optische Bandlückenenergie E_{gap} , b) gegenübergestellt. Die Hall-Effekt-Messergebnisse zeigen eine Zunahme der Beweglichkeit von $\mu = 42$ cm^2/Vs auf 50 cm^2/Vs durch Tempnen im Vakuum für eine Stunde bei 500 °C. Das Tempnen bei der höheren Temperatur von 600 °C führt dahingegen zu der geringeren Beweglichkeit von $\mu = 36$ cm^2/Vs . Insgesamt bleibt die Beweglichkeit in einem Bereich von ca. ± 16 % vergleichsweise stabil. Die Ladungsträgerdichte nimmt beim Tempnen im Vakuum dahingegen um den Faktor vier von $4,6 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} für die Referenz-Schicht auf $1,1 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} im Fall von Vakuum-Tempnen bei 600 °C für fünf Stunden ab. Die Referenz-Schicht besitzt eine Plasmawellenlänge von $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p \approx 1950$ nm (vergl. Abb. 4.14). Damit ergibt sich gemäß Gl. (2.18) (S. 23) eine errechnete Ladungsträgerdichte

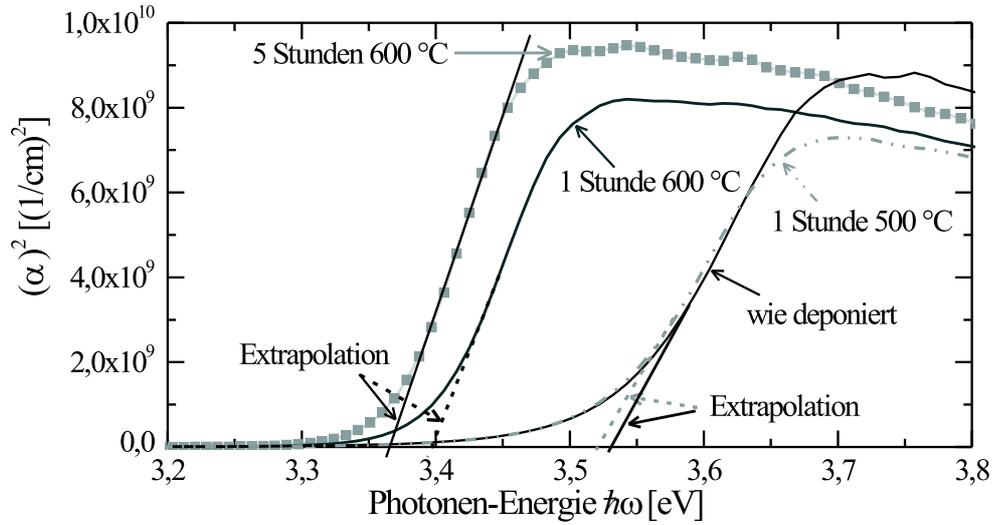


Abbildung 4.15: Quadrat des Absorptionskoeffizienten α aufgetragen gegen die Photonenenergie $\hbar\omega$ von im Vakuum getemperten ZnO:Al-Filmen (TDM = 0,5 wt%, $T_S = 360^\circ\text{C}$). Die Daten aus Abb. 4.14 wurden mit Gl. (3.5) umgerechnet. Es sind die Extrapolation zu $\alpha^2 = 0$ und für die fünf Stunden bei 600°C getemperte Probe zusätzlich die einzelnen Datenpunkte (Quadrate) gezeigt.

von $n = 3,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Zur Rechnung wurde $m^* = 0,28m_e$ und $\epsilon_\infty = 3,85$ verwendet [49]. Der errechnete Wert stimmt von der Größenordnung her mit dem in Hall-Effekt-Messungen bestimmten Wert von $n = 4,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ überein.

Die gemäß Abb. 4.15 bestimmte optische Bandlücke zeigt mit zunehmender Nachbehandlungs-Dauer bzw. Temperatur eine geringfügige Abnahme von 3,53 eV auf 3,37 eV (geschlossene Sterne in Abb. 4.16(b)). Zum Vergleich wurde nach Gl. (2.13) (S. 19) die von der Ladungsträgerdichte n abhängige Aufweitung der Bandlücke ΔE_{BM} aufgrund des Burstein-Moss Effekts berechnet (offene Sterne in Abb. 4.16(b)). Die experimentell beobachtete Veränderung wird qualitativ reproduziert, die absoluten Werte weichen jedoch mit $E_{\text{g0}} + \Delta E_{\text{BM}} = 4,5 \text{ eV}$ bis 3,8 eV signifikant ab. Dabei ist zu beachten, dass die Verringerung der Bandlücke aufgrund von Austauschwechselwirkung (vergl. Abb. 2.7(c), S. 19) in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurde. Ferner wurden $m^* = 0,28m_e$, $m_h^* = 0,59m_e$ und $E_{\text{g0}} = 3,38 \text{ eV}$ für die Berechnung verwendet [49]. Diese Größen sind nicht sehr genau bestimmt [167]. Verwendet man die von Ellmer et al. angegebenen Werte $m^* = 0,5m_e$ und $E_{\text{g0}} = 3,4 \text{ eV}$ [44], so erhält man eine geringere Abweichung zu den aus optischen Daten bestimmten Werten ($E_{\text{g0}} + \Delta E_{\text{BM}} = 4,2 \text{ eV}$ bis 3,7 eV).

4.2.2 Strukturelle Eigenschaften

In Röntgenbeugungs-Experimenten in Bragg-Brentano Konfiguration wurde der Einfluss des Temperns im Vakuum auf die strukturellen Eigenschaften untersucht. In Abb. 4.17 sind zwei Spektren von einem Referenz-ZnO:Al-Frontkontakt vor bzw. nach dem Tempern in Vakuum gezeigt. Zum Vergleich ist die

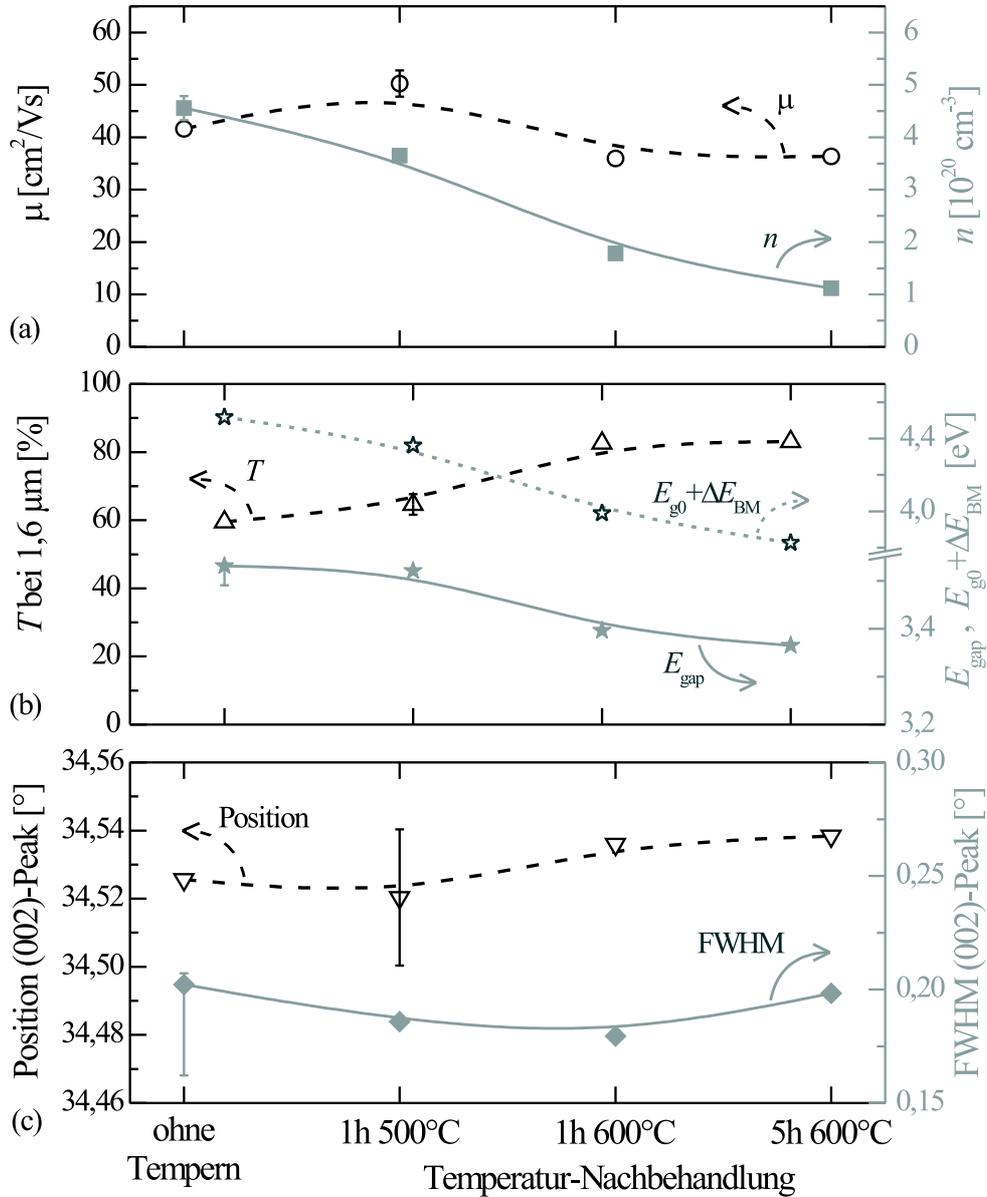


Abbildung 4.16: Eigenschaften eines ZnO:Al-Films mit Depositionsparametern $T_S = 360^\circ\text{C}$ und TDM = 0,5 wt% sowie einer Dicke von $d = 660 \text{ nm}$ nach Tempern im Vakuum für eine Stunde bei 500°C , eine Stunde bei 600°C bzw. fünf Stunden bei 600°C . Es sind in Abb. (a) die Beweglichkeit und die Ladungsträgerdichte aufgetragen. Abbildung (b) zeigt die Transmission bei $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$ und die optische Bandlückenenergie E_{gap} gemäß Extrapolation der Daten aus Abb. 4.15. Zum Vergleich hierzu ist die nach Gl. (2.13) errechnete Bandlücke $E_{\text{g}0} + \Delta E_{\text{BM}}$ angegeben. XRD-Messergebnisse der Lage und Halbwertsbreite des (002)-Peaks sind in Abb. (c) aufgetragen. Exemplarisch ist die abgeschätzte Messgenauigkeit als Fehlerbalken verdeutlicht. Die Linien verdeutlichen die Trends.

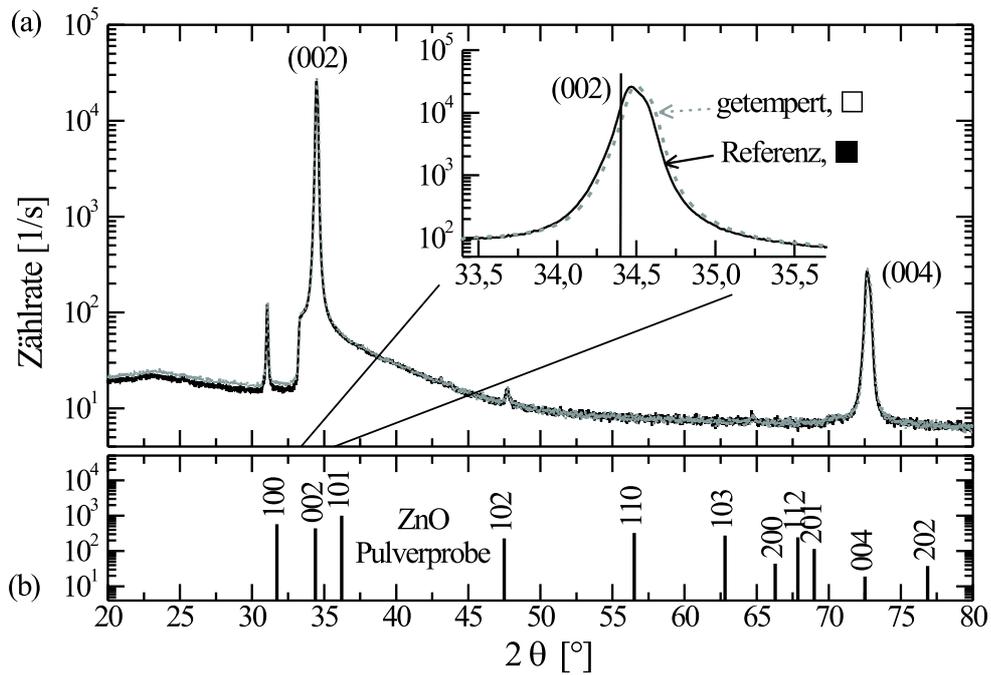


Abbildung 4.17: Röntgenbeugungs-Messungen in Bragg-Brentano Geometrie (a) an einem ZnO:Al-Film vor (schwarz) bzw. nach (grau) der Temperatur-Behandlung im Vakuum (Film □, vergl. Tab. 5.1). Die Ausschnittsvergrößerung zeigt den (002)-Peak deutlicher. Zum Vergleich ist in Abb. (b) die relative Reflexintensität einer kristallinen, undotierten ZnO-Pulverprobe angegeben (nach [157]).

relative Reflexintensität einer kristallinen ZnO-Pulverprobe angegeben. Analog zu Abschn. 4.1.3 dominiert die Intensität des (002)-Peaks gegenüber den Intensitäten der anderen Peaks. Die Position des (002)-Peaks sowie dessen Halbwertsbreite sind in Abb. 4.16(c) aufgetragen. Die im Vakuum getemperten Filme weisen die Tendenz einer Verschiebung der (002)-Peakposition zu größeren Winkeln nach dem Tempern bei 600 °C auf. Dieses gilt auch für weitere, hier nicht gezeigte Messungen. Die Verschiebung beträgt jedoch lediglich ca. 0,02 ° und ist damit in dem Bereich des Messfehlers dieser Messmethode (vergl. Abschn. 3.3.4). In allen Fällen liegt die (002)-Reflexposition etwa 0,1 ° über dem Referenzwert von undotiertem ZnO (34,4 °). Die Halbwertsbreite zeigt eine unsystematische Veränderung durch das Tempern im Vakuum, die sich ebenfalls im Rahmen der Messgenauigkeit bewegt. Folglich verbleibt die aus diesen Werten nach Gl. (3.3) (S. 55) errechnete Ausdehnung D des kohärent streuenden Bereichs mit $D \approx 45$ nm konstant (nicht gezeigt).

4.2.3 Einfluss der Depositionsparameter

Im vorangegangenen Abschnitt wurde beispielhaft das Temperverhalten von den ZnO:Al-Filmen untersucht, die durch die Kombination ihrer Eigenschaften für den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarzellen besonders interessant sind. In diesem Abschnitt wird nun der Einfluss der ZnO:Al-Depositionsbedingungen

auf das Tempverhalten näher betrachtet. Die Filme wurden jeweils für eine Stunde bei verschiedenen Temperaturen getempert und mit einem ungetemperten Probenstück verglichen. In Abb. 4.18 und Abb. 4.19 sind die Ergebnisse für ZnO:Al-Filme ausgewertet, die bei einer niedrigen ($T_S = 65^\circ\text{C}$) bzw. einer vergleichsweise hohen Substrat-Temperatur ($T_S = 300^\circ\text{C}$ bei TDM von 1 wt% bzw. $T_S = 460^\circ\text{C}$ bei TDM von 0,2 wt% bzw. 2 wt%) gesputtert wurden. Es sind jeweils Hall-Effekt-Messergebnisse und exemplarisch für das Verhalten im langwelligen Spektralbereich die Transmission bei der Wellenlänge $\lambda = 1,6\ \mu\text{m}$ angegeben.

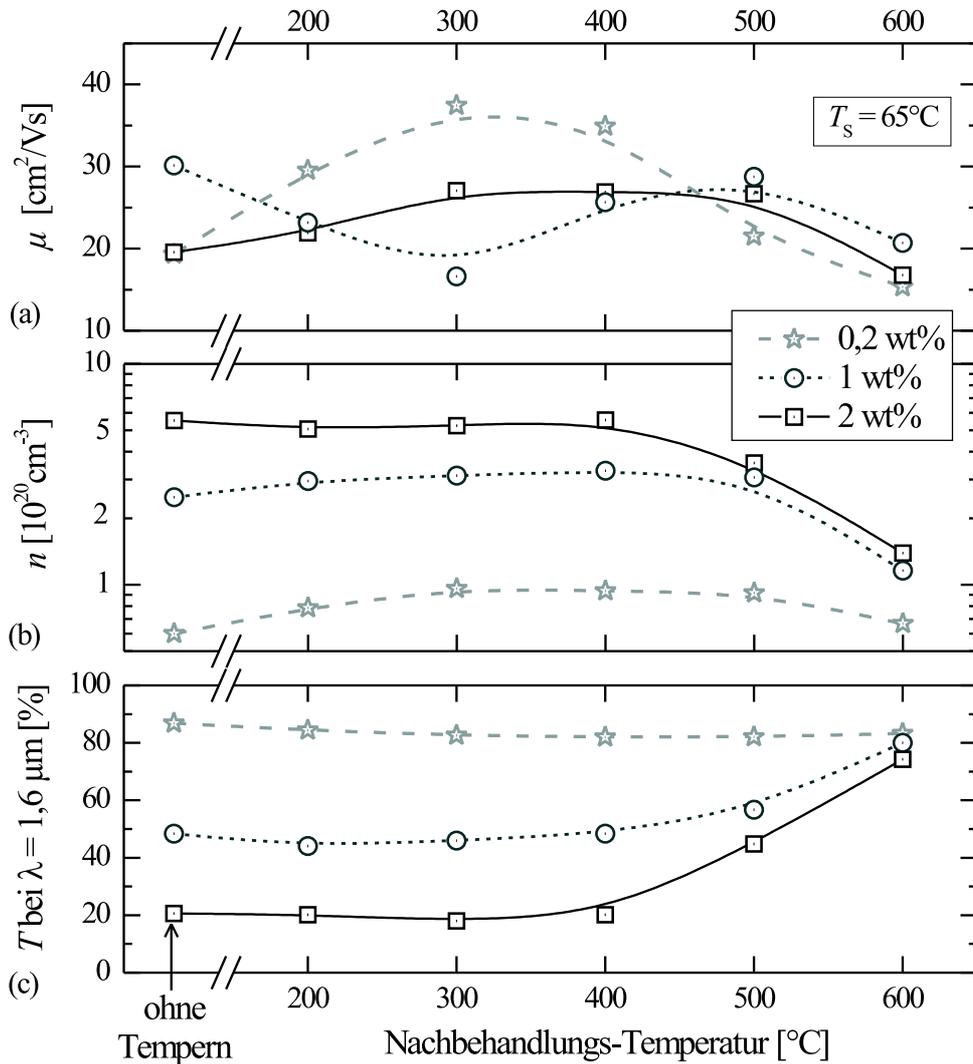


Abbildung 4.18: Verhalten von ZnO:Al-Filmen – deponiert bei vergleichsweise niedriger Substrat-Temperatur von $T_S = 65^\circ\text{C}$ mit TDM von 0,2 wt%, 1 wt% bzw. 2 wt% – unter Vakuum-Tempern für je eine Stunde bei verschiedenen Temperaturen. Beweglichkeit μ , Ladungsträgerdichte n und Transmission (ausgewertet bei $\lambda = 1,6\ \mu\text{m}$) sind dargestellt. Die Linien sind Führungslinien.

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

Der bei niedriger Substrat-Temperatur vom Target mit TDM = 0,2 wt% gesputterte Film (offene graue Sterne in Abb. 4.18) zeigt einen deutlichen Anstieg der Beweglichkeit von $\mu = 19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $\mu = 37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nach dem Vakuum-Tempnen für eine Stunde bei 300 °C. Tempnen bei höheren Temperaturen reduziert die Beweglichkeit bis auf $\mu = 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (600 °C). Die Ladungsträgerdichte bildet ein Maximum im Fall des Tempnens bei 300 °C bis 400 °C aus und damit im Bereich, indem auch eine hohe Beweglichkeit gemessen wird. Insgesamt verbleibt die Ladungsträgerdichte auf einem vergleichsweise niedrigen

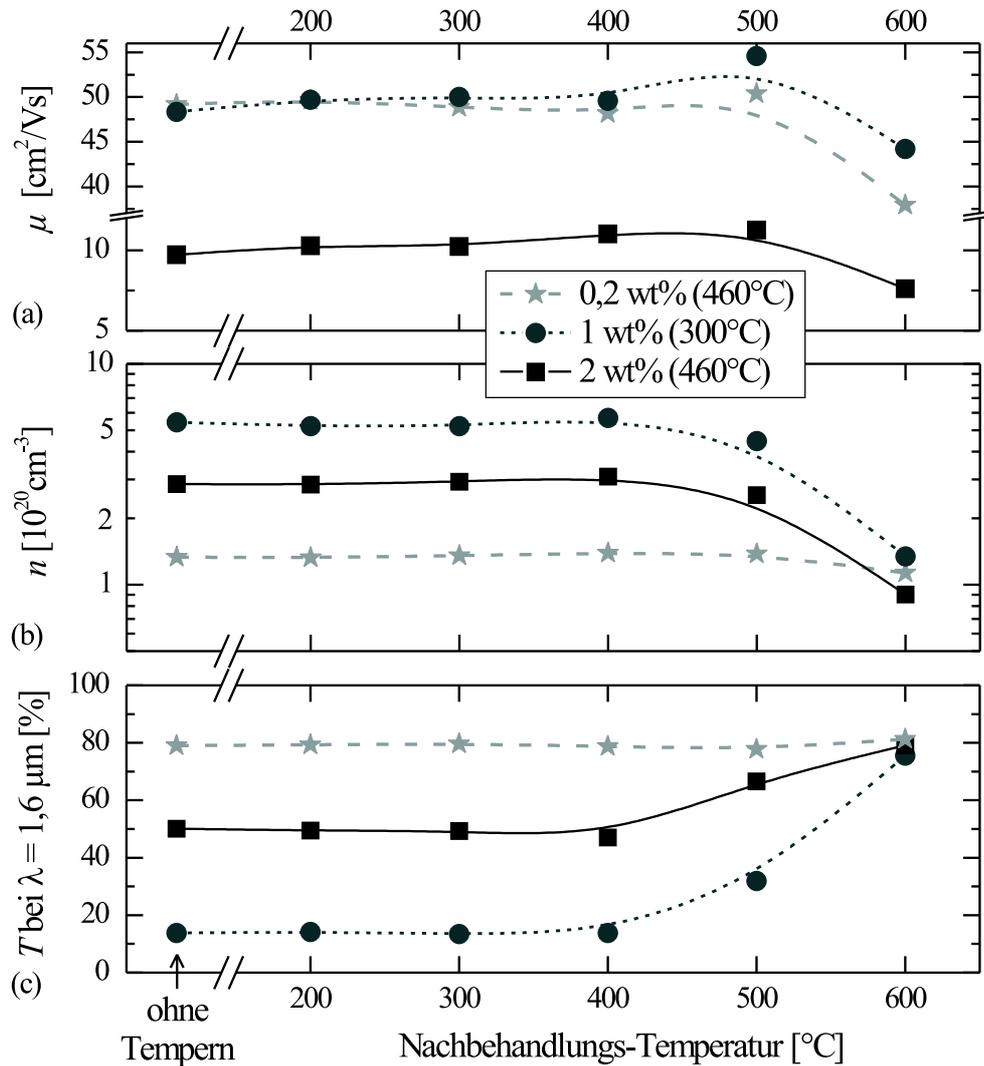


Abbildung 4.19: Verhalten von ZnO:Al-Filmen – deponiert bei vergleichsweise hoher Substrat-Temperatur von $T_S = 460 \text{ °C}$ (TDM 0,2 wt% bzw. 2 wt%) bzw. $T_S = 300 \text{ °C}$ (TDM 1 wt%) – unter Vakuum-Tempnen für je eine Stunde bei verschiedenen Temperaturen. Beweglichkeit μ , Ladungsträgerdichte n und Transmission (ausgewertet bei $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$) sind dargestellt. Die Linien verdeutlichen die Trends.

Niveau ($n < 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Die Filme besitzen eine hohe Transmission, welche im Fall der unbehandelten Filme bzw. der bei niedriger Temperatur getemperten Filme ($T_{\text{temper}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$) leicht höher ist als für die Temperbedingung maximaler Beweglichkeit und Ladungsträgerdichte ($T_{\text{temper}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Auch die Filme mit TDM = 1 wt% bzw. 2 wt% ($T_S = 65 \text{ }^\circ\text{C}$) bilden ein Maximum in der Beweglichkeit aus für die mittleren hier betrachteten Temperaturen. Beide Filme verringern ihre Ladungsträgerdichte durch die Temperatur-Nachbehandlung für $T_{\text{temper}} \geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich. Dieses wird begleitet von einer signifikanten Steigerung der Transmission im langwelligen Spektralbereich nach der Behandlung bei hohen T_{temper} .

Abbildung 4.19 zeigt eine zu Abb. 4.18 analoge Auftragung für bei höheren Substrat-Temperaturen deponierte Filme. Es treten geringere Veränderungen durch das Tempern im Vakuum auf. Das Tempern bis zu Temperaturen im Bereich der Substrat-Temperatur während der Deposition hat nahezu keinen Einfluss. Die Beweglichkeit zeigt die Tendenz zu leicht höheren Werten beim Tempern bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ und zur Abnahme beim Tempern bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Filme mit 1 wt% und 2 wt% verringern durchs Tempern bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ihre Ladungsträgerdichte deutlich und erhöhen ihre Transmission entsprechend. Der Film mit TDM = 0,2 wt% zeigt dahingegen ein nahezu konstantes Verhalten hinsichtlich der Transmission und der Ladungsträgerdichte.

Die strukturellen Eigenschaften der Filme mit TDM = 0,2 wt% und 2 wt% sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Es sind die (002)-Peakposition und die gemäß Gl. (3.3) (S. 55) errechnete Ausdehnung D des kohärent streuenden Bereichs angegeben. Der Film mit niedriger TDM (0,2 wt%) und niedriger T_S sowie der Film mit hoher TDM (2 wt%) und hoher T_S zeigen eine Verschiebung der (002)-Reflexposition zu größeren Winkeln. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite des (002)-Peaks ab. Diese Tendenzen sind für die niedrige TDM deutlicher ausgeprägt, so dass hier die errechnete Ausdehnung D des kohärent streuenden Bereichs von 27 nm auf 34 nm zunimmt. Im Fall der anderen Filme ist die Verschiebung der (002)-Peakposition und die Veränderung der Halbwertsbreite nicht signifikant.

Probe		ohne Tempern		1 h, $500 \text{ }^\circ\text{C}$		1 h, $600 \text{ }^\circ\text{C}$	
TDM [wt%]	T_S [$^\circ\text{C}$]	Position [$^\circ$]	D [nm]	Position [$^\circ$]	D [nm]	Position [$^\circ$]	D [nm]
0,2	65	34,41	27	34,47	31	34,50	34
	460	34,53	46	34,53	48	34,52	48
2	65	34,50	36	34,50	36	34,53	36
	460	34,36	23	34,37	24	34,41	24

Tabelle 4.1: Strukturelle Eigenschaften von ZnO:Al-Filmen nach Vakuum-Tempnern für eine Stunde bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die (002)-Peakposition und die gemäß Gl. (3.3) (S. 55) errechnete Ausdehnung D des kohärent streuenden Bereichs sind für die beiden Substrat-Temperaturen $65 \text{ }^\circ\text{C}$ und $460 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie die zwei Targetdotiermengen 0,2 wt% und 2 wt% angegeben.

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

Diese Filme weisen eine größere und konstante Ausdehnung D des kohärent streuenden Bereichs auf.

Der Film mit TDM = 0,2 wt% und $T_S = 460^\circ\text{C}$, der ein Typ I Ätzverhalten aufweist (vergl. Abb. 4.1, S. 64), relaxiert beim Tempern und verbessert somit seine strukturellen Eigenschaften. Diese Tendenz findet sich schwächer ausgeprägt bei dem Film mit TDM = 2 wt% und $T_S = 65^\circ\text{C}$, welcher ein Typ III Ätzverhalten besitzt. Dahingegen verbessern sich die bereits sehr guten strukturellen Eigenschaften der Typ II Filme nicht.

Zusammenfassend betrachtet nimmt beim Tempern bei 600°C die Ladungsträgerdichte unabhängig von den hier betrachteten Depositionsparametern ab. Häufig findet sich zudem eine Abnahme der Beweglichkeit. Die Filmdicke bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit an glatten Filmen von $\pm 5\text{ nm}$ unverändert. Entsprechend nehmen der Widerstand und die Transmission im langwelligen Spektralbereich zu. Die strukturellen Eigenschaften von zuvor verspannten Filmen verbessern sich. Im Fall des Vakuum-Temperns bis lediglich 500°C finden sich unterschiedliche Tendenzen. Während die bei hohen Substrat-Temperaturen deponierten Filme lediglich wenig Veränderung durch das Tempern zeigen, variiert vor allem die Beweglichkeit der bei niedrigen T_S gesputterten Filme. Dabei wird auch eine Zunahme der Ladungsträgerdichte verbunden mit einer (auf vergleichsweise niedrigem Niveau) maximierten Beweglichkeit beobachtet.

Der von Tsuji et al. [114] und Fang et al. [118] berichtete Effekt einer Zunahme der Leitfähigkeit beim Tempern (vergl. Abschn. 2.5.2, S. 37) kann hier somit lediglich im Fall der bei niedrigen Substrat-Temperaturen deponierten Filme und dem Tempern bis zu 500°C beobachtet werden. In allen übrigen Fällen (vergleichsweise hohe Substrat-Temperaturen während der Deposition oder eine Nachbehandlung bei 600°C) wurde die von Takata et al. [112] und Haug et al. [117] beschriebene Tendenz gemessen.

4.2.4 Einfluss der Vakuumbedingung

Nach der Betrachtung des Einflusses der Zinkoxid-Depositionsbedingungen auf das Temperverhalten wird im Folgenden der Einfluss der Vakuumbedingung untersucht. Das Tempern eines ungeätzten Referenz-Frontkontakts (TDM = 1 wt% und $T_S = 300^\circ\text{C}$) erfolgte dazu in dem kleinflächigen Sputtersystem mit einem Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}$. Durch Variation der Pumpleistung wurden höhere Restgasdrücke bis $7 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ eingestellt. In einem weiteren Experiment wurde während der Temperatur-Nachbehandlung Argon, Sauerstoff oder ein Gemisch aus Argon und Sauerstoff (Mischungsverhältnis 99 % Argon zu 1 % Sauerstoff) mit einem Fluss von 10 sccm in die Anlage eingelassen und der Druck auf 0,1 Pa geregelt. In Tab. 4.2 sind die bei diesen Temperbedingungen resultierenden optischen und elektrischen ZnO:Al-Eigenschaften aufgelistet.

Durch das Tempern bei Basisdruck ($p_{\text{temper}} \approx 1 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}$) erhöht sich die Transmission im langwelligen Spektralbereich (hier exemplarisch für $\lambda = 1,6\ \mu\text{m}$) von 27 % auf 65 % deutlich. Gleichzeitig nimmt die Ladungsträgerdichte von $4,8 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ auf $2,9 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ab und die Beweglichkeit verbleibt mit $\mu \approx 50\text{ cm}^2/\text{Vs}$ konstant. Im Fall der höheren Restgasdrücke nimmt die Deutlichkeit dieser Veränderung graduell leicht zu. Die Transmission steigt auf bis zu

Vakuumbedingung	p_{temper} [Pa]	T bei $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$ [%]	n [10^{20}cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
nicht getemperte Referenz		27	4,8	49
Restgas	$1 \cdot 10^{-5}$	65	2,9	46
	$1 \cdot 10^{-4}$	66	2,6	49
	$3 \cdot 10^{-4}$	67	2,5	49
	$7 \cdot 10^{-4}$	69	2,4	48
Ar	$1 \cdot 10^{-1}$	74	2,0	47
1 % O ₂ in Ar	$1 \cdot 10^{-1}$	79	1,4	38
O ₂	$1 \cdot 10^{-1}$	84	1,1	35

Tabelle 4.2: Temperverhalten eines Referenz-Frontkontakts mit TDM = 1 wt% und $T_S = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ und Dicke 830 nm bei Variation der Vakuumbedingung. Es wurde jeweils für ca. drei Stunden bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert und es ist der Fall eines unterschiedlich hohen Restgasdrucks sowie einer gezielten Zugabe von Argon und/oder Sauerstoff betrachtet. Es sind die Transmission (ausgewertet bei $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$), die Ladungsträgerdichte sowie die Beweglichkeit aufgeführt.

69 % an und die Ladungsträgerdichte nimmt auf bis zu $2,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ab, wobei die Beweglichkeit innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 5 \%$ keine Veränderung zeigt. Diese bei Variation des Restgasdrucks beobachtete Tendenz setzt sich im Fall des Spülens mit Argon bei $p_{\text{temper}} = 0,1 \text{ Pa}$ weiter fort.

Ein erhöhter Druck verstärkt bzw. beschleunigt somit die beim Tempern auftretende Veränderung der elektro-optischen Eigenschaften. Eine verkürzte Aufheizdauer der Probe durch eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit bei höheren Drücken kann zu diesem Effekt beitragen. Bei dem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ beträgt die Aufheizdauer auf 95 % der Sättigungstemperatur ca. 25 Minuten und ist damit kurz gegenüber der Temper-Dauer von drei Stunden. In dem Druckbereich $\approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ wurde hier eine graduelle Veränderung des Temperverhaltens mit dem Restgasdruck beobachtet. Bei einem Druck von $p_{\text{temper}} \lesssim 0,1 \text{ Pa}$ dominiert jedoch die druckunabhängige Wärmestrahlung über die Wärmeleitung [168]. Daher ist nicht davon auszugehen, dass die hier beobachtete Verstärkung des Temper-Effekts wesentlich durch eine verkürzte Aufheizzeit bedingt ist.

Enthält das Restgas eine kontrollierte Beimengung von ca. 1 % Sauerstoff oder besteht sogar fast vollständig aus Sauerstoff, so erfolgt neben einer besonders ausgeprägten Abnahme der Ladungsträgerdichte und Zunahme der Transmission auch eine merkliche Abnahme der Beweglichkeit. Im Fall des Tempers in reinem Sauerstoff wurde die Ladungsträgerdichte auf $n = 1,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ reduziert. Dieses ist der niedrigste Wert, der im Rahmen dieser Arbeit beim Vakuum-Tempere der Referenz-Frontkontakte erhalten wurde. In Abb. 4.19 wurde gezeigt, dass bei hohen Temperaturen eine Abnahme der Beweglichkeit gemeinsam mit der Abnahme der Ladungsträgerdichte auftritt. So weisen die mit Sauerstoff getemperten Filme hier auch mit bis zu $\mu = 35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eine vergleichsweise niedrige Beweglichkeit auf. Die Beimengung von Sauerstoff zum Temper-

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

Restgasgemisch ermöglicht folglich bei 500 °C die Reduktion der Ladungsträgerdichte (und Beweglichkeit) auf ein Niveau, welches ansonsten ohne Sauerstoff lediglich im Fall von bei höheren Temperaturen um ≥ 600 °C getemperten Proben beobachtet wird.

Einfluss einer Abdeckschicht

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss einer ca. 150 nm dicken SiO₂-Abdeckschicht auf das Temperverhalten des darunter liegenden Zinkoxids betrachtet. In Tab. 4.3 sind Hall-Effekt-Messergebnisse des nicht getemperten Films sowie eines ohne bzw. mit Abdeckschicht getemperten Films angegeben. Es wurde bei einem Basisdruck von 1 mPa für 5 Stunden bei 600 °C getempert. Ein Referenz-ZnO:Al zeigte eine Abnahme der Ladungsträgerdichte von $4,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei unveränderter Beweglichkeit von $\mu \approx 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Im Fall des mit einer SiO₂-Abdeckschicht überzogenen ZnO:Al-Films veränderte sich die Ladungsträgerdichte des Zinkoxids innerhalb der Messgenauigkeit nicht. In anderen Temper-Experimenten wurde bereits die Tendenz einer Zunahme der Beweglichkeit vor Einsetzen der Ladungsträgerdichte-Abnahme beobachtet (vergl. Abb. 4.19(c)). In dem hier betrachteten Fall findet sich jedoch eine deutliche Steigerung der Beweglichkeit auf $\mu = 59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert ist im Vergleich zu Literaturangaben (z.B. [44]) bemerkenswert hoch.

In Experimenten mit Abdeckschichten aus amorphem Silizium wurde eine ähnliche Beständigkeit des Referenz-Zinkoxids gegen Tempern beobachtet [169]. Im Fall des Temperns in einer N₂-Atmosphäre (Atmosphärendruck) für einen Tag bei 600 °C (Abdeckschicht aus a-Si:H) wurde analog zu dem in Tab. 4.3 zusammengefassten Experiment eine deutliche Steigerung der ZnO:Al-Beweglichkeit von $\mu = 42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $53 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei unveränderter Ladungsträgerdichte von $n = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet [170].

Während höhere Restgasdrücke und insbesondere eine Beimengung von Sauerstoff die Abnahme der Ladungsträgerdichte beim Tempern beschleunigt, unterbindet eine Abdeckschicht aus z.B. SiO₂ oder amorphem Silizium die Abnahme von sowohl Ladungsträgerdichte als auch Beweglichkeit und ermöglicht sogar eine erkennbare Steigerung der Beweglichkeit vermutlich durch das Ausheilen von Defekten.

Probe	Temperbedingung	n [10^{20} cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
ZnO:Al	nicht getempert	4,8	48
ZnO:Al	5 h, 600 °C	1,8	49
ZnO:Al + SiO ₂	5 h, 600 °C	4,6	59

Tabelle 4.3: Temperverhalten eines glatten Referenz-Frontkontakts (TDM = 1 wt% und $T_S = 300$ °C) einer Dicke von 720 nm. Das Tempern erfolgte bei einem Restgasdruck von 1 mPa. Die SiO₂-Abdeckschicht der Dicke 150 nm wurde mittels CVD deponiert. Es sind die Ladungsträgerdichte und die Beweglichkeit aus Hall-Effekt-Messungen angegeben.

4.2.5 Diskussion möglicher Ursachen

In diesem Abschnitt werden verschiedene mikroskopische Erklärungsmöglichkeiten für die zuvor beschriebene Abnahme der Ladungsträgerdichte beim Tempern im Vakuum diskutiert. Wie im Abschn. 2.2.1 (S. 17) ausgeführt wurde, können die Ladungsträger in ZnO:Al durch überschüssige Zinkatome auf Zwischengitterplätzen, durch Sauerstoff-Fehlstellen, durch den Einbau von Aluminiumatomen auf Zink-Gitterplätzen sowie durch die Anlagerung von Wasserstoffatomen (auf Zwischengitterplätzen) an Sauerstoffatomen generiert werden. Aus dieser Vielzahl der dotierend wirkenden Mechanismen folgt eine Reihe von möglichen mikroskopischen Ursachen für eine durchs Tempern bedingte Abnahme der Ladungsträgerdichte:

- Zinkatome könnten von Zwischengitterplätzen an die Probenoberfläche diffundieren und wegen des hohen Dampfdrucks [171] abdampfen. Dieser Prozess wird bereits für Temperaturen von ca. 500 °C erwartet [172, 173].
- Analog zum Funktionsprinzip von Gassensoren (vergl. z.B. [39, 53, 174–176]) ist anzunehmen, dass ursprünglich durch Physisorption an der Oberfläche gebundene Adsorbate beim Aufheizen der Filme desorbieren (z.B. Wassermoleküle) oder durch Chemisorption stärker an die Oberfläche gebunden werden. Vor allem molekularer Sauerstoff könnte durch das Einfangen eines Elektrons aus dem Metalloxid-Leitungsband ionisieren und sich an die Oberfläche binden (sog. Ionosorption). Dieser zunächst lediglich angelagerte Sauerstoff könnte während des Temperns auch in den Film diffundieren und dort die Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen dauerhaft reduzieren (vergl. z.B. [116]). Zusätzlich ist wahrscheinlich, dass Sauerstoffatome aus dem Bereich der Korngrenzen Sauerstoff-Fehlstellen besetzen (vergl. z.B. [53, 112]).
- Ursprünglich dotierend auf Zink-Gitterplätzen eingebaute Aluminiumatome könnten sich ins Zwischengitter verlagern. Ferner könnten Aluminiumatomen zu den Korngrenzen diffundieren und dort mit angelagertem oder eindiffundiertem Sauerstoff nicht dotierende Al₂O₃-Ausscheidungen bilden [117]. Die hohe Bildungsenthalpie von Al₂O₃ [55] begünstigt diesen Prozess.
- Wasserstoffatome könnten aus der Probe ausdiffundieren oder molekularen Wasserstoff H₂ bilden, der nicht mehr dotierend wirkt.
- Durch Veränderung der Stöchiometrie besteht die Möglichkeit, dass Defekte (sog. *traps*) entstehen, die Ladungsträger an sich binden. Dieses würde die Anzahl der freien Ladungsträger reduzieren.
- Neben dem bereits angesprochenen Sauerstoff könnten sich andere Restgasatome an der Probenoberfläche anlagern oder in die Probe eindiffundieren. So könnte insbesondere der Einbau von atomarem Stickstoff als Akzeptor wirken und damit die *n*-Dotierung von ZnO:Al teilweise kompensieren (vergl. z.B. [177, 178]).

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

- Es könnten Beimengungen des Glassubstrats in den Zinkoxid-Film wandern und dort Defekte generieren, die die Dotierung kompensieren.

Die beiden zuletzt genannten Möglichkeiten konnten als maßgebliche Ursache für den hier beobachteten Effekt durch Sekundärionen-Massenspektrometrie-Analysen (*SIMS*) ausgeschlossen werden. In diesen Experimenten wurde die Element-Zusammensetzung eines Referenz-ZnO:Al-Films vor und nach einer Temperatur-Behandlung im Vakuum (acht Stunden bei 500 °C) verglichen. Der Stickstoffanteil wurde in beiden Fällen auf weniger als $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Bezüglich der im Glassubstrat zu erwartenden Beimengungen aus Bor, Magnesium, Silizium, Calcium, Strontium, Barium und Arsen wurde im Zinkoxid keine signifikante Veränderung beobachtet. Ferner erwies sich auch der Aluminium-Gehalt der Probe innerhalb der Genauigkeit als konstant. Der vergleichsweise hohe Sauerstoff- und Zinkanteil konnte nicht hinreichend genau bestimmt werden, um Veränderungen im Bereich von $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ festzustellen.

Als mögliche Ursache für die beobachtete Abnahme von n erscheint insbesondere die Anlagerung sowie der Einbau von Sauerstoff plausibel. Die in Abschn. 4.2.4 vorgestellten Experimente zeigen, dass eine Erhöhung des Restgasdrucks und insbesondere eine Vergrößerung des Sauerstoffanteils im Restgas die beim Tempern beobachteten Veränderungen verstärken oder beschleunigen. Vermutlich kommt es daher beim Tempern vor allem zur Anlagerung von Sauerstoff an der Oberfläche und/oder zu einem Einbau in den Film. Diese These wird durch die experimentelle Beobachtung, dass bei Verwendung einer Abdeckschicht die Ladungsträgerdichte trotz Temporns konstant bleibt, unterstützt.

Neben diesem Prozess kommt es vermutlich zusätzlich zu einer Reduktion des Wasserstoff-Gehalts der Filme. So wurde in Effusionsexperimenten beobachtet, dass Wasserstoff ab einer Temperatur von ca. 400 °C aus dem ZnO:Al-Film ausdiffundiert [179, 180]. Der experimentelle Aufbau und die untersuchte Probe (ein Referenz-Frontkontakt mit TDM = 1 wt% und $T_S = 300 \text{ °C}$) entsprach den hier betrachteten Temper-Experimenten im Vakuum. Jedoch kann der in den Effusionsmessungen nachgewiesene Wasserstoff teilweise auch von angelagerten Wassermolekülen stammen. Die SIMS-Messungen konnten ein Ausdiffundieren des Wasserstoffs nicht bestätigen. Ferner wird in gesputterten ZnO-Filmen lediglich eine Dichte von atomarem Wasserstoff von $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erwartet [64], so dass die Effusion des Wasserstoffs die beobachtete Ladungsträgerdichte-Abnahme nur zu einem Teil erklären kann. Ob zusätzlich eine signifikante Veränderung der Stöchiometrie und Diffusion von Zink-, Aluminium- oder Sauerstoffatomen stattfinden, kann auf Basis der vorhandenen Ergebnisse nicht beurteilt werden.

Neben der Reduktion der Ladungsträgerdichte wurde eine parallel auftretende Abnahme der Beweglichkeit beobachtet. An den Korngrenzen angelagerte Ausscheidungen aus z.B. Al_2O_3 stellen Potentialbarrieren für die Elektronen dar, so dass die Beweglichkeit dadurch reduziert wird (vergl. z.B. [117]). Jedoch sind Rückschlüsse aus der experimentell beobachteten Veränderung der Beweglichkeit auf die mikroskopischen Ursachen weitaus schwieriger als im Fall der Ladungsträgerdichte. So bedingt die veränderte Ladungsträgerdichte eine verschobene Lage des Fermi-niveaus und damit eine veränderte Relevanz der beteiligten Streumechanismen und Streuzentren (vergl. z.B. [53]).

4.2.6 Oberflächentopographie und Ätzverhalten

Neben den elektrischen Eigenschaften und der Transparenz ist das Streuverhalten und damit verbunden die Oberflächentopographie der ZnO:Al-Filme von entscheidender Bedeutung für den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarzellen. In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich die Oberflächentopographie von ungeätzten bzw. bereits geätzten Filmen beim Tempern im Vakuum verändert. Ferner wird betrachtet, inwiefern das Tempern einen Einfluss auf das Ätzverhalten der Filme besitzt. Dazu wird mit SEM- und AFM-Aufnahmen die Oberflächentopographie untersucht. Die AFM-Messungen werden statistisch ausgewertet.

Einfluss des Temperns auf die Oberflächentopographie

Abbildung 4.20 stellt AFM- und SEM-Aufnahmen von ungeätzten ZnO:Al-Filmen vor bzw. nach einer Temperatur-Nachbehandlung im Vakuum (acht Stunden bei 500 °C) dar. Es wurde ein Referenz-Frontkontakt ($T_{DM} = 1 \text{ wt\%}$ und $T_S = 300 \text{ °C}$) verwendet. Analog zeigt Abb. 4.21 AFM- und SEM-Aufnahmen eines entsprechenden Films, welcher vor dem Tempern in verdünnter Salzsäure geätzt wurde. Die Vergrößerung der Aufnahmen an den glatten Filmen (Abb. 4.20) ist höher gewählt, um bei den vergleichsweise kleinen und flachen Strukturen etwaige Unterschiede besser erkennen zu können. Ein Vergleich der Oberflächentopographien vor bzw. nach dem Tempern offenbart keine maßgeblichen Unterschiede.

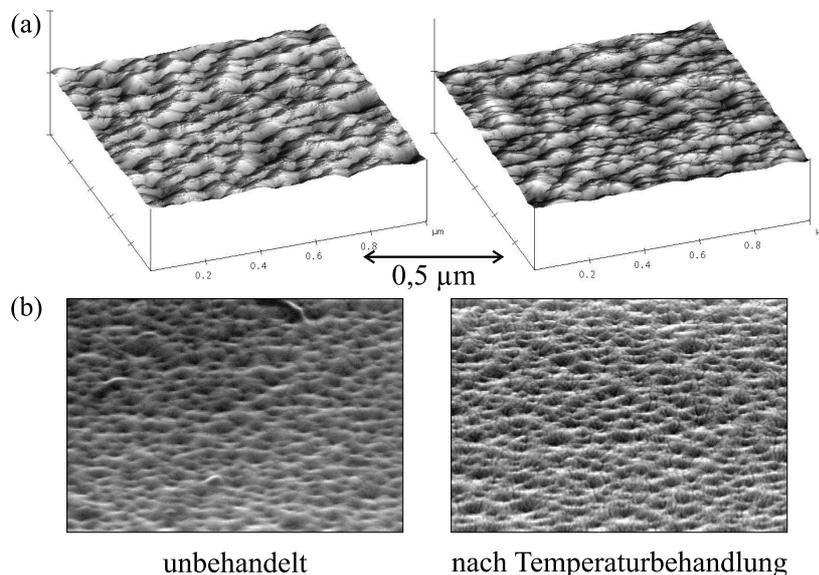


Abbildung 4.20: AFM- (a) und SEM-Aufnahmen (b) von ungeätzten ZnO:Al-Filmen ohne (links) bzw. nach einer Temperatur-Nachbehandlung im Vakuum für acht Stunden bei 500 °C (rechts).

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

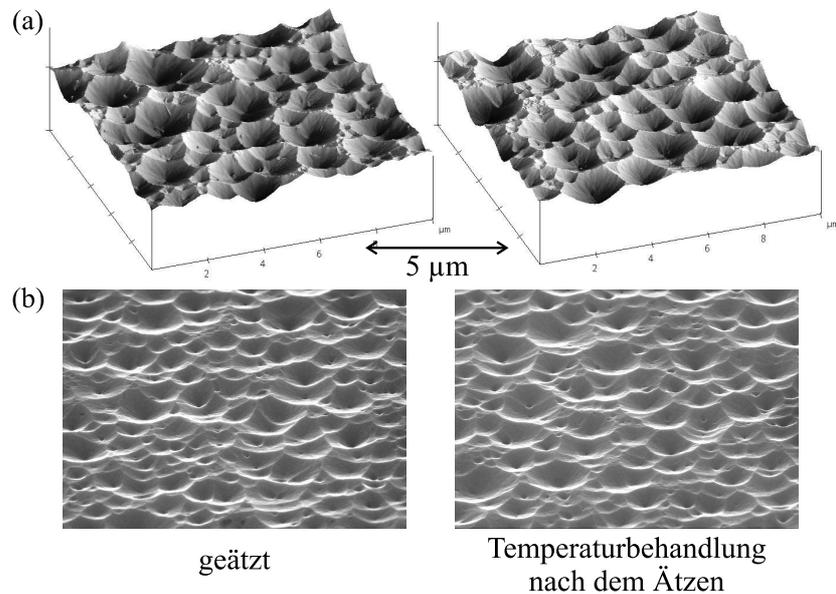


Abbildung 4.21: AFM- (a) und SEM-Aufnahmen (b) von geätzten ZnO:Al-Filmen ohne (links) bzw. nach einer Temperatur-Nachbehandlung im Vakuum für 4,5 Stunden bei 500 °C (rechts).

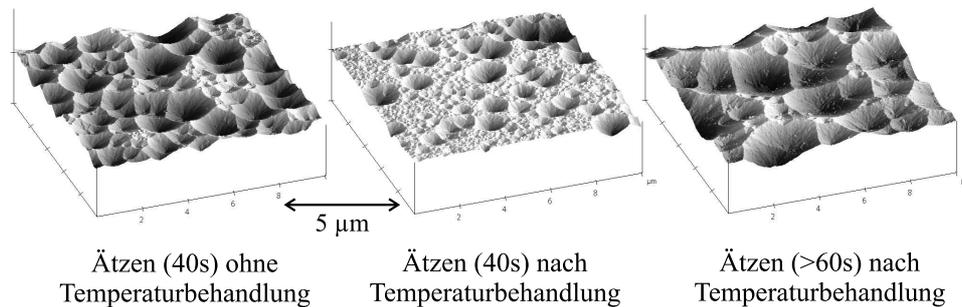


Abbildung 4.22: AFM-Aufnahmen von geätzten ZnO:Al-Filmen ohne (links) bzw. nach einer Temperatur-Nachbehandlung im Vakuum (mehrere Temper-Schritte von insgesamt ca. 20 Stunden bei Temperaturen ≤ 500 °C, Mitte und rechts). Die Ätzdauer betrug 40 s (links und Mitte) bzw. deutlich mehr als eine Minute (rechts).

Einfluss des Temperns auf das Ätzverhalten

In Abb. 4.22 sind AFM-Aufnahmen von Referenz-ZnO:Al-Filmen gezeigt, bei denen der Temper-Schritt im Vakuum vor dem Ätzen erfolgte. Das linke Bild dient als Vergleich: es zeigt die Oberflächentopographie nach 40 s Ätzen ohne Temper-Schritt. Im Fall der beiden übrigen AFM-Aufnahmen wurde die Probe vor dem Ätzen zunächst längere Zeit im Vakuum getempert. Das mittlere Bild zeigt die Oberflächentopographie im Fall von den standardmäßig benutzten 40 s Ätzdauer und das rechte Bild nach einer deutlich längeren Ätzdauer.

Der Referenz-Film (ohne Tempern) weist eine Typ II Oberflächentopographie (vergl. Abb. 4.1, S. 64) auf. Der Temper-Schritt verändert das Ätzverhalten. Nach gleicher Ätzdauer (mittleres Bild) finden sich lediglich vereinzelt größere Krater. Diese Krater sind jedoch tendenziell etwas kleiner, als die üblicherweise bei Typ II Filmen beobachteten Krater. Bis auf die Kratergröße ähnelt die Oberflächentopographie eher dem Typ III, der keine homogene Bedeckung mit großen Kratern aufweist. Wird für längere Zeit geätzt, so kann erneut eine homogene Bedeckung mit großen Kratern beobachtet werden (vergl. Abschn. 4.22, rechtes Bild), wobei die Krater hier größer sind als bei Filmen des Typs II. Das Ätzverhalten wird somit offensichtlich durch ein vorher erfolgtes Tempern modifiziert.

Statistische Auswertung der AFM-Daten

Die AFM-Aufnahmen der Abb. 4.20, 4.21 und 4.22 wurden statistisch ausgewertet. Der Einfluss des Temperns auf das Ätzverhalten wird in Abb. 4.23(a) betrachtet, indem die PSD-Analyse und die RMS-Rauigkeiten zu den AFM-Messungen der Abb. 4.22 gezeigt sind. Die RMS-Rauigkeit des 40s geätzten Films weicht mit $\delta_{\text{RMS}} = 108 \text{ nm}$ deutlich von der nicht getemperten Referenz (140 nm) ab. Im Fall eines langen Ätzens kann jedoch trotz Temperns eine ähnlich hohe RMS-Rauigkeit von $\delta_{\text{RMS}} = 147 \text{ nm}$ erreicht werden. Analog zu den in den AFM-Aufnahmen erkennbaren Unterschieden in der Oberflächen-

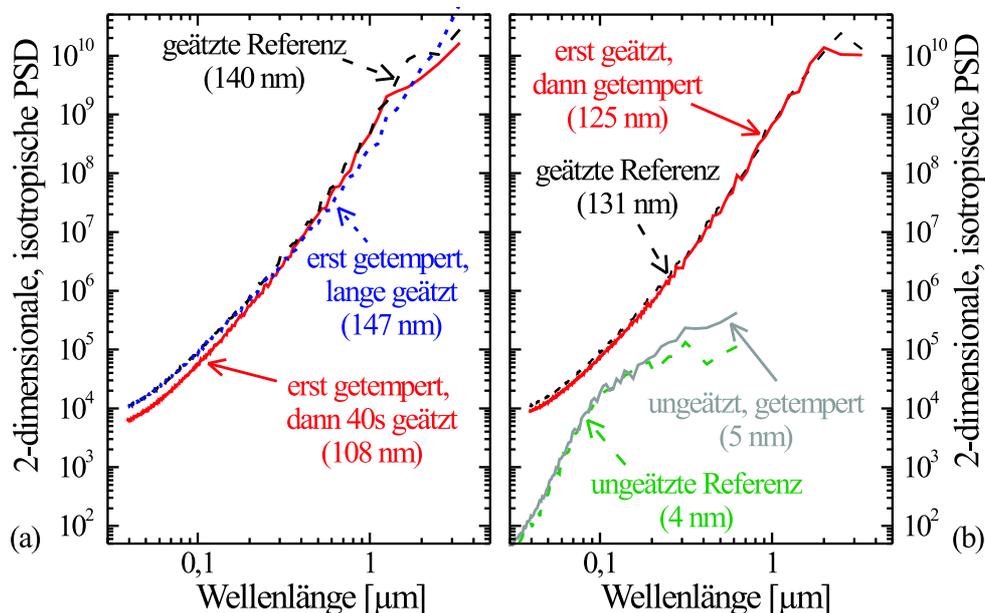


Abbildung 4.23: Statistische Auswertungen der AFM-Messdaten mittels 2-dimensionaler, isotropischer PSD in willkürlicher, dimensionsloser Einheit. Die errechneten RMS-Rauigkeiten sind mit angegeben. Im Fall der geätzten Filme erfolgte die Auswertung an $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Messungen, ansonsten an $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ Messungen.

topographie weichen die PSD-Auswertungen voneinander ab. Abbildung 4.23(b) vergleicht die Oberflächentopographie vor und nach der Temperatur-Nachbehandlung. Die geätzten Proben zeigen sehr ähnliche Power Spectral Density Verläufe und mit $\delta_{\text{RMS}} = 131 \text{ nm}$ (Referenz) zu $\delta_{\text{RMS}} = 126 \text{ nm}$ (getempert) ähnliche Werte innerhalb der Genauigkeit dieser Messungen ($\pm 10\%$). Für die ungeätzten Proben ist die PSD im Bereich vergleichsweise großer Strukturen ($\lambda \gtrsim 200 \text{ nm}$) nach dem Tempern erhöht.

Öffnungswinkel

Für die nach dem Ätzen getemperten Filme wurde der Einfluss des Temperns im Vakuum auf die Winkelverteilung der Öffnungswinkel untersucht. Dazu wurden die in Abb. 4.21 gezeigten AFM-Daten eines $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Messbereichs verwendet, und von jeweils 15 Kratern wurde der Krater-Öffnungswinkel bestimmt (vergl. Abschn. 3.3.2). Für beide Messungen (mit und ohne Tempern) lagen alle 15 bestimmten Krater-Öffnungswinkel γ_K im Bereich von 105° bis 140° . Jeweils mindestens 10 der 15 Winkel gehörten zu dem schmalen Winkelbereich zwischen 120° und 135° . Der mittlere Krater-Öffnungswinkel betrug für den Referenz-Frontkontakt $(131 \pm 10)^\circ$ und für den im Vakuum getemperten Film $(126 \pm 10)^\circ$. Bezogen auf die Streuung dieser Daten wegen der verhältnismäßig kleinen Anzahl von Kratern in einem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Messbereich konnte keine Veränderung der Krater-Öffnungswinkel durch das Tempern beobachtet werden.

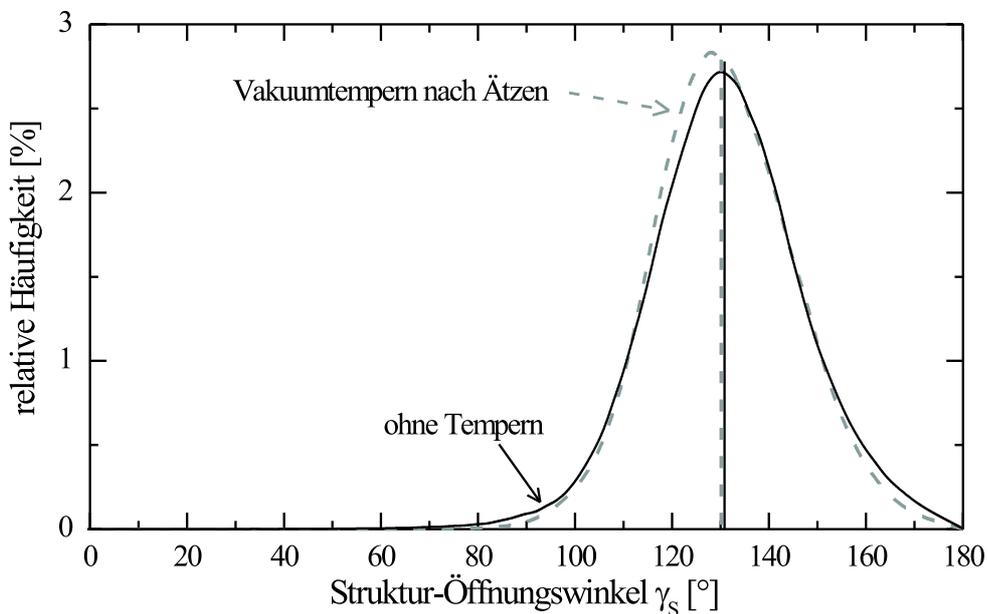


Abbildung 4.24: Statistische Auswertung der AFM-Messdaten: relative Häufigkeitsverteilung der Struktur-Öffnungswinkel der in Abb. 4.21 gezeigten AFM-Messungen. Die eingezeichneten Linien geben die mittleren Struktur-Öffnungswinkel an, die mit Hilfe von Gauß-Fits bestimmt wurden.

Die AFM-Messungen aus Abb. 4.21 wurden zusätzlich mit dem Computerprogramm von Stiebig et al. [26] ausgewertet. Die so berechnete Struktur-Öffnungswinkel-Häufigkeitsverteilung ist in Abb. 4.24 gezeigt. Die mittleren Struktur-Öffnungswinkel betragen ca. 130° und weichen weniger als 1° voneinander ab. Geringfügige Unterschiede im genauen Verlauf der relativen Häufigkeitsverteilung lassen sich durch die unterschiedliche Messposition erklären (vergl. Abb. 3.7).

4.2.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss einer Temperatur-Nachbehandlung auf die ZnO:Al-Filmeigenschaften untersucht. In Abhängigkeit der ZnO:Al-Depositionsbedingungen und der Nachbehandlungs-Temperatur kann sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme des Widerstands beobachtet werden. Eine ursprünglich niedrige Beweglichkeit lässt sich durch Tempern bei $T_{\text{temper}} \leq 500^\circ\text{C}$ steigern. Die zugehörigen Filme zeigen durch die Temperatur-Nachbehandlung eine geringfügige Verringerung der Verspannung und Vergrößerung der kohärent streuenden Bereiche. Bei der höheren Probertemperatur von 600°C nehmen die Ladungsträgerdichte und die Beweglichkeit beim Tempern unabhängig von den Depositionsparametern ab. Dabei nimmt die Transmission im langwelligen Spektralbereich zu. Die Signifikanz des Temperns auf die ZnO:Al-Eigenschaften kann durch eine Erhöhung des Restgasdrucks beim Tempern leicht und durch eine zusätzliche Beimengung von Sauerstoff zum Restgas deutlich verstärkt werden. Dahingegen unterbindet eine Abdeckschicht aus z.B. SiO_2 oder amorphem Silizium die Ladungsträgerdichte-Abnahme und ermöglicht eine Steigerung der Beweglichkeit.

Insbesondere wurde das Tempern von ZnO:Al-Filmen, die für den Einsatz in Solarzellen geeignet sind, ohne Sauerstoff-Zugabe bei Basisdruck betrachtet. Die Filme zeigen eine deutliche Abnahme der Ladungsträgerdichte, eine geringe Abnahme der Beweglichkeit sowie eine deutliche Zunahme der Transmission im langwelligen Spektralbereich für Nachbehandlungs-Temperaturen von $\geq 500^\circ\text{C}$. Die strukturellen Eigenschaften bleiben im Bereich des Messfehlers unverändert. Das Tempern modifiziert das Ätzverhalten der Filme. Erfolgt der Temper-Schritt jedoch an durch Ätzen bereits aufgerauten Filmen, so konnte keine Modifikation der Oberflächentopographie beobachtet werden.

4 Materialeigenschaften von ZnO:Al

5 ZnO:Al als Frontkontakt in Solarzellen

Nach Betrachtung der ZnO:Al-Filmeigenschaften im Kapitel 4 kommen diese Filme als Frontkontakt-Schichten in $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen zum Einsatz. Der Zusammenhang zwischen den Schichteigenschaften und den Solarzellen-Kenngrößen (insbesondere der Stromdichte) wird näher untersucht. Zunächst werden die in Abschn. 4.2 behandelten, im Vakuum getemperten Frontkontakte verwendet. Die elektro-optischen Eigenschaften der ZnO:Al-Filme können durch das Tempern im Vakuum graduell modifiziert werden: die Filme werden auf Kosten ihrer Leitfähigkeit transparenter, da in erster Linie die Ladungsträgerdichte durch das Tempern abnimmt. Die Oberflächentopographie von bereits geätzten Filmen ändert sich beim Tempern jedoch nicht, so dass die Absorption vom Streuverhalten entkoppelt werden kann. Im Vakuum getemperte raue ZnO:Al-Schichten stellen damit ein Modellsystem dar, mit dem der Einfluss der Absorption im Frontkontakt unabhängig von der Lichtstreuung studiert werden kann. Mit Hilfe dieses Modellsystems wird die optimale Balance aus elektrischen und optischen Eigenschaften für den Einsatz in Modulen abgeschätzt (vergl. [181]). Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden anschließend die in Abschn. 4.1 untersuchten ZnO:Al-Filme der Depositionsparameterserie (aus Targetdotiermenge und Substrat-Temperatur) in $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen eingesetzt und im Hinblick auf die zuvor bestimmte optimierte Balance der elektrischen und optischen Eigenschaften die optimale Kombination der Depositionsparameter ermittelt (vergl. [182]).

5.1 Einfluss der Ladungsträgerdichte

Eine hohe Ladungsträgerdichte im Frontkontakt-TCO führt zu einer hohen Leitfähigkeit und damit verbunden zu geringen ohmschen Leistungsverlusten. Jedoch gehen diese günstigen elektrischen Eigenschaften einher mit einer erhöhten parasitären Absorption im langwelligen Spektralbereich (vergl. Abb. 2.8, S. 25) und daraus resultierend mit geringeren Stromdichten. In diesem Kapitel wird die Ladungsträgerdichte identifiziert, für die die elektrischen und optischen Anforderungen der hier betrachteten Referenz-Frontkontakte optimal balanciert sind. Dazu werden die in Abschn. 4.2 behandelten, im Vakuum getemperten ZnO:Al-Schichten als Frontkontakte in $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen eingesetzt. Zunächst werden die verwendeten Schichten charakterisiert und anschließend in Solarzellen der Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte des Frontkontakts und der Zellstromdichte studiert. Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen wird anschließend mit Hilfe von Rechnungen die optimal balancierte Ladungsträgerdichte für den Einsatz in Modulen abgeschätzt.

5.1.1 Charakterisierung der eingesetzten Schichten

Als Ausgangsmaterial für diese Studie dienen Referenz-ZnO:Al-Frontkontakte, die mit den Depositionsparametern $T_S = 300^\circ\text{C}$ und TDM = 1 wt% gesputtert wurden. Nach dem nasschemischen Ätzen, während dessen sie eine Oberflächentopographie vom Typ II ausbildeten (vergl. Abb. 4.1, S. 64), wurden die $10 \times 10 \text{ cm}^2$ Proben halbiert und jeweils eine Hälfte anschließend im Vakuum getempert ($p_{\text{temper}} \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$). Die andere Hälfte verblieb als unbehandelte Referenz-Schicht erhalten und wurde bei Raumtemperatur an Raumluft gelagert. Die Schichten wurden optisch mit dem Spektrometer, elektrisch in Hall-Effekt-Messungen sowie strukturell in AFM- und SEM-Aufnahmen bzw. Röntgenbeugungsexperimenten charakterisiert.

Ein vermeintlicher Einfluss der Temperatur-Nachbehandlung auf die Oberflächentopographie von aufgerauten Frontkontakten wurde in Abschn. 4.2.6 (S. 93) untersucht. Es konnte keine durch das Tempern bedingte Veränderung der Oberflächentopographie beobachtet werden. Ähnliches gilt für die Röntgenbeugungsspektren (vergl. Abb. 4.17, S. 84). Es wurde lediglich eine geringfügige Verschiebung der (002)-Peakposition durch das Tempern im Vakuum hin zu größeren Winkeln beobachtet, die jedoch im Bereich der Messgenauigkeit

Referenzen		Vakuum-Tempern	getemperte Schichten		
$R_{\square} [\Omega]$	$n [\text{cm}^{-3}]$		$R_{\square} [\Omega]$	$n [\text{cm}^{-3}]$	Symbol
4,2	$4,4 \cdot 10^{20}$	375 °C 2 h	4,3	$3,8 \cdot 10^{20}$	○
4,0	$4,4 \cdot 10^{20}$	415 °C 4,5 h	5,3	$3,2 \cdot 10^{20}$	△
4,0	$4,5 \cdot 10^{20}$	460 °C 2 h	6,8	$2,7 \cdot 10^{20}$	◁
3,8	$4,1 \cdot 10^{20}$	460 °C 4,5 h	6,2	$2,6 \cdot 10^{20}$	◇
4,1	$4,5 \cdot 10^{20}$	460 °C 2 h + 460 °C 4 h	8,5	$2,2 \cdot 10^{20}$	▷
4,0	$4,2 \cdot 10^{20}$	500 °C 4,5 h	10,3	$1,8 \cdot 10^{20}$	▽
4,0	$4,6 \cdot 10^{20}$	375 °C 2 h + 460 °C 4 h + 500 °C 4 h	10,3	$1,8 \cdot 10^{20}$	◊
3,9	$4,8 \cdot 10^{20}$	415 °C 4,5 h + 460 °C 4,5 h + 500 °C 4,5 h + 500 °C 4,5 h	12,0	$1,5 \cdot 10^{20}$	□

Tabelle 5.1: Flächenwiderstand R_{\square} und Ladungsträgerdichte n der jeweiligen Referenz-ZnO:Al-Schicht, Vakuum-Temperbedingungen (Temperatur und Dauer) sowie R_{\square} und n nach dem Vakuum-Tempern. In diversen gezeigten Graphen dient das Symbol in ausgefüllter (unbehandelter Film) bzw. offener (getemperter Film) Variante zur Zuordnung des gezeigten Datenpunkts zu den hier aufgelisteten Temperbedingungen und elektrischen Eigenschaften.

liegt, aber dennoch systematisch ist. Die unbehandelten Referenz-Schichten haben eine durchschnittliche Dicke von $d = 790$ nm, die getemperten Hälften von $d = 800$ nm. Da die Schichtdickenmessung an geätzten Frontkontakten mit großer RMS-Rauigkeit erfolgte, kann im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikante Veränderung der Schichtdicke durch das Tempern festgestellt werden.

Elektrische Eigenschaften

Für die folgenden Studien in Solarzellen wurde angestrebt, Frontkontakt-Schichten mit möglichst graduell abnehmender Ladungsträgerdichte zu verwenden. Dazu wurden die Referenz-Frontkontakte (im Vakuum) teilweise mehrmals getempert. In Tab. 5.1 werden Details zu den eingesetzten Temper-Prozeduren genannt, die aus bis zu vier nacheinander erfolgten Temper-Schritten bestehen. Zusätzlich ist der Flächenwiderstand R_{\square} und die Ladungsträgerdichte n vor und nach dem Tempern im Vakuum gegeben. In der letzten Spalte ist ein (offenes) Symbol gezeigt, dessen Symbolform in mehreren Graphen dieser Arbeit verwendet wird, um die Daten zu den Schichten der Tab. 5.1 zuzuordnen. Offene und geschlossene (nicht gezeigt) Symbole stehen dabei für getemperte bzw. für die unbehandelten Referenz-Schichten.

Eine Zusammenstellung der elektrischen Schicht-Charakteristik zeigt die Abb. 5.1. Der spezifische Widerstand ρ sowie die Beweglichkeit μ sind gegen

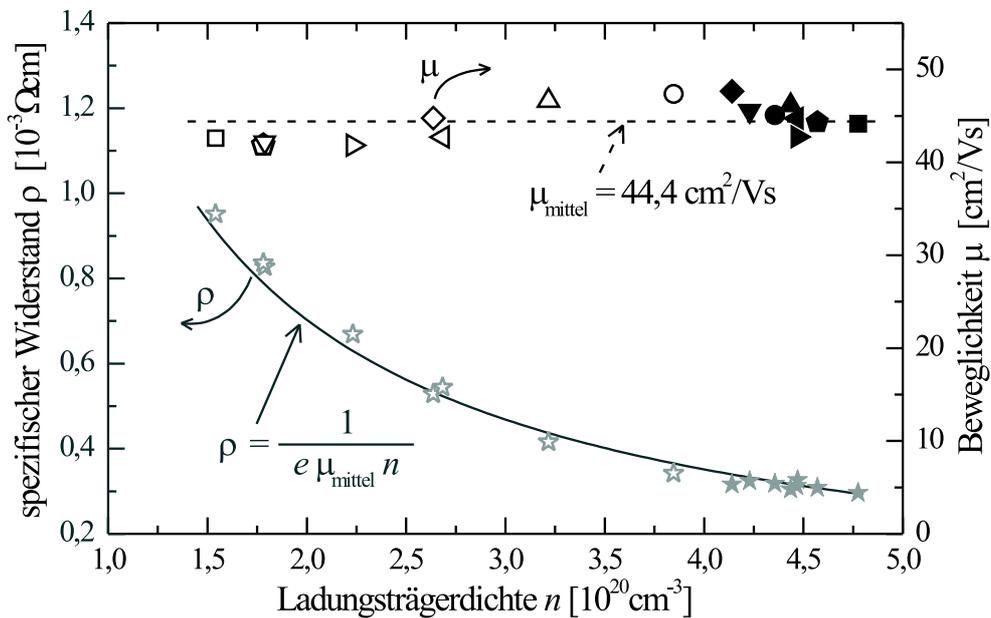


Abbildung 5.1: Ergebnisse der Hall-Effekt-Messungen an den in der Zellserie verwendeten Frontkontakten: spezifischer Widerstand (Sterne, linke Achse) und Beweglichkeit (Symbole entsprechend Tab. 5.1, rechte Achse) in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte. Unbehandelte Referenz-Schichten sind mit geschlossenen Symbolen, getemperte ZnO:Al-Schichten mit offenen Symbolen gezeigt. Die mittlere Beweglichkeit μ_{mittel} sowie der nach Gl. (2.10) (S. 17) mit $\mu = \mu_{\text{mittel}}$ berechnete spezifische Widerstand ρ sind durch Linien angegeben.

die Ladungsträgerdichte n aufgetragen. Die Beweglichkeit ist nahezu konstant mit einem mittleren Wert von $\mu_{\text{mittel}} = 44,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Im Fall der in dieser Serie betrachteten Frontkontakte verringert sich beim Tempern im Vakuum in erster Linie die Ladungsträgerdichte. Da die Beweglichkeit konstant bleibt, erhöht sich der spezifische Widerstand ρ , welcher im Rahmen dieser Serie um den Faktor drei zunimmt. Der Verlauf von ρ gegen n erfolgt gemäß der Gl. (2.10) (S. 17), wie ein Vergleich mit der mit $\mu = \mu_{\text{mittel}}$ errechneten Funktion zeigt.

Optische Eigenschaften

Der spektrale Verlauf der Transmission und der Absorption ist exemplarisch für einzelne Schichten in Abb. 5.2 gezeigt. Mit abnehmender Ladungsträgerdichte nimmt die Transmission im langwelligen Spektralbereich signifikant zu, wie bereits zuvor in Abb. 4.14 (S. 81) gezeigt wurde.

5.1.2 Quanteneffizienz und totale Zellabsorption

Die in Tab. 5.1 aufgelisteten Frontkontakt-Schichten wurden in $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit einer intrinsischen Siliziumdicke von $d_{\text{i-Si}} = 0,9 \mu\text{m}$ eingesetzt. In Abb. 5.3 ist der spektrale Verlauf der Quanteneffizienz und der totalen Zellabsorption $1 - R_{\text{Zelle}}$ von einigen Zellen der Serie gezeigt, die auf die zu Abb. 5.2 gehörenden Frontkontakten deponiert wurden. Im kurzwelligen Spektralbereich

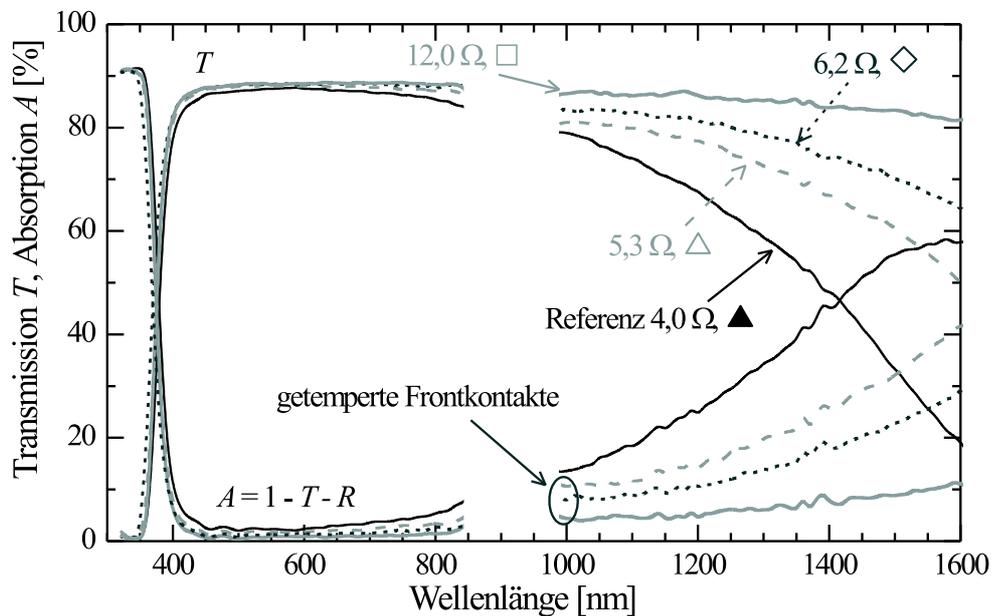


Abbildung 5.2: Spektraler Verlauf von Transmission und Absorption der in $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen eingesetzten Frontkontakte. In der Beschriftung sind der zugehörige Flächenwiderstand R_{\square} sowie das zugeordnete Symbol angegeben (vergl. Tab. 5.1). Die Spektren der rauen ZnO:Al-Schichten wurden mit Diiodmethan bestimmt (siehe Abschn. 3.3.6, S. 58). Für den Spektralbereich des Detektorwechsels sind keine Daten gezeigt.

kommt es im Fall der Zellen mit getemperten Frontkontakten zu einer spektralen Verschiebung der QE -Flanke um wenige Nanometer zu größeren Werten. Ansonsten zeigen die Solarzellen mit einem getemperten Frontkontakt höhere Quanteneffizienzen. Es fällt insbesondere auf, dass mit abnehmender Ladungsträgerdichte des Frontkontakts die Quanteneffizienz ab ca. $\lambda = 650$ nm deutlich gesteigert werden kann. Die totale Zellabsorption ist im langwelligen Spektralbereich $\lambda \geq 950$ nm ebenfalls reduziert. Durch beide Aspekte verschmälert sich die Lücke zwischen QE und $1 - R_{Zelle}$, die ein Maß für die Absorptionsverluste darstellt. Die aus den QE -Verläufen errechnete Zellstromdichte j_{QE} ist ebenfalls in der Abbildung gegeben. Die Zelle auf dem ungetemperten Referenz-Frontkontakt („Referenzzelle“) besitzt eine Zellstromdichte von $22,2 \text{ mA/cm}^2$. Mit abnehmender Ladungsträgerdichte des Frontkontakts konnte diese experimentell auf $23,5 \text{ mA/cm}^2$ gesteigert werden, was ein vergleichsweise hoher Wert in Anbetracht der lediglich $0,9 \mu\text{m}$ dicken intrinsischen Siliziumschicht ist.

In Abb. 5.4 sind die QE -Verläufe gemäß Gl. (3.7) in eine untere Abschätzung der effektiven Wegverlängerungsfaktoren w umgerechnet. Oberhalb von $\lambda \geq 630$ nm gilt $w \geq 2$. Das bedeutet, dass in diesem Spektralbereich die Lichtstreuung des Frontkontakts ein effektives Lighttrapping hervorruft und die Quanteneffizienz signifikant beeinflusst. Für $\lambda \approx 925$ nm ist die Wegverlängerung

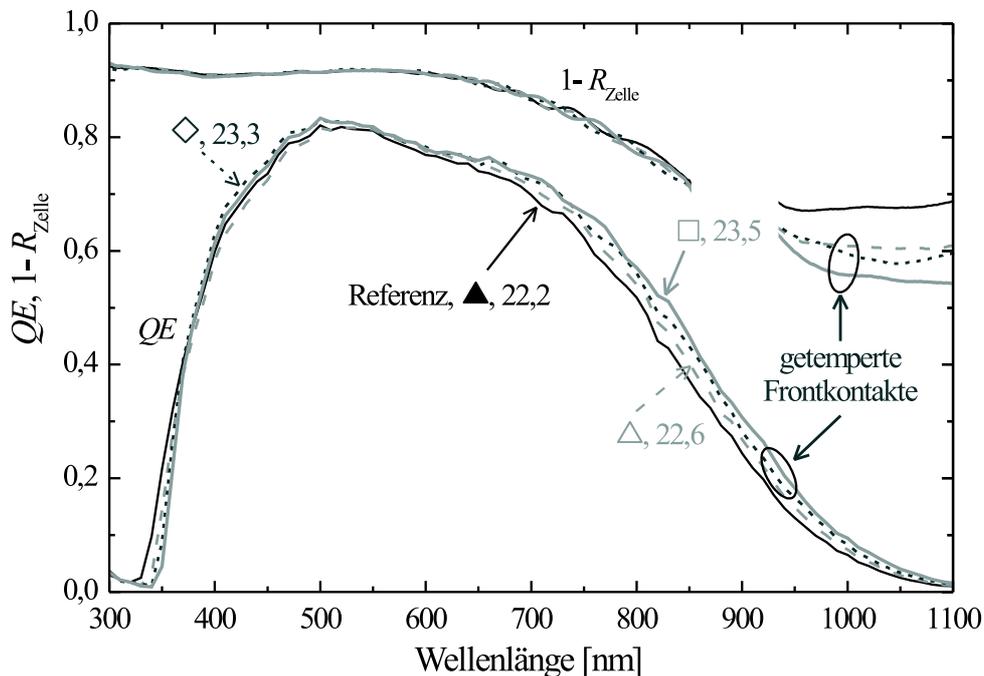


Abbildung 5.3: Spektraler Verlauf von Quanteneffizienz QE und totaler Zellabsorption $1 - R_{Zelle}$ von $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen ($0,9 \mu\text{m}$ i -Schichtdicke) auf Referenz- (schwarze Linie) und getemperten (graue Linien) ZnO:Al-Frontkontakten. Die Beschriftung gibt das zugehörige Symbol analog zu Tab. 5.1 sowie die errechnete Zellstromdichte j_{QE} in mA/cm^2 an.

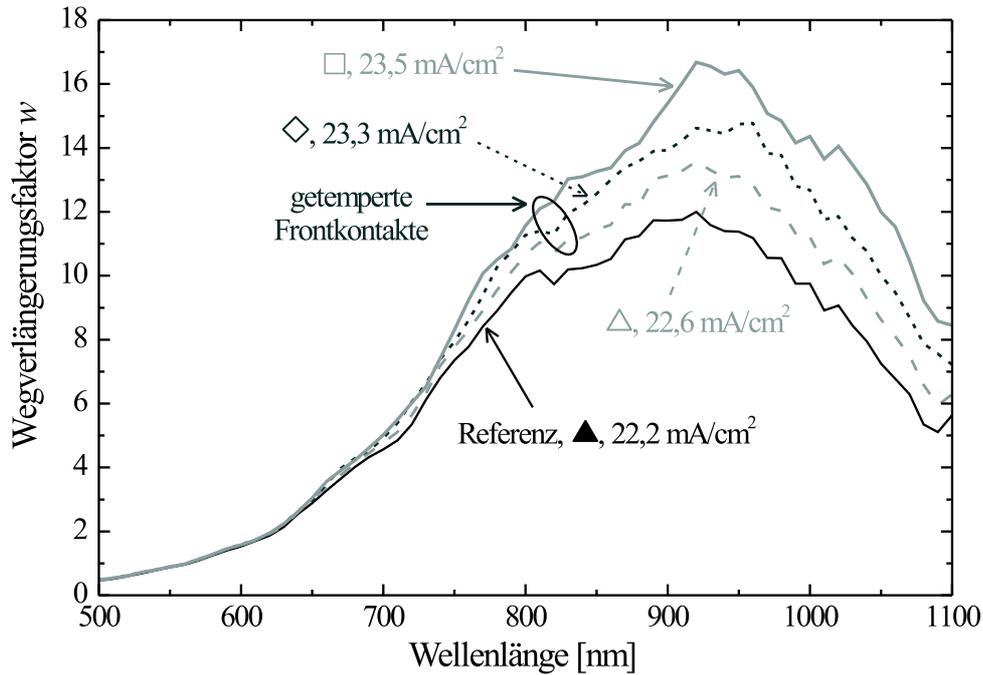


Abbildung 5.4: Spektraler Verlauf der Wegverlängerungsfaktoren (berechnet gemäß Gl. (3.7), S. 62) auf Basis der Quanteneffizienzen aus Abb. 5.3. Die Beschriftung gibt die zugehörige Zellstromdichte in mA/cm^2 sowie die Zuordnung gemäß Tab. 5.1 an.

maximal mit Werten bis zu 12 für die Referenzzelle und bis zu 17 für die Zelle auf einem getemperten, transparenteren ZnO:Al-Frontkontakt („□“ in Tab. 5.1).

Die Ursache für die Steigerung der Quanteneffizienz und des Wegverlängerungsfaktors durch Verwendung eines im Vakuum getemperten Frontkontakts ist die mit verringerter Ladungsträgerdichte erhöhte Transmission der ZnO:Al-Schichten im langwelligen Spektralbereich. In Abb. 5.2 wird gezeigt, wie stark die parasitäre Absorption in dieser Schicht reduziert werden kann. Das nicht im Frontkontakt absorbierte Licht steht der Solarzelle folglich zur Verfügung, so dass sich die Quanteneffizienz erhöht. Eine weitere denkbare Erklärung wäre eine Veränderung der Oberflächentopographie, die eine effizientere Lichtstreuung bedingen könnte. Es wurde jedoch keine Veränderung der Oberfläche der ZnO:Al-Schicht beobachtet (vergl. Abschn. 4.2.6, S. 93). Ferner spielt die mit der Verringerung der Ladungsträgerdichte einhergehende Änderung des Brechungsindex vermutlich eine untergeordnete Rolle, da dieser Effekt von geringer Größe erwartet wird [164] und Bestimmungen des Brechungsindex nur geringe Abweichungen im Bereich von ca. $\pm 0,1$ gezeigt haben [165].

5.1.3 Solarzellen-Charakteristik

Im Folgenden werden die Solarzellen-Kenngrößen zu der Gesamtheit der im Rahmen dieser Serie untersuchten Frontkontakte (vergl. Tab. 5.1) betrachtet. In Abb. 5.5(a) ist die aus den Quanteneffizienz-Messungen errechnete Strom-

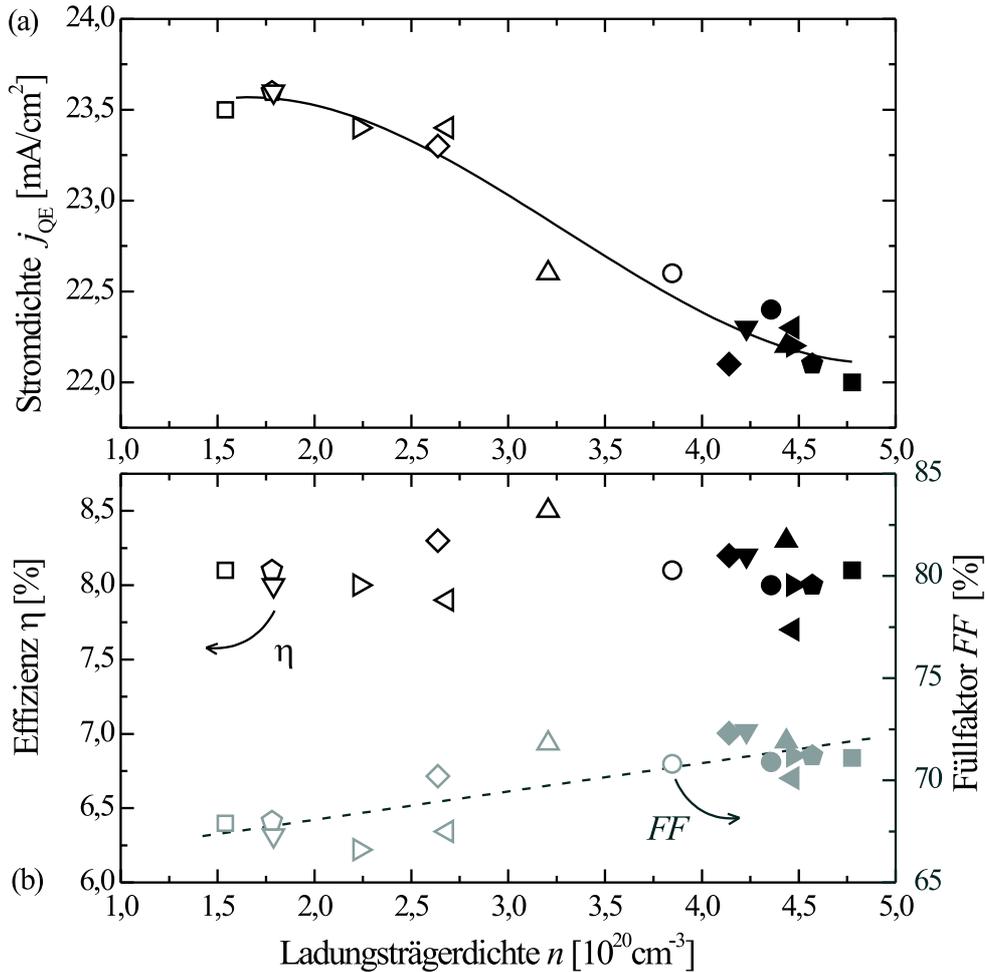


Abbildung 5.5: Aus Quanteneffizienzmessungen errechnete Stromdichten j_{QE} (a, oben) und Effizienzen (b, linke Skala, schwarze Daten) sowie Füllfaktoren (b, rechte Skala, graue Daten) von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit $d_{\text{i-Si}} = 0,9 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte des Frontkontakts. Geschlossene Symbole repräsentieren Zellen auf unbehandelten Referenz-Frontkontakten, offene Symbole Zellen auf im Vakuum getemperten ZnO:Al-Schichten (Symbolform: vergl. Tab. 5.1). Die Linien entsprechen einer kubischen Funktion (a) bzw. einer Geraden (b) und dienen als Führungslinie für den Betrachter.

dichte der Solarzellen j_{QE} gegen die Ladungsträgerdichte n des Frontkontakts aufgetragen. Die Zellen auf Referenz-Frontkontakten besitzen eine durchschnittliche Stromdichte von $22,2 \text{ mA/cm}^2$. Durch Verringerung von n im Frontkontakt kann die Stromdichte graduell auf bis zu $23,6 \text{ mA/cm}^2$ gesteigert werden. Für kleine Ladungsträgerdichten im Bereich $n = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zeigen die experimentellen Daten eine Sättigung der Stromdichte. Eine Verringerung der Ladungsträgerdichte in diesem Bereich kann die Transmission in dem für die Solarzelle relevanten Spektralbereich bis $\lambda = 1100 \text{ nm}$ nur unwesentlich weiter steigern (vergl. Abb. 5.2). Der Zusammenhang zwischen j_{QE} und n wurde

mit einer kubischen Fitfunktion angenähert (vergl. Linie in Abb. 5.5(a)), welche die Sättigung der Zellstromdichte für besonders geringe Ladungsträgerdichten reproduziert. Diese Funktion wurde willkürlich gewählt und wird im Weiteren verwendet, um kontinuierliche Daten zu berechnen.

In Abb. 5.5(b) sind die Effizienzen (linke Achse, schwarze Symbole gemäß Tab. 5.1) sowie die Füllfaktoren (rechte Achse, graue Symbole) der $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Solarzellen dieser Serie gezeigt. Die Füllfaktoren nehmen von 72 % bei Verwendung des Referenz-Frontkontakts graduell mit abnehmender Ladungsträgerdichte bis auf 67 % ab. Das Verhalten des Füllfaktors wurde darüber hinaus in Schwachlichtmessungen, bei denen die Ströme j_{SC} geringer sind, betrachtet. Tabelle 5.2 gibt die Mittelwerte aller $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Solarzellen auf dem Referenz-Frontkontakt „■“ im Vergleich zu den Solarzellen auf dem getemperten Frontkontakt (□, vergl. Tab. 5.1) an. Die Beleuchtung mit dem AM1,5-Spektrum ohne bzw. mit Verwendung eines Filters wird verglichen. Im Fall der auf ca. 34 % reduzierten Lichtintensität sind die Füllfaktoren mit 74 % (Referenz) gegenüber 72 % (getempert) nahezu gleich hoch. Dieses deutet darauf hin, dass unter AM1,5-Einstrahlung die Unterschiede im Füllfaktor wesentlich durch die ohmschen Leistungsverluste und damit von den unterschiedlichen Flächenwiderständen der Frontkontakte bestimmt werden.

Die hier nicht gezeigten offenen Klemmspannungen V_{OC} der Solarzellen auf unbehandelten Frontkontakten bzw. auf getemperten ZnO:Al-Schichten sind gleich: bei den jeweils fast 100 gemessenen $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Solarzellen betrug die mittlere offene Klemmspannung $(499 \pm 10) \text{ mV}$ (Referenzzellen) gegenüber $(500 \pm 9) \text{ mV}$ (getemperte Frontkontakte). Bezüglich der resultierenden Effizienz der $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Solarzellen kompensieren sich die beiden Effekte der zunehmenden Zellstromdichte und des abnehmenden Füllfaktors teilweise. Im Bereich von $n \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ findet sich die Tendenz einer maximierten Effizienz, was insbesondere im Vergleich mit der jeweils zugehörigen Referenzzelle deutlich wird (siehe Quadrate in Abb. 5.6, S. 109).

	AM1,5		reduzierte Intensität	
	■	□	■	□
R_{\square}	3,9 Ω	12,0 Ω	3,9 Ω	12,0 Ω
FF	72 %	67 %	74 %	72 %
j_{SC}	21,9 mA	23,6 mA	7,4 mA	8,0 mA

Tabelle 5.2: Vergleich von Solarsimulator-Messungen bei Verwendung des AM1,5-Sonnenspektrums ohne bzw. mit Filter zur Reduktion der Lichtintensität auf ca. 34 %. Die Messergebnisse der 18 Solarzellen der Größe $1 \times 1 \text{ cm}^2$ mit Referenz-Frontkontakt (■) bzw. mit im Vakuum getempertem Frontkontakt nach längster Temper-Dauer (□) wurden gemittelt.

Zusammenfassend betrachtet liefert die vorgestellte Studie für ZnO:Al-Schichten den Zusammenhang zwischen einer graduell abnehmenden Ladungsträgerdichte und der resultierenden, graduell zunehmenden Transmission im langwelligen Spektralbereich (Abb. 5.2). Die transparenteren ZnO:Al-Filme bedingen als Frontkontakte in Solarzellen eine Steigerung der Quanteneffizienz und folglich

5.2 Optimierte Ladungsträgerdichte für den Einsatz in Modulen

der Zellstromdichte (Abb. 5.5(a)). Wie zuvor (Abschn. 4.2.6) diskutiert wurde, ändert sich die Oberflächentopographie beim Tempern im Vakuum nicht. Daher ist die betrachtete Serie ein experimentelles Modellsystem für das Studium des Zusammenhangs zwischen der Ladungsträgerdichte bzw. der Frontkontakt-Transmission und den Solarzellen-Kenngrößen bei gegebener Lichtstreuung einer Typ II Oberflächentopographie.

5.2 Optimierte Ladungsträgerdichte für den Einsatz in Modulen

Die Erhöhung der Zellstromdichte geht über die beschriebene Steigerung der ZnO:Al-Frontkontakt-Transparenz einher mit einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit des Frontkontakts. In diesem Abschnitt sollen die gegenläufigen Tendenzen der gesteigerten Zellstromdichte und der verringerten TCO-Leitfähigkeit für einen maximierten Modulwirkungsgrad optimal balanciert werden. Es wurde gezeigt wie die Leitfähigkeit (Abb. 5.1), Transmission (Abb. 5.2) und Zellstromdichte (Abb. 5.5(a)) von der Ladungsträgerdichte n des Frontkontakts abhängen. Basierend auf diesen Zusammenhängen wird unter Verwendung der in Abschn. 2.1.6 (S. 14) vorgestellten Theorie von Gupta et al. [35] eine obere Abschätzung des Modulwirkungsgrads berechnet.

In der Modulanwendung ändert sich die optimale aktive Zellstreifenbreite $w_{a,opt}$ in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem ZnO:Al-Flächenwiderstand R_{\square} (vergl. Gl. (2.7), S. 15). Im Fall der getemperten Frontkontakt-Schichten mit einem höheren R_{\square} führt dieses zu schmalere aktiven Zellstreifen und damit – bei gegebener Modulfläche – zu einer größeren Anzahl von Zellstreifen und einer höheren Modulspannung. Durch die Kontakte fließt mit abnehmendem w_a eine geringere Stromdichte, so dass die ohmschen Leistungsverluste (quadratisch im Strom) deutlich reduziert werden. Schmalere aktive Zellstreifen führen jedoch zur Vergrößerung der Flächenverluste. Für die hier betrachtete Optimierung wird demnach das optimale Verhältnis aus vermeidbarem Flächenverlust und steigerbarer Zellstromdichte ermittelt.

Im Folgenden wird zunächst der Fall von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarmodulen betrachtet. Dieses erfolgt auf Basis der experimentellen Daten aus Abschn. 5.1.3 von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Solarzellen mit $d_{i\text{-Si}} = 0,9 \mu\text{m}$. Anschließend werden die Erkenntnisse exemplarisch auf den Einsatz von Modulen bestehend aus a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzellen übertragen.

5.2.1 $\mu\text{c-Si:H}$ -Module

In die Berechnung des Wirkungsgrads gehen nach den Gln. (2.5) und (2.6) die Kenngrößen V_{MPP} , j_{MPP} , R_{\square} und w_a ein (p_{Licht} und w_d sind fest vorgegeben). Die beiden Größen des Arbeitspunkts maximaler Leistung V_{MPP} und j_{MPP} können durch Solarsimulator-Messungen an Solarzellen näherungsweise bestimmt werden. Diese Näherung ist dann gut, wenn die Frontkontakt-Widerstandsverluste gering gegenüber der erzeugten Leistung sind. Andernfalls zeigt die Messung an Solarzellen eine Verschiebung des Arbeitspunkts maximaler Leistung,

die nach der Herleitung der Theorie von Gupta et al. erst nachträglich im Modell berücksichtigt wird.

In der hier verwendeten Abschätzung wird unabhängig von der Frontkontakt-Ladungsträgerdichte der Mittelwert der Referenzzellen $V_{\text{MPP}} = 0,4 \text{ V}$ verwendet. Die in den Quanteneffizienz-Messungen beobachtete Steigerung der Stromdichte mit Reduktion von n wird durch Reskalieren von j_{MPP} berücksichtigt:

$$j_{\text{MPP}}(n) \approx j_{\text{QE}}(n) \cdot \frac{j_{\text{MPP,ref}}}{j_{\text{QE,ref}}}, \quad (5.1)$$

wobei $j_{\text{MPP,ref}} = 20,4 \text{ mA/cm}^2$ und $j_{\text{QE,ref}} = 22,2 \text{ mA/cm}^2$ die jeweiligen Mittelwerte der Solarsimulator- bzw. Quanteneffizienz-Messungen der Referenzzellen sind, und der kubische Fit für $j_{\text{QE}}(n)$ aus Abb. 5.5(a) verwendet wird.

In der Berechnung des Modulwirkungsgrads werden drei verschiedene Annahmen für die aktive Zellstreifenbreite w_a gewählt. Es wird eine konstante Breite von $w_a = 5 \text{ mm}$ bzw. 7 mm verwendet sowie eine mittels Gl. (2.7) berechnete optimale aktive Zellstreifenbreite $w_{a,\text{opt}} = w_{a,\text{opt}}(n)$. Die errechnete optimale Zellstreifenbreite variiert dabei zwischen 6 mm für die nicht getemperten Referenz-Frontkontakte ($n \approx 4,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) und 4 mm im Fall besonders geringer Ladungsträgerdichte von $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Abbildung 5.6 zeigt den errechneten Modulwirkungsgrad in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte des ZnO:Al-Frontkontakts. Der Wirkungsgrad wurde mit dem Bezugspunkt des Werts der Zellen auf ungetemperten Referenz-Frontkontakten ($n \approx 4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) normiert. Als Referenzwert diente ein Wirkungsgrad von $7,5 \%$ für die Modul-Rechnungen bzw. von $8,1 \%$ für die Referenzzellen. Bei Annahme einer optimierten aktiven Zellstreifenbreite $w_a(n) = w_{a,\text{opt}}(n)$ (schwarze, durchgezogene Linie) ergibt sich ein maximaler Modulwirkungsgrad von $7,8 \%$, was einer relativen Wirkungsgradsteigerung um $3,4 \%$ im Vergleich zu der Verwendung von Referenz-Frontkontakten entspricht. Dieser maximale Wirkungsgrad wird für eine Ladungsträgerdichte von $n = 2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ errechnet, für die die optimale Zellstreifenbreite $4,6 \text{ mm}$ beträgt.

Im Fall der konstanten Zellstreifenbreite von $w_a = 5 \text{ mm}$ (Abb. 5.6, gestrichelte graue Linie), maximiert eine Ladungsträgerdichte von $n = 2,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ den errechneten Wirkungsgrad zu $7,7 \%$. Eine leichte Abweichung von der optimalen Zellstreifenbreite hat somit nur einen geringfügigen Effekt auf die Lage und den Wert der maximalen Moduleffizienz. Bei Verwendung einer konstanten Zellstreifenbreite von $w_a = 7 \text{ mm}$ ergibt sich eine deutlichere Abweichung: das Maximum verschiebt sich zunehmend zu höheren n . Die zum Vergleich mit eingetragenen Effizienzen der $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Solarzellen (vergl. Abb. 5.5(b)) zeigen einen normierten Wirkungsgrad-Verlauf, der der Verwendung der aktiven Zellstreifenbreite von etwa 7 mm entspricht. In der Messgeometrie für die Solarsimulator-Messungen an $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Solarzellen kann je nach Ausrichtung der Silberrückkontakt-Aufdampfmaske der Abstand zwischen Frontkontakt-Kontaktierungsline und Mitte des flächigen Rückkontakts im Bereich von ca. 6 mm bis 8 mm präparativ variieren.

Analoge Rechnungen zu den in Abb. 5.6 gezeigten Ergebnissen wurden unter Annahme geringerer Flächenverluste (Reduktion von w_d) oder für den Fall einer verminderten Sonneneinstrahl-Intensität (reale Einsatzbedingung für den

5.2 Optimierte Ladungsträgerdichte für den Einsatz in Modulen

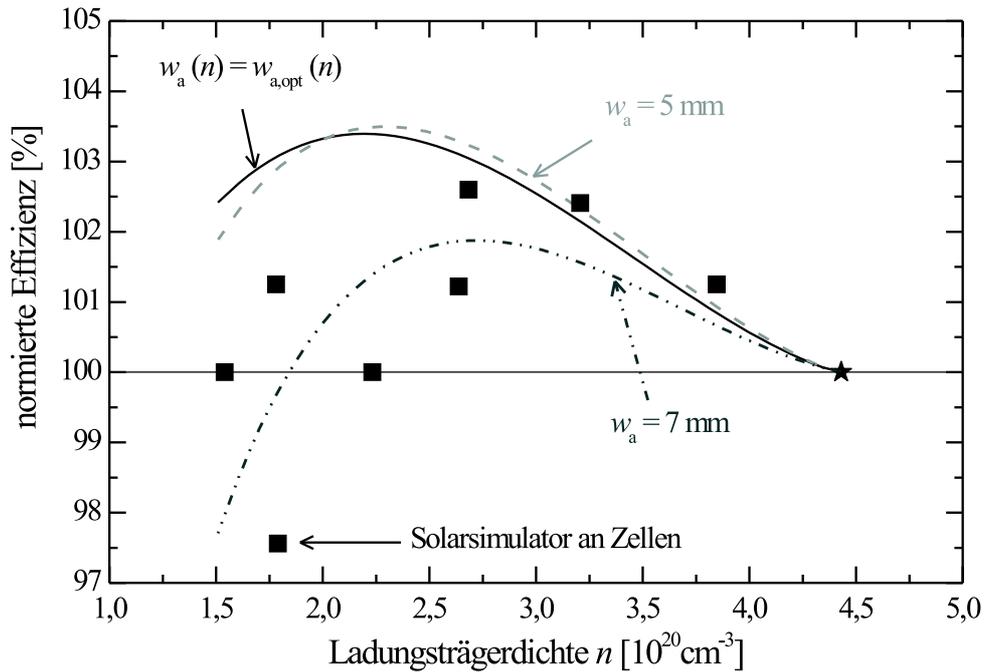


Abbildung 5.6: Normierte Effizienzen in Abhängigkeit der Frontkontakt-ZnO:Al-Ladungsträgerdichte. Die Normierung der Modulrechnungen erfolgte mit den auf Basis der durchschnittlichen Ladungsträgerdichte der ungetemperten Frontkontakte errechneten Werten (Stern). Zusätzlich sind mittels Solarsimulator gemessene Zell-Effizienzen gezeigt (Quadrate, Daten aus Abb. 5.5), bei denen die Normierung relativ zu der jeweils zugehörigen Referenzzelle erfolgte.

Großteil der Betriebsdauer) durchgeführt. Beide Annahmen sowie deren Kombination zeigten lediglich einen geringen Einfluss auf den Wert der optimalen Ladungsträgerkonzentration und der Größe der möglichen Wirkungsgradsteigerung. Tendenziell verschiebt das Maximum bei den erwähnten Annahmen hin zu geringeren Ladungsträgerdichten und höheren relativen Effizienzsteigerungen.

5.2.2 a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzell-Module

Im vergangenen Abschnitt wurde der im Rahmen dieser Arbeit schwerpunktmäßig betrachtete Fall von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen behandelt. Für die industrielle Umsetzung sollen dahingegen vor allem Stapelzellen verwendet werden. $\mu\text{c-Si:H}$ -Einfachzellen sind jedoch für den langwelligen Spektralbereich ein gut zu studierendes, experimentelles Modellsystem. In diesem Abschnitt werden die zuvor gewonnenen Ergebnisse auf a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzellen übertragen.

In Abb. 5.7 ist der spektrale Verlauf der Quanteneffizienzen (QE der Einzelzellen sowie die summierte QE) und der totalen Zellabsorptionen zweier a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzellen mit Dicken der intrinsischen Siliziumschichten (abgeschätzt aus den Depositionsraten) von ca. $0,15 \mu\text{m}$, $1,6 \mu\text{m}$ und $2,2 \mu\text{m}$ gezeigt. Es wurde ein Referenz-ZnO:Al-Frontkontakt (schwarze Linie) sowie eine im Vakuum für vier Stunden bei $460 \text{ }^\circ\text{C}$ getemperte ZnO:Al-Schicht

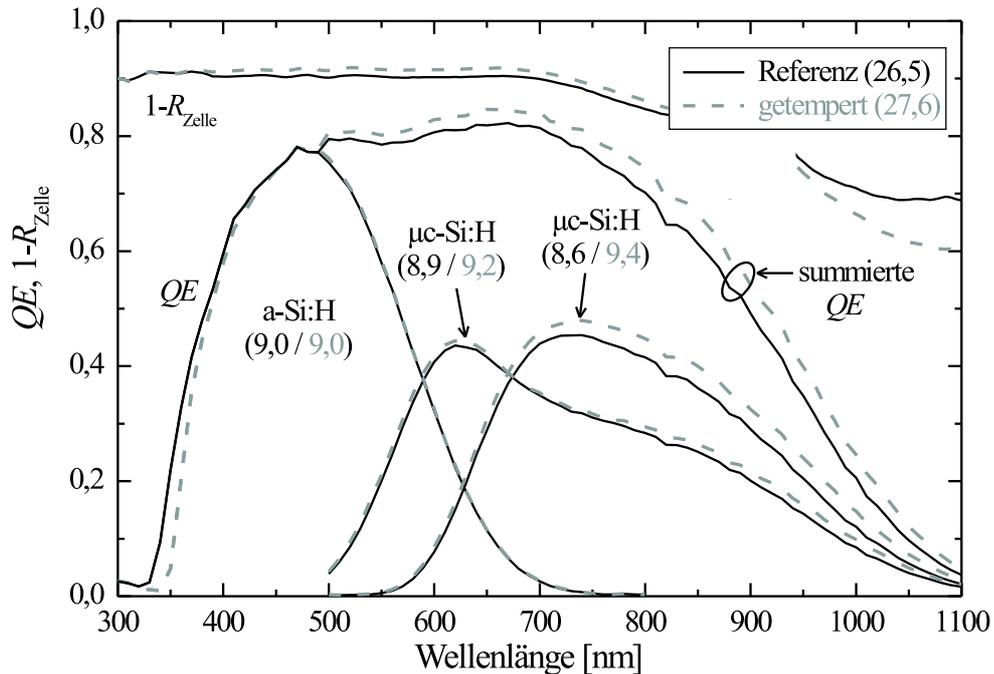


Abbildung 5.7: Spektraler Verlauf der Quanteneffizienz QE und der totalen Zellabsorption $1 - R_{Zelle}$ von a-Si:H/ μ c-Si:H/ μ c-Si:H-Stapelzellen. Ein Referenz-ZnO:Al (schwarze, durchgezogene Linie) bzw. ein im Vakuum getempertes ZnO:Al (graue, gestrichelte Linie) dienten als Frontkontakt. Die errechneten Zellstromdichten sind in Klammern in mA/cm^2 angegeben.

(graue, gestrichelte Linie) verwendet. Die Ladungsträgerdichte des getemperten Frontkontakts wird zu ca. $2,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt (vergl. Tab. 5.1). Durch Einsatz des getemperten Frontkontakts wird die Quanteneffizienz vor allem im langwelligeren Spektralbereich erhöht. In der Abbildung sind die errechneten Zellstromdichten in mA/cm^2 angegeben. Für die summierte Quanteneffizienz erhöht sich die Zellstromdichte von $26,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ auf $27,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Der Vergleich der Stromdichten der Einzelzellen zeigt an, dass für den Referenz-Frontkontakt der Strombeitrag der Bottomzelle und für den getemperten Frontkontakt der Strombeitrag der Topzelle den Stapelzellen-Strom begrenzt.

Modul-Kenndaten von einem zur Quanteneffizienz aus Abb. 5.7 gehörenden Modul mit Aperturfläche von 64 cm^2 sind in Tab. 5.3 gegeben. Die Messung erfolgte ohne vorherige Alterung des Moduls. Da die a-Si:H-Topzelle mit einer Dicke von weniger als $0,2 \mu\text{m}$ vergleichsweise dünn ist, erwartet man eine geringe lichtinduzierte Alterung derartiger Stapelzell-Module [183, 184]. Untersuchungen zur Langzeitstabilität der getemperten Frontkontakte stehen noch aus, sind jedoch für den hier betrachteten Einsatz als optisches Modellsystem von untergeordneter Bedeutung. Das a-Si:H/ μ c-Si:H/ μ c-Si:H-Stapelzell-Modul mit Referenz-Frontkontakt besitzt einen anfänglichen Aperturwirkungsgrad von $\eta = 10,5 \%$ und das Modul mit getempertem Frontkontakt von $11,1 \%$. Der Modul-Wirkungsgrad konnte somit durch Einsatz eines Frontkontakts mit ver-

5.2 Optimierte Ladungsträgerdichte für den Einsatz in Modulen

	Referenz	getemperter Frontkontakt
Vakuum-Tempern n des Frontkontakts	kein Tempern ca. $4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	4 Stunden bei 460°C ca. $2,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
η	10,5 %	11,1 %
FF	74 %	72 %
V_{OC}	15,0 V	14,9 V
I_{SC}	60,6 mA	66,4 mA
j_{SC}	7,6 mA/cm ²	8,3 mA/cm ²

Tabelle 5.3: Kenndaten zweier a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzell-Module mit einem Referenz-Frontkontakt bzw. einem im Vakuum getemperten ZnO:Al-Frontkontakt. Die Aperturfläche beträgt 64 cm^2 . Beide Module bestehen aus acht Zellstreifen mit einer Breite von $w_a \approx 10 \text{ mm}$. Die zugehörigen Quanteneffizienzen sind in Abb. 5.7 dargestellt.

ringierter Ladungsträgerdichte um mehr als 5 % relativ und um 0,6 % absolut gesteigert werden. Bei einem Vergleich dieser Effizienzen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Ströme der Einzelzellen nicht aneinander angepasst sind und es bei beiden Modulen zur Strombegrenzung durch verschiedene Komponentenzellen kommt. Die unterschiedliche parasitäre Absorption und damit das modifizierte Lighttrapping erfordern verschiedene Zelldicken der Komponentenzellen zur Anpassung. Im NIR-Spektralbereich transparentere Frontkontakte erhöhen insbesondere die Zellstromdichte der Bottomzelle, so dass diese dünner gewählt werden kann.

Analog zur vorherigen Betrachtung für $\mu\text{c-Si:H}$ -Module soll hier mit Rechnungen auf Basis der Theorie von Gupta et al. die optimal balancierte Ladungsträgerdichte des Frontkontakts im Fall von a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzell-Modulen abgeschätzt werden. In Stapelzellen addiert sich wegen der Serienschaltung die offene Klemmenspannung der Einzelzellen. Die Gesamt-Stromdichte wird von der geringsten Einzelzellen-Stromdichte vorgegeben (vergl. Abschn. 2.1.3, S. 8). Für die folgenden Rechnungen werden $V_{MPP} = 1,5 \text{ V}$ und $j_{MPP} = 7 \text{ mA/cm}^2$ (aus Solarsimulator-Messungen) verwendet. In Abb. 5.7 wurde gezeigt, dass die Zellstromdichte der summierten QE um $1,1 \text{ mA/cm}^2$ gesteigert werden kann, wenn die Ladungsträgerdichte des Frontkontakts auf ca. $2,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ reduziert wird. Ähnlich große Steigerungen wurden im Fall der $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen beobachtet (vergl. Abb. 5.5, S. 105). Daher wird angenommen, dass die Steigerung der summierten Quanteneffizienz wie im Fall der Serie mit $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen erfolgt. Zu der Zellstromdichte $j_{MPP} = 7 \text{ mA/cm}^2$ für den Referenz-Frontkontakt wird demnach in Abhängigkeit von n ein Drittel (wegen der Aufteilung des Zugewinns auf die drei Teilzellen) der nach Gl. (5.1) errechneten Stromdichte-Steigerung addiert.

Der so errechnete Modulwirkungsgrad ist in Abb. 5.8 den Rechnungsergebnissen für $\mu\text{c-Si:H}$ -Module gegenübergestellt. Erneut erfolgt die Auftragung des mit dem Referenz-Fall normierten Wirkungsgrads. Es sind jeweils die Rechnungen bei Annahme einer konstanten aktiven Zellstreifenbreite w_a von 5 mm ($\mu\text{c-Si:H}$) bzw. 10 mm (a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$) gezeigt, da dieses der experi-

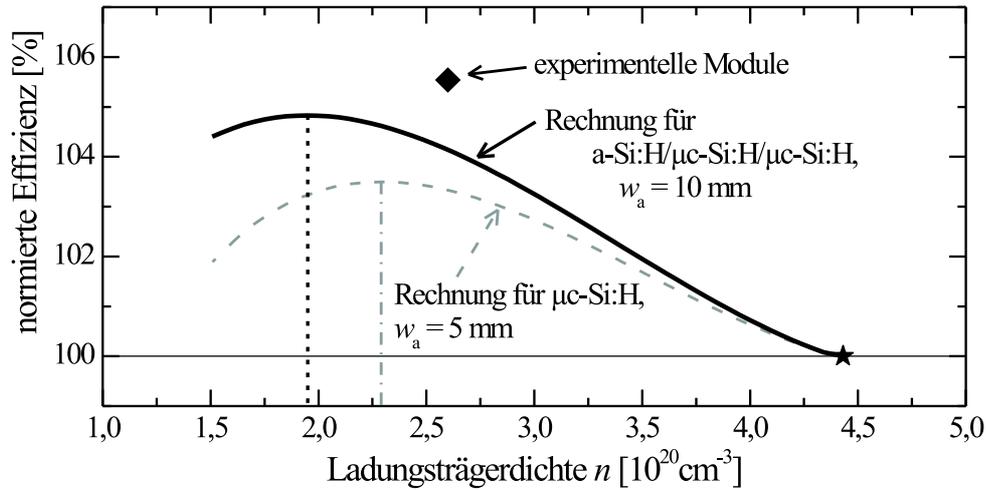


Abbildung 5.8: Normierte abgeschätzte Effizienzen von a-Si:H/ μ c-Si:H/ μ c-Si:H-Stapelzell-Modulen (schwarze Linie) und μ c-Si:H-Modulen (graue, gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von n . Die Normierung erfolgte mit dem Mittelwert der mit ungetemperten Frontkontakten bestimmten Werte (Stern). Zum Vergleich ist die relative Wirkungsgradsteigerung der in Tab. 5.3 gezeigten Module mit eingezeichnet (Raute).

mentellen Situation entspricht. Die nach Gl. (2.7) (S. 15) berechnete optimale aktive Zellstreifenbreite $w_{a,opt}$ variiert in der hier betrachteten Serie für die Stapelzell-Module zwischen 13 mm (hohes n) und 9 mm (niedriges n), so dass die Verwendung von $w_a = 10$ mm insbesondere für niedrige n nahezu idealisierte Ergebnisse liefert. Als Vergleich ist zusätzlich der aus Tab. 5.3 gewonnene Datenpunkt (Raute) eingezeichnet, der jedoch mit der erwähnten Ungenauigkeit durch die Stromanpassung behaftet ist.

Die errechneten Stapelzell-Modulwirkungsgrade werden maximal für $n \approx 2,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Das Wirkungsgrad-Steigerungspotential liegt in der Größenordnung von 5% relativer Steigerung durch Verwendung eines Frontkontakts mit optimal balancierter Ladungsträgerdichte an Stelle eines nicht getemperten Referenz-Frontkontakts. Somit erfordern Stapelzell-Module Frontkontakte mit geringerer Ladungsträgerdichte als μ c-Si:H-Module, wobei das Wirkungsgradsteigerungs-Potential durch Anpassung der Ladungsträgerdichte für Stapelzell-Module ausgeprägter ist. Dieses ist damit erklärbar, dass in Stapelzellen durch die Serienverschaltung und die damit einhergehenden höheren Spannungen und niedrigeren Stromdichten die ohmschen Leistungsverluste geringer sind. Damit verschiebt sich eine optimierte Balance aus elektrischen und optischen Anforderungen hin zu den hochtransparenten Frontkontakten. Im Fall von a-Si:H/ μ c-Si:H-Stapelzell-Modulen wird aus diesem Grund eine relative Wirkungsgrad-Steigerung und eine optimierte Ladungsträgerdichte zwischen den jeweiligen Werten von μ c-Si:H- und a-Si:H/ μ c-Si:H/ μ c-Si:H-Modulen erwartet.

5.2.3 Zusammenfassung: optimierte elektro-optische Balance

In der hier vorgestellten Serie wurde ausgenutzt, dass im Fall der Referenz-ZnO:Al-Schicht durch das Tempern im Vakuum die Ladungsträgerdichte reduziert wird, die Transmission gesteigert wird und die (raue) Oberflächentopographie erhalten bleibt. Frontkontakte mit graduell erhöhter Transmission im langwelligen Spektralbereich wurden in $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen eingesetzt und der Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte des Frontkontakts und der Zellstromdichte experimentell ermittelt. Während die Solarzellen auf getemperten Frontkontakten wegen der Verschlechterung der elektrischen ZnO:Al-Eigenschaften nur eine geringe Wirkungsgrad-Steigerung aufzeigten, wurde der Einsatz in Modulen studiert. Eine Ladungsträgerdichte von $n \approx 2,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ balanciert die optischen und elektrischen Anforderungen für $\mu\text{-Si:H}$ -Solarmodule optimal. Gegenüber den ungetemperten Frontkontakten besteht ein Wirkungsgradsteigerungs-Potential von mehr als 3 % relativ.

Die Ergebnisse wurden übertragen auf die Anwendung in Stapelzell-Modulen. Exemplarisch wurde der Fall eines a-Si:H/ $\mu\text{-Si:H}$ / $\mu\text{-Si:H}$ -Moduls studiert und Frontkontakt-Ladungsträgerdichten von $n \approx 2,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ als optimal balanciert identifiziert. In diesem Fall liegt das Wirkungsgradsteigerungs-Potential in der Größenordnung von 5 % relativ. Experimentell realisierte Module (Aperturfläche 64 cm^2) mit einem Wirkungsgrad von bis zu 11,1 % bestätigen die errechnete Tendenz experimentell.

Die hier vorgestellte Studie basiert auf der Lichtstreuung des geätzten Referenz-ZnO:Al-Frontkontakts der Dicke $d \approx 800 \text{ nm}$ mit Oberflächentopographie vom Typ II. Für diese Lichtstreuung wurde das Zusammenspiel der parasitären Absorption im Frontkontakt (mit Beweglichkeit $\mu \approx 45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und der ohmschen Leistungsverluste im Modul studiert. Die Ergebnisse lassen sich vermutlich tendenziell übertragen auf andere Frontkontakte mit Typ II Oberflächentopographie. Mit Erhöhung der Frontkontakt-Beweglichkeit sollte sich die optimierte Ladungsträgerdichte leicht verschieben. Im Fall von deutlich verschiedenen Oberflächentopographien wie zum Beispiel die durch Ätzen von ZnO:Al-Filmen entstehende Typ I oder Typ III Oberflächentopographien oder die Oberflächentopographie, die sich beim Wachstum von $\text{SnO}_2\text{:F}$ oder bei dem CVD-Wachstum von ZnO:B [84, 185] ausbildet, wird dahingegen ein abweichender Zusammenhang zwischen Transmissions- und QE -Steigerung vermutet. Je effektiver das Lighttrapping ist, desto deutlicher wirkt sich der beobachtete Effekt aus.

Für die industrielle Umsetzung ist mit Blick auf eine möglichst kosteneffiziente Produktion ein zusätzlicher temperaturintensiver Prozess-Schritt zu vermeiden. Als Fazit für die im Folgenden präsentierte Studie bleibt dennoch, dass eine auf $n \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ verringerte Ladungsträgerdichte einen optimalen Kompromiss zwischen elektrischen und optischen Anforderungen darstellt. In der im nächsten Abschnitt präsentierten Studie wird daher angestrebt, durch Variation der Depositionsparameter ZnO:Al-Schichten mit den optimierten Eigenschaften direkt herzustellen.

5.3 Einfluss der Targetdotiermenge und der Substrat-Temperatur

In diesem Abschnitt wird der Einsatz der im Rahmen der Depositionsparameterstudie mit variierender Targetdotiermenge und Substrat-Temperatur vorgestellten ZnO:Al-Filme (Abschn. 4.1) in Silizium-Dünnschicht-Solarzellen studiert. Dabei wird der Zusammenhang zwischen Oberflächentopographie-Typ und Light-trapping-Effizienz näher betrachtet und eine Kombination der Depositionsparameter für optimierte Frontkontakt-Eigenschaften identifiziert.

5.3.1 Quanteneffizienz und totale Zellabsorption

Die Zinkoxid-Filme aus der Depositionsparametermatrix Abb. 4.1 (S. 64) wurden als Frontkontakt-Schichten in $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit intrinsischer Siliziumdicke von ca. $1\ \mu\text{m}$ eingesetzt. Die Frontkontakte besitzen sowohl eine unterschiedliche Ladungsträgerdichte und NIR-Absorption als auch verschiedene Oberflächentopographien mit unterschiedlichem Streuverhalten (siehe Abschn. 4.1). Das insgesamt resultierende optische Verhalten in Solarzellen wird in Abb. 5.9 betrachtet. Dort sind eine Parameterübersicht (a) und Quanteneffizienzen (b-e) gezeigt. Die zugehörigen errechneten Zellstromdichten sind in mA/cm^2 angegeben.

In Abb. 5.9(b) werden vier Frontkontakte mit verschiedener Targetdotiermenge und unterschiedlicher Substrat-Temperatur während der ZnO:Al-Deposition verglichen. Die Depositionsparameter wurden derart gewählt, dass die vier Schichten A, B, C und D eine Oberflächentopographie vom Typ II besitzen. Die Zellstromdichte ist am höchsten im Fall der Targetdotiermengen $\text{TDM} = 0,5\ \text{wt}\%$ (C, $24,2\ \text{mA}/\text{cm}^2$) und $0,2\ \text{wt}\%$ (D, $24,1\ \text{mA}/\text{cm}^2$). Im Fall der höheren TDM ist sie mit z.B. $21,9\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bei $2\ \text{wt}\%$ (A) deutlich niedriger. Daneben fällt auf, dass mit steigender Targetdotiermenge die totale Zellabsorption im langwelligen Spektralbereich signifikant zunimmt. Der von der Zelle parasitär absorbierte Bereich zwischen Quanteneffizienz und totaler Zellabsorption nimmt somit mit Reduktion der TDM ab und geringe TDM ermöglichen hohe Zellstromdichten. Dabei weist die niedrigste hier betrachtete TDM von $0,2\ \text{wt}\%$ keinen Vorteil gegenüber der leicht höheren TDM von $0,5\ \text{wt}\%$ auf.

Unterschiedliche Targetdotiermengen werden erneut in Abb. 5.9(c) verglichen. Hier wird jedoch eine konstante Substrat-Temperatur von $T_S = 300\ ^\circ\text{C}$ betrachtet. Entsprechend resultieren Oberflächentopographien vom Typ I (Stern, F) und Typ II (Dreieck, B und F). Wie zuvor ist für $\text{TDM} = 1\ \text{wt}\%$ (B) die Zellstromdichte höher und $1 - R_{\text{Zelle}}$ im langwelligen Spektralbereich niedriger als für die höhere Dotiermenge von $2\ \text{wt}\%$. In diesem Fall zeigt die Zelle mit dem $\text{TDM} = 0,2\ \text{wt}\%$ (F, Stern), die einen Typ I Frontkontakt besitzt, jedoch eine niedrigere Quanteneffizienz bei geringer totaler Zellabsorption im langwelligen Spektralbereich. Im Fall der Typ I Oberflächentopographie kann demnach der geringere Absorptionsverlust (zwischen QE und $1 - R_{\text{Zelle}}$) keine höhere Quanteneffizienz erzeugen. Verschiedene Oberflächentopographien haben damit einen viel stärkeren Einfluss auf die Zellstromdichte als eine geringe parasitäre Absorption. Der spektrale Verlauf der QE für $\text{TDM} = 1\ \text{wt}\%$ und $T_S = 290\ ^\circ\text{C}$ (B) aus

5.3 Einfluss der Targetdotiermenge und der Substrat-Temperatur

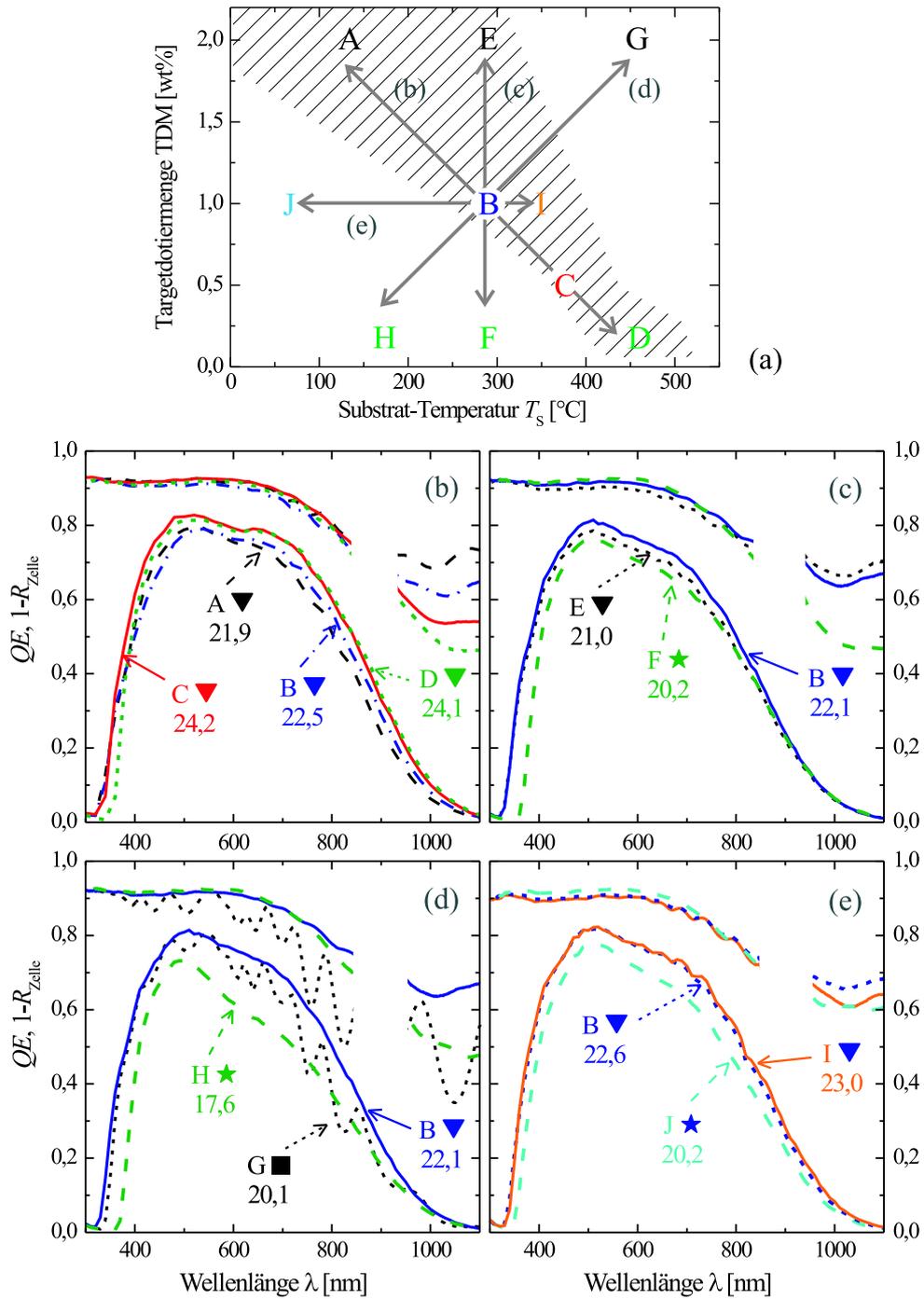


Abbildung 5.9: Quanteneffizienz QE und totale Zellabsorption $1 - R_{Zelle}$ von $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen mit $d_{\text{i-Si}} \approx 1 \mu\text{m}$. TDM und T_s wurden bei der Frontkontakt-ZnO:Al-Deposition analog zur Matrix in Abb. (a) variiert. Der Oberflächentopographie-Typ ist durch die Symbolform kodiert (vergl. Abb. 4.1), und die errechnete Zellstromdichte ist in mA/cm^2 jeweils unterhalb der Schichtbezeichnung angegeben.

Abb. 5.9(b) und 5.9(c) weicht im Detail voneinander ab, da es sich bei den Quanteneffizienzen aus Abbildung (b) um Zellen einer anderen Silizium-Deposition als bei den Zellen aus Abbildung (c) handelt.

Einen Vergleich der drei Oberflächentopographie-Typen zeigen die Quanteneffizienzen in Abb. 5.9(d). Die Typ II Oberflächentopographie mit TDM = 1 wt% (B) besitzt die höchste Quanteneffizienz trotz vergleichsweise hohen Absorptionsverlusten im langwelligen Spektralbereich. Im Gegensatz dazu liefert die Typ I Oberflächentopographie mit TDM = 0,2 wt% (H) die geringste QE mit einer zugehörigen Zellstromdichte von lediglich $17,6 \text{ mA/cm}^2$. Die Solarzelle mit der Typ III Oberflächentopographie zeigt Interferenzeffekte sowohl in der QE als auch in der totalen Zellabsorption. Diese Interferenzeffekte sind noch deutlicher ausgeprägt im Fall von Zellen auf einem glatten ZnO:Al-Frontkontakt (vergl. Abb. 2.4, S. 11). Die auffallend niedrigen QE -Werte der Zelle H mit Typ I Oberflächentopographie – insbesondere im Vergleich zu den Zellen F und J mit ebenfalls Typ I Oberflächentopographie – sind durch die besonders geringe elektrische Leitfähigkeit des zugehörigen Frontkontakts (vergl. Abb. 4.8, S. 72) bedingt. Das Anlegen einer Biasspannung während der QE -Messung kann zur Abschätzung der aus optischen Gesichtspunkten möglichen Quanteneffizienz dienen. Im Fall der Zelle H wurde unter Verwendung einer Biasspannung von $-0,75 \text{ V}$ eine QE mit zugehöriger Zellstromdichte von $21,8 \text{ mA/cm}^2$ gemessen (nicht gezeigt). Insgesamt weist jedoch die Typ II Oberflächentopographie das effizienteste Lighttrapping auf.

In Abb. 5.9(e) wird eine Serie mit unterschiedlichen Depositionsparametern bei konstanter Targetdotiermenge von 1 wt% des Frontkontakt-ZnO:Al betrachtet. Damit erfolgt hier ein Vergleich von Typ I und Typ II Oberflächentopographien bei identischer TDM. Erneut besitzen die Zellen mit Typ II Frontkontakten (B, I) gegenüber der Zelle mit Typ I Frontkontakt (J) deutlich höhere Quanteneffizienzen.

Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass für hohe Zellstromdichten in erster Linie Frontkontakte mit Oberflächentopographie vom Typ II benötigt werden. Daneben sind nachrangig hinreichend niedrige Targetdotiermengen hilfreich. Kombiniert mit der Typ II Oberflächentopographie zeigen die geringen TDM von 0,5 wt% und 0,2 wt% tendenziell die höchsten Quanteneffizienzen.

5.3.2 Zellstromdichte

In Abb. 5.9 wurden exemplarisch einzelne Quanteneffizienzen mit Depositionsparametervariationen entlang verschiedener Wege durch die Matrix aus TDM und T_S betrachtet. In diesem Abschnitt werden die errechneten Zellstromdichten j_{QE} aller im Rahmen dieser Depositionsparameterserie untersuchten $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen mit $d_{i-Si} = 1 \mu\text{m}$ bis $1,1 \mu\text{m}$ betrachtet. Zunächst wird die Zellstromdichte analog zu der Arbeit von Lechner et al. [25] in Abhängigkeit des Haze, der ein Maß für die Lichtstreuung darstellt, sowie in Abhängigkeit der PSD, die die Oberflächentopographie beschreibt, ausgewertet. Anschließend wird die Gesamtheit der Zellstromdichte mit Blick auf die Depositionsparameter der ZnO:Al-Frontkontakte diskutiert.

5.3 Einfluss der Targetdotiermenge und der Substrat-Temperatur

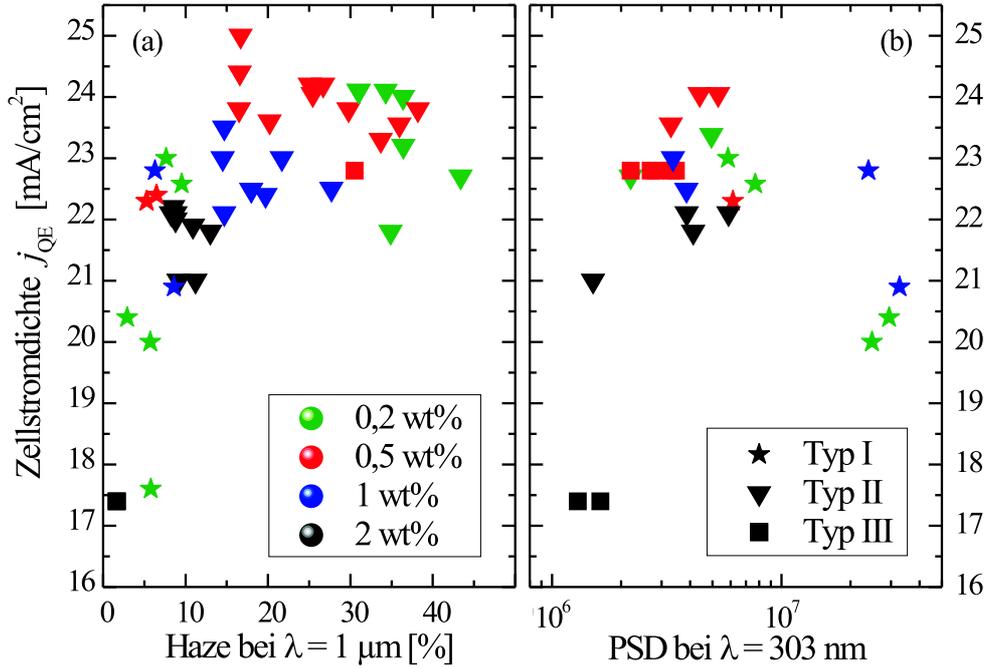


Abbildung 5.10: Zellstromdichte von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit Siliziumdicke $d_{\text{Si}} \approx 1 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit des Haze bei $\lambda = 1 \mu\text{m}$ (a, links) bzw. der bei 303 nm ausgewerteten PSD (b, rechts).

In Abb. 5.10(a) sind die Daten der hier untersuchten Serien analog zu der Veröffentlichung von Lechner et al. ausgewertet. Der Haze beschreibt den Anteil des Lichts, der diffus transmittiert wird. Er wird für Licht aus dem langwelligen Spektralbereich (hier exemplarisch $\lambda = 1 \mu\text{m}$) betrachtet. Die Symbolfarbe bzw. Symbolform gibt die verwendete Targetdotiermenge bzw. den Oberflächentopographie-Typ an (analog zu Abb. 4.1, S. 64). Mit zunehmendem Haze nimmt die Zellstromdichte zunächst deutlich zu. Für Haze-Werte $\geq 15\%$ findet keine weitere Steigerung der Zellstromdichte mehr statt. In diesen Serien wurden keine Solarzellen mit hohen Haze-Werten des Frontkontakts, aber vergleichsweise geringen Zellstromdichten beobachtet.

Die PSD beschreibt die Signifikanz verschiedener Strukturgrößen auf die Zusammensetzung der Oberflächentopographie. Die PSD-Auswertung der hier betrachteten Depositionsparameterstudie ist in Abb. 5.10(b) gezeigt. Es wird angenommen, dass Mie-Streuung (Streuung an Strukturen mit einer Ausdehnung größer als die gestreute Wellenlänge) für das Lighttrapping relevant ist. Für den langwelligen Spektralbereich erfolgt daher die PSD-Auswertung für eine Strukturgröße von ca. 300 nm (unter Berücksichtigung des Brechungsindex von Silizium: $n_{1,\text{Si}} \approx 3,5$) [25]. Die Datenpunkte weisen eine große Variation und keinen deutlich dominierenden Trend auf. Für große PSD-Intensitäten (sämtliche mit Typ I Oberflächentopographie) sind die Zellstromdichten vergleichsweise niedrig.

Im Rahmen der hier betrachteten Depositionsparameterstudie ist ein hoher PSD-Wert bei $\lambda \approx 300$ nm somit kein Indiz für eine hohe Zellstromdichte. Ein Haze-Wert von $\geq 15\%$ (bei $\lambda = 1 \mu\text{m}$) tritt dahingegen fast ausschließlich gemeinsam mit hohen Zellstromdichten $j_{\text{QE}} \geq 22 \text{ mA/cm}^2$ auf. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen zeigten die von Lechner et al. untersuchten Frontkontakt-Serien eine Zunahme der j_{QE} mit Steigerung der PSD-Intensität. Ferner fanden Lechner et al. je nach betrachteter Serie unterschiedliche Zusammenhänge zwischen Haze und Zellstromdichte. Eine Serie mit gesputterten ZnO:Al-Schichten, bei denen die Ätzzeit variiert wurde, zeigte analog zu den hier beobachteten Ergebnissen eine graduelle Steigerung der Zellstromdichte mit zunehmendem Haze. Bei Variation der Sputterbedingungen wurde dahingegen eher eine konstante Zellstromdichte unabhängig vom Haze beobachtet. Bei reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten sowie TCOs aus $\text{SnO}_2:\text{F}$ ergaben sich hohe Zellstromdichten bei niedrigen Haze-Werten.

Die Zellstromdichten j_{QE} sind in Abb. 5.11 analog zu den Materialstudien (Abschn. 4.1) in Abhängigkeit der Substrat-Temperatur während der Frontkontakt-Deposition zusammengefasst. Die Zellstromdichte wird durch die Lichtstreu charakteristik sowie durch parasitäre Absorptionen bestimmt. Um in dieser Betrachtung den die j_{QE} limitierenden Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Frontkontakts gering zu halten, wurde in wenigen Fällen eine Biasspannung zur Bestimmung der QE angelegt.

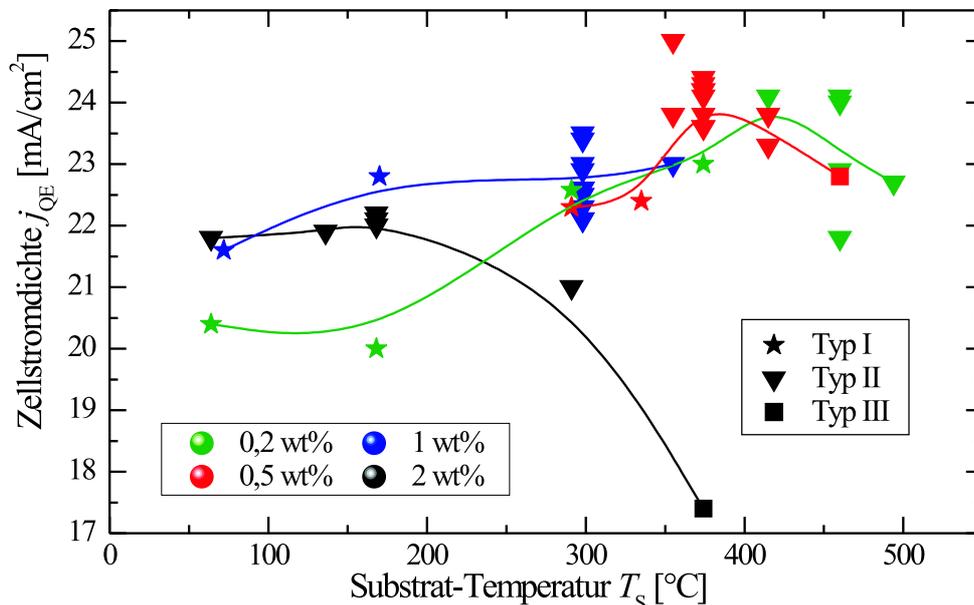


Abbildung 5.11: Zellstromdichte von $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen mit $d_{i,\text{Si}} \approx 1 \mu\text{m}$. Wenige Zellen wurden mit einer Biasspannung von $-0,5$ V oder $-0,75$ V gemessen, um im Fall von vergleichsweise hochohmigen Frontkontakten ein besseres Maß für die optisch mögliche Zellstromdichte abzuschätzen. Die verwendete TDM und T_s ist analog zur Abb. 4.1 durch Symbolfarbe bzw. Symbolform gegeben. Zur Verdeutlichung der Trends sind Führungslinien eingezeichnet.

5.3 Einfluss der Targetdotiermenge und der Substrat-Temperatur

Die Zellen mit einer TDM = 2 wt% zeigen eine maximale Zellstromdichte von ca. 22 mA/cm^2 bis $T_S \approx 200^\circ\text{C}$. Für höhere T_S fällt die Zellstromdichte deutlich auf unter 18 mA/cm^2 ab und ist damit vergleichbar mit Zellen auf glatten ZnO:Al-Schichten (vergl. Abb. 2.4, S. 11). Für die niedrigeren Targetdotiermengen 1 wt%, 0,5 wt% und 0,2 wt% nimmt die Zellstromdichte tendenziell mit der Substrat-Temperatur bis zu ca. 400°C zu. Insgesamt zeigen Zellen mit Typ II Frontkontakten (Dreiecke) die höchsten Zellstromdichten bei gegebener TDM. Das erreichbare Zellstromdichte-Niveau verschiebt sich mit sinkender Dotiermenge von ca. 22 mA/cm^2 (2 wt%) über ca. 23 mA/cm^2 (1 wt%) auf ca. 24 mA/cm^2 (0,5 wt% und 0,2 wt%). Die höchste Zellstromdichte von bis zu 25 mA/cm^2 wurde für TDM = 0,5 wt% und $T_S = 350^\circ\text{C}$ gemessen.

5.3.3 Offene Klemmenspannung und Füllfaktor

Im Folgenden werden die weiteren Solarzellen-Kenngrößen Füllfaktor und offene Klemmenspannung in Abhängigkeit der verwendeten Frontkontakt-Depositionsparameter studiert. Wie bereits im Rahmen der in Abschn. 5.1 betrachteten Serie mit im Vakuum getemperten Frontkontakten beobachtet wurde, weisen auch in der hier betrachteten Depositionsparameterstudie die Solarzellen mit hochohmigen Frontkontakt-Schichten niedrigere Füllfaktoren auf. Analog zu der Betrachtung in Tab. 5.2 (S. 106) erhöhte sich der Füllfaktor in Schwachlichtmessungen vielfach auf nahezu den Wert der zugehörigen Referenzzelle mit hoher TCO-Leitfähigkeit. Daher kann erneut ein in einigen Zellen beobachteter, niedriger Füllfaktor zumindest teilweise der niedrigen Frontkontakt-Leitfähigkeit zugeschrieben werden.

Die offene Klemmenspannung variiert für einzelne Solarzellen deutlich. Um den Einfluss der Oberflächentopographie des Frontkontakts auf V_{OC} näher zu studieren, wurden die geätzten ZnO:Al-Frontkontakte mit Hilfe von AFM-Aufnahmen untersucht und daraus die zugehörige Oberflächenvergrößerung berechnet. Raue Oberflächen sind geometrisch gegenüber ihrer Projektion vergrößert. In Abb. 5.12 ist V_{OC} in Abhängigkeit der aus den AFM-Aufnahmen an den verwendeten Frontkontakten bestimmten Oberflächenvergrößerung aufgetragen. Die Mehrzahl der gemessenen offenen Klemmenspannungen liegt im Bereich zwischen 490 mV und 515 mV bei Oberflächenvergrößerungen zwischen 9 % und 18 %. Wenige Zellen zeigen deutlich niedrigere offene Klemmenspannungen, wobei in diesen Fällen häufig eine um mehr als 45 % vergrößerte Oberfläche vom Typ I vorliegt. Die Zellen mit hohen und niedrigen V_{OC} teilen sich hinsichtlich des Oberflächentopographie-Typs des Frontkontakts in zwei Gruppen auf: Typ II und Typ III Frontkontakte besitzen hohe V_{OC} bei einer kleinen Oberflächenvergrößerung und Typ I Frontkontakte niedrige V_{OC} und deutliche Oberflächenvergrößerungen.

Während angenommen wird, dass der Photostrom I_{Ph} unabhängig von einer Oberflächenvergrößerung aufgrund der Aufrauung des Frontkontakts ist, nimmt der Sperrstrom I_0 entsprechend zu. Daher erwartet man gemäß Gl. (2.2) (S. 6) niedrigere offene Klemmenspannungen im Fall von Frontkontakten mit deutlicher Oberflächenvergrößerung. Die gestrichelte Linie in Abb. 5.12 zeigt den erwarteten Verlauf basierend auf Gl. (2.2) und unter Annahme von typischen

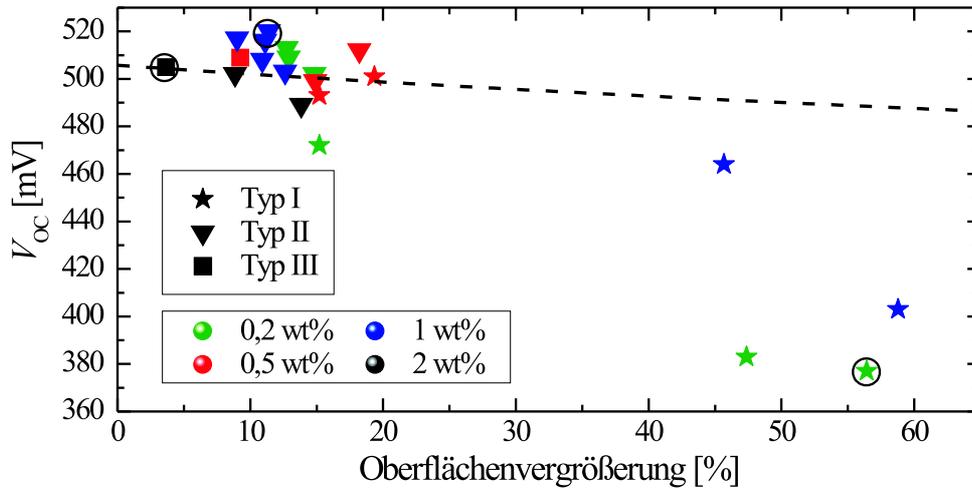


Abbildung 5.12: Offene Klemmenspannung V_{OC} von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen in Abhängigkeit der Oberflächenvergrößerung des Frontkontakt-ZnO:Al durch das Ätzen. Der Oberflächentopographie-Typ und die verwendete TDM ist entsprechend Abb. 4.1 durch die Symbolform bzw. Symbolfarbe gegeben. Die gestrichelte Linie zeigt den gemäß Gl. (2.2) erwarteten Verlauf unter Annahme von $\kappa = 1,5$, $I_{Ph} = 25 \text{ mA}$ und $I_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ A}$. Drei zu Abb. 5.13 gehörende Datenpunkte sind durch Kreise markiert.

Werten ($\kappa = 1,5$, $I_{Ph} = 25 \text{ mA}$ und $I_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ A}$). Verglichen mit der erwarteten Abnahme zeigen einige Zellen mit Typ I Oberflächentopographie eine deutlich niedrigere offene Klemmenspannung, so dass andere Mechanismen zusätzlich zu der beobachteten Abnahme von V_{OC} beitragen müssen.

Drei $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen (mit Kreisen in Abb. 5.12 markiert) wurden exemplarisch mit SEM-Bruchkantenaufnahmen betrachtet (Abb. 5.13). Das Silizium wächst im Fall der sehr fein strukturierten und scharfkantigen Typ I Frontkontakte in Form von grobkörnigen Säulen auf. Es können sich Hohlräume zwischen diesen Säulen bilden. Dahingegen erscheint das Silizium im Fall von Typ II und Typ III Frontkontakten wenig kontrastreich, was auf hohe Kompaktheit und gleichmäßiges Wachstum hindeutet. Die Kraterstruktur von Typ II ZnO:Al wird vom Silizium abgebildet. Vermutlich bedingt das unterschiedliche Wachstumsverhalten des Siliziums auf Frontkontakten vom Typ I die in diesem Fall beobachteten, niedrigen offenen Klemmenspannungen (vergl. z.B. [90, 186]).

5.3.4 Zusammenfassung: optimierte Kombination der Depositionsparameter

In den vorherigen Abschnitten wurde der Einsatz der im Rahmen der Depositionsparameterstudie vorgestellten ZnO:Al-Filme in Silizium-Dünnschicht-solarzellen betrachtet. Dabei zeigten Typ II Oberflächentopographien das effizienteste Lighttrapping kombiniert mit hohen offenen Klemmenspannungen. Wie zuvor untersucht wurde, unterscheiden sich diese für den Einsatz als Frontkontakt in Frage kommenden Typ II Schichten hinsichtlich ihrer elektrischen und

5.3 Einfluss der Targetdotiermenge und der Substrat-Temperatur

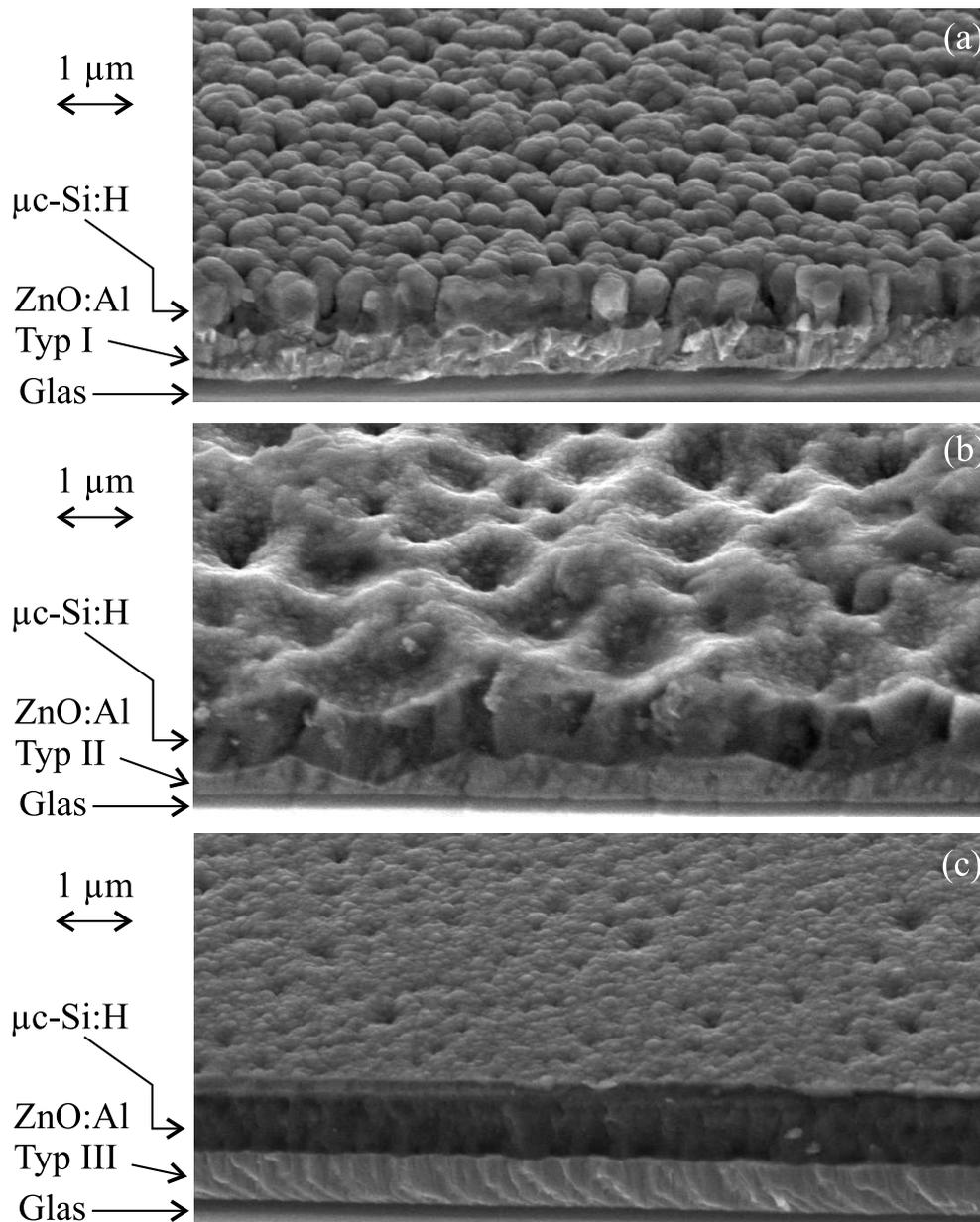


Abbildung 5.13: SEM-Bruchkantenaufnahmen von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen ohne Ag-Rückreflektor auf ZnO:Al-Frontkontakten vom Oberflächentopographie-Typ I (a, oben), -Typ II (b, Mitte) bzw. -Typ III (c, unten).

optischen Eigenschaften (vergl. Abschn. 4.1). So zeigten Schichten mit einer geringen TDM von 0,2 wt% oder 0,5 wt% geringere optische Verluste, aber auch (wegen vergleichsweise geringen Ladungsträgerdichten, vergl. Abb. 4.8, S. 72) hohe Flächenwiderstände. Eine optimale Balance der elektro-optischen Eigenschaften wurde mit Hilfe des experimentellen Modellsystems mit im Vakuum getemperten Typ II Frontkontakten bestimmt (vergl. Abschn. 5.1). Dort wurde

für den Einsatz in Stapelzell-Modulen eine anzustrebende Ladungsträgerdichte von $n \approx 2,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ identifiziert (vergl. Abb. 5.8, S. 112).

Im Folgenden wird eine optimale Wahl der Depositionsparameter TDM und T_S für Frontkontakt-Schichten in Stapelzell-Modulen auf Grundlage der zuvor vorgestellten Ergebnisse diskutiert. In Abb. 5.14 sind dazu gegen die Substrat-Temperatur die Ladungsträgerdichte (a), der Flächenwiderstand R_{\square} (b) und die Zellstromdichte von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen (c) aufgetragen. Dabei sind Daten aus Abb. 4.8 und Abb. 5.11 zur Übersichtlichkeit erneut gezeigt. Der Flächenwiderstand wurde aus den gemessenen Hall-Effekt-Messdaten für die im Rahmen der Zellserien üblicherweise betrachtete Schichtdicke von $d_{\text{ZnO:Al}} = 700 \text{ nm}$ nach dem Ätzen berechnet. Die gestrichelten horizontalen Linien repräsentieren das optimierte Niveau für die Modulanwendung (vergl. Abschn. 5.2). Dabei wurde berücksichtigt, dass die intrinsische Siliziumdicke für die hier betrachteten Zellen mit $d_{\text{i-Si}} \approx 1 \mu\text{m}$ ca. 100 nm dicker ist als im Fall des experimentellen Modellsystems mit getemperten Frontkontakten. Entsprechend wurde von einer um ca. $0,5 \text{ mA/cm}^2$ höheren Zellstromdichte ausgegangen.

Die Zellen mit Frontkontakt-Depositionsparametern TDM = 0,5 wt% und $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie die Zellen mit TDM = 0,2 wt% und $T_S = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $475 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen die gewünscht hohen Zellstromdichten, die bei den (bis zur optimal balancierten Ladungsträgerdichte) im Vakuum getemperten Referenz-Frontkontakten beobachtet wurden (vergl. gestrichelte Linie in Abb. 5.14(c)). Im Fall der TDM von 0,5 wt% wurden sogar bis zu 1 mA/cm^2 über das zuvor beobachtete Niveau hinausgehende Zellstromdichten gemessen. Für diese Depositionsparameter entwickeln die Frontkontakte beim Ätzen eine Typ II Oberflächentopographie. Es sind die Anforderungen einer hohen Transparenz und eines effizienten Lighttrappings erfüllt. Zur Beurteilung der zugehörigen elektrischen Eigenschaften zeigt Abb. 5.14(b) den Flächenwiderstand. Die zu den hohen Zellstromdichten gehörenden Frontkontakte weisen einen niedrigeren (TDM = 0,5 wt%) bzw. einen höheren Flächenwiderstand (TDM = 0,2 wt%) auf als die optimal balancierten Schichten des experimentellen Modellsystems (horizontale, gestrichelte Linie). Dieses liegt an Ladungsträgerdichten $n > 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ im Fall von TDM = 0,5 wt% bzw. $n < 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ im Fall von TDM = 0,2 wt% in den angesprochenen Substrat-Temperatur-Bereichen (vergl. Abb. 5.14(a)). Die niedrigen Ladungsträgerdichten der TDM = 0,2 wt% Frontkontakte führen jedoch nicht zu besonders hohen Zellstromdichten, so dass die TDM von 0,5 wt% sowohl für R_{\square} als auch für j_{QE} deutlich besser erscheint.

Demnach zeigen Frontkontakte mit TDM = 0,5 wt% und Substrat-Temperatur von $T_S \approx 360 \text{ }^\circ\text{C}$ das größte Potential für den Einsatz in Silizium-Dünnschicht Stapelzell-Modulen. Sie besitzen eine Typ II Oberflächentopographie, geringere Flächenwiderstände als im optimierten Fall des experimentellen Modellsystems und gleichzeitig die höchsten im Rahmen dieser Studie beobachteten Zellstromdichten. Der Einsatz dieser Schichten sollte demnach (ohne Temperatur-Behandlung) höhere Modul-Effizienzen erlauben als die bis zur optimal balancierten Ladungsträgerdichte getemperten Referenz-Frontkontakte. Eventuelle Stabilitätsprobleme von getemperten Frontkontakten sind für die bei den optimiert gewählten Parametern deponierten ZnO:Al-Schichten nicht zu erwarten.

5.3 Einfluss der Targetdotiermenge und der Substrat-Temperatur

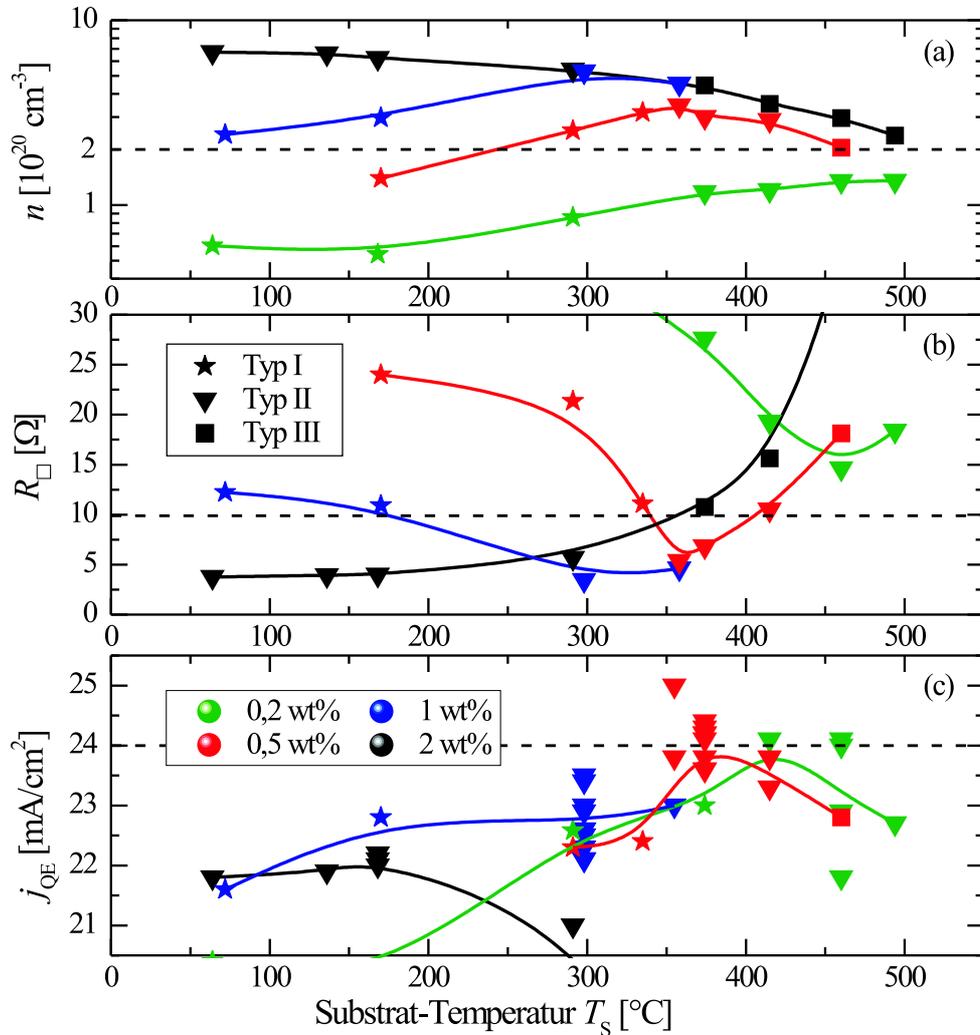


Abbildung 5.14: Ladungsträgerdichte n (a) und Flächenwiderstand R_{\square} (b) des Frontkontakts sowie Zellstromdichte j_{QE} von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen ($d_{\text{i-S}} \approx 1 \mu\text{m}$, c) gegen die Substrat-Temperatur beim Sputtern des ZnO:Al-Frontkontakts. Die verwendete TDM und der Oberflächentopographie-Typ sind durch die Symbolfarbe bzw. durch die Symbolform gegeben. Die eingezeichneten Linien sind Führungslinien. Der Flächenwiderstand wurde aus dem gemessenen Widerstand ρ für eine Frontkontakt-Schichtdicke von 700 nm berechnet. Die gestrichelten horizontalen Linien zeigen das optimierte Niveau für die Modulanwendung (vergl. Abschn. 5.2).

5 ZnO:Al als Frontkontakt in Solarzellen

6 Lighttrapping-Limits

Neben der Effizienz des Lighttrappings und einem optisch optimierten Zelldesign hat die Dicke der intrinsischen Siliziumschicht einen wesentlichen Einfluss auf die Zellstromdichte. Mit zunehmender intrinsischer Siliziumdicke verschlechtern sich die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen. Zusätzlich ist die Abscheiderate für qualitativ hochwertiges Absorbermaterial vergleichsweise niedrig. Mit Blick auf eine kosteneffektive Produktion wird daher eine möglichst optimale Lichtausbeute bei geringer Absorberschichtdicke angestrebt. In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Quanteneffizienzen mit Limitabschätzungen, Rechnungen und Simulationen aus der Literatur verglichen.

Die Anwendung der Theorie von Deckman et al. [136] ermöglicht es, die optisch limitierenden Prozesse zu identifizieren. Mit Blick auf den Einsatz der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten, hochtransparenten Frontkontakte wird untersucht, an welcher Stelle des Bauteils größere optische Verluste auftreten und so ein weiteres Optimierungspotential besteht. Das Kapitel schließt mit Abschätzungen für Zellstromdichten, die in naher Zukunft voraussichtlich durch die Kombination und Optimierung von verschiedenen optischen Komponenten erzielt werden können.

6.1 Einordnung der experimentellen Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden experimentell erzielte Quanteneffizienzen mit einem Modellsystem ohne Lighttrapping sowie mit den bereits im Abschn. 2.6 vorgestellten Rechnungen verglichen. Details zu den verschiedenen Annahmen werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt:

- **Experiment:** eine $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle mit intrinsischer Siliziumdicke $d_{\text{i-Si}}$ von $1\ \mu\text{m}$ wurde auf einem geätzten, optisch optimierten Frontkontakt-ZnO:Al mit Targetdotiermenge TDM = 0,5 wt% und Substrat-Temperatur $T_{\text{S}} = 375\ \text{°C}$ deponiert.
- **Rechnung ohne Lighttrapping:** mit dem Gesetz von Lambert und Beer (Gl. (2.14), $x = 2 \cdot d_{\text{i-Si}}$) wird die Absorption bei zweimaligem Durchgang einer intrinsischen Siliziumschicht der Dicke $d_{\text{i-Si}}$ berechnet. Dazu wird der mit einer PDS-Messung bestimmte Absorptionskoeffizient α einer intrinsischen $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht auf Glas verwendet. Die so errechnete Absorption von zwei Durchgängen entspricht der Quanteneffizienz eines Solarzellen-Modellsystems mit einer idealen Frontseitenentspiegelung, einem ideal reflektierenden Rückkontakt und ohne parasitäre Absorptionen. Dieses überschätzt mögliche Quanteneffizienzen im kurzwelligen Spektralbereich. Dagegen wird kein effizientes Lighttrapping berücksichtigt, so dass die Quanteneffizienz im langwelligen Spektralbereich unterschätzt wird.

6 Lighttrapping-Limits

- **Modell Tiedje et al.** [135]: diese Berechnung basiert auf dem mit Hilfe der statistischen Mechanik hergeleiteten Lighttrapping-Limit von Yablonovitch und Cody. Erneut geht der in PDS-Messungen ermittelte Absorptionskoeffizient α von $i\text{-}\mu\text{c-Si:H}$ in die Rechnung ein. Analog zur Veröffentlichung von Tiedje et al. wird der Brechungsindex von Silizium n_1 zur Vereinfachung als konstant angenommen: $4n_1^2 = 50 \Leftrightarrow n_1 \approx 3,54$, da im kurzwelligen Spektralbereich der große Absorptionskoeffizient die Rechnung dominiert, und im langwelligen Spektralbereich $3,5 \lesssim n_1 \lesssim 3,7$ gilt. Die so errechnete Absorption entspricht der Quanteneffizienz eines Modellsystems mit idealer Frontseitenentspiegelung, ideal diffuser Lichtstreuung, idealer Rückseitenreflexion sowie ohne parasitäre Absorption.
- **Modell auf Basis von Deckman et al.** [136]: diese Erweiterung der Theorie von Tiedje et al. errechnet die Absorption im Silizium mit Hilfe einer unendlichen geometrischen Reihe unter der Annahme lambertscher Lichtstreuung und Absorptionsverlusten an den Front- und Rückseitenkontakten. Analog zur Rechnung im Modell von Tiedje et al. wird hier α von $i\text{-}\mu\text{c-Si:H}$ aus PDS Messungen und vereinfachend ein konstanter Brechungsindex von Silizium ($4n_1^2 = 50$) verwendet. Der Brechungsindexsprung vom Silizium zum Front- oder Rückkontakt wird nicht berücksichtigt. In den hier verwendeten Rechnungen werden als parasitäre Frontkontakt-Absorption $A_{\text{Front}} = A_{\text{Front-TCO}} + A_{\text{p-Si}}$ sowie $A_{\text{Rück}} = (1 - R_{\text{Rück-ZnO/Ag}}) + A_{\text{n-Si}}$ als Rückkontakt-Absorptionsverlust angenommen. Die optischen Daten wurden von Schichten bestimmt, wie sie in den Solarzellen zum Einsatz kamen. Der spektrale Verlauf von $R_{\text{Rück-ZnO/Ag}}$ wurde mit einem Spektrometer gemessen, und für $A_{\text{Front-TCO}}$, $A_{\text{p-Si}}$ und $A_{\text{n-Si}}$ wurden jeweils mittels PDS bestimmte Absorptionskoeffizienten verwendet. In Anlehnung an das Experiment wird eine ZnO:Al, $p\text{-Si}$ - und $n\text{-Si}$ -Dicke von 600 nm, 15 nm bzw. 20 nm angenommen. Durch Multiplikation der Absorption im Silizium F^{enh} mit einem Vorfaktor (vergl. Gl. (2.21), S. 40) wird der Tatsache Rechnung getragen, dass die Strahlung nicht – wie ansonsten angenommen – isotrop im Raum verteilt ist, sondern ein kontinuierlicher Photonenfluss von außen durch die Frontseite in die Solarzelle stattfindet. Dabei wurde hier eine konstante Frontseitenreflexion $R_{\text{Front}} = 0,08$ verwendet und die Absorption an der Frontseite berücksichtigt. Die so gewonnene Größe entspricht der aus dem Modell gewonnenen Quanteneffizienz QE_{Deckman} .
- **Simulation von Vaněček et al.** [122]: mit einer Monte-Carlo-Simulation eines Multischichtsystems wurde die spektrale Abhängigkeit der Absorption in der intrinsischen Siliziumschicht bestimmt. Für jede Schicht wurde der an einer vergleichbaren Schicht gemessene Brechungsindex verwendet. Ausgehend von experimentell realisierten optischen Daten wurde für die Simulation die parasitäre Absorption in den dotierten Siliziumschichten (im gesamten Spektralbereich) und im Frontkontakt-TCO (im Lighttrapping-Spektralbereich) auf ein Drittel reduziert. Der Einsatz eines dielektrischen Rückreflektors mit einer durchschnittlichen Reflektivität

6.1 Einordnung der experimentellen Ergebnisse

von 96 % bis 98 % wurde angenommen und an jeder Grenzfläche ideal diffuse Streuung verwendet. Zusätzlich wurde der Einsatz einer mehrschichtigen Antireflexionsbeschichtung berücksichtigt.

Abbildung 6.1(a) zeigt die experimentelle Quanteneffizienz (rote, durchgezogene Linie). Die daraus für den Lighttrapping-Spektralbereich 650 nm bis 1100 nm ermittelte Zellstromdichte $j_{650...1100}$ beträgt $11,6 \text{ mA/cm}^2$. Die zum Vergleich eingezeichnete Absorption bei zweimaligem Durchgang durch den intrinsischen Absorber entspricht einer Stromdichte von $j_{650...1100} = 4,7 \text{ mA/cm}^2$.

Der Verlauf der Absorption auf Basis der Rechnung von Tiedje et al. (schwarze Linie in Abb. 6.1(a)) gibt das obere Limit einer möglichen Quanteneffizienz bei lambertscher Streuung und der gegebenen Absorberdicke an. Von den $26,9 \text{ mA/cm}^2$, die im Photostrom des Spektralbereichs 650 nm bis 1100 nm im AM1,5-Sonnenspektrum enthalten sind, können mit lambertscher Lichtstreuung nur bis zu $16,7 \text{ mA/cm}^2$ von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit intrinsischer Siliziumdicke $d_{\text{i-Si}} = 1 \mu\text{m}$ umgewandelt werden. Der geringe Absorptionskoeffizient des Siliziums führt dazu, dass der Großteil der Photonen im NIR-Spektralbereich nach mehreren Durchläufen durch die Absorberschicht wieder aus der Solarzelle heraus gestreut wird (sekundäre Reflexion) und damit ungenutzt bleibt. Das durch die statistische Mechanik vorgegebene Limit kann nur überschritten werden, wenn zusätzliche Mechanismen eingesetzt werden. Diese werden zum Ende dieses Kapitels kurz diskutiert (siehe S. 143).

Simulationsergebnisse von Vaněček et al. für eine $\mu\text{c-Si:H}$ -Zelle mit $d_{\text{i-Si}} = 1 \mu\text{m}$ sind in Abb. 6.1 angegeben (grüne, gestrichelte Linie). Die simulierten QE -Werte liegen entlang des gesamten Spektrums deutlich oberhalb der experimentell realisierten. Die Abweichung beträgt im Mittel ca. 10 % (absolut). Dieses illustriert wie signifikant sich die in der Simulation angenommenen, besseren optischen Eigenschaften auf die simulierte Quanteneffizienz auswirken. Die zugehörige Zellstromdichte beträgt im Lighttrapping-Spektralbereich $13,9 \text{ mA/cm}^2$ und somit $2,3 \text{ mA/cm}^2$ mehr als im Experiment.

Ein Vergleich der errechneten Quanteneffizienz auf Basis der Theorie von Deckman et al. weist eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Die vorkommenden, insgesamt geringen Abweichungen werden im Folgenden einzeln diskutiert. Im kurzwelligen Spektralbereich weichen Experiment und Rechnung leicht voneinander ab. Dieses kann an einer geringen spektralen Verschiebung der ZnO:Al -Bandkante oder einer unterschiedlichen $p\text{-Si}$ Absorption in den für die Rechnung verwendeten Daten liegen. Daneben ist zu bedenken, dass die Messung der Quanteneffizienz mit Licht eines endlichen Wellenlängenintervalls erfolgt, was die Steilheit der Quanteneffizienz-Flanke flacher erscheinen lässt. Im Spektralbereich $\lambda = 500 \text{ nm}$ bis 750 nm ist die auf Basis der Theorie von Deckman et al. berechnete Quanteneffizienz größer als die gemessene. Der Unterschied bedingt eine um $0,7 \text{ mA/cm}^2$ höhere Zellstromdichte in diesem Spektralbereich. Die Abweichung der errechneten QE ist maximal für $\lambda = 590 \text{ nm}$ und beträgt dort 8 % absolut. Im Abschn. 6.4.2 (S. 140) wird eine mögliche Ursache für diese Abweichung diskutiert. Im NIR-Spektralbereich ist die Übereinstimmung zwischen der Rechnung auf Basis von Deckman et al. und dem Experiment besonders hoch. Die Abweichung beträgt weniger als 2 % (absolut) und ist am

6 Lighttrapping-Limits

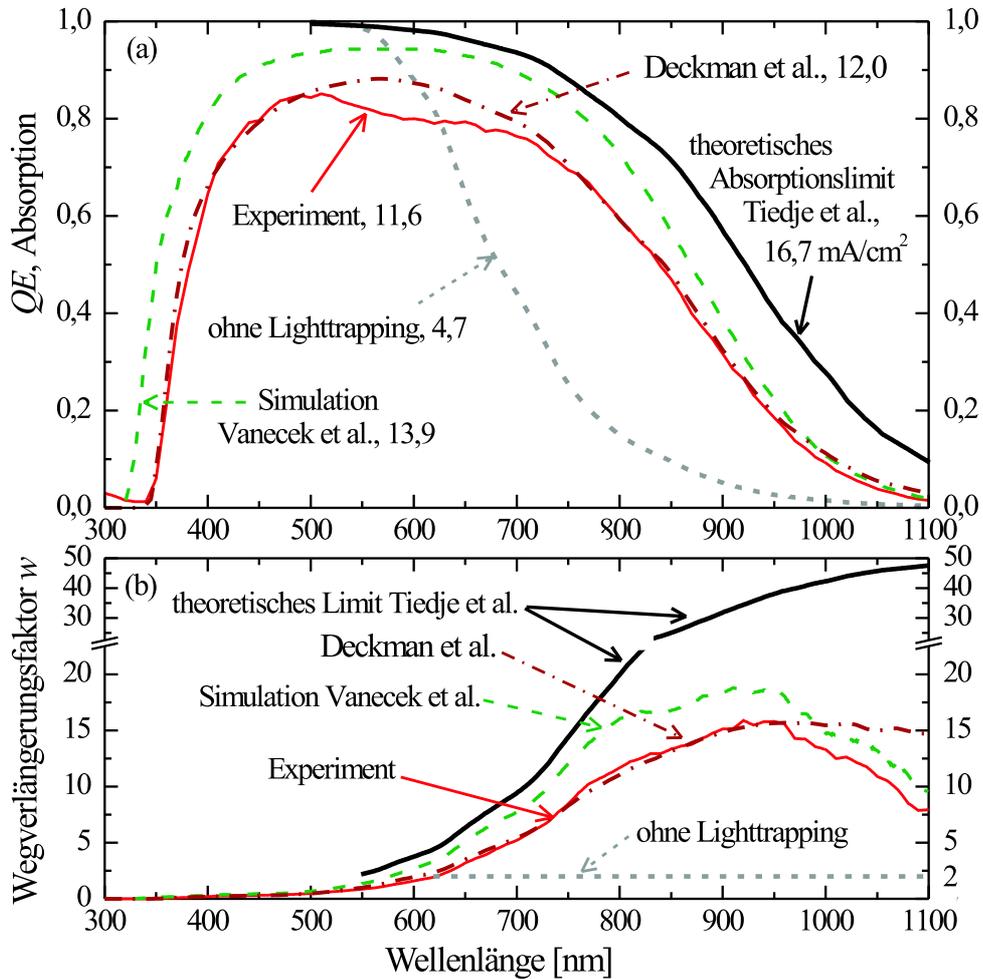


Abbildung 6.1: Experimentelle und simulierte Quanteneffizienzen sowie errechnete Absorptionen (a, oben) und dazu gehörende effektive Wegverlängerungsfaktoren (b, unten) für $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit intrinsischer Siliziumdicke von $1\ \mu\text{m}$. Die für den Lighttrapping-Spektralbereich errechneten Zellstromdichten $j_{650\dots1100}$ sind in mA/cm^2 angegeben. Die verschiedenen Modelle werden im Text näher erläutert.

deutlichsten für $\lambda \gtrsim 950\ \text{nm}$. Im Spektralbereich 650 nm bis 1100 nm ergibt sich insgesamt eine Zellstromdichte von $12,0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ auf Basis von Deckman et al. im Vergleich zu experimentellen $11,6\ \text{mA}/\text{cm}^2$.

Wegverlängerungsfaktor

In Abb. 6.1(b) sind die QE -Verläufe gemäß Gl. (3.7) in eine untere Abschätzung der effektiven Wegverlängerungsfaktoren w umgerechnet. Die experimentellen Daten (rote, durchgezogene Linie) zeigen ein spektral breites Maximum in w mit Faktoren bis zu 16 für $\lambda \approx 930\ \text{nm}$. Im langwelligen Spektralbereich nimmt der Wegverlängerungsfaktor für $\lambda \gtrsim 1050\ \text{nm}$ auf Werte unter zehn ab.

6.1 Einordnung der experimentellen Ergebnisse

Die zum Absorptionslimit von Tiedje et al. gehörenden Wegverlängerungsfaktoren steigen mit zunehmender Wellenlänge (abnehmender Silizium-Absorption) kontinuierlich an und nähern sich schließlich einem Wert knapp unter 50. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Theorie von Yablonovitch und Cody [133, 134] für eine verschwindende Silizium-Absorption.

Die auf Basis von Deckman et al. errechneten Wegverlängerungsfaktoren weisen bis zu $\lambda \approx 950$ nm eine große Ähnlichkeit zu den experimentellen Daten auf. Sie nehmen im NIR-Spektralbereich deutlich schwächer ab und betragen für $\lambda = 1100$ nm noch $w \approx 15$. Der spektrale Verlauf der experimentellen Wegverlängerungsfaktoren wird durch die Simulation von Vaněček et al. besser reproduziert. Diese Daten liegen insgesamt höher, zeigen jedoch auch ein Maximum bei $\lambda \approx 900$ nm ($w \lesssim 19$) und eine ähnliche Abnahme von w im langwelligen Spektralbereich. Diese Abnahme könnte durch das Zusammenspiel der beteiligten Brechungsindizes verursacht sein, da dieser Aspekt (neben dem Experiment) nur in der Simulation von Vaněček et al. mit berücksichtigt wird, und der Brechungsindex von Zinkoxid mit zunehmender Wellenlänge eine abnehmende Tendenz zeigt: $n_1(600 \text{ nm}) \approx 1,9$ und $n_1(1100 \text{ nm}) \approx 1,6$ [165].

Zellstromdichte und intrinsische Siliziumdicke

Der in Abb. 6.1 betrachtete Fall bezog sich auf eine feste Absorberschichtdicke von $1 \mu\text{m}$. Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Zellstromdichte von der intrinsischen Siliziumdicke $d_{i\text{-Si}}$ betrachtet werden. Dazu sind in Abb. 6.2 experimentelle Datenpunkte und Rechnungen auf Basis der Theorie von Deckman et al. gezeigt. Analog zur Abb. 6.1 sind zusätzlich Simulationsergebnisse von Vaněček et al. sowie Rechnungen auf Basis des Tiedje-Limits bzw. der Absorption bei zweifachem Durchlaufen des Absorbermaterials eingezeichnet. Die Berechnung der eingezeichneten Zellstromdichten erfolgte für den Lighttrapping-Spektralbereich 650 nm bis 1100 nm (linke Skala). Zur Einsortierung dieser Daten dient die rechte Skala mit der abgeschätzten Zellstromdichte für den gesamten Spektralbereich 300 nm bis 1100 nm.

Bei den experimentellen Daten sind Zellen mit ZnO:Al-Frontkontakten unterschiedlicher Targetdotiermenge TDM gezeigt. Jeweils ein Datenpunkt zu $\text{TDM} = 2 \text{ wt}\%$ (geschlossene Dreiecke) ist Veröffentlichungen aus dem Jahr 2001 entnommen [187, 188]. In jüngeren Veröffentlichungen und in dieser Arbeit wird ein Target mit $\text{TDM} = 1 \text{ wt}\%$ für die Referenz-Frontkontakte verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hochtransparenten Frontkontakte wurden durch eine weitere Reduktion der Targetdotiermenge auf $0,5 \text{ wt}\%$ realisiert (offene Dreiecke). Zwei Trends sind deutlich erkennbar. Zum einen nimmt die Zellstromdichte mit steigender Absorberschichtdicke zunächst deutlich zu (bis $d_{i\text{-Si}} \approx 1 \mu\text{m}$) und zeigt danach einen flacheren Anstieg. Dies liegt an der Dominanz parasitärer Effekte in dünnen Zellen. Zum anderen lässt sich durch eine schrittweise Reduktion der TDM von $2 \text{ wt}\%$ über $1 \text{ wt}\%$ hinunter auf $0,5 \text{ wt}\%$ die Zellstromdichte um jeweils etwa $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ steigern.

Die Rechnungen auf Basis der Theorie von Deckman et al. reproduzieren diese Trends und zeigen erneut eine gute Übereinstimmung in den absoluten Zellstromdichte-Werten mit den experimentellen Daten. Das theoretische Limit

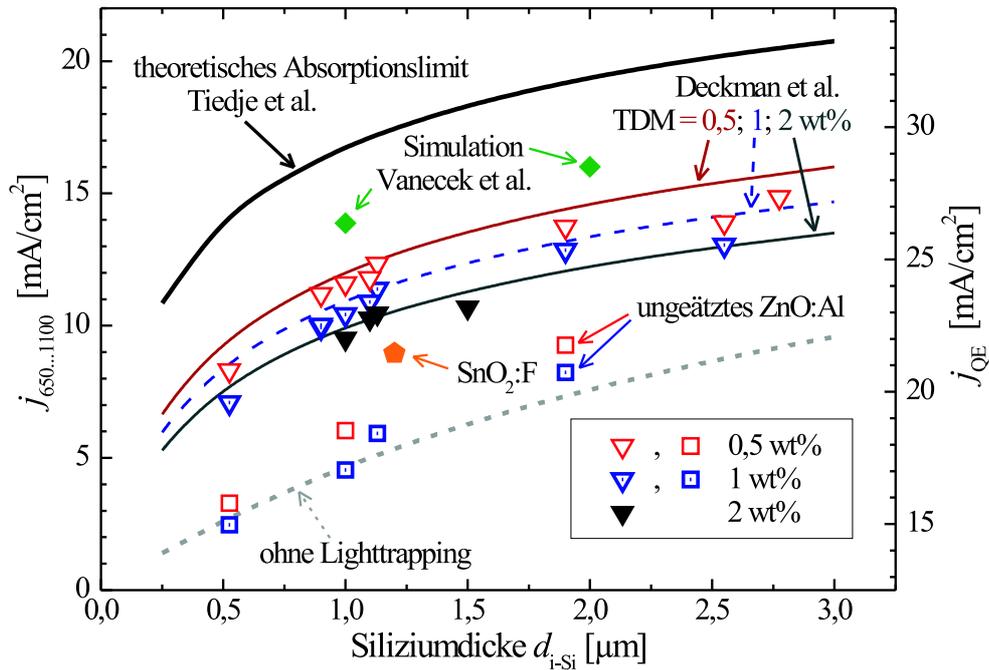


Abbildung 6.2: Für den Spektralbereich 650 nm bis 1100 nm errechnete Stromdichte $j_{650...1100}$ in Abhängigkeit der intrinsischen Siliziumdicke. Analog zur Abb. 6.1 wurde die Absorption nach Tiedje et al., nach Deckman et al. sowie für den Fall ohne Lighttrapping berechnet. Simulationsergebnisse von Vaněček et al. und experimentell realisierte Stromdichten für verschiedene TDM (sowie auf einem SnO₂:F, *Asahi Type U*) sind zusätzlich angegeben. Als Vergleich sind Daten von Zellen auf ungeätzten ZnO:Al-Frontkontakten (offene Quadrate) gezeigt. Die rechte Skala dient zur Abschätzung der gesamten Zellstromdichte auf Basis einer im Spektralbereich $\lambda = 300$ nm bis 650 nm durchschnittlichen, experimentell erzielten Zellstromdichte von 12,5 mA/cm².

von Tiedje et al. (völlig ohne parasitäre Absorption) und die Simulationen von Vaněček et al. unter Annahme optimierter optischer Eigenschaften (grüne Rauten) liegen hinsichtlich der absoluten Werte signifikant oberhalb des experimentell realisierten Niveaus. Ein Vergleich mit experimentell realisierten Zellstromdichten auf ungeätzten ZnO:Al-Frontkontakten (offene Quadrate), einem SnO₂:F Front-TCO (*Type U* der Firma *Asahi Glass*) sowie Rechnungen für die Absorption ohne Lighttrapping (graue, gestrichelte Linie) veranschaulichen, dass die realisierten Zellstromdichten – vor allem bei Verwendung einer TDM von 0,5 wt% – ein bereits sehr hohes Niveau aufweisen.

6.2 Diskussion möglicher QE-Steigerungen

Im vorherigen Abschnitt wurde eine hohe Übereinstimmung zwischen Rechnungen auf Basis der Theorie von Deckman et al. und experimentellen Ergebnissen aufgezeigt. Die Theorie von Deckman et al. unterscheidet sich von den Limitbetrachtungen von Tiedje et al. hinsichtlich der Berücksichtigung parasitärer

6.2 Diskussion möglicher QE -Steigerungen

Absorptionen. Werden in den Rechnungen von Deckman et al. verschwindende parasitäre Absorptionen verwendet, so lassen sich die Limitbetrachtungen von Tiedje et al. reproduzieren. Daher sind die Theorien von Deckman et al. und Tiedje et al. konsistent zueinander.

In diesem Abschnitt wird auf Basis der Theorien von Deckman et al. betrachtet wie viel QE -Steigerungspotential die Verringerung der parasitären Absorption in lediglich einer der Bauelementschichten besitzt. Dazu wird die Quanteneffizienz unter Annahme einer verringerten Absorption im Frontkontakt, am Rückkontakt oder in den dotierten Schichten mit einer Rechnung auf Basis von gemessenen Optikdaten verglichen. In Abb. 6.3 sind die Ergebnisse für eine Rechnung mit $d_{i-Si} = 1 \mu\text{m}$ zusammen mit experimentellen Ergebnissen gezeigt. Man beachte, dass es sich bei den Daten nicht um die parasitäre Absorption in den verschiedenen Schichten handelt, sondern um die mögliche QE -Steigerung bei Optimierung der jeweiligen Absorption.

Die bereits in Abb. 6.1 betrachtete experimentelle Quanteneffizienz (Frontkontakt mit $TDM = 0,5 \text{ wt}\%$, blau) wird verglichen mit der QE einer simultan deponierten Zelle auf einem Referenz-Frontkontakt ($TDM = 1 \text{ wt}\%$, gelb). Die totale Zellabsorption $1 - R_{\text{Zelle}}$ der Zelle mit dem hochtransparenten Frontkontakt wird zusätzlich gezeigt. Wegen des Burstein-Moss Effekts (S. 19) im Frontkontakt-ZnO:Al sind die Flanken der Quanteneffizienz im kurzwelligen Spektralbereich gegeneinander verschoben. Die Zelle mit dem Referenz-Frontkontakt weist eine um $0,2 \text{ mA/cm}^2$ höhere Zellstromdichte im Spektralbereich bis $\lambda = 425 \text{ nm}$ auf. Im langwelligen Spektralbereich ist die Quanteneffizienz der Zelle auf dem hochtransparenten Frontkontakt deutlich höher. Der blau markierte Bereich zwischen den beiden Quanteneffizienzen gibt somit an, um welchen Anteil die QE beim Übergang vom Referenz-Frontkontakt zu dem hochtransparenten ZnO:Al mit $TDM = 0,5 \text{ wt}\%$ gesteigert wird.

Die mit Hilfe der Theorie von Deckman et al. gewonnene Zuordnung weiterer QE -Steigerungen aufgrund von verringerter parasitärer Absorption ist farblich markiert. Wegen den in Abb. 6.1 (S. 128) gezeigten und in diesem Zusammenhang diskutierten Unterschieden zwischen QE und QE_{Deckman} konnte eine überschaubare Lücke (grün, schraffiert) keinem der parasitären Absorptionsprozesse eindeutig zugeordnet werden. Die Rechnungen ergeben, dass eine über das Level des hochtransparenten TCOs hinausgehende Erhöhung der Frontkontakt-Transmission (neben dem Spektralbereich der ZnO:Al-Fundamentalabsorption) im Spektralbereich 750 nm bis 1060 nm besonders viel (mehr als absolut 5%) QE -Steigerungspotential (rot, schraffiert) besitzt. Ein optisch besserer Rückreflektor sollte die QE vor allem im Spektralbereich 700 nm bis 1030 nm (schwarz) steigern. Dahingegen sollte die Verringerung der Absorption in den dotierten Siliziumschichten vor allem im kurzwelligen Spektralbereich bis zu $\lambda = 540 \text{ nm}$ (grau) zu einer erhöhten QE führen.

Bei Verringerung der parasitären Absorption kann lediglich ein Teil der nicht mehr parasitär absorbierten Photonen zur Steigerung der QE beitragen. Der übrige (häufig größere) Anteil erhöht die Zellreflexion und nähert damit die totale Zellabsorption $1 - R_{\text{Zelle}}$ an die Quanteneffizienz an (vergl. Experimente in Abschn. 5.1.2, Abb. 5.3, S. 103). Im langwelligen Spektralbereich gehen im Grenzfall verschwindender parasitärer Absorption Quanteneffizienz und totale Zell-

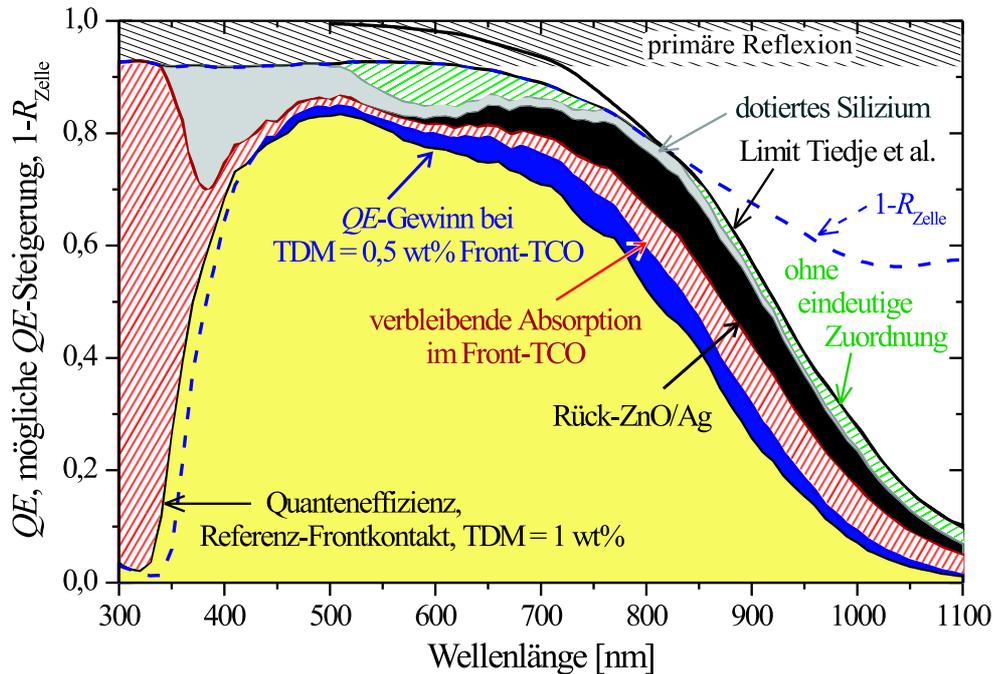


Abbildung 6.3: Quanteneffizienz und mögliche QE -Steigerung einer μc -Si:H-Solarzelle mit $d_{i-Si} = 1 \mu m$. Die experimentell ermittelten Quanteneffizienzen von Zellen mit Referenz-Frontkontakt (gelb) bzw. mit einem transparenteren Frontkontakt mit TDM von 0,5 wt% (blau) (hier zusätzlich die totale Zellabsorption $1 - R_{Zelle}$) sind eingezeichnet. Auf Basis der Theorie von Deckman et al. wurde abgeschätzt, um welchen Betrag die Quanteneffizienz durch Reduktion der parasitären Absorptionen gesteigert werden kann (Details siehe im Text).

absorption in die Absorption nach Tiedje et al. über. Im kurzwelligen Spektralbereich erfolgt die Limitierung durch die primäre Reflexion.

In Tab. 6.1 ist die Abb. 6.3 hinsichtlich der auf die jeweiligen Bereiche entfallenden Stromdichten ausgewertet. Daneben ist eine analoge Betrachtung für eine μc -Si:H-Solarzelle mit $d_{i-Si} = 1,9 \mu m$ angegeben. Es wird unterschieden zwischen dem Lighttrapping-Spektralbereich 650 nm bis 1100 nm und dem gesamten Spektralbereich ab 300 nm. Für beide Absorberdicken sind die Reflexionsverluste beträchtlich. Sie betragen nahezu so viel, wie experimentell Strom im Lighttrapping-Spektralbereich gesammelt wird und damit deutlich mehr als das durch die Verringerung der parasitären Absorption steigerbare Stromdichtepotential. Dies ist der Grund für die Forschung an neuartigen Konzepten, die die von Tiedje et al. beschriebene Limitierung umgehen könnten (siehe Abschn. 6.4.3, S. 143).

Springer et al. haben mit Hilfe des auch von Vaněček et al. verwendeten Simulationsprogramms Vorhersagen über die Lokalisierung der Absorptionen im Bauelement getroffen (vergl. Abschn. 2.6.4, [137, 138]). Sie fanden bei Annahme von experimentell realisierten Optikdaten, dass für den Lighttrapping-Spektralbereich die parasitäre Absorption im Frontkontakt-TCO deutlich über die Absorptionen im Rückreflektor und den dotierten Siliziumschichten domi-

Zuordnung	$d_{i-Si} = 1 \mu\text{m}$		$d_{i-Si} = 1,9 \mu\text{m}$	
	$j_{650\dots1100}$	j_{QE}	$j_{650\dots1100}$	j_{QE}
QE , Referenz-TCO	10,4	23,1	12,9	25,9
QE , TDM 0,5 wt%-TCO	11,6	24,4	13,7	26,9
Referenz-TCO \rightarrow TDM 0,5 wt%-TCO	1,2	1,3	0,8	1,0
TDM 0,5 wt%-TCO $\rightarrow A_{\text{Front-TCO}} = 0$	1,8	2,7	2,0	3,0
Rückreflektor $\rightarrow A_{\text{Rück-ZnO/Ag}} = 0$	1,9	2,0	1,6	1,6
p -Si und n -Si $\rightarrow A_{p-Si} + A_{n-Si} = 0$	0,4	1,4	0,5	1,4
nicht eindeutig zugeordnet	0,6	1,2	0,7	1,0
Verluste durch primäre Reflexion	2,2	3,5	2,2	3,5
Verluste durch sekundäre Reflexion	8,4	8,4	6,2	6,2

Tabelle 6.1: Zellstromdichten $j_{650\dots1100}$ (für den Spektralbereich 650 nm bis 1100 nm) und j_{QE} in mA/cm^2 der Zelle in Abb. 6.3 mit $d_{i-Si} = 1 \mu\text{m}$ sowie einer entsprechenden weiteren Zelle mit $d_{i-Si} = 1,9 \mu\text{m}$. Referenz-Frontkontakte mit Targetdotiermenge 1 wt% und $T_S = 300^\circ\text{C}$ sowie im NIR-Spektralbereich transparentere ZnO:Al-Frontkontakte mit Targetdotiermenge 0,5 wt% und $T_S = 375^\circ\text{C}$ wurden verwendet. Das in Abb. 6.3 mit Hilfe der Theorie von Deckman et al. zugeordnete QE -Steigerungspotential aufgrund einer Verringerung von parasitären Absorptionen wurde in Zellstromdichte umgerechnet. Die Reflexionsverluste setzen sich im kurzwelligen Spektralbereich aus experimentellen Daten der Zellreflexion und im langwelligen Spektralbereich aus der Theorie von Tiedje et al. zusammen.

niert. Lediglich die optischen Verluste durch Reflexion waren in den Simulationen ähnlich gewichtig wie die Absorption im Frontkontakt. In den hier vorgestellten Rechnungen auf Basis von Deckman et al. wurde dahingegen nur der Anteil der Photonen betrachtet, der zur Steigerung der QE beitragen kann. Die experimentell vorhandenen Absorptionsverluste, die zum Bereich zwischen QE -Limitierung nach Tiedje et al. und totaler Zellabsorption gehören, können mit den hier vorgestellten Rechnungen auf Basis der Theorie von Deckman et al. nicht lokalisiert werden. Daher sind die Aussagen von Springer et al. – die zudem auf der Verwendung eines weniger transparenten Frontkontakts beruhen – nicht direkt mit den hier vorgestellten Rechnungen auf Basis von Deckman et al. vergleichbar.

6.3 Einfluss der Frontkontakt-Transmission

Im vergangenen Abschnitt wurde aufgezeigt, welches QE -Steigerungspotential eine Verringerung der parasitären Frontkontakt-TCO-Absorption insgesamt besitzt. In diesem Abschnitt wird nun der Zusammenhang zwischen einer Erhöhung der Frontkontakt-Transmission um 1 % (absolut) und die sich daraus ergebende Quanteneffizienz-Steigerung betrachtet. Dieses erfolgt zunächst anhand von experimentellen Daten für Zellen mit $d_{i-Si} = 0,9 \mu\text{m}$. Mit Hilfe von Rechnungen auf Basis der Theorie von Deckman et al. wird anschließend der beobachtete Zusammenhang auf andere Absorberschichtdicken übertragen.

6.3.1 Konstante *i*-Silizium Schichtdicke

In Abschn. 5.1.2 wurden Ergebnisse eines experimentellen Modellsystems vorgestellt. Während die Frontkontakt-Transmission graduell erhöht wurde, verblieb die Oberflächentopographie – und damit das Streuverhalten – unverändert. Die Frontkontakte wurden in $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit $d_{i\text{-Si}} = 0,9 \mu\text{m}$ eingesetzt. Daten dieser experimentellen Studie werden im Folgenden verwendet.

In Abb. 6.4 ist die gemessene Quanteneffizienz einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle in Abhängigkeit der Transmission des jeweils verwendeten Frontkontakt-ZnO:Al (exemplarisch für $\lambda = 800 \text{ nm}$) aufgetragen. Die QE -Werte zeigen einen zunehmenden Trend für höhere Frontkontakt-Transmissionen. Die Datenpunkte wurden linear gefittet (gestrichelte Linie) und die Steigung m der Fitgeraden bestimmt. Der Standardfehler der Geradensteigung ist ein Maß für die Streuung der Datenpunkte. Bei der Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ findet man eine Zunahme der Quanteneffizienz um absolut $(1,8 \pm 0,2) \%$ pro Steigerung der Frontkontakt-Transmission um absolut 1% .

Abbildung 6.5 zeigt die analog bestimmten Steigungen m und deren Standardfehler in Abhängigkeit der Auswertungs-Wellenlänge (schwarze Linie mit Fehlerbalken). Für die Auswertung im Spektralbereich des Spektrometer-Detektorwechsels wurden die zur Rechnung benötigten Transmissionsdaten linear genähert. Die Geradensteigung m weist ein breites Maximum um $\lambda \approx 810 \text{ nm}$ auf. Im gesamten Spektralbereich $\lambda = 660 \text{ nm}$ bis 890 nm ist die Geradensteigung $m > 1$. Dieses bedeutet, dass in diesem Spektralbereich eine Erhöhung der

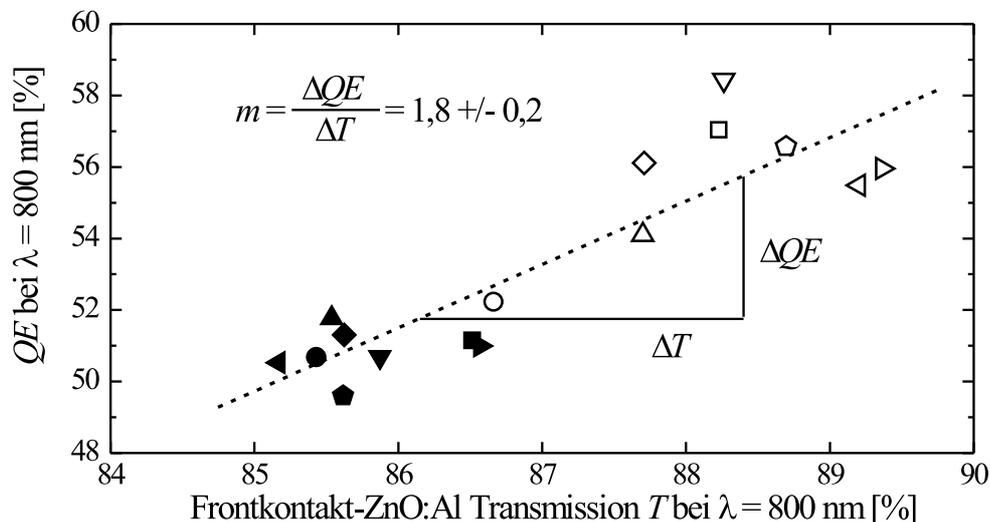


Abbildung 6.4: Quanteneffizienz einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle ($d_{i\text{-Si}} = 0,9 \mu\text{m}$) in Abhängigkeit der Transmission des jeweils verwendeten ZnO:Al-Frontkontakts. Exemplarisch ist die Auswertung für die Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ gezeigt. Die Symbole zeigen Daten basierend auf rauem ZnO:Al wovon ein Teil (offene Symbole) nach dem Ätzen im Vakuum getempert wurde (vergl. Tab. 5.1). Die Daten wurden linear gefittet (gestrichelte Linie). Die Steigung m der Fitgeraden sowie der Standardfehler von m (ein Maß für die Streuung der Datenpunkte) sind angegeben.

Frontkontakt-Transmission die Quanteneffizienz besonders deutlich steigert. Gelangen 1 % (absolut) mehr Photonen durch den Frontkontakt und damit in den Silizium-Absorber, so erhöht dieses die Quanteneffizienz um bis zu 2 % (absolut). Die Berechnung des effektiven Wegverlängerungsfaktors w hat bereits gezeigt, dass ein beträchtlicher Teil der Photonen des NIR-Spektralbereichs die intrinsische Siliziumschicht mehrmals durchläuft, bevor er Elektron-Loch-Paare generiert (vergl. Abb. 5.4). Die hier beobachteten Steigungen $m > 1$ sagen überdies aus, dass die Photonen entlang ihrer Wege durch das Bauelement die parasitäre Absorptionswahrscheinlichkeit des Frontkontakts mehrmalig erfahren.

Die Steigungswerte m verringern sich kontinuierlich für $\lambda > 830$ nm, da die Absorptionswahrscheinlichkeit im Silizium im Verhältnis zur parasitären Absorptionswahrscheinlichkeit deutlich abnimmt (vergl. Abb. 4.11) und in der Auswertung absolute QE -Steigerungen betrachtet werden. Die Absolutfehler der Geradensteigung werden im langwelligen Spektralbereich deutlich kleiner, da die im Vakuum getemperten Frontkontakte in eben diesem Bereich eine deutliche Verbesserung in ihren Transmissionen aufweisen (vergl. Abb. 5.2).

Vergleichend zur Auswertung der experimentellen Daten erfolgte eine analoge Betrachtung mit auf Basis der Theorie von Deckman et al. nach Gl. (2.21) (S. 40) errechneten Quanteneffizienzen. Es wurde die parasitäre Frontkontakt-TCO-Absorption $A_{\text{Front-TCO}}$ über den gesamten Spektralbereich um einen infinitesimalen Betrag dT absolut verringert und die resultierende Quanteneffizienz

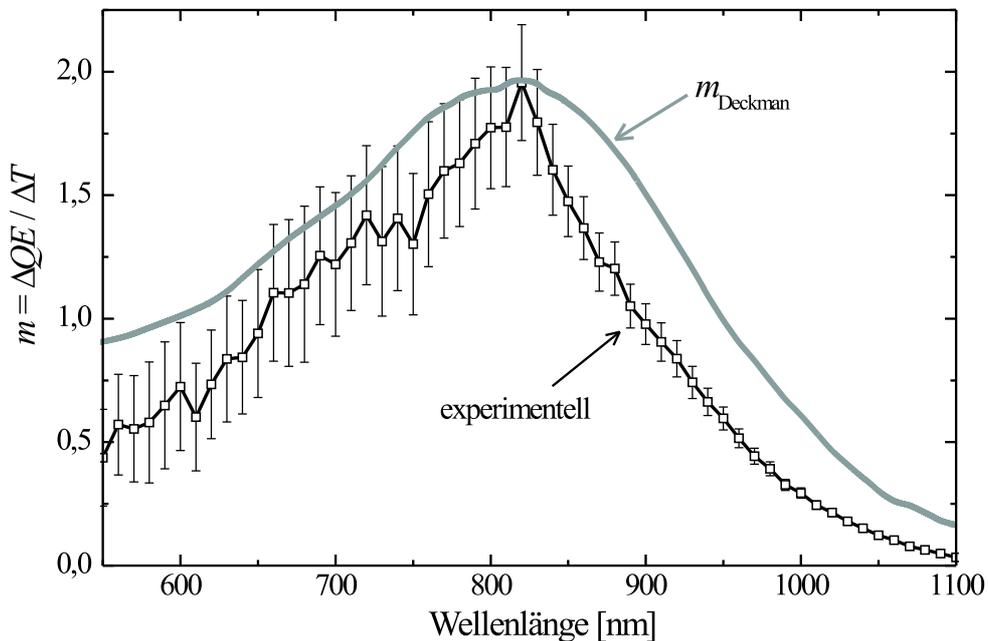


Abbildung 6.5: Spektraler Verlauf der Steigung $m = \Delta QE / \Delta T$ der Fitgeraden analog zur beispielhaft für $\lambda = 800$ nm gezeigten Auftragung in Abb. 6.4. Neben den experimentell bestimmten Daten (schwarze, durchgezogene Linie mit Fehlerbalken) sind Rechnungsergebnisse auf Grundlage der Theorie von Deckman et al. [136] mit eingezeichnet (graue Linie).

6 Lighttrapping-Limits

QE_{Deckman}^{dT} errechnet. Die Erhöhung der errechneten Quanteneffizienz wird auf eine absolute Transmissionsänderung des Frontkontakts von 1 % absolut bezogen:

$$m_{\text{Deckman}} = \frac{QE_{\text{Deckman}}^{dT} - QE_{\text{Deckman}}}{dT}.$$

Die auf Grundlage der Theorie von Deckman et al. gewonnenen Steigungen m_{Deckman} sind in Abb. 6.5 gezeigt (graue Linie). Sie reproduzieren den Verlauf der experimentell bestimmten Steigungen m qualitativ und weisen auch ein Maximum im Bereich von $\lambda \approx 810$ nm auf. Die absoluten Werte liegen höher, was auf die bereits diskutierte Abweichung zwischen gemessener und auf Basis der Theorie von Deckman et al. berechneter QE zurückzuführen ist.

6.3.2 Extrapolation auf andere *i*-Silizium Schichtdicken

Im Folgenden wird der Einfluss der Schichtdicke der intrinsischen Siliziumschicht auf den spektralen Verlauf von $m_{\text{Deckman}}(\lambda)$ studiert. Abbildung 6.6(a) zeigt exemplarisch die errechneten Steigungen für die zwei intrinsischen Siliziumdicken von $d_{i\text{-Si}} = 0,5 \mu\text{m}$ (schwarze Linie) und $d_{i\text{-Si}} = 3 \mu\text{m}$ (graue, gestrichelte Linie). Das Maximum der Steigungswerte verschiebt sich mit zunehmender Absorberschichtdicke hin zu größeren Wellenlängen.

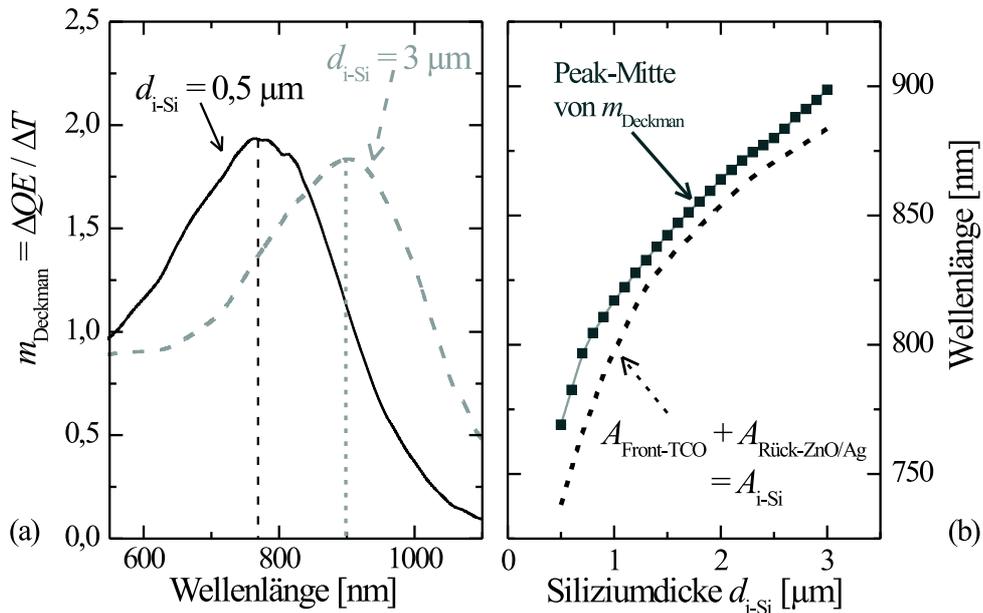


Abbildung 6.6: Spektraler Verlauf der Steigung m_{Deckman} (a) für Rechnungen analog zur Abb. 6.5 und intrinsische Siliziumdicken von $0,5 \mu\text{m}$ (schwarze, durchgezogene Linie) bzw. $3 \mu\text{m}$ (graue, gestrichelte Linie). Die Mitte des jeweiligen Peaks ist gekennzeichnet. Zusätzlich ist die spektrale Lage des Maximums von m_{Deckman} in Abhängigkeit von $d_{i\text{-Si}}$ gezeigt (b). Zum Vergleich dient die Auftragung der Wellenlänge, für die die Absorption in der intrinsischen Siliziumschicht (bei einmaligem Durchgang) gleich groß wie die summierte parasitäre Absorption im Frontkontakt-ZnO:Al und Rückkontakt-ZnO/Ag (gestrichelte Linie) ist.

In Abb. 6.6(b) ist die spektrale Lage der Peak-Mitte gegen die in der Rechnung berücksichtigte intrinsische Siliziumdicke aufgetragen (dunkelgraue Quadrate). Für $d_{i-Si} \gtrsim 1 \mu\text{m}$ verschiebt sich die Peak-Mitte nahezu linear mit zunehmender Absorberschichtdicke hin zu größeren Wellenlängen. Als Vergleich ist in derselben Auftragung die Wellenlänge, bei der für einmaligen Durchgang die Absorptionen im intrinsischen Silizium und die Summe der parasitären Absorptionen im Front-TCO und am Rückkontakt gleich groß sind, angegeben (schwarze, gestrichelte Linie). Für kleinere Wellenlängen dominiert die Absorption im Silizium, für größere Wellenlängen die parasitäre Absorption im TCO und am Rückreflektor. Es fällt auf, dass diese Wellenlänge der gleich großen Absorptionen und die Position der Peak-Mitte eine ähnliche spektrale Verschiebung mit zunehmender intrinsischer Siliziumdicke aufweisen. Die spektrale Lage des Maximums von m in Abb. 6.5 liegt somit vermutlich nicht an einer besonders effizienten Lichtstreuungseigenschaft der Oberflächentopographie für Wellenlängen dieses Spektralbereichs. Für das vorhandene Lighttrapping scheint vielmehr die relative Größe der parasitären Absorption im Verhältnis zur Absorption in der intrinsischen Siliziumschicht entscheidend zu sein.

Ein hoher Wert der Steigung m bedeutet, dass eine Veränderung der Transmission sich besonders deutlich auf die Quanteneffizienz auswirkt. Für eine Betrachtung der Zellstromdichte muss $m = m(\lambda)$ mit der spektralen Photonendichte gefaltet werden. Dieses verschiebt die Lage des Maximums nur unwesentlich. Abbildung 6.6 gibt damit an, in welchem Spektralbereich parasitäre Absorptionen möglichst zu vermeiden sind. Die Auswertung des Experiments und die Rechnung erfolgten lediglich für Absorptionen im Frontkontakt-TCO. Das Ergebnis sollte sich jedoch auch auf die Absorption in zusätzlichen Schichten des Bauelements (z.B. Zwischenreflektor in Stapelzellen, Schichten zur Brechungsindexanpassung oder Haftvermittlung) übertragen lassen. Damit sind Absorptionsverluste in diesem relevanten Spektralbereich ein wichtiges Auswahlkriterium für zusätzliche Komponenten des Solarzellendesigns.

6.4 Praktische Realisierung einer hohen QE

In Experimenten konnte demonstriert werden, dass durch das Einfügen von Zwischenschichten die Rückkontaktreflexion gesteigert bzw. die Lichteinkopplung an der Zinkoxid-Silizium Grenzfläche verbessert wurde. In diesem Abschnitt werden diese experimentell realisierten optischen Verbesserungen vorgestellt und deren Potential für die Zelle auf Basis der Theorie von Deckman et al. abgeschätzt. Anschließend werden innovative Lichtmanagement-Konzepte erwähnt, die eine Steigerung der Quanteneffizienz über das von Tiedje et al. beschriebene Limit hinaus ermöglichen könnten. Die Implementierung dieser innovativen Konzepte ist jedoch experimentell schwierig und geht über das im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Lighttrapping-Konzept hinaus.

6.4.1 Rückreflektor-Optimierung

In Abb. 6.3 wurde gezeigt, dass die Optimierung des Rückreflektors ein ähnlich deutliches QE -Steigerungspotential erwarten lässt wie eine Transmissions-

6 Lighttrapping-Limits

Steigerung des Frontkontakts. In diesem Abschnitt wird die Rückreflektor-Optimierung näher betrachtet. Dazu werden erste experimentelle Ergebnisse von Zellen mit einem optisch verbesserten Rückreflektor vorgestellt.

Wie bereits im Abschn. 2.1.3 (S. 9) erwähnt wurde, kann es am Silber-Rückkontakt zur Anregung von Oberflächenplasmonen kommen, was zur parasitären Absorption beiträgt [23]. Die spektrale Lage der Anregung verschiebt sich mit zunehmendem Brechungsindex des am Silber angrenzenden Dielektrikums zu größeren Wellenlängen [24]. Ausgehend von Zinkoxid ($n_1 \approx 1,9$) reicht der Ausläufer des Absorptionspeaks weit ins sichtbare und NIR-Spektrum. Eine am Silber angrenzende Schicht aus SiO_2 mit $n_1 \lesssim 1,5$ lässt eine günstigere spektrale Lage der Oberflächenplasmonen-Anregung erwarten [23]. Daher wurde in Experimenten ein Standard-Rückreflektor bestehend aus einem Zinkoxid-Silber Zweischichtsystem mit einem Zinkoxid- SiO_2 -Silber Dreischichtsystem verglichen. In Abb. 6.7 sind gemessene Quanteneffizienzen QE und totale Zellabsorptionen $1 - R_{\text{Zelle}}$ zweier $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit diesen Rückkontakten gezeigt. Die SiO_2 -Schicht wurde thermisch aufgedampft und besaß eine Dicke von ca. 50 nm. Die Zelle mit der SiO_2 -Schicht zeigt eine höhere QE im Spektralbereich 530 nm bis 920 nm sowie eine geringere Lücke zwischen QE und $1 - R_{\text{Zelle}}$. Dieses deutet auf eine verminderte parasitäre Absorption hin. Die Zellstromdichte ist im gesamten Spektralbereich um insgesamt $0,8 \text{ mA/cm}^2$ höher. Die Solarzellen-Kenngrößen konnten jedoch wegen des hohen Widerstands der SiO_2 -Schicht unter AM1,5-Bedingungen nicht bestimmt werden. Durch Optimierung des Materials und

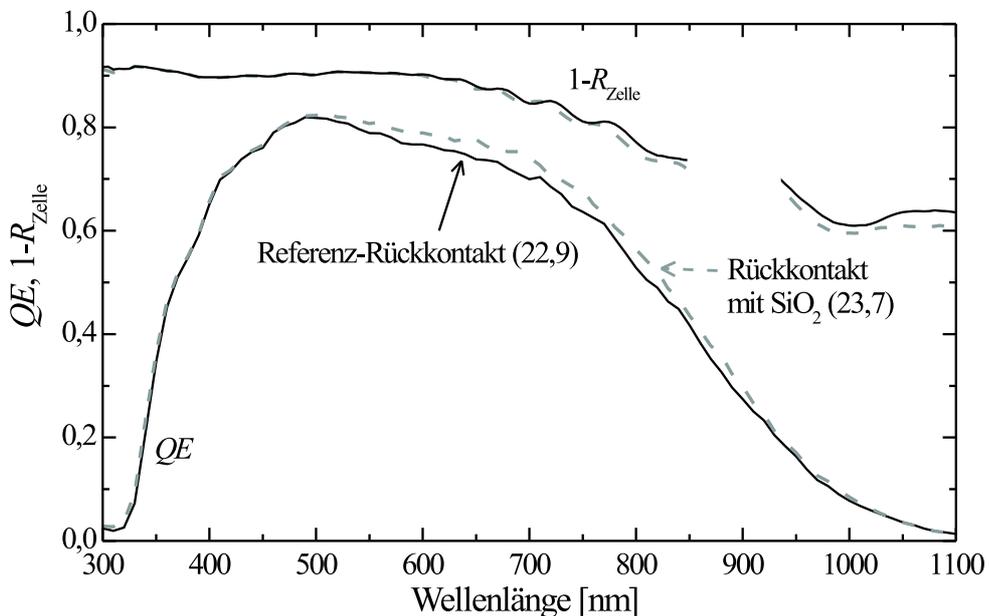


Abbildung 6.7: Experimentelle Quanteneffizienz QE und totale Zellabsorption $1 - R_{\text{Zelle}}$ einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle ($d_{\text{i-Si}} = 1,1 \mu\text{m}$, Referenz-Frontkontakt mit TDM = 1 wt%). Die errechnete Zellstromdichte ist in mA/cm^2 angegeben. Experimentell wurde der Rückreflektor durch das Einfügen einer 50 nm dicken SiO_2 -Zwischenschicht (zwischen Rückkontakt-ZnO und Silber) optisch verbessert.

	Referenz	optisch verbessert	Δj_{QE}
ZnO/Ag	22,9		
ZnO/SiO ₂ /Ag		23,7	0,8
$A_{\text{Rück-Zno/Ag}}$	24,5		
$1/2 \cdot A_{\text{Rück-Zno/Ag}}$		25,1	0,6
$1/3 \cdot A_{\text{Rück-Zno/Ag}}$		25,3	0,8
$1/4 \cdot A_{\text{Rück-Zno/Ag}}$		25,4	0,9

Tabelle 6.2: Experimentelle Zellstromdichten j_{QE} in mA/cm^2 der Zellen in Abb. 6.7 sowie auf Basis der Theorie von Deckman et al. errechnete Zellstromdichten unter Annahme verschiedener Rückreflektor-Absorptionen $A_{\text{Rück-Zno/Ag}}$. Die Absorption wurde für die Rechnung auf die Hälfte, ein Drittel bzw. ein Viertel reduziert (linke Spalte). Die rechte Spalte gibt die mit der Optimierung des Rückreflektors verbundene Steigerung der Zellstromdichte Δj_{QE} (in mA/cm^2) an.

der gewählten Zwischenschichtdicke sollten gute Kontakteigenschaften und eine geringe Absorption am Rückreflektor kombinierbar sein.

Der Einsatz eines optisch verbesserten Rückkontakts wurde mit Rechnungen auf Basis von Deckman et al. studiert. Entsprechend des Experiments in Abb. 6.7 wurde die Quanteneffizienz QE_{Deckman} einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle mit Optikdaten, die an Referenz-Schichten gemessen wurden, berechnet. Die errechneten Zellstromdichten liegen auf einem insgesamt höheren Niveau, was im folgenden Abschn. 6.4.2 diskutiert wird. Um den Effekt eines verbesserten Rückreflektors zu betrachten, wird hier die Steigerung der errechneten Zellstromdichte bei Annahme einer reduzierten Rückreflektor ZnO/Ag-Absorption betrachtet. Die errechnete Quanteneffizienz wies eine Steigerung im Spektralbereich 600 nm bis 1000 nm auf. Der Spektralbereich der QE-Steigerung in der Rechnung ist im Vergleich zum Experiment leicht zu größeren Wellenlängen verschoben. In Tab. 6.2 sind die errechneten Zellstromdichten den experimentellen Werten gegenübergestellt. Die experimentell beobachtete Stromdichtesteigerung kann durch Verwendung einer auf ein Drittel reduzierten parasitären Rück-ZnO/Ag-Absorption rechnerisch am besten reproduziert werden.

Zusammenwirken mit der Frontkontakt-Transmission

Die soeben diskutierten Ergebnisse basieren auf der Verwendung eines Referenz-Frontkontakts mit TDM = 1 wt%. Im Folgenden wird das Zusammenwirken der parasitären Absorption im Frontkontakt und am Rückreflektor betrachtet. In Abb. 6.8 sind errechnete Zellstromdichten $j_{QE, \text{Deckman}}$ unter Annahme verschiedener Frontkontakte für eine $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle mit $d_{\text{i-Si}} = 1 \mu\text{m}$ aufgetragen. Entlang der horizontalen Achse ist die verwendete Frontkontakt-Transmission stufenweise erhöht: von dem ZnO:Al mit TDM = 2 wt% ($22,9 \text{ mA}/\text{cm}^2$), über das Referenz-ZnO:Al (mit TDM = 1 wt%, $24,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$) und den optisch optimierten Frontkontakt mit TDM = 0,5 wt% ($25,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$) bis hin zu einem weiter optisch verbesserten, hypothetischen Frontkontakt mit lediglich einem Drittel der Absorption des TDM = 0,5 wt%-Frontkontakts ($26,7 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Es wurde jeweils die

6 Lighttrapping-Limits

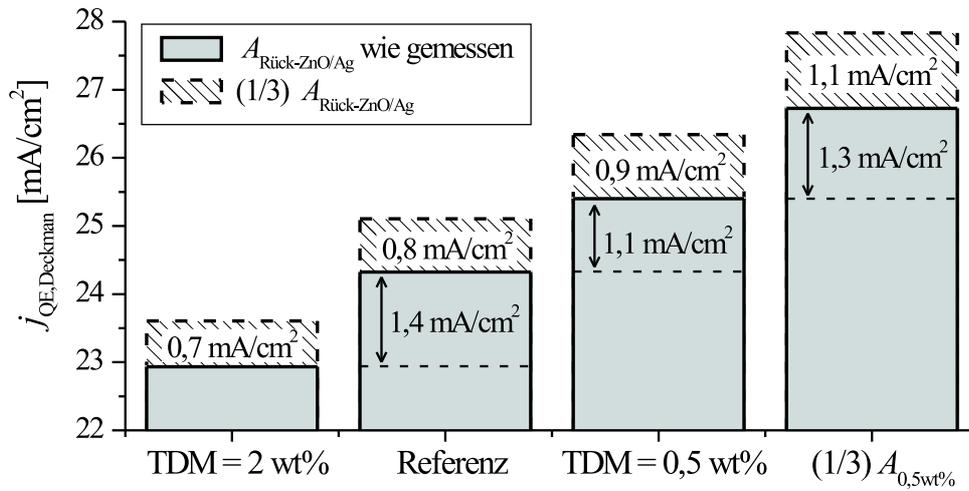


Abbildung 6.8: Übersicht von Zellstromdichten von $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen ($d_{\text{i-Si}} = 1 \mu\text{m}$), die auf Basis der Theorie von Deckman et al. errechnet wurden. An der horizontalen Achse sind die verwendeten Frontkontakte aufgeführt. Die Rechnung wurde mit der gemessenen Rückkontakt-Absorption (graue, ausgefüllte Boxen) sowie unter Annahme einer auf ein Drittel verringerten ZnO/Ag-Absorption (gestrichelte Box) durchgeführt. Die Werte in den Boxen geben an, um wie viel die Stromdichte beim Übergang zu einem transparenteren Frontkontakt (graue Boxen) bzw. zu dem Rückkontakt mit geringerer Absorption (gestrichelte Boxen) gesteigert werden könnte.

gemessene Absorption in den Rückkontakt-ZnO/Ag Schichten $A_{\text{ZnO/Ag}}$ verwendet (grau) sowie eine Absorption eines optisch verbesserten Rückreflektors mit lediglich $A_{\text{Rück-ZnO/Ag, opt.}} = (1/3) \cdot A_{\text{Rück-ZnO/Ag}}$ (schraffiert). Die stufenweise Verbesserung des Frontkontakts erhöht die Zellstromdichte in den Rechnungen mit den gemessenen Rückreflektor-Daten um jeweils $1,1 \text{ mA/cm}^2$ bis $1,4 \text{ mA/cm}^2$. Im Vergleich dazu ist die erwartete Steigerung der Zellstromdichte durch Verringerung der Rückreflektor-Absorption (auf ein Drittel der Messwerte) mit $0,7 \text{ mA/cm}^2$ bis $1,1 \text{ mA/cm}^2$ geringer. Jedoch zeigen diese Rechnungen die Tendenz einer stetig zunehmenden Relevanz des Rückreflektors bei optischer Verbesserung des Frontkontakts.

6.4.2 Brechungsindexanpassung am Frontkontakt

Nach der Betrachtung des Einflusses der parasitären Absorption am Front- und Rückkontakt soll in diesem Abschnitt eine verbesserte Brechungsindexanpassung studiert werden. An der Grenzfläche zwischen zwei Medien kommt es beim Übergang von Licht zur Reflexion, die von der Größe des Brechungsindexsprungs abhängt (vergl. für den Spezialfall des senkrechten Einfalls Gl. (2.15), S. 22). Der Brechungsindexsprung von Zinkoxid $n_{1,\text{ZnO}} \approx 1,9$ nach Silizium $n_{1,\text{Si}} \approx 3,5$ ist verhältnismäßig groß und man erwartet nach Gl. (2.15) für glatte Grenzflächen eine Reflexion in der Größe von ca. 9%. Die Aufrauung des Zinkoxid-Frontkontakts führt gemäß der Effektive-Medien-Theorie

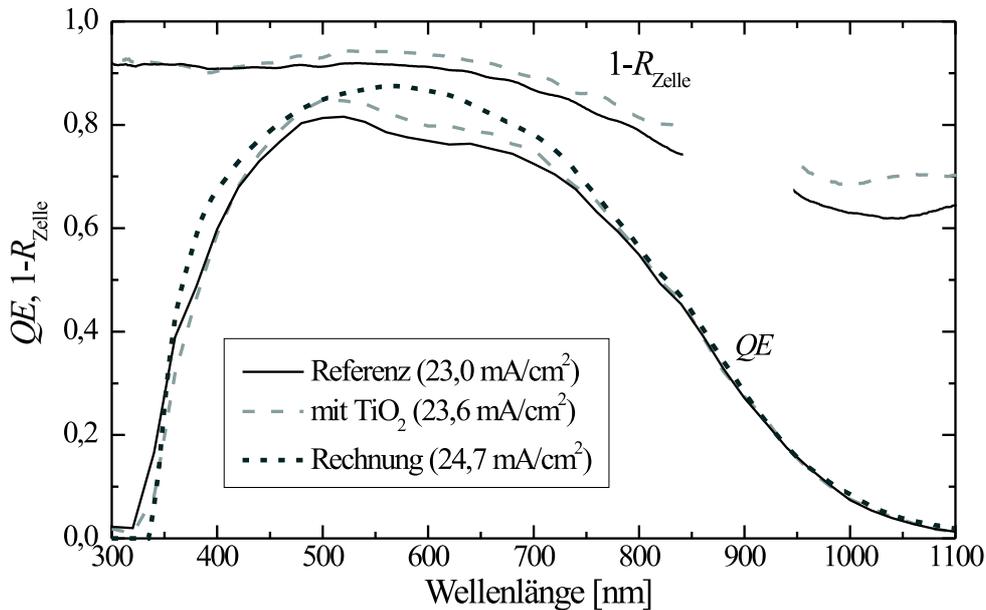


Abbildung 6.9: Quanteneffizienz und totale Zellabsorption einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle ($d_{\text{i-Si}} = 1,1 \mu\text{m}$) auf einem Referenz-ZnO:Al-Frontkontakt (TDM = 1 wt%) ohne (schwarze Linie) bzw. mit (graue, gestrichelte Linie) einer TiO_2 -Brechungsindexanpassungs-Schicht zwischen ZnO:Al und Silizium. Als Vergleich ist die errechnete Quanteneffizienz auf Basis der Theorie von Deckman et al. gezeigt (dunkelgraue, gepunktete Linie).

von Bruggeman [27] zu einer Brechungsindexanpassung und damit zur Verringerung der Reflexion. Trotzdem verbleibt weiteres Optimierungspotential für die Minimierung der Reflexionsverluste an der Zinkoxid-Silizium Grenzfläche. Matsui et al. haben den Einsatz einer TiO_2 -Zwischenschicht mit $n_1 \approx 2,5$ in Silizium-Dünnschicht solarzellen studiert [189]. Analog dazu werden in diesem Abschnitt Solarzellenergebnisse mit einer Brechungsindexanpassungs-Schicht für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf geätzten ZnO:Al-Frontkontakten gezeigt. Diese werden mit QE -Rechnungen auf Basis von Deckman et al. verglichen, welche von einer vollständig entspiegelten Zinkoxid-Silizium Grenzfläche ausgehen.

In Abb. 6.9 ist die Quanteneffizienz einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle ohne (schwarze, durchgezogene Linie) sowie mit Brechungsindexanpassungs-Schicht (graue, gestrichelte Linie) zwischen dem Frontkontakt-ZnO:Al und der p -dotierten Siliziumschicht gezeigt. Die zur Brechungsindexanpassung verwendete 50 nm dicke TiO_2 -Schicht wurde mit einer 10 nm dicken ZnO-Schicht überzogen, um das TiO_2 gegen Reduktion während der Siliziumdeposition zu schützen [189]. Im Spektralbereich 440 nm bis 720 nm zeigt die Solarzelle mit TiO_2 -Schicht eine höhere Quanteneffizienz als die Referenzzelle. Ab ca. 440 nm ist die Reflexion dieser Zelle (mit TiO_2) bis in den langwelligen Spektralbereich um ca. 3% bis 7% niedriger. Die Zellstromdichte konnte insgesamt durch die Brechungsindexanpassung um $0,6 \text{ mA/cm}^2$ gesteigert werden. In Tab. 6.3 sind Details zu den TiO_2

6 Lighttrapping-Limits

Depositionsparametern und die zugehörigen Solarzellen-Kenngrößen angegeben. Für die in Abb. 6.9 gezeigten Solarzellen konnte die leichte Steigerung der Zellstromdichte den Solarzellen-Wirkungsgrad nicht erhöhen, da es vor allem im Füllfaktor zu leichten Einbußen kam.

Eine Rechnung auf Basis von Deckman et al. ist in Abb. 6.9 (schwarze, gepunktete Linie) zum Vergleich gezeigt. Zur Rechnung wurden gemessene Optik-Daten von Referenz-Schichten (analog zur Zelle ohne TiO₂-Zwischenschicht) verwendet. Die errechneten QE_{Deckman} -Werte liegen im Spektralbereich von ca. 500 nm bis 750 nm teilweise signifikant höher als die experimentellen Werte. Die Lücke zwischen QE_{Deckman} und der Quanteneffizienz der Referenzzelle beträgt im angesprochenen Spektralbereich 1,2 mA/cm². Die Brechungsindexanpassungsschicht führt gerade in diesem Bereich zu einer erheblichen Steigerung der Quanteneffizienz, so dass sich der Unterschied zwischen Rechnung und Experiment auf 0,6 mA/cm² halbiert. Die bereits im Zusammenhang mit Abb. 6.1 (S. 128) erwähnte Abweichung zwischen Rechnungen auf Basis von Deckman et al. und experimentellen Ergebnissen im Spektralbereich \approx 500 nm bis 750 nm beruht somit vermutlich auf der im Experiment nicht realisierten, aber in der Theorie enthaltenen, vollständigen Entspiegelung der ZnO-Si Grenzfläche. Ein weiteres Experiment mit anderen TiO₂-Sputterparametern (vergl. Tab. 6.3 sowie [139, 190]) konnte die experimentell beobachtete Stromdichte-Steigerung durch Brechungsindexanpassung auf 0,8 mA/cm² vergrößern. Die Leitfähigkeit der in diesem Experiment verwendeten Zwischenschicht war jedoch niedriger, so dass die Solarzellen-Kenngrößen bereits eine deutliche Verringerung der Effizienz und des Füllfaktors aufwiesen (vergl. Tab. 6.3).

	Zellen aus Abb. 6.9		andere Zellen	
	Referenz	mit TiO ₂	Referenz	mit TiO ₂
TiO ₂ :Nb ₂ O ₅		(100 : 0) wt%		(99 : 1) wt%
T_S		290 °C		460 °C
O ₂ in Ar		0,05 %		0,2 %
$d_{i\text{-Si}}$	1,1 μm	1,1 μm	0,9 μm	0,9 μm
η	8,1 %	8,1 %	8,4 %	7,6 %
FF	69 %	67 %	72 %	64 %
V_{OC}	500 mV	501 mV	513 mV	509 mV
j_{SC}	23,6 mA/cm ²	24,1 mA/cm ²	22,7 mA/cm ²	23,3 mA/cm ²
j_{QE}	23,0 mA/cm ²	23,6 mA/cm ²	22,2 mA/cm ²	23,0 mA/cm ²

Tabelle 6.3: Sputterparameter der TiO₂-Zwischenschicht und Solarzellen-Kenngrößen von $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen. Es sind Zellen mit einer TiO₂/ZnO Doppelschicht ($d_{\text{TiO}_2} = 50$ nm, $d_{\text{ZnO}} = 10$ nm) zwischen dem ZnO:Al-Frontkontakt und dem p -Silizium mit der jeweiligen Referenzzelle derselben Deposition (Referenz-Frontkontakt: TDM = 1 wt%, $T_S = 300$ °C, ohne TiO₂-Zwischenschicht) verglichen. Von den TiO₂-Sputterparametern sind die Targetdotiermenge, die Substrat-Temperatur und die O₂-Beigabe zum Argon-Depositionsgas aufgeführt. Die linken Spalten geben die Parameter der in Abb. 6.9 gezeigten Zellen an. In den rechten Spalten sind exemplarisch Daten einer weiteren Zelldeposition mit anderen TiO₂-Depositionsparametern aufgelistet.

6.4.3 QE -Steigerung durch abweichende Zellkonzepte

Das in dieser Arbeit betrachtete Solarzellen-Konzept basiert auf einer $p-i-n$ Struktur von dotierten Siliziumschichten. Durch Verwendung anderer Materialien für die dotierten Schichten kann die parasitäre Absorption in diesen Schichten und die Brechungsindexanpassung zwischen TCO und Silizium modifiziert werden. Als ein Beispiel für ein abweichendes – und im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtetes – Zellkonzept sei eine Arbeit von Huang et al. erwähnt. Darin werden $n-i-p$ Solarzellen (Beleuchtung von der n -Seite) mit einer hochtransparenten $\mu\text{c-SiC}$ -Schicht an Stelle einer n -dotierten Siliziumschicht verwendet [191]. Die $\mu\text{c-SiC}$ -Schicht besaß einen Brechungsindex von $n_1 \approx 2,5$ und stellte damit eine gute Brechungsindexanpassung zwischen dem Frontkontakt-ZnO:Al und der intrinsischen $\mu\text{-Si:H}$ -Absorberschicht dar. Verbunden mit einer geringen parasitären Absorption in der $\mu\text{c-SiC}$ -Schicht konnte die Quanteneffizienz deutlich gesteigert werden. Eine Stromdichte von $26,7 \text{ mA/cm}^2$ wurde so für eine $d_{i\text{-Si}} = 2 \mu\text{m}$ dicke Solarzelle realisiert. Ausgehend von diesem Niveau lassen Kombinationen mit den in dieser Arbeit besprochenen optischen Verbesserungen (wie der Einsatz eines hochtransparenten Frontkontakt-ZnO:Al und ein optimierter Rückreflektor) weiter gesteigerte Zellstromdichten erwarten. Um dieses QE -Steigerungspotential jedoch auch für den industriell relevanten – und von der p -Seite beleuchteten – Stapelzellen-Ansatz verwerten zu können, müssen zunächst p -dotierte $\mu\text{c-SiC}$ -Schichten mit ähnlichen Eigenschaften entwickelt werden.

Die bisherigen Lighttrapping-Konzepte basieren auf ergodischen Systemen, d.h. auf statistischer Lichtstreuung. Dem Lighttrapping sind dabei Grenzen gesetzt, da ein wesentlicher Teil des Lichts wieder ausgekoppelt wird. Eine Abweichung von solchen Systemen sollte höhere Quanteneffizienzen bis hin zu $QE > 1$ ermöglichen. Exemplarisch seien vier verschiedene Ansätze erwähnt, die ein deutliches Effizienz-Steigerungspotential, aber auch viele technologische Herausforderungen für eine industrielle Verwertung besitzen.

- **Nanopartikel:** Durch Plasmonenanregung [192] an metallischen Nanopartikeln kann die Quanteneffizienz gesteigert werden. Als Beispiel sei hier eine Idee in der Arbeit von Pillai et al. [193] erwähnt. Es ist besonders vielversprechend, elliptische Silber-Nanopartikel mit einer Hauptachsenlänge von ca. 200 nm in den Zellaufbau zwischen photovoltaischer Absorberschicht und Rückreflektor zu integrieren. Photonen einer Wellenlänge nahe der Oberflächenplasmonen-Resonanz, die beim ersten Durchgang durch die Solarzelle nicht absorbiert wurden, können dann durch Wechselwirkung mit den Nanopartikeln gestreut werden. Dadurch kann erreicht werden, dass die Reflexionscharakteristik in einer günstigen Weise deutlich von der lambertschen Lichtstreuung abweicht, so dass sekundäre Reflexionsverluste verringert werden.
- **Photonische Kristalle:** Der Einsatz von photonischen Kristallen kann benutzt werden, um (spektral selektiv) besonders effektiv reflektierende Rückkontakte zu realisieren [194, 195]. In Stapelzellen könnten photonische Kristalle dazu verwendet werden, die Photonen spektral möglichst

6 Lighttrapping-Limits

effektiv auf die unterschiedlichen Einzelzellen zu verteilen. Daneben könnten photonische Kristalle alternativ dazu eingesetzt werden, das einfallende Licht eines bestimmten Spektralbereichs in große Winkel zu streuen und im Gegenzug das Herausstreuen aus der Zelle zu verhindern.

- **Hochkonversion:** Die Hochkonversion von Photonen (*up-conversion*) ermöglicht die Nutzung von Photonen mit einer Energie, die kleiner ist als die Bandlückenenergie des photovoltaischen Absorbermaterials: $E < E_{\text{gap,Si}}$. Dazu ist auf der der Sonne abgewandten Seite der Solarzelle ein Hochkonverter angebracht [196]. In diesem werden die von der Solarzelle nicht absorbierten langwelligen Photonen absorbiert. Über ein Zwischen-niveau wird in einem zweistufigen Absorptionsprozess ein Elektron-Loch-Paar mit $E > E_{\text{gap,Si}}$ erzeugt. Im Fall einer einstufigen, strahlenden Rekombination dieses Elektron-Loch-Paars wird ein von der Solarzelle verwertbares Photon erzeugt.
- **Herunterkonversion:** Im Fall der Herunterkonversion (*down-conversion*) wird der Anteil der Thermalisierungsverluste reduziert. Kurzwellige Photonen mit Energie $E > 2 \cdot E_{\text{gap}}$ werden nach der Absorption in einem speziellen photonischen Material, das zwischen Sonne und Solarzelle angebracht ist, durch einen zweistufigen Rekombinationsprozess in zwei von der Solarzelle verwertbare Photonen umgewandelt [197]. Dadurch erweitert sich der nutzbare Spektralbereich in den kurzwelligen Spektralbereich, was prinzipiell $QE > 1$ für bestimmte Wellenlängen ermöglichen könnte.

6.5 Abschätzung möglicher Zellstromdichten

Nachdem in den vergangenen Abschnitten verschiedene Möglichkeiten zur Steigerung der Quanteneffizienz besprochen wurden, soll die zu erwartende Zellstromdichte bei Kombination der einzelnen im Rahmen dieser Arbeit experimentell realisierten optischen Verbesserungen abgeschätzt werden. Darüber hinaus soll ein Ausblick auf eine voraussichtlich erreichbare Zellstromdichte bei weiterer Optimierung der optischen Komponenten erfolgen. Dazu werden zunächst die einzelnen Optimierungsmöglichkeiten diskutiert. Anschließend werden eine aus der Kombination der Verbesserungen zu erwartende Quanteneffizienz und die zugehörige Zellstromdichte auf Basis der Theorie von Deckman et al. bestimmt.

6.5.1 Diskussion weiterer optischer Verbesserungen

Es wird zwischen den Abschätzungen eines „Kombinations-Limits“ und eines „Ausblicks-Limits“ unterschieden. Das Kombinations-Limit fasst im Wesentlichen die bereits experimentell einzeln realisierten optischen Verbesserungen zusammen. Das Ausblicks-Limit betrachtet dahingegen denkbare weitere optische Verbesserungen. Im Folgenden werden die einzelnen Einflussgrößen auf die Quanteneffizienz angesprochen und die für die beiden Limits jeweils verwendeten optischen Verbesserungen diskutiert. In Tab. 6.4 sind die für die folgenden Abschätzungen verwendeten Annahmen als Übersicht dargestellt.

- **Lichteinkopplungseffizienz:** Die Lichteinkopplungseffizienz hängt von den verwendeten Brechungsindizes ab und kann experimentell nicht (wie im Modell von Deckman et al. angenommen) bis auf das Niveau verschwindender primärer Reflexion gesteigert werden. Das hier verwendete Glassubstrat besitzt im Spektralbereich von 350 nm bis 1100 nm eine mittlere Reflexion von 8,5 % (zwei Luft-Glas Grenzflächen). Verwendet man an einer der beiden Grenzflächen eine Antireflexionsbeschichtung z.B. aus einem $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Mehrschichtsystem der Firma *Berliner Glas*, so reduziert sich die Gesamtreflexion um 2,3 % auf durchschnittlich 6,2 %. An der gegenüberliegenden Seite kann in der Solarzelle durch den Einsatz z.B. einer SiO_xN_y -Zwischenschicht (mit gradueller Brechungsindexvariation) zwischen Glas und Frontkontakt die primäre Reflexion im Solarzellenaufbau um weitere 0,7 % (untere Abschätzung für $n_{1,\text{SiON}} = 1,7$) reduziert werden (siehe z.B. [198]). Entsprechend wird hier für beide Limit-Berechnungen eine Reduktion der primären Reflexion auf insgesamt 5,5 % (spektral-unabhängig) angenommen.

Die Abweichungen der auf der Theorie von Deckman et al. basierenden Rechnungen von den experimentell erzielten Quanteneffizienzen im Spektralbereich von ca. 500 nm bis ca. 750 nm beruhen vermutlich (vergl. Abschn. 6.4.2, S. 140) auf einer experimentell nicht vollständig realisierten Entspiegelung vor allem der Zinkoxid-Silizium Grenzfläche. Der Einsatz einer TiO_2 -Zwischenschicht an dieser Grenzfläche hat eine bessere Lichteinkopplung zur Folge und halbiert in etwa den Unterschied zwischen Rechnung und Experiment. Für das Kombinations-Limit wird daher die Halbierung der Abweichung verwendet. Die eingesetzte TiO_2 -Zwischenschicht besitzt noch Optimierungspotential bezüglich ihrer Transparenz [139], so dass für das Ausblicks-Limit eine Reduktion der Differenz zwischen Rechnung und Experiment (im Spektralbereich 500 nm bis 750 nm) auf ein Viertel des Werts angenommen wird (durch Subtraktion).

Die im langwelligen Spektralbereich beobachtete Abweichung zwischen Rechnung und Experiment (vergl. Abb. 6.3, S. 132) liegt vermutlich an der Abnahme des ZnO:Al -Brechungsindex insbesondere für $\lambda > 900$ nm. Entsprechend wird in den beiden folgenden Limit-Abschätzungen dieser in den Rechnungen zunächst überschätzte Anteil nachträglich durch Subtraktion korrigiert.

- **Hochtransparentes und ideal streuendes Frontkontakt-TCO:** Ein optimaler ZnO:Al -Frontkontakt weist bei hoher Transmission eine starke Lichtstreuung in große Winkelbereiche, eine maximierte Ladungsträgerbeweglichkeit und eine ideal zwischen elektrischen und optischen Anforderungen balancierte Ladungsträgerdichte auf. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Referenz-Frontkontakte (mit $\text{TDM} = 1$ wt%) besitzen bereits eine sehr effiziente Lichtstreuung [29], wie auch ein Vergleich mit Rechnungen auf Basis von ideal diffuser Lichtstreuung (Deckman et al.) gezeigt hat (vergl. Abb. 6.1, S. 128).

6 Lighttrapping-Limits

In dieser Arbeit wurden $T_S = 375^\circ\text{C}$ und $\text{TDM} = 0,5\text{ wt}\%$ als optimierte Depositionsparameter identifiziert (siehe S. 104). Für das Kombinations-Limit wird die Absorption einer mit diesen Parametern deponierten ZnO:Al-Schicht verwendet. Die Beweglichkeit weist mit Blick auf die höchsten, veröffentlichten Werte ($\mu \approx 60\text{ cm}^2/\text{Vs}$, vergl. Abschn. 2.2.1 und [44]) noch Steigerungspotential auf. Bei Annahme einer zukünftigen Steigerung der Beweglichkeit erhöht sich die Transmission eines elektrooptisch optimal balancierten Frontkontakts im NIR-Spektralbereich. Daher wird für das Ausblicks-Limit die gemessene Absorption eines im Vakuum getemperten ZnO:Al-Frontkontakts mit $n = 1,5 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ (vergl. □, Tab. 5.1, S. 100 und Abb. 5.2, S. 102) angenommen.

- **Verringerte Absorption im dotierten Silizium:** Für den im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich betrachteten Fall von *p-i-n* Solarzellen mit dotierten *p*-Si und *n*-Si Schichten besteht nur ein geringes optisches Verbesserungspotential dieser Schichten auf kurzer Zeitskala. Diese Thematik wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Daher wird für die Berechnung des Kombinations-Limits eine unveränderte Dicke der dotierten Siliziumschichten von 15 nm (*p*-Si) bzw. 20 nm (*n*-Si) verwendet. Für das Ausblicks-Limit wird von einer Reduktion der Absorption in den dotierten Schichten ausgegangen, die einer Reduktion der Schichtdicke um jeweils 5 nm entspricht. Dazu könnte unter anderem das von Huang et al. vorgestellte Konzept dienen [191].
- **Erhöhte Absorption im intrinsischen Silizium:** Der Absorptionskoeffizient von mikrokristallinem Silizium ist eng verknüpft mit den elektrischen Eigenschaften wie der offenen Klemmenspannung. Ausführliche Optimierungen haben zu dem in dieser Arbeit verwendeten Standard-Prozess für die $\mu\text{c-Si:H}$ -Deposition geführt [33], der auch für die hier betrachteten Abschätzungen weiterhin als Grundlage dienen soll. Daher wird im Folgenden eine Steigerung der Absorption im intrinsischen Silizium lediglich hinsichtlich einer Erhöhung der Absorberschichtdicke diskutiert.
- **Verbesserter Rückreflektor:** Die parasitäre Absorption am Rückreflektor besitzt vermutlich das signifikanteste Verbesserungspotential. In Experimenten zum Einsatz einer 50 nm dicken SiO_2 -Zwischenschicht wurde eine deutliche *QE*-Steigerung realisiert (vergl. Abb. 6.7, S. 138). Ein Vergleich mit Rechnungen auf Basis von Deckman et al. zeigte, dass die Verwendung einer auf ein Drittel reduzierten Rückkontakt-ZnO/Ag-Absorption die experimentell realisierte *QE*-Steigerung in Rechnungen gut reproduziert (vergl. Abschn. 6.4.1, S. 137). Zur Lösung des elektrischen Kontaktierungsproblems könnten z.B. Punktkontaktierungsmethoden zum Einsatz kommen (vergl. z.B. [199]), welche vermutlich lediglich einen geringen Bruchteil der Rückkontaktfläche beanspruchen. Daher wird für das Kombinations-Limit eine Rückreflektorverbesserung auf $(1/3) \cdot A_{\text{Rück-ZnO/Ag}}$ verwendet. Für das Ausblicks-Limit wird dahingegen ähnlich der Arbeit von Vaněček et al. [122] ein dielektrischer Rückreflektor mit einer Reflektivität von 98 % betrachtet.

6.5 Abschätzung möglicher Zellstromdichten

		Kombination	Ausblick
Lichteinkopplung	R_{Front}	5,5 %	5,5 %
	Abweichung 500 . . . 750 nm	auf 1/2	auf 1/4
	Abweichung > 950 nm	unverändert	unverändert
Frontkontakt	Lichtstreuung	lambertsch	lambertsch
	Absorption	TDM=0,5 wt%	$n = 1,5 \cdot 10^{20}$
<i>p</i> -Si, <i>n</i> -Si	Schichtdicke	15 nm, 20 nm	10 nm, 15 nm
<i>i</i> -Si	α und Dicke	unverändert	unverändert
Rückreflektor	$A_{\text{Rück-ZnO/Ag}}$	auf 1/3	2 %

Tabelle 6.4: Zusammenstellung der für die beiden Abschätzungen auf Basis der Theorie von Deckman et al. verwendeten optischen Eigenschaften. Eine separate und detaillierte Diskussion dazu findet sich im Text.

6.5.2 Abschätzungen einer realisierbaren Quanteneffizienz

Auf Grundlage der soeben diskutierten optischen Verbesserungen werden mit Hilfe der Theorie von Deckman et al. mögliche QE -Verläufe für die Kombination der verschiedenen Optimierungen berechnet. Die Verwendung dieser Theorie impliziert die Annahme einer lambertschen Lichtstreuung. Rechnungsergebnisse und experimentelle Daten sind in Abb. 6.10 gegenübergestellt. Die zugehörigen Stromdichten (in mA/cm^2) sind in Klammern angegeben. Die experimentellen Daten beruhen auf den bereits optimierten, hochtransparenten Frontkontakten (TDM = 0,5 wt%; rote, gestrichelte Linien). Die Kombination der optischen Verbesserungen, wie sie in den Annahmen des Kombinations-Limits (vergl. Tab. 6.4) betrachtet wird, liefert gegenüber dem Experiment einen deutlichen Zugewinn für die (errechnete) Quanteneffizienz (grüne, durchgezogene Linien) von $1,9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ für $d_{i\text{-Si}} = 1 \mu\text{m}$. Die Verwendung der zum Ausblicks-Limit gehörenden Annahmen führt zu den höchsten errechneten QE -Verläufen mit einer zugehörigen Zellstromdichte von $27,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ($d_{i\text{-Si}} = 1 \mu\text{m}$). Das mögliche Steigerungspotential gegenüber dem Kombinations-Limit fällt mit $1,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ wegen der bereits sehr hohen Werte etwas geringer aus. Im langwelligen Spektralbereich ist die experimentell erzielte QE einer Zelle mit $d_{i\text{-Si}} = 1,9 \mu\text{m}$ höher als die für die beiden Limits im Fall von $d_{i\text{-Si}} = 1 \mu\text{m}$ errechnete.

Abbildung 6.11 zeigt die zugehörigen Zellstromdichten j_{QE} in Abhängigkeit der in der Rechnung verwendeten intrinsischen Siliziumdicke. Zum Vergleich sind das Absorptionslimit nach Tiedje et al., experimentelle Zellergebnisse und die Simulationsergebnisse von Vaněček et al. angegeben. Nach den hier diskutierten Abschätzungen sollte zur Erreichung von Zellstromdichten $j_{\text{QE}} \geq 30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ durch Kombination der optisch realisierten Optimierungen auf kurzer Zeitskala voraussichtlich eine intrinsische Siliziumdicke von $2,5 \mu\text{m}$ bis $3,0 \mu\text{m}$ benötigt werden. Diese Dicke könnte langfristig (Ausblicks-Limit) auf $d_{i\text{-Si}} < 2 \mu\text{m}$ reduziert werden. Die minimale Absorberschichtdicke im theoretischen Absorptionslimit für lambertsche Lichtstreuung nach Tiedje et al. (keine parasitäre Absorp-

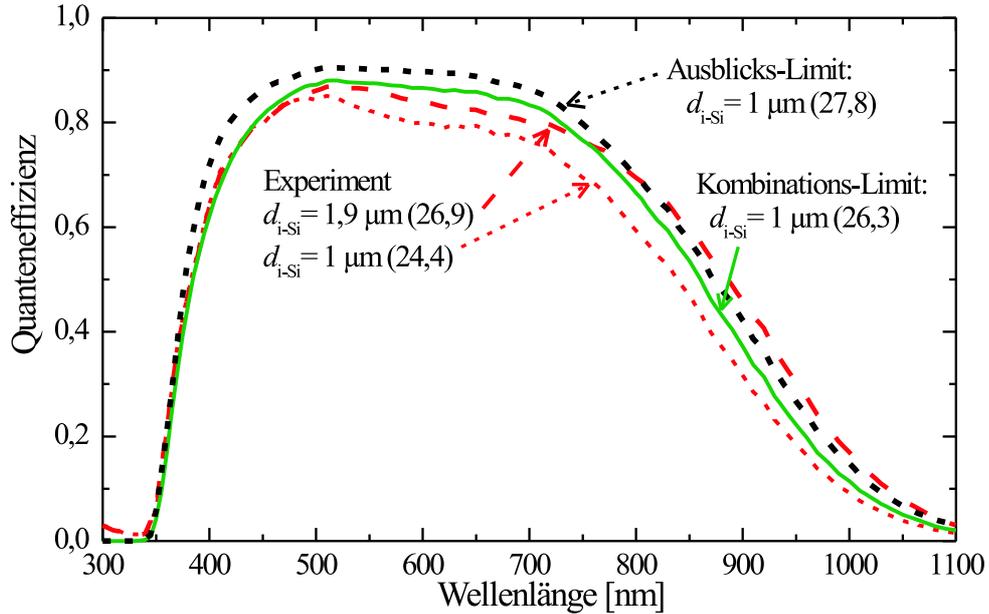


Abbildung 6.10: Experimentelle Quanteneffizienzen von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen mit unterschiedlichen intrinsischen Siliziumdicken $d_{\text{i-Si}}$ und unter Verwendung eines hochtransparenten Frontkontakts mit TDM = 0,5 wt% (rote, gestrichelte Linien). Daneben sind Rechnungen auf Basis der Theorie von Deckman et al. für die Kombinations-Limit-Annahmen (grüne, durchgezogene Linie) bzw. für die Ausblicks-Limit-Annahmen (schwarze, gestrichelte Linie) gezeigt (vergl. Tab. 6.4). Die zugehörige Zellstromdichte für den gesamten Spektralbereich ist in mA/cm^2 angegeben.

tion, keine primäre Reflexion; blaue, gestrichelte Linie) beträgt dahingegen für die betrachtete Stromdichte von $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ lediglich $d_{\text{i-Si}} \approx 0,5 \mu\text{m}$.

Hinsichtlich der Absolutwerte der errechneten Zellstromdichten ist zu beachten, dass die Messgenauigkeit des Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{i-Si}}$ von $\pm 20\%$ eine Ungenauigkeit von ca. $\pm 0,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ vorgibt. Die errechneten QE_{Deckman} liefern demgegenüber eine hohe Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Zellstromdichten. Weiterhin sollten sich relative Änderungen der Quanteneffizienz auf Basis der Theorie von Deckman et al. gut vorhersagen lassen. Die hier abgeschätzte Zellstromdichte im Kombinations-Limit erscheint auch im Vergleich mit experimentellen Daten anderer Gruppen plausibel. So berichten z.B. Keevers et al. über eine experimentell realisierte Zellstromdichte von $29,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei intrinsischer Absorberschichtdicke von $2,2 \mu\text{m}$ [200]. Dieses Ergebnis basiert auf ausführlicher optischer Optimierung (insbesondere Minimierung der Reflexionsverluste) und dem Zellkonzept der Firma *CSG Solar*, welche dünne Filme aus polykristallinem Silizium einsetzt. Dieses experimentelle Ergebnis kann trotz des verschiedenen Zellkonzepts als Vergleich dienen, da die Verläufe der Absorptionskoeffizienten von kristallinem Silizium und $\mu\text{c-Si:H}$ sehr ähnlich sind (vergl. Abb. 2.2, S. 8), und sich die Unterschiede in der errechneten j_{QE} spektral gemittelt aufheben. Die im Detail unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten kommen durch einen geringen Anteil der amorphen Phase in $\mu\text{c-Si:H}$ zustande.

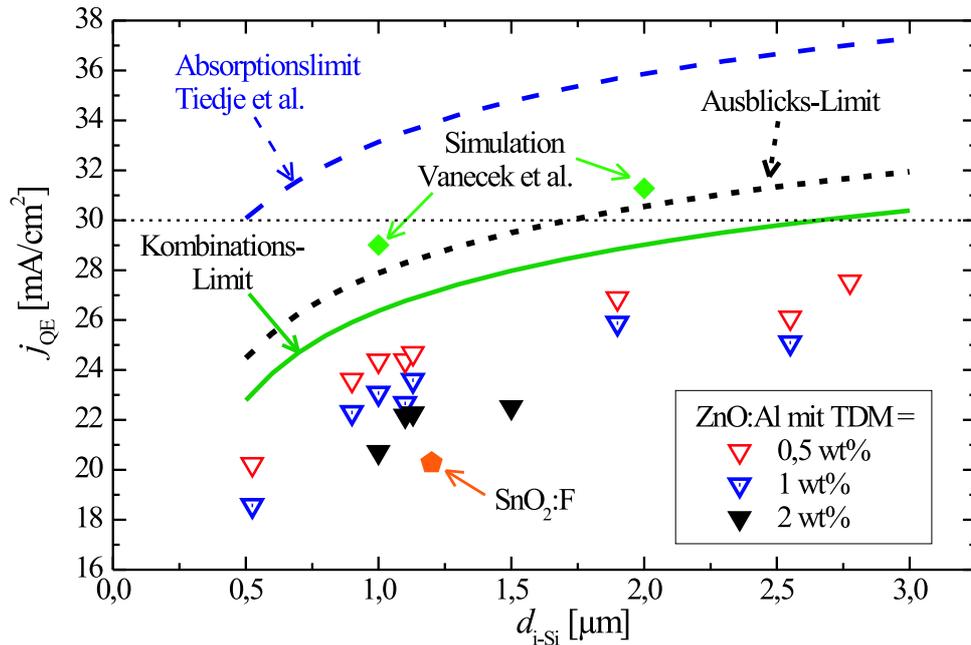


Abbildung 6.11: Errechnete Zellstromdichte für den gesamten Spektralbereich in Abhängigkeit der intrinsischen Siliziumdicke d_{i-Si} einer μc -Si:H-Solarzelle. Die in Tab. 6.4 aufgeführten Annahmen wurden zur Berechnung des Kombinations- bzw. Ausblicks-Limits verwendet. Experimentelle Daten von Solarzellen mit ZnO:Al-Frontkontakten (Dreiecke) bzw. einem kommerziellen SnO₂:F beschichteten Glassubstrat (orangefünes Fünfeck) sowie in der Literatur von Vaněček et al. präsentierten Simulationen (grüne Rauten) sind analog zu Abb. 6.2 (S. 130) angegeben. Zum Vergleich dient ferner das gemäß Gl. (2.20) errechnete theoretische Absorptionslimit nach Tiedje et al.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden berechnete Quanteneffizienzen mit experimentellen Daten verglichen. Es zeigte sich, dass die Rechnungen auf Basis von Deckman et al. die Experimente gut reproduzieren können. Mit Hilfe dieser Rechnungen wurde anschließend das QE -Steigerungspotential näher studiert. Ein beträchtlicher Teil der Photonen wird primär ($\hat{=}$ 3,5 mA/cm² bei $d_{i-Si} = 1 \mu\text{m}$) oder sekundär ($\hat{=}$ 8,4 mA/cm² bei $d_{i-Si} = 1 \mu\text{m}$) reflektiert und kann wegen des geringen Absorptionsvermögens des intrinsischen Siliziums auch durch Abschwächung der Verlustmechanismen nicht genutzt werden.

Unter den vermeidbaren parasitären Absorptionen besitzen die Optimierung des Frontkontakt-TCOs und des Rückreflektors das signifikanteste QE -Steigerungspotential. In Abhängigkeit der intrinsischen Siliziumdicke wurde der Spektralbereich identifiziert, der für eine weitere Transmissions-Steigerung besonders relevant bzw. für die Absorption zusätzlicher optischer Komponenten besonders schädlich ist.

Verbesserungen des Rückreflektors wurden mit Hilfe einer SiO₂-Zwischenschicht realisiert und in Kombination mit der Frontkontakt-Transmission in

6 *Lightrapping-Limits*

Rechnungen studiert. Dabei wurde aufgezeigt, dass mit verringerter Frontkontakt-Absorption eine Verbesserung des Rückreflektors immer bedeutender wird. Der Einsatz einer Antireflexionsschicht aus TiO_2 zwischen Frontkontakt und Silizium hat experimentell die Signifikanz einer optimierten Brechungsindexanpassung aufgezeigt und so den Unterschied zwischen Modell und Experiment reduziert. Basierend auf den realisierten optischen Verbesserungen wurde zum Abschluss des Kapitels mit Rechnungen auf Basis von Deckman et al. eine mögliche Quanteneffizienz und Zellstromdichte bei Kombination der optischen Verbesserungen abgeschätzt. Analog wurde ein auf mittlerer Zeitskala möglicherweise erreichbares Quanteneffizienz-Niveau bei Annahme weiterer optischer Verbesserungen ermittelt. Demnach sollten Zellstromdichten in der Größe von 30 mA/cm^2 mit intrinsischen Absorberschichtdicken $d_{\text{i-Si}} \approx 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $3,0 \text{ }\mu\text{m}$ bereits durch Kombination der vorhandenen optischen Verbesserungen erzielbar sein.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Lichtausbeute und den optischen Verlustmechanismen in Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Dabei stand die Optimierung des ZnO:Al-Frontkontakts im Mittelpunkt der Untersuchungen. Dieser wurde durch die Kombination von rf-Magnetron-Sputterdeposition von einem keramischen Target und nasschemischem Ätzen hergestellt.

Zunächst erfolgte eine materialwissenschaftliche Untersuchung der ZnO:Al-Filme. In Abhängigkeit der beiden Depositionsparameter Substrat-Temperatur und Targetdotiermenge wurden drei Parameterpaarbereiche mit grundlegend verschiedenen Film-Typen (Typ I, II und III) identifiziert. Bei niedrigen Substrat-Temperaturen und Targetdotiermengen treten nach dem Ätzen scharfkantige, lateral kleine Körner der Größe von ca. 300 nm in der Oberflächentopographie auf (Typ I). Im Fall von hohen Targetdotiermengen und hohen Substrat-Temperaturen besteht die Oberflächentopographie nach dem Ätzen aus vielen kleinen und flachen Kratern mit Tiefen bis zu ca. 100 nm sowie vereinzelt aus großen Kratern (Typ III). In einem mittleren Targetdotiermengen- und Substrat-Temperatur-Bereich entsteht durch das Ätzen eine Oberflächenbedeckung aus nahezu gleichmäßig verteilten Kratern mit Durchmessern von 1 μm bis 3 μm und Tiefen von 150 nm bis 400 nm (Typ II). Diese Krater besitzen einen typischen Öffnungswinkel im Bereich von 115° bis 140° und die zugehörige Oberfläche eine vergleichsweise hohe RMS-Rauigkeit (110 nm bis 150 nm). Gegenüber den Typ I und Typ III Filmen weisen die Typ II Filme in Röntgenbeugungsspektren eine um $0,1^\circ$ zu größeren Winkeln verschobene (002)-Peakposition um $34,5^\circ$ und die mit $D \geq 40$ nm ausgedehntesten kohärent streuenden Bereiche auf. In Hall-Effekt-Messungen zeigen Typ II Filme tendenziell die höchsten für das jeweilige Target gemessenen Ladungsträgerdichten und Beweglichkeit sowie die stärkste Lichtstreuung.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde das von Kluth entwickelte modifizierte Thornton Modell [13] um den hier zum ersten Mal zusätzlich betrachteten Einfluss der Targetdotiermenge auf das Ätzverhalten erweitert. Mit Blick auf andere Arbeiten in der Literatur [13, 110, 111, 166] wurde postuliert, dass bei gesputterten ZnO:Al-Filmen der Film-Typ von III über II zu I durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen verändert werden kann: Verringerung der Substrat-Temperatur, Verringerung der Targetdotiermenge, Erhöhung des Depositionsdrucks sowie durch Erhöhung der O_2 -Zugabe zum Depositionsgasgemisch.

Des Weiteren wurde der Einfluss einer Temperatur-Nachbehandlung im Vakuum auf die ZnO:Al-Filmeigenschaften untersucht. In Abhängigkeit der Depositionsparameter wird sowohl eine Abnahme als auch eine Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet. Für die standardmäßig verwendeten Referenz-Frontkontakte wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals gezeigt, dass bei nahezu konstanter Beweglichkeit die Ladungsträgerdichte beim Tempern um einen

7 Zusammenfassung und Ausblick

Faktor von ca. drei abnimmt. Entsprechend erhöht sich die Transparenz im langwelligen Spektralbereich signifikant. Hinsichtlich der Oberflächentopographie von bereits geätzten ZnO:Al-Schichten wird keine Modifikation durch das Tempern beobachtet. Somit stellen im Vakuum getemperte ZnO:Al-Schichten ein experimentelles Modellsystem dar: durch Variation der Temper-Intensität kann die Transmission graduell auf Kosten der Leitfähigkeit gesteigert werden. Dabei ist die Oberflächentopographie konstant und somit entkoppelt von den ansonsten über die Depositionsparameter fest mit dem Ätzverhalten verknüpften elektro-optischen Eigenschaften.

Durch den Einsatz des experimentellen Modellsystems als Frontkontakt in Silizium-Dünnschichtsolarzellen wurde der Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichte und Transparenz des Frontkontakts und der Zellstromdichte studiert. Auf Basis dieser experimentellen Daten konnte mit Hilfe von Rechnungen für Solarmodule abgeschätzt werden, dass eine Ladungsträgerdichte von $n \approx 2,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ die elektrischen und optischen Anforderungen des ZnO:Al-Frontkontakts optimal balanciert. Erste a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelzell-Module mit einem anfänglichen Aperturwirkungsgrad von 11,1% bei einer Aperturfläche von 64 cm^2 bestätigen das Wirkungsgrad-Steigerungspotential gegenüber den Referenz-Frontkontakten in der Größenordnung von 5% relativ. Dieser Wirkungsgrad gehört zu den höchsten in Europa im Labor demonstrierten Modulwirkungsgraden auf Basis von a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$.

Aus der Materialeigenschafts-Studie wurden ZnO:Al-Frontkontakte mit optimal balancierten elektro-optischen Eigenschaften und idealer Lichtstreuung entwickelt, die verbesserte Solarzeleigenschaften versprechen. Eine Oberflächentopographie vom Typ II ermöglicht hohe Zellstromdichten kombiniert mit hohen offenen Klemmenspannungen. Als optimierte Depositionsparameter wurde eine Targetdotiermenge von 0,5 wt% kombiniert mit einer Substrat-Temperatur von ca. 360°C ermittelt. Mit diesen Frontkontakten wurden Stromdichten in mikrokristallinen Silizium-Solarzellen von bis zu $25,0 \text{ mA/cm}^2$ bei intrinsischer Siliziumdicke von $1,1 \mu\text{m}$ und bis zu $26,9 \text{ mA/cm}^2$ bei einer Schichtdicke von $1,9 \mu\text{m}$ realisiert. Diese Zellstromdichten gehören zu den höchsten in der Literatur veröffentlichten Werten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf TCO-Substrat und stellen eine Steigerung um ca. 5% relativ bzw. $\geq 1 \text{ mA/cm}^2$ absolut gegenüber dem derzeit verwendeten, hochqualitativen Referenz-Frontkontakt dar.

Abschließend wurden Erkenntnisse zu Limitierungen des Lighttrappings durch die Anwendung von theoretischen Modellen gewonnen. Der Vergleich zwischen experimentellen Resultaten und errechneten Quanteneffizienzen auf Basis der Theorie von Deckman et al. [136] zeigte eine hohe Übereinstimmung. Mit Hilfe von Rechnungen auf Basis dieser Theorie wurde das Quanteneffizienz-Steigerungspotential spektral für verschiedene Komponenten des Bauteils ausgewertet. Dabei zeigte sich, dass ein beträchtlicher Teil der Photonen primär oder sekundär reflektiert wird und wegen des geringen Absorptionsvermögens des intrinsischen Siliziums bei lambertscher Lichtstreuung in dem hier betrachteten Solarzellen- und Lighttrapping-Konzept nicht genutzt werden kann. Daneben besitzen die Steigerung der Transmission des Frontkontakts und die Erhöhung der Reflektivität des Rückkontakts das signifikanteste Steigerungspotential. Verbesserungen des Rückreflektors (durch Einsatz einer SiO_2 -Zwischenschicht) und

der Einsatz einer Brechungsindexanpassung (TiO_2 zwischen Frontkontakt und Silizium) wurden sowohl in Experimenten als auch mit Rechnungen im Hinblick auf ihr Stromsteigerungs-Potential betrachtet. Basierend auf den realisierten optischen Verbesserungen wurde eine mögliche Quanteneffizienz und Zellstromdichte bei Kombination von optischen Verbesserungen abgeschätzt. Demnach sollten Zellstromdichten im Bereich von $\approx 30 \text{ mA/cm}^2$ mit intrinsischen Absorberschichtdicken $d_{\text{i-Si}} \approx 2,5 \mu\text{m}$ durch Kombination der einzeln bereits realisierten optischen Verbesserungen erzielbar sein.

Ausblick

Einer der nächsten Ziele kommender Arbeiten ist die experimentelle Kombination der besprochenen und einzeln demonstrierten optischen Verbesserungen, um das vorhergesagte Stromdichteniveau von 30 mA/cm^2 experimentell zu realisieren. Daneben wurde in dieser Arbeit die Relevanz einer verminderten Rückreflektor-Absorption quantifiziert. An dieser Stelle des Bauteils erfolgten bislang lediglich erste Experimente, die jedoch ein deutliches Verbesserungspotential erhoffen lassen.

Auch hinsichtlich des Einsatzes von Brechungsindexanpassungs-Schichten am Frontkontakt können aufbauend auf den Ergebnissen mit gesputtertem TiO_2 in naher Zukunft weitere optische Verbesserungen realisiert werden. So hat eine Arbeit von Yamada et al. [201] kürzlich gezeigt, dass durch Tempern in H_2 -Atmosphäre reaktiv gesputterte und mit Niob dotierte, amorphe TiO_2 -Filme in die Anatase-Struktur kristallisieren. Dabei zeigen die Filme einen abrupten Leitfähigkeits-Anstieg um ca. vier Größenordnungen. Nach der Deposition getemperte Filme könnten folglich geeignete Eigenschaften für die Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen besitzen. In diesem Kontext ist es interessant zu untersuchen, wie sich mit TiO_2 überzogene, geätzte Frontkontakt-ZnO:Al-Schichten beim Tempern in verschiedenen Atmosphären und im Vakuum verhalten. Neben der Kristallisation des TiO_2 in die von ihren Eigenschaften her günstige Anatase-Struktur könnte auch die Ladungsträgerbeweglichkeit des Zinkoxids gesteigert werden, wie Temper-Experimente mit Abdeckschichten angedeutet haben [169].

Aus materialphysikalischer Sicht bleibt die nähere Untersuchung der mikroskopischen Ursachen des beobachteten Temper-Effekts spannend. Die hier gezeigten Experimente konnten lediglich erste Indizien hinsichtlich der Ursache für den beobachteten Effekt liefern. Basierend auf den vorgestellten Beobachtungen versprechen Temper-Experimente in einer ^{18}O -Atmosphäre mit nachfolgenden SIMS-Analysen weitergehende Einblicke. Bezüglich des mikroskopischen Verständnisses zwischen Zinkoxid-Eigenschaften und der sich während des Ätzens ausbildenden Oberflächentopographie konnte die Erkenntnis beigetragen werden, dass die Targetdotiermenge einen zusätzlichen und bedeutsamen Einfluss besitzt. Die ein effizientes Lighttrapping ermöglichenden Typ II ZnO:Al-Schichten wurden ausführlich charakterisiert. Ein detaillierterer Zusammenhang zwischen der Oberflächentopographie des Frontkontakts und dem Lighttrapping kann durch den Einsatz des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten experimentellen Modellsystems für andere Oberflächentopographie-Typen gewonnen wer-

7 Zusammenfassung und Ausblick

den. Daneben verspricht die Messung und Auswertung der winkelabhängigen Streucharakteristik der unterschiedlichen Oberflächentopographie-Typen weitere wertvolle Erkenntnisse (vergl. z.B. [25, 26]).

Die industrielle Anwendbarkeit der demonstrierten Optimierungskonzepte erfordert besondere Anstrengungen in der Übertragung auf kosteneffektive Prozesse. Ferner verbleibt die Aufskalierung auf ein hinreichend kostengünstiges Trägersubstrat. Dazu wird voraussichtlich die Entwicklung von geeigneten Barriere- und Haftvermittlungs-Schichten zwischen Substrat und Frontkontakt von zentraler Bedeutung sein. Diese Zwischenschichten besitzen das zusätzliche Potential einer verbesserten Brechungsindexanpassung und könnten für die Langzeitstabilität eine entscheidende Rolle spielen. Mit Blick auf die zu gewährende Garantiedauer von Photovoltaik-Modulen kommt gerade der Langzeitstabilität eine zentrale Bedeutung für die kommerzielle Verwertung jeglicher Optimierungen zu.

Literaturverzeichnis

- [1] GOETZBERGER, A. ; HEBLING, C. ; SCHOCK, H.-W.: Photovoltaic materials, history, status and outlook. In: *Materials Science and Engineering R* 40 (2003), S. 1–46
- [2] MILES, R. W.: Photovoltaic solar cells: Choice of materials and production methods. In: *Vacuum* 80 (2006), S. 1090–1097
- [3] BENNER, J. P. ; KAZMERSKI, L.: Photovoltaics: Gaining greater visibility. In: *IEEE Spectrum* 36 (1999), S. 34–42
- [4] MAYCOCK, P.: PV Review. In: *Refocus* 6 (2005), S. 18–22
- [5] HEGEDUS, S.: Thin Film Solar Modules: The Low Cost, High Throughput and Versatile Alternative to Si Wafers. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14 (2006), S. 393–411
- [6] GREEN, M. A.: Consolidation of Thin-film Photovoltaic Technology: The Coming Decade of Opportunity. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14 (2006), S. 383–392
- [7] CHOPRA, K. L. ; PAULSON, P. D. ; DUTTA, V.: Thin-Film Solar Cells: An Overview. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12 (2004), S. 69–92
- [8] KESHNER, M. S. ; ARYA, R. R.: Super Large Scale Manufacturing of Thin-film PV Modules. In: *Proceedings of the 15th International Photovoltaics Science & Engineering Conference PVSEC*. Shanghai, China, 2005
- [9] ALSEMA, E. A. ; WILD-SCHOLTEN, M. J. ; FTHENAKIS, V. M.: ENVIRONMENTAL IMPACTS OF PV ELECTRICITY GENERATION - A CRITICAL COMPARISON OF ENERGY SUPPLY OPTIONS. In: *Proceedings of the 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Dresden, Germany, 2006
- [10] LÖFFL, A. ; WIEDER, S. ; RECH, B. ; KLUTH, O. ; BENEKING, C. ; WAGNER, H.: Al-Doped ZnO Films For Thin-Film Solar Cells With Very Low Sheet Resistance and Controlled Texture. In: *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Barcelona, Spain, 1997
- [11] LÖFFL, A.: *Präparation hochleitfähiger, transparenter Zinkoxidschichten mit kontrollierter Texturierung für Dünnschichtsolarzellen*, Fachhochschule München, Diplomarbeit, 1997

Literaturverzeichnis

- [12] SELVAN, J. A. A.: *ZnO for thin film solar cells*, Université de Neuchâtel, Switzerland, Diss., 1998
- [13] KLUTH, O.: *Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, Diss., 2001
- [14] SZE, S. M.: *SEMICONDUCTOR DEVICES Physics and Technology*. John Wiley & Sons, 1985
- [15] GREEN, M. A.: *SOLAR CELLS, Operating Principles, Technology and System Applications*. The University of New South Wales, 1992
- [16] STAEBLER, D. L. ; WRONSKI, C. R.: Reversible Conductivity Changes in discharge-produced amorphous Si. In: *Applied Physics Letters* 31 (1977), S. 292–294
- [17] VETTERL, O. ; FINGER, F. ; CARIUS, R. ; HAPKE, P. ; HOUBEN, L. ; KLUTH, O. ; LAMBERTZ, A. ; MÜCK, A. ; RECH, B. ; WAGNER, H.: Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62 (2000), S. 97–108
- [18] MEIER, J. ; VALLAT-SAUVAIN, E. ; DUBAIL, S. ; KROLL, U. ; DUBAIL, J. ; GOLAY, S. ; FEITKNECHT, L. ; TORRES, P. ; FAY, S. ; FISCHER, D. ; SHAH, A.: Microcrystalline/ micromorph silicon thin-film solar cells prepared by VHF-GD technique. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 66 (2001), S. 73–84
- [19] HOUBEN, L.: *Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale und Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen*, Universität Düsseldorf, Diss., 1999
- [20] CARIUS, R.: Structural and optical properties of microcrystalline silicon for solar cell applications. In: *Photovoltaic and Photoactive Materials - Properties, Technology and Applications* (2002), S. 93–108
- [21] KEPPNER, H. ; MEIER, J. ; TORRES, P. ; FISCHER, D. ; SHAH, A.: Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (1999), S. 169–177
- [22] HACK, M. ; SHUR, M.: Physics of amorphous silicon alloy *p-i-n* solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 58 (1985), S. 997–1020
- [23] SPRINGER, J. ; PORUBA, A. ; MÜLLEROVA, L. ; VANĚČEK, M. ; KLUTH, O. ; RECH, B.: Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cell. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), S. 1427–1429
- [24] STERN, E. A. ; FERRELL, R. A.: Surface Plasma Oscillations of a Degenerate Electron Gas. In: *Physical Review* 120 (1960), S. 130–136

- [25] LECHNER, P. ; GEYER, R. ; SCHADE, H. ; RECH, B. ; KLUTH, O. ; STIEBIG, H.: OPTICAL TCO PROPERTIES AND QUANTUM EFFICIENCIES IN THIN-FILM SILICON SOLAR CELLS. In: *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Paris, France, 2004
- [26] STIEBIG, H. ; SCHULTE, M. ; ZAHREN, C. ; HAASE, C. ; RECH, B. ; LECHNER, P.: Light trapping in thin-film silicon solar cells by nano-textured interfaces. In: *Proceedings of SPIE – Volume 6197, Photonics for Solar Energy Systems*. Strasbourg, France, 2006
- [27] BRUGGEMAN, D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. In: *Annalen der Physik* 24 (1935), S. 636–664
- [28] MÜLLER, J. ; RECH, B. ; SPRINGER, J. ; VANĚČEK, M.: TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. In: *Solar Energy* 77 (2004), S. 917–930
- [29] RECH, B. ; REPMANN, T. ; VAN DEN DONKER, M. N. ; BERGINSKI, M. ; KILPER, T. ; HÜPKES, J. ; CALNAN, S. ; STIEBIG, H. ; WIEDER, S.: Challenges in microcrystalline silicon based solar cell technology. In: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), S. 548–555
- [30] TAWADA, Y. ; YAMAGISHI, H. ; YAMAMOTO, K.: Mass production of thin film silicon PV modules. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 78 (2003), S. 647–662
- [31] MEIER, J. ; KROLL, U. ; SPITZNAGEL, J. ; BENAGLI, S. ; ANDROUTSOPOULOS, G. ; MONTEDURO, G. ; BORELLO, D. ; HÜGLI, A. ; ROSCHEK, T. ; STEIN, W. ; SPRINGER, J. ; KLUTH, O. ; ELLERT, Ch. ; ZINDEL, A. ; BÜCHEL, G. ; BÜCHEL, A. ; KOCH, D. ; FEITKNECHT, L. ; BUCHER, C. ; FREITAS, F.: UP-SCALING PROCESS OF THIN FILM SILICON SOLAR CELLS AND MODULES IN INDUSTRIAL PECVD KAI SYSTEMS. In: *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Hawaii, USA, 2006
- [32] RECH, B. ; REPMANN, T. ; WIEDER, S. ; RUSKE, M. ; STEPHAN, U.: A new concept for mass production of large area thin-film silicon solar cells on glass. In: *Thin Solid Films* 502 (2006), S. 300–305
- [33] REPMANN, T.: *Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, Diss., 2003
- [34] HAAS, S.: *Analyse und Prozessentwicklung zur Vermeidung mikroskopischer Kurzschlüsse bei der monolithischen Serienerschaltung von Siliziumdünnschichtsolarmodulen*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, Diplomarbeit, 2006

Literaturverzeichnis

- [35] GUPTA, Y. ; LIERS, H. ; WOODS, S. ; YOUNG, S. ; DEBLASIO, R. ; MRIG, L.: OPTIMIZATION OF a-Si SOLAR CELL CURRENT COLLECTION. In: *Proceedings of the 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. San Diego, USA, September 1982, S. 1092–1101
- [36] GLÄSER, H. J.: *Large Area Glass Coating*. Bd. 1. von Ardenne Anlagentechnik, 2000
- [37] BÄDEKER, H.: Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. In: *Annalen der Physik* 22 (1907), S. 749–766
- [38] DRUDE, P.: Zur Elektronentheorie der Metalle. In: *Annalen der Physik* 1 (1900), S. 566–613
- [39] CHOPRA, K. L. ; MAJOR, S. ; PANDYA, D. K.: Transparent conductors - a status review. In: *Thin Solid Films* 102 (1983), S. 1–46
- [40] I. HAMBERG, C. G. G.: Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. In: *Journal of Applied Physics* 60 (1986), S. R123–R159
- [41] HARTNAGEL, H. L. ; DAWAR, A. L. ; JAIN, A. K. ; JAGADISH, C.: *Semiconducting Transparent Thin Films*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995
- [42] MINAMI, T.: New n-type transparent conducting oxides. In: *MRS-Bulletin: Transparent Conducting Oxides* 25 (2000), S. 38–44
- [43] FREEMAN, A. J. ; POEPELMEIER, K. R. ; MASON, T. O. ; CHANG, R. P. H. ; MARKS, T. J.: Chemical and Thin-Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides. In: *MRS-Bulletin: Transparent Conducting Oxides* 25 (2000), S. 45–51
- [44] ELLMER, K.: Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001), S. 3097–3108
- [45] EDWARDS, P. P. ; PORCH, A. ; JONES, M. O. ; MORGAN, D. V. ; PERKS, R. M.: Basic materials physics of transparent conducting oxides. In: *Dalton Transactions* 19 (2004), S. 2995–3002
- [46] IBACH, H. ; LÜTH, H.: *Solid State Physics*. Bd. 3. Springer-Verlag, 2003
- [47] ÖZGÜR, Ü. ; ALIVOV, Ya. I. ; LIU, C. ; TEKE, A. ; RESHCHIKOV, M. A. ; DOĞAN, S. ; AVRUTIN, V. ; CHO, S.-J. ; MORKOÇ, H.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 041301/01–041301/103
- [48] *Kapitel Texture Etched ZnO:Al for Silicon Thin Film Solar Cells*. In: HÜPKES, J. ; MÜLLER, J. ; RECH, B.: *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer-Verlag, 2008

- [49] SERNELIUS, B. E. ; BERGGREN, K. F. ; JIN, Z. C. ; HAMBERG, I. ; GRANQVIST, C. G.: Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. In: *Physical Review B* 37 (1988), S. 10244–10248
- [50] LOOK, D. C. ; HEMSKY, J. W. ; SIZELOVE, J. R.: Residual Native Shallow Donor in ZnO. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 2552–2555
- [51] TOMLINS, G. W. ; ROUTBORT, J. L. ; MASON, T. O.: Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), S. 117–123
- [52] MINAMI, T. ; NANTO, H. ; TAKATA, S.: Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 23 (1984), S. L280–L282
- [53] MINAMI, T. ; NANTO, H. ; SHOOJI, S. ; TAKATA, S.: The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by rf magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 111 (1984), S. 167–174
- [54] MAJOR, S. ; BANERJEE, A. ; CHOPRA, K. L.: Annealing studies of undoped and indium-doped films of zinc oxide. In: *Thin Solid Films* 122 (1984), S. 31–43
- [55] AYLWARD, A. G. H. ; FINDLAY, T. J. V.: *SI Chemical Data*. 2. John Wiley & Sons, 1971
- [56] SZYSZKA, B.: *Reaktives Magnetronspütern von transparenten und leitfähigen Oxidschichten*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diss., 1999
- [57] MOLLWO, E.: Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen. In: *Zeitschrift für Physik* 138 (1954), S. 478–488
- [58] VAN DE WALLE, C. G.: Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), S. 1012–1015
- [59] COX, S. F. J. ; DAVIS, E. A. ; KING, P. J. C. ; GIL, J. M. ; ALBERTO, H. V. ; AO, R. C. V. ; PIROTO DUARTE, J. ; AYRES DE CAMPOS, N. ; LICHTI, R. L.: Shallow versus deep hydrogen states in ZnO and HgO. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001), S. 9001–9010
- [60] HOFFMANN, D. M. ; HOFSTAETTER, A. ; LEITER, F. ; ZHOU, H. ; HENCKER, F. ; MEYER, B. K. ; ORLINSKII, S. B. ; SCHMIDT, J. ; BARANOV, P. G.: Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide. In: *Physical Review Letters* 88 (2002), S. 045404–045507
- [61] KILIÇ Ç. ; ZUNGER, A.: n-type doping of oxides by hydrogen. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 73–74

Literaturverzeichnis

- [62] MCCLUSKEY, M. D. ; JOKELA, S. J. ; ZHURAVLEV, K. K. ; SIMPSON, P. J. ; LYNN, K. G.: Infrared spectroscopy of hydrogen in ZnO. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 3807–3809
- [63] ZHOU, Z. ; KATO, K. ; KOMAKI, T. ; YOSHINO, M. ; YUKAWA, H. ; MORINAGA, M. ; MORITA, K.: Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), S. 139–146
- [64] NICKEL, N.: Influence of Hydrogen Concentration on H Bonding in Zinc Oxide. In: *Zinc Oxide - A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*. Springer-Verlag, 2005, S. 145–155
- [65] MOTT, N. F.: *Metal-Insulator Transitions*. Taylor & Francis Ltd, 1974
- [66] BURSTEIN, E.: Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. In: *Physical Review* 93 (1954), S. 632–233
- [67] MOSS, T. S.: The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 67 (1954), S. 775–782
- [68] L. SAGALOWICZ, G. R. F.: Planar defects in ZnO thin films deposited on optical fibers and flat substrates. In: *Journal of Materials Research* 14 (1999), S. 1876–1885
- [69] JACKSON, J. D.: *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, 2002
- [70] FOX, M.: *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001
- [71] AGASHE, C. ; KLUTH, O. ; HÜPKES, J. ; ZASTROW, U. ; RECH, B. ; WUTTIG, M.: Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), S. 1911–1917
- [72] CORNING: *Product information: Corning 1737*. www.abrison.com: Abrison, 2001
- [73] BENEKING, C. ; RECH, B. ; WIEDER, S. ; KLUTH, O. ; WAGNER, H. ; FRAMMELSBERGER, W. ; GEYER, R. ; LECHNER, P. ; RÜBEL, H. ; SCHADE, H.: Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates. In: *Thin Solid Films* 351 (1999), S. 243–246
- [74] SRIKANT, V. ; CLARKE, D. R.: On the optical band gap of zinc oxide. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), S. 5447–5451
- [75] COUTTS, T. J. ; YOUNG, D. L. ; LI, X.: Characterization of Transparent Conducting Oxides. In: *MRS-Bulletin: Transparent Conducting Oxides* 25 (2000), S. 58–65
- [76] FURUBAYASHI, Y. ; YAMADA, N. ; HIROSE, Y. ; YAMAMOTO, Y. ; OTANI, M. ; HITOSUGI, T. ; SHIMADA, T. ; HASEGAWA, T.: Transport properties of *d*-electron-based transparent conductive oxide: Anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 093705/1–093705/5

- [77] HELLWEGE, K.-H.: *Semiconductors*. Bd. 17 b: *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships*. Springer-Verlag, 1982
- [78] MANIFACIER, J. C. ; FILLARD, J. P. ; BIND, J. M.: Deposition of In_2O_3 - SnO_2 layers on glass substrates using a spraying method. In: *Thin Solid Films* 77 (1981), S. 67–80
- [79] VOSSEN, J. L.: Transparent conducting films. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 13 (1976), S. 116
- [80] CHAPMAN, B.: *Glow Discharge Processes*. John Wiley & Sons, 1980
- [81] GROENEN, R. ; LOEFFLER, J. ; SOMMELING, P.M. ; LINDEN, J.L. ; HAMMERS, E.A.G. ; SCHROPP, R.E.I. ; VAN DE SANDEN, M.C.M.: Surface textured ZnO films for thin film solar cell applications by expanding thermal plasma CVD. In: *Thin Solid Films* 392 (2001), S. 226–230
- [82] PULKER, H.K.: *Coatings on Glass*. Elsevier, 1984
- [83] SZYSZKA, B.: Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 351 (1999), S. 164–169
- [84] FAÏ, S. ; DUBAIL, S. ; KROLL, U. ; MEIER, J. ; ZIEGLER, Y. ; SHAH, A.: Light Trapping Enhancement for Thin-Film Silicon Solar Cells by Roughness Improvement of the ZnO Front TCO. In: *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Glasgow, UK, 2000
- [85] LORENZ, M. ; KAIDASHEV, E. M. ; WENCKSTERN, H. von ; RIEDE, V. ; BUNDESMANN, C. ; SPERMANN, D. ; BENNDORF, G. ; HOCHMUTH, H. ; H.-C. SEMMELHACK, A. R. ; GRUNDMANN, M.: Optical and electrical properties of epitaxial $(\text{Mg,Cd})_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, ZnO, and ZnO:(Ga,Al) thin films on *c*-plane sapphire grown by pulsed laser deposition. In: *Solid-State Electronics* 47 (2003), S. 2205–2209
- [86] IZAKI, M. ; OMI, T.: Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1996), S. 2439–2440
- [87] F. PARAGUAY, D. ; W. ESTRADA, L. ; D. R. ACOSTA, N. ; ANDRADE, E. ; MIKI-YOSHIDA, M.: Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. In: *Thin Solid Films* 350 (1999), S. 192–202
- [88] WU, H. Z. ; HE, K. M. ; QIU, D. J. ; HUANG, D. M.: Low-temperature epitaxy of ZnO films on Si(0 0 1) and silica by reactive e-beam evaporation. In: *Journal of Crystal Growth* 217 (2000), S. 131–137
- [89] HONG, R. J. ; JIANG, X. ; SZYSZKA, B. ; SITTINGER, V. ; XU, S. H. ; WERNER, W. ; HEIDE, G.: Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering. In: *Journal of Crystal Growth* 253 (2003), S. 117–128

Literaturverzeichnis

- [90] HÜPKES, J.: *Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschicht-solarzellen*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, Diss., 2005. – Online verfügbar.
- [91] BUNTE, E. ; HÜPKES, J. ; ZHU, H. ; BERGINSKI, M. ; SIEKMANN, H. ; APPENZELLER, W. ; RECH, B.: ALUMINIUM DOPED ZINC OXIDE FILMS FOR SILICON THIN FILM SOLAR CELLS PREPARED BY SPUTTER DEPOSITION FROM ROTATABLE CERAMIC TARGETS. In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Mailand, Italy, 2007
- [92] HEISTER, U. ; KREMPEL-HESSE, J. ; SZCZYRBOWSKI, J. ; TESCHNER, G. ; BRUCH, J. ; BRÄUER, G.: TwinMagTMII: attempts to improve an excellent sputter tool. In: *Thin Solid Films* 351 (1999), S. 27–31
- [93] BOSCHER, W. de ; LIEVENS, H.: Advances in magnetron sputter sources. In: *Thin Solid Films* 351 (1999), S. 15–20
- [94] LOPP, A. ; TRUBE, J. ; GEISLER, M. ; RUSKE, M. ; CLAUS, H.: Erosion calculation for sputtering cathodes. In: *SID Symposium Digest* Bd. 33, 2002, S. 309–311
- [95] MCKELVEY, H. E.: *Magnetron Cathode Sputtering Apparatus*. US Patent 4,356,073, 26. Oktober 1982
- [96] THORNTON, J. A.: The microstructure of sputter-deposited coatings. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* (1986), S. 3059–3065
- [97] MOVCHAN, B. ; DEMCHISHIN, A.: Study on the structure and properties of thick vacuum condensates of Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂. In: *Fiz. Metal. Metalloved* 28 (1969), S. 653–660
- [98] THORNTON, J. A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974), S. 666
- [99] MINAMI, T. ; SATO, H. ; NANTO, H. ; TAKATA, S.: Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 24 (1985), S. L781–L784
- [100] TOMINAGA, K. ; KURODA, K. ; TODA, O.: Radiation effect due to energetic oxygen atoms on conductive Al-doped ZnO films. In: *Journal of Applied Physics* 27 (1988), S. 1176
- [101] CEBULLA, R. ; WENDT, R. ; ELLMER, K.: Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationship between plasma parameters and structural and electrical film properties. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), S. 1087–1095

- [102] KAPPERTZ, O. ; DRESE, R. ; WUTTIG, M.: Correlation between structure, stress and deposition parameters in direct current sputtered zinc oxide films. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 20 (2002), S. 2084–2095
- [103] KLUTH, O. ; SCHÖPE, G. ; HÜPKES, J. ; AGASHE, C. ; MÜLLER, J. ; RECH, B.: Modified Thornton Model for Magnetron Sputtered Zinc Oxide: Film Structure and Etching Behaviour. In: *Thin Solid Films* 442 (2003), S. 80–85
- [104] RECH, B. ; WAGNER, H.: Potential of amorphous silicon for solar cells. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (1999), S. 155–167
- [105] KLUTH, O. ; RECH, B. ; HOUBEN, L. ; WIEDER, S. ; SCHÖPE, G. ; BENEKING, C. ; WAGNER, H.: Texture Etched ZnO:Al Coated Glass Substrate for Silicon Based Thin Film Solar Cells. In: *Thin Solid Films* 351 (1999), S. 247–253
- [106] POL, F. C. M. d. ; BLOM, F. R. ; POPMA, Th. J. A.: R.F. PLANAR MAGNETRON SPUTTERED ZnO FILMS I: STRUCTURAL PROPERTIES. In: *Thin Solid Films* 204 (1991), S. 349–364
- [107] KLUTH, O. ; LÖFFL, A. ; WIEDER, S. ; BENEKING, C. ; APPENZELLER, W. ; HOUBEN, L. ; RECH, B. ; WAGNER, H. ; HOFFMANN, S. ; WASER, R. ; SELVAN, J. A. A. ; KEPPNER, H.: Texture Etched Al-Doped ZnO: A New Material for Enhanced Light Trapping in Thin Film Solar Cells. In: *Proceedings of the 26th IEEE PVSC*. Anaheim, USA, 1997
- [108] MARIANO, A. N. ; HANNEMAN, R. E.: Crystallographic Polarity of ZnO Crystals. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), S. 384–388
- [109] HEILAND, G. ; KUNSTMANN, P.: Polar Surfaces of Zinc Oxide Crystals. In: *Surface Science* 13 (1969), S. 72–84
- [110] KLUTH, O. ; SCHÖPE, G. ; RECH, B. ; MENNER, R. ; OERTEL, M. ; ORGASSA, K. ; SCHOCK, H. W.: Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO:Al films. In: *Thin Solid Films* 502 (2006), S. 311–316
- [111] HÜPKES, J. ; RECH, B. ; CALNAN, S. ; KLUTH, O. ; ZASTROW, U. ; SIEKMANN, H. ; WUTTIG, M.: Material Study on Reactively Sputtered Zinc Oxide for Thin Film Silicon Solar Cells. In: *Thin Solid Films* 502 (2006), S. 286–291
- [112] TAKATA, S. ; MINAMI, T. ; NANTO, H.: THE STABILITY OF ALUMINUM-DOPED ZnO TRANSPARENT ELECTRODES FABRICATED BY SPUTTERING. In: *Thin Solid Films* 135 (1986), S. 183–187
- [113] IGASAKI, Y. ; ISHIKAWA, M. ; SHIMAOKA, G.: SOME PROPERTIES OF AL-DOPED ZnO TRANSPARENT CONDUCTING FILMS PREPARED BY RF REACTIVE SPUTTERING. In: *Applies Surface Science* 33-34 (1988), S. 926–933

Literaturverzeichnis

- [114] TSUJI, T. ; HIROHASHI, M.: Influence of oxygen partial pressure on transparency and conductivity of RF sputtered Al-doped ZnO thin films. In: *Applied Surface Science* 157 (2000), S. 47–51
- [115] CHANG, J. F. ; WANG, H. L. ; HON, M. H.: Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering. In: *Journal of Crystal Growth* 211 (2000), S. 93–07
- [116] CHANG, J. F. ; LIN, W. C. ; HON, M. H.: Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films. In: *Applied Surface Science* 183 (2001), S. 18–25
- [117] HAUG, F.-J. ; GELLER, Zs. ; ZOGG, H. ; TIWARI, A. N. ; VIGNALI, C.: Influence of deposition conditions on the thermal stability of ZnO:Al films grown by rf magnetron sputtering. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 19 (2001), S. 171–174
- [118] FANG, G. J. ; LI, D. ; YAO, B.-L.: Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target. In: *Thin Solid Films* 418 (2002), S. 156–162
- [119] FANG, G. ; LI, D. ; YAO, B.-L.: Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering. In: *Vacuum* 68 (2003), S. 363–372
- [120] HAUG, F.-J.: *Development of Cu(In,Ga)Se₂ Superstrate Thin Film Solar Cells*, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Diss., 2001
- [121] SPRINGER, J. ; PORUBA, A. ; VANĚČEK, M.: Improved three-dimensional optical model for thin-film silicon solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 96 (2004), S. 5329–5337
- [122] VANĚČEK, M. ; SPRINGER, J. ; PORUBA, A. ; KLUTH, O. ; REPMANN, T. ; RECH, B. ; WYRSCH, N. ; MEIER, J. ; SHAH, A.: LIGHT TRAPPING AND OPTICAL LOSSES IN MICROCRYSTALLINE Si AND MICRO-MORPH SOLAR CELLS. In: *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-3)*. Osaka, Japan, 2003
- [123] SCHADE, H. ; SMITH, Z. E.: Optical properties and quantum efficiency of a -Si_{1-x}C_x:H/ a -Si:H solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 57 (1985), S. 568–574
- [124] ZEMAN, M. ; VAN SWAAIJ, R. A. C. M. M. ; METSELAAR, J. W. ; SCHROPP, R. E. I.: Optical modeling of a -Si:H solar cells with rough interfaces: Effect of back contact and interface roughness. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 6436–6443
- [125] KRČ, J. ; SMOLE, F. ; TOPIČ, M.: Potential of Light Trapping in Microcrystalline Silicon Solar Cells with Textured Substrates. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003), S. 429–436

- [126] KRČ, J. ; ZEMAN, M. ; KLUTH, O. ; SMOLE, F. ; TOPIČ, M.: Effect of surface roughness of ZnO:Al films on light scattering in hydrogenated amorphous silicon solar cells. In: *Thin Solid Films* 426 (2003), S. 296–304
- [127] LEBLANC, F. ; PERRIN, J. ; SCHMITT, J.: Numerical modelling of the optical properties of hydrogenated amorphous-silicon-based p-i-n solar cells deposited on rough transparent conducting oxide substrates. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), S. 1074–1087
- [128] STIEBIG, H. ; KREISEL, A. ; WINZ, K. ; SCHULTZ, N. ; BENEKING, C. ; EICKHOFF, T. ; WAGNER, H.: SPECTRAL RESPONSE MODELLING OF A-SI:H SOLAR CELLS USING ACCURATE LIGHT ABSORPTION PROFILES. In: *1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion WCPEC1*. Hawaii, USA, 1994
- [129] HISHIKAWA, Y. ; KINOSHITA, T. ; SHIMA, M. ; TANAKA, M. ; KIYAMA, S. ; TSUDA, S. ; NAKANO, S.: OPTICAL CONFINEMENT AND OPTICAL LOSS IN HIGH-EFFICIENCY a-Si SOLAR CELLS. In: *Proceedings of the 26th IEEE PVSC*. Anaheim, USA, 1997
- [130] HAASE, C. ; STIEBIG, H.: Optical Properties of Thin-film Silicon Solar Cells with Grating Couplers. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14 (2006), S. 629–641
- [131] BITTKAU, K. ; CARIUS, R. ; LIENAU, C.: Guided optical modes in randomly textured ZnO thin films imaged by near-field scanning optical microscopy. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 035330/1–035330/7
- [132] STIEBIG, H. ; SCHULTE, M. ; ZAHREN, C. ; HAASE, C. ; RECH, B. ; LECHNER, P.: Light trapping in thin-film silicon solar cells by nano-textured interfaces. In: *Proceedings of SPIE – Volume 6197, Photonics for Solar Energy Systems*. Strasbourg, France, 2006
- [133] YABLONOVITCH, E.: Statistical ray optics. In: *Journal of the Optical Society of America* 72 (1982), S. 899–907
- [134] YABLONOVITCH, E. ; CODY, G. D.: Intensity Enhancement in Textured Optical Sheets for Solar Cells. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 29 (1982), S. 300–305
- [135] TIEDJE, T. ; YABLONOVITCH, E. ; CODY, G. D. ; BROOKS, B. G.: Limiting Efficiency of Silicon Solar Cells. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 31 (1984), S. 711–716
- [136] DECKMAN, H. W. ; WRONSKI, C. R. ; WITZJE, H. ; YABLONOVITCH, E.: Optically enhanced amorphous silicon solar cells. In: *Applied Physics Letters* 42 (1983), S. 968–970
- [137] SPRINGER, J. ; PORUBA, A. ; VANĚČEK, M. ; FAY, S. ; FEITKNECHT, L. ; WYRSCH, N. ; MEIER, J. ; SHAH, A. ; REPMANN, T. ; KLUTH, O. ; STIEBIG, H. ; RECH, B.: IMPROVED OPTICAL MODEL FOR THIN

- FILM SILICON SOLAR CELLS. In: *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Munich, Germany, 2001
- [138] SPRINGER, J. ; RECH, B. ; REETZ, W. ; MÜLLER, J. ; VANĚČEK, M.: Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 85 (2005), S. 1–11
- [139] BERGINSKI, M. ; DAS, C. ; DOUMIT, A. ; HÜPKES, J. ; RECH, B. ; WUTTIG, M.: PROPERTIES OF TiO₂ LAYERS AS ANTIREFLECTION COATING FOR AMORPHOUS SILICON BASED THIN-FILM SOLAR CELLS. In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Mailand, Italy, 2007
- [140] FLEGLER, S. L. ; J. W. HECKMAN, Jr. ; KLOMPARENS, K. L.: *Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction*. W.H. Freeman & Co Ltd, 1993
- [141] BENNETT, J. M. ; MATTSON, L.: *Introduction to Surface Roughness and Scattering*. Optical Society of America, 1989
- [142] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* 2 (1918), S. 98–100
- [143] KLUG, H. P. ; ALEXANDER, L. E. ; 2 (Hrsg.): *X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, 1974
- [144] TU, K. N. ; ROSENBERG, R.: *Analytical Techniques for thin films*. Bd. 27. Academic Press Inc., 1991
- [145] Kapitel C3. In: EHRHART, P.: *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1996, S. 1–20
- [146] WEIS, H.: *Untersuchung gasochrom schaltender Wolframoxide*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, Diss., 2002
- [147] PAUW, L. J. d.: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Philips Research Reports* 13 (1958), S. 1–9
- [148] PAUW, L. J. d.: A METHOD OF MEASURING THE RESISTIVITY AND HALL COEFFICIENT ON LAMELLAE OF ARBITRARY SHAPE. In: *Philips Technical Review* 20 (1958-1959), S. 220–224
- [149] GOTOH, Y. ; ADACHI, K. ; MIZUHASHI, M.: Evaluation of Optical Absorption of Textured TCO Substrates Using Immersion Liquid. In: *Reports Research Lab. Asahi Glass Co., Ltd.* 37 (1987), S. 13–21. – in Japanisch
- [150] MIZUHASHI, M. ; GOTOH, Y. ; ADACHI, K.: Texture Morphology of SnO₂:F Films and Cell Reflectance. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 27 (1988), S. 2053–2061

- [151] BOCCARA, A. C. ; FOURNIER, D. ; BADOZ, J.: Thermo-optical spectroscopy: Detection by the „mirage effect“ In: *Applied Physics Letters* 36 (1980), S. 130–132
- [152] HÖHNE, N.: *Photothermische Deflexions-Spektroskopie als Charakterisierungsmethode für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem Silizium*, Institut für Schicht- und Ionentechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, Diplomarbeit, 1997
- [153] METZDORF, J.: Calibration of solar cells: The differential spectral responsivity method. In: *Applied Optics* 26 (1987), S. 1701–1708
- [154] WITTCHEN, T. ; HOLSTENBERG, H.-C. ; HÜNERHOFF, D. ; MIN, Z. J. ; METZDORF, J.: SOLAR CELL CALIBRATION AND CHARACTERIZATION: SIMPLIFIED DSR APPARATUS. In: *Proceedings of the 20th IEEE PVSEC*. Las Vegas, USA, 1988
- [155] REETZ, W. ; STIEBIG, H. ; BRAMMER, T. ; RECH, B. ; FÖLSCH, J. ; WAGNER, H.: SPECTRAL RESPONSE OF STACKED SOLAR CELLS BASED ON a-SI:H. In: *Proceedings of the 2nd ISEC-Europe Solar Congress (EuroSun98)*. Portoroz, Slovenia, 1998
- [156] BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J. ; SCHULTE, M. ; SCHÖPE, G. ; STIEBIG, H. ; RECH, B. ; WUTTIG, M.: The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 074903/01–074903/11
- [157] JCPDS: *Karte Nr. 80-0075*. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1997
- [158] JOOS, G. ; EUCKEN, A.: *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen*. Bd. I,4. Springer-Verlag, 1955
- [159] WINDISCHMANN, H.: Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 17 (1992), S. 547–596
- [160] SZYSZKA, B. ; JÄGER, S.: Optical and electrical properties of doped zinc oxide films prepared by ac reactive magnetron sputtering. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 218 (1997), S. 74–80
- [161] NGARUIYA, J. M.: *Fundamental Processes in Growth of reactive DC Magnetron Sputtered Thin Films*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, Diss., 2004
- [162] PUCHERT, M. K. ; TIMBRELL, P. Y. ; LAMB, R. N.: Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 14 (1996), S. 2220–2230
- [163] MENG, Li-Jian ; SANTOS, M. P.: Direct current reactive magnetron sputtered zinc oxide thin films - the effect of the sputtering pressure. In: *Thin Solid Films* 250 (1994), S. 26–32

Literaturverzeichnis

- [164] QIAO, Z. ; AGASHE, C. ; MERGEL, D.: Dielectric modeling of transmittance spectra of thin ZnO:Al films. In: *Thin Solid Films* 496 (2006), S. 520–525
- [165] persönliche Mitteilung von M. Vaněček; die Berechnung von n_1 erfolgte auf Basis von gemessenen T -, R - (Spektrometer) und A - (PDS) Spektren mit dem Computerprogramm *Film Wizard* der Firma *Scientific Computing International*
- [166] HÜPKES, J. ; RECH, B. ; KLUTH, O. ; REPMANN, T. ; SEHRBROCK, B. ; MÜLLER, J. ; DRESE, R. ; WUTTIG, M.: Surface Textured MF-Sputtered ZnO Films for Microcrystalline Silicon Based Thin-Film Solar Cells. In: *Technical Digest of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*. Bangkok, Thailand, 2004
- [167] PEARTON, S. J. ; NORTON, D. P. ; IP, K. ; HEO, Y. W. ; STEINER, T.: Recent progress in processing and properties of ZnO. In: *Progress in Material Science* 50 (2005), S. 293–340
- [168] VOGEL, H.: *Gerthsen Physik*. 20. Springer-Verlag, 1999
- [169] RECH, B. ; LEE, K. ; GALL, S. ; MUSKE, M. ; BERGHOLD, J. ; BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J.: *Temperaturstabile TCO-Schicht, Verfahren zur Herstellung und Anwendung*. Deutsche Patentanmeldung 10 2007 024 986.3-33, Offenlegungstag: 06.04.2008
- [170] LEE, K. Y. ; BECKER, C. ; MUSKE, M. ; RUSKE, F. ; GALL, S. ; RECH, B. ; BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J.: *Temperature stability of ZnO:Al film properties for poly-Si thin-film devices*. – eingereicht bei: *Applied Physics Letters*
- [171] MEYER, J. ; PIETSCH, E. H. E.: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Bd. 32. 8. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, 1956
- [172] THOMAS, D. G.: INTERSTITIAL ZINC IN ZINC OXIDE. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3 (1957), S. 229–237
- [173] SCHMIDT-MENDE, L. ; MACMANUS-DRISCOLL, J.: ZnO - nanostructures, defects, and devices. In: *Materials Today* 10 (2007), S. 40–48
- [174] SEIYAMA, T. ; KATO, A. ; TUJIISHI, K. ; NAGATANI, M.: A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductor Thin Films. In: *Analytical Chemistry* 34 (1962), S. 1502–1503
- [175] KOHL, D.: Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices. In: *Sensors and Actuators* 18 (1989), S. 71–113
- [176] CHOU, S. M. ; TEOH, L. G. ; LAI, W. H. ; SU, Y. H. ; HON, M. H.: ZnO:Al Thin Film Gas Sensor for Detection of Ethanol Vapor. In: *Sensors* 6 (2006), S. 1420–1427

- [177] ZHU, L. ; YE, Z. ; ZHUGE, F. ; YUAN, G. ; LU, J.: Al-N codoping and p-type conductivity in ZnO using different nitrogen sources. In: *Surface and Coatings Technology* 198 (2005), S. 354–356
- [178] VAITHIANATHAN, V. ; LEE, Y. H. ; LEE, B.-T. ; HISHITA, S. ; KIM, S. S.: Doping of As, P and N in laser deposited ZnO films. In: *Journal of Crystal Growth* 287 (2006), S. 85–88
- [179] TOHSOPHON, T. ; HÜPKES, J. ; CALNAN, S. ; REETZ, W. ; RECH, B. ; BEYER, W. ; SIRIKULRAT, N.: Damp heat stability and annealing behavior of aluminum doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), S. 673–677
- [180] BEYER, W. ; HÜPKES, J. ; STIEBIG, H.: *Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics.* – *Thin Solid Films* (2007), doi: 10.1016/j.tsf.2007.08.110
- [181] BERGINSKI, M. ; RECH, B. ; HÜPKES, J. ; SCHÖPE, G. ; VAN DEN DONKER, M. N. ; REETZ, W. ; KILPER, T. ; WUTTIG, M.: ZNO FILMS WITH TAILORED MATERIAL PROPERTIES FOR HIGHLY EFFICIENT THIN-FILM SILICON SOLAR MODULES. In: *Proceedings of the 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference.* Dresden, Germany, 2006
- [182] BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J. ; REETZ, W. ; RECH, B. ; WUTTIG, M.: *Recent Development on surface-textured ZnO:Al Films prepared by Sputtering for Thin-Film Solar Cell Application.* – im Druck bei *Thin Solid Films* (2007), doi: 10.1016/j.tsf.2007.10.029
- [183] YAMAMOTO, K. ; YOSHIMI, M. ; TAWADA, Y. ; OKAMOTO, Y. ; NAKAJIMA, A.: Cost Effective and High Performance Thin Film Si Solar Cell Towards the 21st Century. In: *Technical Digest of the International PVSEC-11.* Sapporo, Japan, 1999
- [184] LAMBERTZ, A. ; LUNDSZIEN, D. ; DASGUPTA, A. ; VETTERL, O. ; REETZ, W. ; RECH, B. ; FINGER, F. ; WAGNER, H.: CURRENT MATCHING IN STACKED PIN SOLAR CELLS WITH $\mu\text{c-Si:H}$ ABSORBER LAYER. In: *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference.* Glasgow, UK, 2000
- [185] STEINHAUSER, J. ; FEITKNECHT, L. ; FAÏ, S. ; SCHLÜCHTER, R. ; SPRINGER, J. ; SHAH, A. ; BALLIF, C.: EFFECT OF ROUGH ZNO LAYERS IN IMPROVING PERFORMANCES OF MICROCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS. In: *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference.* Barcelona, Spain, 2005
- [186] VALLAT-SAUVAIN, E. ; BAILAT, J. ; MEIER, J. ; NIQUILLE, X. ; KROLL, U. ; SHAH, A.: Influence of the substrate's surface morphology and chemical nature on the nucleation and growth of microcrystalline silicon. In: *Thin Solid Films* 485 (2005), S. 77–81

Literaturverzeichnis

- [187] KLUTH, O. ; RECH, B. ; WAGNER, H.: Sputtered Zinc Oxide Films for Silicon Thin Film Solar Cells: Material Properties and Surface Texture. In: *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Munich, Germany, 2001
- [188] VETTERL, O. ; GROSS, A. ; DASGUPTA, A. ; LAMBERTZ, A. ; FINGER, F. ; WAGNER, H.: MICROCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL IN SUBSTRATE CONFIGURATION WITH DEPOSITION-SEQUENCE N-I-P AND ILLUMINATION THROUGH THE N-LAYER. In: *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Munich, Germany, 2001
- [189] MATSUI, T. ; A. SATO, T. F. ; SONOBE, H. ; KONDO, M.: IMPROVED SPECTRAL RESPONSE OF SILICON THIN FILM SOLAR CELLS BY TiO₂-ZnO ANTIREFLECTING INTER-BILAYER AT TCO/Si INTERFACE. In: *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Barcelona, Spain, 2005
- [190] DAS, C. ; BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J. ; GORDIJN, A. ; KIRCHHOFF, J. ; REETZ, W. ; LAMBERTZ, A. ; FINGER, F. ; BEYER, W.: IMPROVEMENT OF SHORT-CIRCUIT CURRENT IN MULTI-JUNCTION A-SI BASED SOLAR CELLS USING TiO₂ ANTI-REFLECTION LAYER. In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Mailand, Italy, 2007
- [191] HUANG, Y. ; DASGUPTA, A. ; GORDIJN, A. ; FINGER, F. ; CARIUS, R.: Highly transparent microcrystalline silicon carbide grown with hot wire chemical vapor deposition as window layers in *n-i-p* microcrystalline silicon solar cells. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 203502/1–203502/3
- [192] RITCHIE, R. H.: SURFACE PLASMONS IN SOLIDS. In: *Surface Science* 34 (1973), S. 1–19
- [193] PILLAI, S. ; CATCHPOLE, K. R. ; TRUPKE, T. ; GREEN, M. A.: Surface plasmon enhanced silicon solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 093105/1–093105/8
- [194] YABLONOVITCH, E.: Photonic band-gap structures. In: *Journal of the Optical Society of America B* 10 (1993), S. 283–295
- [195] GEE, J. M.: OPTICALLY ENHANCED ABSORPTION IN THIN SILICON LAYERS USING PHOTONIC CRYSTALS. In: *Proceedings of the 29th IEEE PVSEC Conference*. New Orleans, USA, 2002
- [196] TRUPKE, T. ; GREEN, M. A. ; WÜRFEL, P.: Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), S. 4117–4122

- [197] TRUPKE, T. ; GREEN, M. A. ; WÜRFEL, P.: Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), S. 1668–1674
- [198] LIPIŃSKI, M. ; KAMINSKI, A. ; LELIÈVRE, J.-F. ; LEMITI, M. ; FOURMOND, E. ; ZIĘBA, P.: Investigation of graded SiO_xN_y antireflection coating for silicon solar cell manufacturing. In: *physica status solidi (c)* 4 (2007), S. 1566–1569
- [199] BRAMMER, T. ; HÜPKES, J. ; KRAUSE, M. ; KLUTH, O. ; MÜLLER, J. ; RECH, B.: LOCALLY CONTACTED THIN-FILM SOLAR CELLS. In: *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-3)*. Osaka, Japan, 2003
- [200] KEEVERS, M. J. ; YOUNG, T. L. ; SCHUBERT, U. ; GREEN, M. A.: 10% EFFICIENCY CSG MINIMODULES. In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Mailand, Italy, 2007
- [201] YAMADA, N. ; HITOSUGI, T. ; HOANG, N. L. H. ; FURUBAYASHI, Y. ; HIROSE, Y. ; SHIMADA, T. ; HASEGAWA, T.: Fabrication of Low Resistivity Nb-doped TiO_2 Transparent Conductive Polycrystalline Films on Glass by Reactive Sputtering. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 46 (2007), S. 5275–5277

Danksagung

Ich danke allen, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Prof. Dr. Matthias Wuttig für die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit, sein großes Interesse an der Thematik, hilfreiche Anregungen und Diskussionen sowie für die Möglichkeit, XRD-Messungen an seinem Institut durchzuführen,
- Herrn Dr. Beyer, dem kommissarischen Institutsleiter bis Frühjahr 2007, und Herrn Prof. Dr. Uwe Rau für die Möglichkeit, die Experimente am IEF5 durchzuführen sowie für zahlreiche interessante Diskussionen,
- Herrn Prof. Dr. Bernd Rech für die intensive und motivierende Betreuung, für die Möglichkeit selbstständiger Arbeit unter idealen Bedingungen in einem motivierten Team, für die Vor-Ort-Betreuung in der ersten Hälfte der Arbeit, für die Vermittlung von Kooperationsmöglichkeiten, für die Begutachtung der Arbeit und für die vielen konstruktiven Anregungen,
- Herrn Dr. Jürgen Hüpkes für viele interessante und fruchtbare Diskussionen, für die Vor-Ort-Betreuung am IEF5 in der zweiten Hälfte der Arbeit und für die Durchsicht des Manuskripts in diversen Iterationsstufen,
- den Herren Thilo Kilper, Dr. Reinhard Carius, Dr. Chandan Das, Stefan Haas und Dr. Tobias Repmann für viele interessante und konstruktive Diskussionen,
- den Kollegen Gunnar Schöpe, Alain Doumit, Joachim Kirchhoff, Hilde Siekmann, Brigitte Zwaygardt und Wolfgang Appenzeller für die Unterstützung bei den Experimenten durch die Übernahme von Depositionen und Messungen sowie für die technische Unterstützung in der Betreuung der Depositionsanlagen, ohne die die Experimente nicht möglich gewesen wären,
- Dr. Helmut Stiebig für die Bereitstellung und Instandhaltung des zur optischen Charakterisierung notwendigen Spektrometers sowie des zur Solarzellen- und Modul-Charakterisierung notwendigen Spektrale-Empfindlichkeits-Messplatzes und des Sonnensimulators,
- den Kollegen Wilfried Reetz, Christoph Zahren und Franz Birmans für die Hilfe bei der Charakterisierung der Solarzellen und Solarmodule sowie Melanie Schulte für die Berechnung der Struktur-Öffnungswinkel-Häufigkeitsverteilungen,
- Herrn Josef Klomfaß für die PDS-Messungen, die Durchführung einer Reihe von Temper-Experimenten sowie für die wertvolle Diskussion der

Ergebnisse und Frau Sandra Moll für die Durchführung einiger Temper-Experimente,

- Frau Felice Friedrich und Frau Carola Klimm vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin für Raman-Messungen bzw. SEM-Bruchkanten-Aufnahmen und Herrn Dr. Milan Vaněček vom Department of Optical Crystals in Prag für PDS-Messungen und Brechungsindex-Berechnungen sowie für die Möglichkeit des Besuchs seines Instituts mit vielen interessanten Diskussionen,
- den Herren Uwe Zastrow (SIMS) und Hans-Peter Boehm (SEM) sowie Frau Dr. Astrid Besmehn (XPS) für die chemische bzw. mikroskopische Analyse der ZnO:Al-Filme, die u.a. zu der Idee der Durchführung von Temper-Experimenten mit Abdeckschichten geführt haben,
- Herrn Dr. Daniel Severin für die Hilfestellung bei der Durchführung und Interpretation der XRD-Messungen,
- den Kollegen und Verwandten Alain Doumit, Thilo Kilper, Florian Köhler, Stephan Krantz, Sandra Schicho, Jörn Timo Wätjen sowie Erich und Sonja Berginski für die sorgfältige Durchsicht meines Manuskripts,
- Frau Andrea Mülheims für ihre Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten,
- allen Kolleginnen und Kollegen am IEF5 und bei den Projektpartnern, die mir durch Rat und Tat zur Seite standen und dadurch ein angenehmes und erfolgreiches Arbeitsumfeld boten
- und meiner Frau Sonja und unserem Sohn Richard, die ganz besonders in den letzten Monaten des Zusammenschreibens oft auf gemeinsam verbrachte Zeit verzichten mussten, um mir Ruhe und Konzentration zu verschaffen.

15. Oktober 2007

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Michael Berginski
Geburtstag	07.04.1978
Geburtsort	Iserlohn (Westfalen)
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet, ein Sohn

SCHULAUSSBILDUNG

08/1988 – 06/1994	Friedrich-Leopold-Woeste-Gymnasium Hemer
08/1994 – 06/1997	Walburgisgymnasium Menden (Abiturnote: 1,2)

ZIVILDIENTST

07/1997 – 08/1998	Malteser Hilfsdienst Iserlohn e.V. und St. Marien-Krankenhaus Siegen gem. GmbH
-------------------	---

HOCHSCHULAUSSBILDUNG

10/1998 – 07/2001	Georg-August-Universität Göttingen Vordiplom 07/2000 (Note: „Sehr gut“)
08/2001 – 08/2002	University of Copenhagen, Dänemark
10/2002 – 09/2004	Universität Hamburg, Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heitmann, Titel der Diplomarbeit: „Untersuchung des Magnetismus einzelner Permalloy-Nanoringe durch simultane Hall- und Magnetotransportmessungen“, Abschluss: Diplom-Physiker (Note: „Ausgezeichnet“)
10/2004 – 12/2007	Arbeit an der vorliegenden Dissertation, Wissenschaftlicher Mitarbeiter am IEF5, Forschungszentrum Jülich GmbH