

Schlussbericht

zum Teilvorhaben

NANOFACES - „Kontrolle optischer und elektronischer Eigenschaften nanostrukturierter Interfaces“

im Verbundprojekt

PHIOBE - „Photonmanagement durch gezielte Interfacemodifizierung in Optoelektronischen Bauelementen“

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Zuwendungsempfänger:

Friedrich-Schiller-Universität Jena;
Institut für Angewandte Physik (IAP),
Institut für Festkörpertheorie und Theoretische Optik (IFTO)

Förderkennzeichen:

13N9689

Vorhabenbezeichnung:

Kontrolle optischer und elektronischer Eigenschaften nanostrukturierter Interfaces

Laufzeit des Vorhabens:

01.05.2008 – 31.12.2012

Berichtszeitraum:

01.05.2008 – 31.12.2012

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 13N9669 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

1	Vorhabenbeschreibung	3
1.1	Aufgabenstellung.....	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.3.1	Arbeitspaket Photonenmanagement.....	5
1.3.2	Arbeitspaket Interface-Management.....	5
1.3.3	Arbeitspaket Photonen-Elektronen-Management.....	6
1.3.4	Arbeiten der Aufstockungsphase	6
1.3.5	Arbeitspaket Demonstrator.....	6
1.3.6	Meilensteine.....	6
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	7
1.4.1	Stand der Technik.....	7
1.4.2	Bestehende Schutzrechte.....	9
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	10
2	Darstellung der Ergebnisse.....	11
2.1	Ergebnisse.....	11
2.1.1	Ergebnisse im Arbeitspaket Photonenmanagement.....	11
2.1.2	Ergebnisse im Arbeitspaket Interface-Management	19
2.1.3	Ergebnisse im Arbeitspaket Photonen-Elektronen-Management	28
2.1.4	Ergebnisse im Arbeitspaket Demonstrator	36
2.2	Bezug zu den Meilensteinen des Projektes.....	37
2.2.1	Design und der Simulation der optischen Eigenschaften von strukturiertem Silizium.	37
2.2.2	Design und der Simulation der elektronischen Eigenschaften von strukturiertem Silizium	38
2.2.3	Optimierung der Herstellungsverfahren	38
2.2.4	Simulation der photonischen und elektronischen Eigenschaften strukturierter Halbleiterübergänge.....	38
2.2.5	Herstellung eines Demonstrators und Bewertung des Konzeptes.....	38
2.3	Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	39
2.4	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	39
2.5	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	39
2.5.1	Wirtschaftliche Verwertung	39
2.5.2	Wissenschaftlich-technische Verwertung	40

2.6	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen	40
2.7	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen.....	45
2.7.1	Veröffentlichungen in Fachzeitschriften	45
2.7.2	Beiträge auf Konferenzen und Tagungen.....	45
2.7.3	Bücher und Buchkapitel	46
2.8	Literaturverzeichnis.....	47
3	Erfolgskontrollbericht.....	49
3.1	Beitrag zu den förderpolitischen Zielen	49
3.2	Wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens, erreichte Nebenergebnisse und gesammelten Erfahrungen	49
3.3	Erfindungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte	51
3.4	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	51
3.5	Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten nach Projektende.....	51
3.6	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	52
3.7	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben	52
3.8	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer.....	52
3.9	Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung.....	53

1 Vorhabenbeschreibung

1.1 Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des Vorhabens war die Bereitstellung der physikalisch-technischen Grundlagen neuartiger mikro- und nanostrukturierter Interfaces für die Optoelektronik. Im Fokus lag hierbei die Erforschung von Möglichkeiten zur Kombination nanostrukturiertem Siliziums mit weiteren transparenten Halbleitermaterialien (TCOs, z.B. ITO und ZnO) als Grundlage für hocheffiziente Solarzellen und Photodetektoren.

Ziel des Teilvorhabens war die Untersuchung und Nutzbarmachung nanostrukturierter Siliziumoberflächen für photovoltaische Anwendung. Basierend auf Selbstorganisationsprozessen sollten geeignete Verfahren für die technische Realisierung hochkomplexer Grenzflächen erarbeitet werden, die eine Steuerbarkeit der Struktureigenschaften über einen möglichst breiten Parameterbereich ermöglichen. Insbesondere war es das Ziel die festkörperphysikalischen und optischen Eigenschaften derartiger Grenzflächen zu verstehen. Ausgehend von diesem grundlegenden Verständnis sollten elektronisch und optisch optimale Grenzflächengeometrien entworfen und realisiert werden (Elektronen-Photonen-Management).

Aus diesen Zielen ergaben sich eine Reihe wissenschaftlicher und technischer Aufgaben, welche im Rahmen des Teilvorhabens bearbeitet wurden. Im Einzelnen waren dies:

- Die Untersuchung und Klärung der physikalischen Eigenschaften von mikro- und nanostrukturierten Halbleiterübergängen,
- die Mikrostrukturdiagnostik der chemischen und strukturellen Eigenschaften der Grenzflächen,
- eine gezielte Manipulation der optoelektronischen Eigenschaften von Halbleiterübergängen durch veränderte Oberflächenmorphologien sowie die Klärung der kritischen Strukturparameter,
- die Korrelation der kritischen Strukturparameter mit den technisch zugänglichen Regelgrößen im Präparationsprozess,
- die Anwendung preisgünstiger Herstellungsverfahren für anorganische Bauelemente durch Kombination von Ätzverfahren mit Niedertemperatur PVD- und ALD Aufdampfverfahren zum Aufbringen der transparenten Halbleiterschicht und entsprechender Zwischenschichten mit extrem niedrigen nichtstrahlenden Rekombinationsraten und
- die Aufskalierung der entwickelten Verfahren auf große Flächen.

Die Bearbeitung dieser Aufgaben sollte abschließend in der Erstellung eines Prototypen einer Semiconductor/Insulator/Semiconductor-Solarzelle (SIS-Solarzelle) münden.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Beteiligt an dem Teilvorhaben waren das Institut für angewandte Physik (IAP) und das Institut für Festkörpertheorie und-optik (IFTO) der Physikalisch Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Bereits vor Beginn des Projektes gab es eine Reihe gemeinsamer Forschungsaktivitäten dieser beiden Institute. Dabei bezog sich die Zusammenarbeit hauptsächlich auf funktionelle photonische Strukturen.

Durch das IAP und das IFTO wurden beispielsweise vor Beginn des Teilvorhabens bereits zwei Projekte im Bereich der Photovoltaik bearbeitet (im DFG Paketantrag PAK 88 Nanosolar und im BMBF Projekt Nanovolt). Am IAP bestand darüber hinaus eine weitere internationale Kooperation im Bereich Photovoltaik mit der National Central University Taiwan die durch den DAAD gefördert wurde (PPP Projekt „Enhancement of the photovoltaic effect by nano-patterned metal thin-films“).

Zu Beginn des Vorhabens hatte sich das IFTO bereits stark an der Erforschung der optischen und elektronischen Eigenschaften von Si-Nanostrukturen, insbesondere Si-Nanokristallen, deren Komposition mit Germanium und deren Beeinflussung durch Dotierung, mittels first-principles Modellierungsmethoden und deren rechnergestützten Umsetzung beteiligt. Zur Weiterentwicklung der parameterfreien Berechnung von optischen Eigenschaften beliebiger Strukturen waren wichtige Beiträge geleistet und eine Vielzahl von Arbeiten in renommierten Zeitschriften publiziert worden. Im Rahmen des BMBF-Verbundes “Bandstrukturdesign: Ladungsträgertransport in Si-basierten Quantenstrukturen für zukünftige Höchsteffizienz-Solarzellen“ waren die Möglichkeit, das Si-Gap durch räumliches Confinement zu beeinflussen, zusammen mit experimentellen Gruppen untersucht worden.

Ein wichtiges Arbeitsfeld des IFTO war die theoretische Untersuchung der strukturellen und resultierenden elektronischen bzw. optischen Eigenschaften von Oxiden, insbesondere der projektrelevanten Basisverbindungen In_2O_3 und ZnO . Es war bereits Expertise vorhanden, optische Eigenschaften von komplexen Oxiden, wie dem bcc- In_2O_3 mit 40 Atomen in der primitiven Einheitszelle, aber auch die optischen Tensoren für das rhomboedrische In_2O_3 , zumindest ohne Exzitoneneffekte ausgehend von deren korrekter atomistischer Struktur zu berechnen. Als weitere wichtige Vorarbeit war eine neue Slab-Approximation entwickelt worden, die die korrekte Beschreibung von polaren Grenzflächen unterschiedlicher Kristallstrukturen und Gitterkonstanten erlaubt.

Das IAP hatte zu Beginn des Vorhabens bereits eine langjährige und weltweite anerkannte Expertise auf dem Gebiet der Mikro- und Nanostrukturierung von optischen Materialien. Dies beinhaltete Technologien wie Elektronenstrahlolithographie, Laserlithographie und Methoden zum Strukturtransfer. Inhaltliche Schwerpunkte bildeten diffraktive und refraktive Komponenten zur Strahlformung und zur Manipulation von Licht. Besondere Fachkenntnis war im Bereich der Herstellung periodischer und aperiodischer Strukturen im Wellenlängenbereich und Subwellenlängenbereich vorhanden. Neben der Herstellung photonischer Kristalle und effektiver Medien in Glas, Metallen, Polymeren und in Silizium war die optische Charakterisierung und die Untersuchung der Lichtpropagation durch solche Strukturen ein weiterer Forschungsschwerpunkt.

Forschungsthemen mit Bezug zum Vorhaben, welche am IAP bearbeitet worden waren, umfassten:

- Diffraktive optische Mikro- und Nano-Strukturen für die Strahlformung und nanostrukturierte effektive Medien; Modellierung, Herstellung und experimentelle Charakterisierung; Computergenerierte Hologramme, Polarisatoren, etc.;
- Wellenleiterarrays; linear und nichtlinear; Modellierung, Herstellung und experimentelle Charakterisierung; Propagationseffekte und Lichtkontrolle in künstlichen dielektrischen Medien als eindimensional strukturierte Schichtsysteme;
- planare Photonische Kristalle; Modellierung, Herstellung und experimentelle Charakterisierung; Propagationseffekte und Lichtkontrolle in künstlichen dielektrischen Medien als zweidimensional strukturierte Schichtsysteme;

- optische Metamaterialien; Modellierung, Herstellung und experimentelle Charakterisierung; optische Eigenschaften in künstlichen dielektrisch/metallischen Medien als zweidimensional strukturierte Schichtsysteme;
- Nanostrukturierte Oberflächen und Multilayer-Systeme für das Photonenmanagement in photovoltaischen Strukturen mit dem Ziel der Effizienzsteigerung und Materialreduzierung.

Dabei wurden sowohl die zugrundeliegenden Mikro- und Nanostrukturen optisch simuliert, als auch die so optimierten Strukturgeometrien technologisch realisiert. Darüber hinaus war das komplexe photonische Antwortverhalten der realisierten Elemente umfassend optisch charakterisiert worden. Im Rahmen dieser Forschungsarbeiten waren insbesondere die für das Teilvorhaben relevanten technologischen Prozesse entwickelt worden:

- Black Silicon durch SF_6/O_2 -Plasma,
- Black Silicon durch Cryo-Ätzen,
- Black Silicon durch Gas-Chopping (in Anlehnung an den BOSCH®-Prozess).

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Bedingt durch die komplexe fachübergreifende Aufgabenstellung, umfassten die Arbeiten im Rahmen des Teilvorhabens die Bereiche der Nanotechnologie, der Festkörpertheorie, der theoretischen Optik und der experimentellen Nanooptik. Für die Realisierung der nanostrukturierten Grenzflächen sollten Herstellungsverfahren entwickelt werden, die eine möglichst exakte Kontrolle der Geometrieigenschaften (Grundform und Feinstruktur der Oberflächen, Aspektverhältnis, charakteristische Strukturgröße) über einen möglichst breiten Parameterbereich ermöglichen. Um die für die photovoltaische Anwendung bedeutsamen Eigenschaften der Grenzflächen zu verstehen, sollten sowohl theoretische als auch experimentelle Charakterisierungsverfahren angewandt werden. Nach dem Abschluss der Grundlagenuntersuchungen sollten die gewonnenen Erkenntnisse für die Optimierung der Strukturen eingesetzt und optimale Strukturen hergestellt werden. Entsprechend dieser Planung waren die Arbeiten im Teilvorhaben auf vier Arbeitspakete aufgeteilt.

1.3.1 Arbeitspaket Photonenmanagement

Ziel des Arbeitspaketes Photonenmanagement war die Optimierung der Lichteinkopplung in das strukturierte Silizium. Folgende Arbeiten waren hierfür vorgesehen:

- Design und Simulation von strukturierten Siliziumoberflächen mittels rigoröser optischer Methoden sowie ab-initio Berechnung der erforderlichen dielektrischen Funktionen.
- Herstellung von strukturierten Siliziumoberflächen mit für das Photonenmanagement geeigneten Strukturen und geometrische Charakterisierung der hergestellten Strukturen.
- Mikrostrukturdiagnostik und optische Charakterisierung von strukturierten Siliziumoberflächen mittels Fernfeld- und Nahfeldmethoden.

1.3.2 Arbeitspaket Interface-Management

Ziel des Arbeitspaketes Interface-Management war das theoretische Verständnis der elektronischen Eigenschaften der strukturierten und funktionalisierten Siliziumoberfläche sowie die Optimierung des Ätzprozesses zur Minimierung von Rekombinationsverlusten. Dafür waren folgende Arbeiten vorgesehen:

- Simulation der elektronischen Eigenschaften von strukturierten Halbleiterübergängen, insbesondere die ab-intio Modellierung der Grenzflächen zwischen den verschiedenen TCOs (In₂O₃, ZnO) und Si sowie zwischen SiO₂ und Si.
- Optimierung der Herstellungsverfahren zur Reduktion von Ätzschäden und Anpassung der Nanostrukturgeometrie an die elektronischen Erfordernisse.

1.3.3 Arbeitspaket Photonen-Elektronen-Management

Ziel des Arbeitspaketes Photonen-Elektronen-Management war die Zusammenführung der Erkenntnisse aus den Paketen Photonenmanagement und Interface-Management zu einem optimierten Gesamtsystem. Hierfür waren folgende Arbeiten vorgesehen:

- Kombinierte Simulation von optischen und elektronischen Eigenschaften funktionalisierter Schichtsysteme.
- Herstellung von funktionalisierten Schichtsystemen und Optimierung der Elektrodenkonfiguration.
- Optische und elektrische Charakterisierung des funktionalisierten Schichtsystems und Abgleich mit den Simulationen.

1.3.4 Arbeiten der Aufstockungsphase

Aufgrund der Erkenntnisse aus den vorhergehenden Arbeiten wurden die Arbeiten für die Aufstockungsphase des Vorhabens in den genannten Arbeitspaketen wie folgt präzisiert:

- Photonenmanagement:
 - Technologische Optimierung makroskopischen Überstrukturen zur Kombination mit Black Silicon um Fresnel-Verluste aufgrund der Funktionalisierung zu vermeiden.
- Interface-Management:
 - Reduktion der Defektdichte an der Black-Silicon-Oberfläche durch Reinigungs- und Ätzschritte.
- Photonen-Elektronen-Management:
 - Technologische Realisierung von Punktkontakten für ein lokales SIS-System zur Reduktion des rekombinationsaktiven Oberflächenanteils.
 - Spektralaufgelöste elektrische und optische Charakterisierung zur Überprüfung der Wirksamkeit der technologischen Maßnahmen und Extraktion internen Solarzellenparameter.
 - Elektrooptische Modellierung zur Identifikation von Verlustkanälen.

1.3.5 Arbeitspaket Demonstrator

Die gemeinsamen Arbeiten des Verbundes sollten abschließend in die Herstellung und Charakterisierung einer Demonstrator-Solarzelle münden, anhand derer das Potential des verfolgten Konzeptes beurteilt werden kann. Hierzu waren im Einzelnen folgende Arbeiten vorgesehen.

- Entwicklung und Herstellung von makroskopischen Kontaktierungen
- Optische Charakterisierung des Demonstrators und Bestimmung der solaren Kenngrößen
- Bewertung des Demonstrators

1.3.6 Meilensteine

Folgende Meilensteine waren im Verlauf des Teilvorhabens zu erreichen:

Meilenstein	Kriterium	Zeitpunkt
M1	Design und der Simulation der optischen Eigenschaften von strukturiertem Silizium. Abschluss der Erstellung und Implementierung der optischen Modelle	18 Monate
M2	Analog zu M1 Simulation der elektronischen Eigenschaften.	18 Monate
M3	Optimierung der Herstellungsverfahren	24 Monate
M4	Nachweis der Simulation der photonischen und Elektronischen Eigenschaften strukturierter Halbleiterübergänge	36 Monate
M5	Herstellung eines Demonstrators und Bewertung des entwickelten Konzeptes	Projektende

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

1.4.1 Stand der Technik

Zu Beginn des Vorhabens waren keine Arbeiten zur kombinierten Optimierung der elektrischen und optischen Eigenschaften nanostrukturierter Siliziumgrenzflächen bekannt. In der Fachliteratur publizierte Konzepte zum Design photonischer Nanostrukturen für optoelektronische Bauelemente [1,2] konzentrierten sich ausschließlich auf die Optimierung der optischen Funktionalität, ohne die elektronischen Eigenschaften zu berücksichtigen. Arbeiten, welche sich mit der elektronischen Optimierung nanostrukturierte Grenzflächen auseinandersetzten ließen hingegen eine gezielte Beeinflussung optischer Eigenschaften außen vor. Beispielsweise wurde die experimentelle Realisierung einer Silizium-Solarzelle mit einer Nanostrukturierten Grenzfläche durch Zaidi et al. demonstriert [3], in der Arbeit wurden jedoch keine gezielten Anstrengungen zum Verständnis oder der Beeinflussung der optischen Parameter der verwendeten Oberflächenstruktur unternommen.

Theoretische und experimentelle Arbeiten bezüglich der Grenzfläche TCO/Silizium existierten zu Projektbeginn lediglich für planare Grenzflächen [4,5]. Die Funktionsfähigkeit eines photovoltaischen Bauelements auf Basis der Materialkombination ITO/p-Si war bereits demonstriert worden [5], genauere technologische Informationen bezüglich der gezielten Erzeugung und Beeinflussung der für die Funktion des Bauteils essentiellen Barrierschicht waren jedoch nicht bekannt.

Die zum Zeitpunkt des Projektbeginns publizierten theoretischen Beschreibungen des TCO/Si-Heteroüberganges beruhten auf effektiven Modellen welche nicht die mikroskopischen Gegebenheiten der Grenzfläche für unterschiedliche Materialkombinationen abbilden können. Aussagen bezüglich des der Bandoffsets zwischen den verschiedenen Halbleitermaterialien beruhten ausschließlich auf dem Shockley-Anderson Modell, experimentelle Werte waren nicht bekannt. Theoretische Arbeiten bezüglich der mikroskopischen Eigenschaften der TCO/Si Grenzfläche existierten nicht.

Zur theoretischen Beschreibung der vorhabensrelevanten Materialien hatte das IFTO aufgrund eigener Forschungsarbeiten bereits Erfahrung mit first-principles Berechnung der elektronischen und optischen Eigenschaften komplexer transparenter Halbleiterverbindungen [6], an die angeknüpft werden konnte. Ebenso gab es Vorarbeiten zur Berechnung der Eigenschaften polarer Grenzflächen zwischen Materialien unterschiedliche Gitterkonstanten auf der Basis neuartiger Slab-Approximationen [7,8]. Die mikroskopischen Grenzflächenmodelle für die projektrelevanten Materialkombinationen mussten jedoch erst entwickelt werden.

Zur Modellierung der optischen Eigenschaften der projektrelevanten Nanostrukturen kamen aufgrund der zu erwartenden Strukturdimensionen im Bereich der Wellenlänge des einfallenden Licht ausschließlich rigorose wellenoptische Simulationsverfahren in Frage. Am IAP waren bereits entsprechende rigorose Simulationsmethoden für optische Nanostrukturen auf Basis der Fourier Modal Me-

thode (FMM) [9,10] und der der Finite-Difference Time-Domain Methode [11] etabliert. Allerdings rechnen diese Methoden prinzipbedingt voll-kohärent und sind nicht geeignete, Effekte dicker Substrate zu berücksichtigen. Inkohärente Erweiterungen dieser Methoden, mit denen entsprechende Einflüsse berücksichtigt werden könnten waren zu Beginn des Projektes nicht bekannt und mussten erst implementiert werden. Der stochastische Charakter der angestrebten Nanostrukturen erforderte zudem die Simulation großer lateraler Flächen um eine verlässliche Aussage über das kollektive Verhalten statistisch repräsentativer Ensembles zu erhalten. Derartig großskalige Simulationen waren aufgrund des hohen Ressourcenbedarfs der rigorosen Methoden extrem anspruchsvoll und durch technische Fortschritte der Computertechnik gerade erst in den Bereich des Realisierbaren gerückt. Entsprechend gab es hierzu keine in der Fachliteratur dokumentierten Erfahrungen, auf die hätte zurückgegriffen werden können.

Methoden zur Erzeugung deterministischer Strukturen in Silizium durch reaktives Ionenätzen waren zu Beginn des Vorhabens Stand der Technik und wurden in den Mikroelektronik und Mikromechanik mit großem Erfolg eingesetzt. Die notwendigen Verfahren und Prozesse waren am IAP etabliert. Spezielle Anforderungen der projektrelevanten Strukturen bezüglich der Einstellbarkeit der Flankenwinkel und der Vermeidung horizontaler Flächenanteile waren jedoch ungewöhnlich und entsprachen nicht den typischen Eisatzprofilen der bekannten Verfahren. Ein Ätzverfahren zur Erzeugung stochastischer Nanostrukturen in Silizium war 1995 von Jansen et al. als „Black Silicon Methode“ publiziert worden [12]. Hierbei handelt es sich um einen Trockenätzprozess in einem SF_6/O_2 -Plasma, bei dem durch geeignete Wahl der Parameter aufgrund spontaner Mikromaskierung Siliziumnadeln mit hohem Aspektverhältnis erzeugt werden können. Auch dieses Verfahren war am IAP bereits bekannt. Allerdings gab es weder am IAP noch in der Fachliteratur detaillierte Erfahrungen bezüglich der gezielten Beeinflussung der Geometrie der resultierenden Siliziumstrukturen durch die verschiedenen Parameter des Prozesses (z.B. Gasflüsse, Prozessdruck, HF Leistung, Substrattemperatur).

Literatur

- [1] Heine, C., and Morf, R.H., “Submicrometer gratings for solar energy applications,” *Appl. Opt.* **34**, 2476–2482 (1995).
- [2] Bermel, P., Luo, C., Zeng, L., Kimerling, L.C., and Joannopoulos, J.D., “Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals,” *Opt. Express* **15**, 16986–17000 (2007).
- [3] Zaidi, S.H., Ruby, D.S., and Gee, J.M., “Characterization of random reactive ion etched-textured silicon solar cells,” *IEEE Transactions on Electron Devices* **48**, 1200–1206 (2001).
- [4] Shewchun, J., Dubow, J., Myszkowski, A., and Singh, R., “The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) solar cell: Theory,” *J. Appl. Phys.* **49**, 855–864 (1978).
- [5] Shewchun, J., Dubow, J., Wilmsen, C.W., Singh, R., Burk, D., and Wager, J.F., “The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor solar cell: Experiment,” *Journal of Applied Physics* **50**, 2832 (1979).
- [6] Fuchs, F., and Bechstedt, F., “Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states,” *Physical Review B* **77**, 155107 (2008).
- [7] Leitsmann, R., Ramos, L.E., Bechstedt, F., Groiss, H., Schäffler, F., Heiss, W., Koike, K., Harada, H., and Yano, M., “Rebonding at coherent interfaces between rocksalt-PbTe/zinc-blende-CdTe,” *New Journal of Physics* **8**, 317–317 (2006).
- [8] Leitsmann, R., and Bechstedt, F., “Electronic-structure calculations for polar lattice-structure-mismatched interfaces: PbTe/CdTe(100),” *Physical Review B* **76**, 125315 (2007).

- [9] Moharam, M.G., Grann, E.B., Pommet, D.A., and Gaylord, T.K., "Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings," J. Opt. Soc. Am. A **12**, 1068–1076 (1995).
- [10] Li, L., "New formulation of the Fourier modal method for crossed surface-relief gratings," Journal of the Optical Society of America A **14**, 2758–2767 (1997).
- [11] Taflove, A., and Hagness, S.C., "Computational Electrodynamics : The Finite-Difference Time-Domain Method", 2nd ed., Artech House, Boston, Mass., 852 (2000).
- [12] Jansen, H., de Boer, M., Legtenberg, R., and Elwenspoek, M., "The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control," Journal of Micromechanics and Microengineering **5**, 115 (1995).

1.4.2 Bestehende Schutzrechte

Vor der Beantragung war eine Literatur- und Patentrecherche in öffentlich zugänglichen Datenbanken (z.B. DEPATISnet) zu relevanten Stichwörtern des Vorhabens durchgeführt worden. Auf Grund des internationalen Interesses und der zahlreichen Aktivitäten auf dem Gebiet photovoltaischer Elemente waren zahlreiche Patentveröffentlichungen zu finden, die häufig allerdings sehr spezielle Aspekte zur Anwendung und Erzeugung von Solarzellen darstellten.

Nach unserem damaligen Kenntnisstand und unserer fachkundigen Einschätzung stellten die vorliegenden Patentveröffentlichungen jedoch keine Einschränkungen für das vorgeschlagene Forschungsvorhaben dar, da die Gültigkeit einiger Patente auf Grund zeitlich davor liegender wissenschaftlicher Veröffentlichungen anzuzweifeln war, meistens nur bestimmte Spezialfälle angemeldet worden waren oder keine der neuen Aspekte beinhalten bzw. die Antragsteller zu den wesentlichen Aspekten bereits eigene Patentanmeldungen vorgenommen hatten.

Die Materialkomposition aus dotiertem Silizium und einem transparenten Halbleiter zur Herstellung von Solarzellen wurde in den folgenden Patenten aufgeführt:

- US 4,166,880
- US 4,177,093

Die Strukturierung von Silizium für photovoltaische Anwendungen wurde hauptsächlich dazu verwendet ein effektives Medium zu generieren und die Reflexion der Grenzfläche Luft / Silizium zu verringern und damit einen höheren Lichtanteil in die aktive Grenzfläche einzukoppeln, z.B.:

- WO 02/13279 A2
- US 5,949,123

Da in diesen Patenten keine kombinierte Manipulation der optischen und elektronischen Eigenschaften des p-n-Übergangs angestrebt wird, wurde davon ausgegangen, dass diese bestehenden Patente eine Anwendung der im Projektantrag zu erzielenden Ergebnisse nicht behindern.

Ein Patent für die Kombination von strukturiertem Silizium und einem transparenten Halbleiter war vom Projektpartner IOF bereits vor Projektbeginn angemeldet worden (WO 2008145097 A2). Weiterhin hält das IOF ein Schutzrecht, DE 197 52 889 C1, über die Abscheidung von Indium Zinn Oxid durch Plasma-Ionengestützte Verdampfung.

Patente von Dritten, die eine Verwertung der Ergebnisse des Vorhabens grundsätzlich hätten behindern können, waren nicht bekannt.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Bewältigung der anspruchsvollen Aufgaben des Vorhabens erfolgte in enger Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern.

An der Friedrich-Schiller-Universität(FSU) in Jena erfolgten sämtliche Arbeiten zur theoretischen Simulation der optischen und elektrischen Eigenschaften der untersuchten Systeme. Weiterhin stellte die FSU im großen Umfang nanostrukturierte Siliziumoberflächen zur weiteren Funktionalisierung durch die Verbundpartner bereit und stellte lithographische Strukturierungsverfahren und Trockenätzverfahren zur Verfügung. Zur Charakterisierung der prozessierten Proben stellte die FSU den Verbundpartnern optische Nah- und Fernfeldcharakterisierungsverfahren, Winkelaufgelöste optische Messmethoden und Methoden zur Charakterisierung der spektralen Quanteneffizienz zu Verfügung. Zur Mikrostrukturdiagnostik wurden zudem die strukturierten Siliziumoberflächen routinemäßige mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) charakterisiert und die Ergebnisse den Verbundpartnern zur Verfügung gestellt.

An der Martin-Luther-Universität (MLU) in Halle erfolgte die Funktionalisierung der strukturierten Siliziumoberfläche mittels Atomic Layer Deposition (ALD) sowie die Reinigung der präparierten Oberflächen mittels nasschemischer Methoden. Die Funktionalisierten Proben wurden anschließend wiederum an der FSU optisch Charakterisiert. Ebenso erfolgte in Halle die Mikrostrukturanalyse mittels FIB, TEM, UPS und TOF-SIMS. Diese Untersuchungen lieferten unverzichtbare Informationen als Grundlage für die theoretische Modellierung durch die Partner an der FSU. Außerdem charakterisierte die MLU die Ladungsträgerlebensdauer und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der funktionalisierten Systeme mittels QSSPC.

Am Fraunhofer Institut für Optik und Feinmechanik (IOF) in Jena erfolgte Optimierung der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) von ITO und ZnO sowie die Funktionalisierung der Siliziumoberfläche mit diesen Materialien. Ebenso wurde am IOF Oberflächenmodifikationen vor der TCO Deposition mittels Plasmaverfahren durchgeführt. Die Funktionalisierten Systeme wurden an der FSU bezüglich ihrer spektralen elektrischen Eigenschaften charakterisiert und im REM untersucht. Die globalen solaren Kenngrößen (Kennlinien, Effizienzmessung, Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung unter AM1.5) wurden wiederum am IOF gemessen. Das IOF war außerdem Federführend bei der Erstellung der Demonstratorsysteme.

Neben den eigentlichen Projekttreffen fanden zusätzlich regelmäßige Treffen aller am Verbund beteiligten Doktoranden statt um einen gemeinsamen Arbeitsplan zu koordinieren, Erfahrungen auszutauschen, Ergebnisse zeitnah zu kommunizieren sowie Proben zu Prozessierung und Charakterisierung auszutauschen.

Weiterhin konnte im Rahmen des Vorhabens ein breites Netzwerk mit Partnern aus der Industrie und Forschung aufgebaut werden.

2 Darstellung der Ergebnisse

2.1 Ergebnisse

2.1.1 Ergebnisse im Arbeitspaket Photonenmanagement

Im Projektverlauf wurden im Rahmen der Arbeiten im Paket Photonenmanagement nanostrukturierte Siliziumoberflächen hergestellt, strukturell und optisch charakterisiert und mittels eigens entwickelten Simulationsverfahren optisch modelliert. Ziel der Arbeiten war das Verständnis der optischen Wirkungsweise der nanostrukturierten Siliziumoberflächen sowie die Optimierung der optischen Eigenschaften zur Minimierung von Reflexionsverlusten bei der Lichteinkopplung und zur Maximierung der Lichtabsorption im nahen infraroten Spektralbereich (NIR) an der Absorptionskante des Siliziums. Da die erzeugten Nanostrukturen gemäß dieser Zielstellung eine visuell mattschwarze Erscheinung ohne spekulare Komponenten haben, wird im weiteren Verlauf der in der Fachliteratur geläufige Begriff „Black-Silicon“ (schwarzes Silizium) als Synonym verwendet.

2.1.1.1 Rekonstruktion der Black Silicon Oberfläche mittels Focused Ion Beam Slicing

Zur geometrischen Charakterisierung der Black-Silicon-Strukturen wurde im Projektverlauf ein komplexer Arbeitsablauf zur Vollständigen dreidimensionalen Rekonstruktion der nanostrukturierten Oberfläche erstellt. Hierzu wurden an der MLU in Halle mittels eines fokussierten Ionenstrahls eine große Anzahl aufeinanderfolgender Querschnitte durch die Black-Silicon-Oberflächen präparierte und mittels eines Rasterelektronenmikroskops aufgenommen (siehe Abbildung 1a, Details zum Verfahren sind z.B. (Uchic et al. 2011)). Diese Querschnitte (siehe Abbildung 1b) wurden mittels eines eigens hierfür implementierten schnellen Bildregistrierungsalgorithmus (Orchard 2005) aneinander ausgerichtet, entzerrt, gefiltert und anschließend mittels eines adaptiven Region-Growing-Algorithmus segmentiert. Auf diese Weise wurde eine Voxelrepräsentation der Black-Silicon-Strukturen mit einer Ortsauflösung von typischerweise 15 nm gewonnen. Ein Beispiel eines derartigen Rekonstruktionsergebnisses ist in Abbildung 1c dargestellt. Die gewonnen 3D-Modelle wurden anschließend entweder direkt als Eingangsgeometrie für optische Simulationsverfahren verwendet oder mittels statistischer Methoden analysiert um relevante Strukturparameter wie z.B. die Verteilung der Flankenwinkel, die laterale Korrelationslänge, die mittlere Strukturtiefe usw. zu extrahieren.

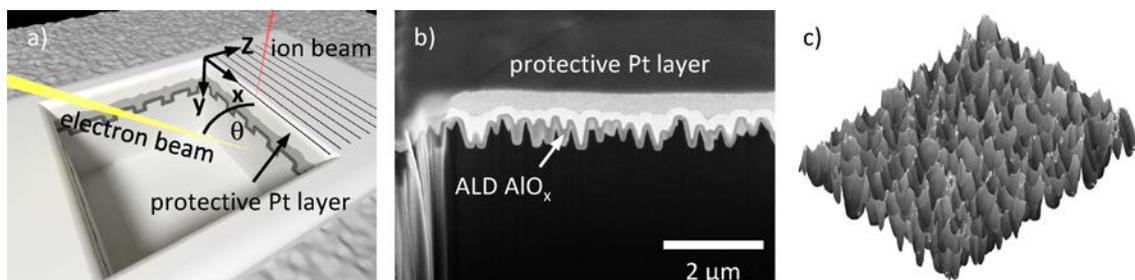


Abbildung 1: Rekonstruktion einer Black-Silicon-Oberfläche mittels FIB-Slicing: a) schematische Darstellung der Methode, b) einzelner FIB-Schnitt einer Black-Silicon-Struktur, c) rekonstruierte 3D-Geometrie.

2.1.1.2 Optische Modellierung der Black Silicon Oberfläche in Bezug auf das Streu- und Resonanzverhalten

Für die rekonstruierten Oberflächen wurden sowohl die Feldverteilung in der Struktur, als auch die Winkelverteilung des in das Substrat gestreuten Lichtes rigoros mittels der Finite-Difference-Time-Domain-Methode (FDTD, (Oskooi et al. 2010)) für relevante Wellenlängen im Absorptionsbereich von

Silizium berechnet. In Abbildung 2 (links) ist die elektrische Feldstärke in einer Ebene in 450 nm tiefe parallel zur Oberfläche bei CW-Anregung mit $\lambda = 500 \text{ nm}$ und $\lambda = 900 \text{ nm}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es an einzelnen Nadeln zu einer Resonanten Feldüberhöhung kommt (die Skala ist auf die Feldstärke der einfallenden ebenen Welle normiert). Aufgrund des zufälligen Charakters der Black-Silicon-Strukturen kommt es über einen weiten Spektralbereich zu solchen Resonanzen an in verschiedenen Raumbereichen. Individuelle Nadeln werden hingegen nur in einem schmalen Spektralbereich resonant angeregt. Um den Einfluss der resonanten Feldüberhöhung auf die Gesamtabsorption zu quantifizieren, wurde lokale Absorptionsrate aus der Divergenz des Poyntingvektors berechnet, mit dem Sonnenspektrum gewichtet und anschließend über das Spektrum sowie die lateralen Raumdimensionen integriert. Dies resultierte in einem tiefenaufgelösten Ladungsträger-Generationsprofil, welches in Abbildung 2 (rechts, rote Kurve) dargestellt ist. Zum Vergleich ist dort auch die Generationsrate für einen unstrukturierten Wafer dargestellt (schwarz). Insgesamt ist Generationsrate durch die Black-Silicon-Struktur nur leicht erhöht und ein großer Anteil des einfallenden Lichts wird nach wie vor durch die dünne Black-Silicon-Schicht transmittiert und erst im wesentlich dickeren Substrat absorbiert. Es kann daher der Schluss gezogen werden, dass resonante Effekte nicht zum Light-Trapping beitragen und die für das Black-Silicon beobachtbare Absorptionserhöhung im nahen Infraroten auf Streuung zurückzuführen ist.

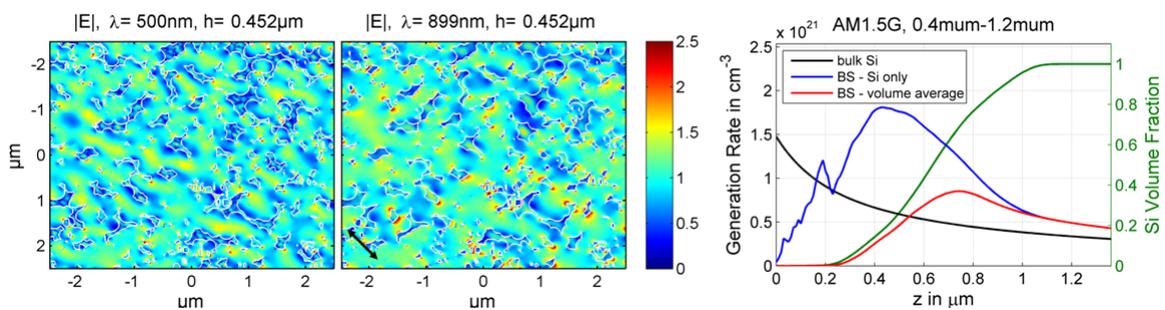


Abbildung 2: Resonante Feldüberhöhung und tiefenaufgelöste Ladungsträger-Generationsraten für eine Black-Silicon-Struktur des Typs 3395.

Um dies zu quantifizieren, wurde die Winkelverteilung des in das Substrat gestreuten Lichtes unterhalb der Black-Silicon-Oberfläche berechnet. Die kumulative Winkelverteilung in Abhängigkeit des Azimutwinkels ist für eine exemplarische Black-Silicon-Struktur in Abbildung 3a) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der spekulare Anteil der Transmission sehr gering ist, und ein Großteil des Lichtes in größere Winkel gestreut wird. Hierdurch ergibt sich aufgrund der schrägen Lichtausbreitung eine Wegverlängerung von knapp 20%. Zusätzlich wird ein großer Teil des Lichtes aus dem Verlustkegel herausgestreut (gestrichelte vertikale in Abbildung 3) und wird somit an der Rückseite des Substrates totalreflektiert. Da dieses Licht erst nach einem oder gar mehreren Umläufen im Substrat wieder in den Verlustkegel zurückgestreut wird, ergibt sich hierdurch eine erhebliche Wegverlängerung, welche den Hauptbeitrag Light-Trapping ausmacht.

Um den Einfluss der Black-Silicon-Geometrie auf die Streueigenschaften zu untersuchen, wurde eine weitere Simulation mit einem auf die Hälfte der originalen Höhe gestauchten Black-Silicon-Profil durchgeführt. Die für diese Struktur resultierende kumulative Winkelverteilung ist in Abbildung 3b) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im nahen Infraroten der spekulare Anteil der Transmission in das Substrat deutlich zunimmt und dass der Großteil des restlichen Lichts in wesentlich kleinere Winkel gestreut wird, welche keine Totalreflexion erfahren. Von einer derartigen Struktur sind

keine guten Light-Trapping-Eigenschaften zu erwarten und es kann der Schluss gezogen werden, dass für vorteilhafte Streueigenschaften eine minimale Strukturtiefe notwendig ist.

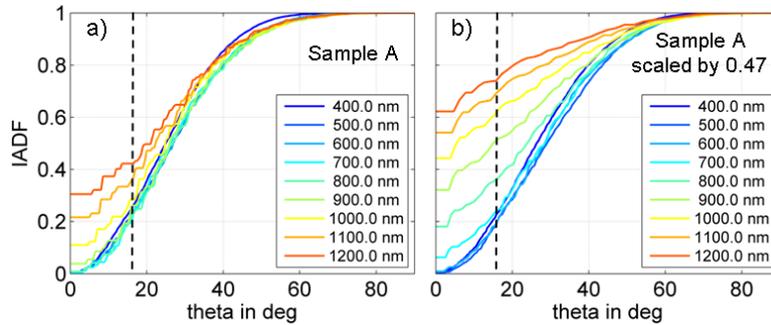


Abbildung 3: Winkelabhängigkeit der Vorwärtsstreuung in den Si-Wafer für die verschiedene Black-Silicon-Strukturen: a) ca. 1.5 µm tiefes Black-Silicon-Struktur; b) die gleiche Struktur in der Höhe auf 47% skaliert.

2.1.1.3 Optische Modellierung der Black-Silicon-Oberfläche unter Einbeziehung von inkohärenten Propagationseffekten im Substrat

Da die FDTD-Simulationen der Black-Silicon-Schicht ergeben hatten, dass die Light-Trapping-Eigenschaften des Black-Silicon auf Streuung und interner Totalreflexion beruhen, war es unumgänglich, die Dicke des Substrats in das optische Modell mit einzubeziehen und das vollständige System zu simulieren. Eine große Schwierigkeit hierbei waren die extrem unterschiedlichen Längenskalen, welche berücksichtigt werden mussten: Einerseits die Black-Silicon-Strukturen im Subwellenlängenbereich, die nur mit rigorosen Methoden berechenbar sind, und andererseits der ca. 400 µm dicke Wafer, welcher nur approximative Methoden beschreibbar ist. Um die disjunkten Größenskalen miteinander zu verbinden, wurde eine hybride Rechenmethode entwickelt, bei der die Black-Silicon-Oberfläche mittels einer rigorosen wellenoptischen Methode beschrieben wird, die Lichtpropagation im Siliziumsubstrat jedoch als vollständig inkohärent betrachtet wird. Das grundlegende Prinzip dieser Methode ist in Abbildung 4 dargestellt.

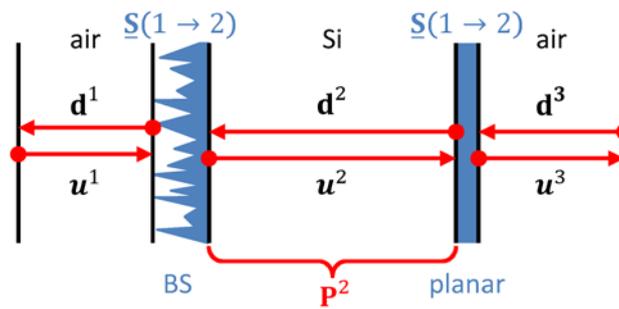


Abbildung 4: Schematische Darstellung des inkohärenten Propagationsmodells.

Die Struktur ist in drei Bereiche aufgeteilt: Die beiden Halbräume vor und hinter dem Substrat, sowie das Siliziumsubstrat selbst. Die Bereiche sind durch strukturierte oder planare Grenzflächen voneinander getrennt. In allen Bereichen wird das Licht durch ein- und auslaufende Sets von inkohärenten Stokesvektoren beschrieben, welche die Gesamtheit aller Beugungsordnungen repräsentieren.

$$\mathbf{u}^i = \left[(\tilde{\mathbf{I}}_+^i)^T, (\tilde{\mathbf{Q}}_+^i)^T, (\tilde{\mathbf{U}}_+^i)^T, (\tilde{\mathbf{V}}_+^i)^T \right]^T$$

$$\mathbf{d}^i = [(\tilde{\mathbf{I}}_-^i)^T, (\tilde{\mathbf{Q}}_-^i)^T, (\tilde{\mathbf{U}}_-^i)^T, (\tilde{\mathbf{V}}_-^i)^T]^T$$

Die Propagation dieser Stokesvektoren durch den homogenen Raum wird durch Diagonalmatrizen beschrieben, welche Ausdruck des Lambert-Beer-Gesetzes für die jeweiligen Beugungsordnungen mit unterschiedlichen transversalen Wellenvektoren k_x und k_y sind:

$$\underline{\mathbf{P}}^i = \text{diag} \left[\exp \left(-2h_i \cdot \text{Im} \left\{ [\mathbf{q}_i^T, \mathbf{q}_i^T, \mathbf{q}_i^T, \mathbf{q}_i^T]^T \right\} \right) \right] \text{ mit}$$

$$q_i^m = \sqrt{n_i^2 k_0^2 - (k_x^m)^2 - (k_y^m)^2}.$$

Die Kopplung zwischen benachbarten Bereichen ist durch die Streumatrix der Grenzfläche dazwischen gegeben:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}^{i+1} \\ \mathbf{d}^i \end{pmatrix} = \underline{\mathbf{S}}(i \rightarrow i+1) \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{P}}^i & 0 \\ 0 & \underline{\mathbf{P}}^{i+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}^i \\ \mathbf{d}^{i+1} \end{pmatrix},$$

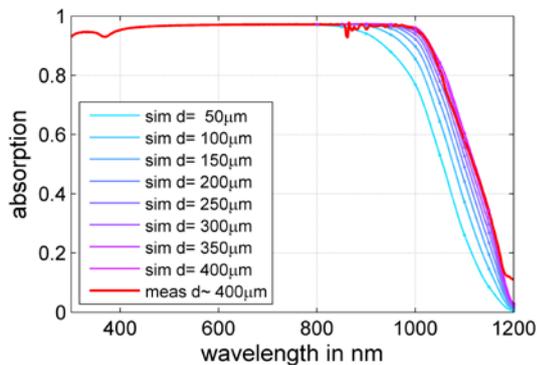
$$\underline{\mathbf{S}}(i \rightarrow i+1) = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{M}}_{uu}^{i,i+1} & \underline{\mathbf{M}}_{ud}^{i,i+1} \\ \underline{\mathbf{M}}_{du}^{i,i+1} & \underline{\mathbf{M}}_{dd}^{i,i+1} \end{pmatrix}.$$

Sind die Streumatrizen aller Grenzflächen bekannt, lässt sich über einen iterativen Algorithmus (Li 1996) die Streumatrix des Gesamtsystems berechnen, welche die Halbräume vor und hinter dem Substrat verbindet. Aus dieser lassen sich wiederum die reflektierten, transmittierten und absorbierten Intensitätsanteile bestimmen.

Die Streumatrizen der einzelnen Grenzflächen werden mittels der rigorosen vektoriellen Fourier-Modal-Methode (FMM) berechnet (Li 1997). Hierdurch ist sichergestellt, dass sämtliche wellenoptischen Effekte innerhalb der Black-Silicon-Strukturen korrekt berücksichtigt werden. Aus der FMM ergeben sich zunächst Streumatrizen für die elektrischen Felder (Jones-Matrizen), welche sämtliche Beugungsordnungen kohärent miteinander koppeln. Diese Jones-Matrizen werden anschließend in Mueller-Matrizen konvertiert (Kim, Mandel, and Wolf 1987), wodurch die unerwünschte Kohärenz eliminiert wird, Polarisierungseffekte aber weiterhin erhalten bleiben. Diese Mueller-Matrizen beschreiben schließlich die Kopplung der Stokesvektoren an den Grenzflächen.

In Abbildung 5 Absorptionsspektren, welche mit der beschriebenen Methode berechnet wurden, gemessenen Spektren gegenübergestellt. Bei den realen Strukturen betrug die Substratdicke nominell 425 μm . Wie zu sehen ist, stimmen die für diese Dicke berechneten Spektren sehr gut mit den jeweiligen Messungen überein. Die berechneten Spektren wurden lediglich geringfügig skaliert, damit sie bei 800 nm an die gemessenen Spektren anschließen. Die Abweichung würde jedoch auch ohne Skalierung im Bereich von 1% liegen und ist somit durch die experimentelle Messgenauigkeit erklärbar. Die Verlässlichkeit der entwickelten Rechenmethode konnte somit nachgewiesen werden. In Abbildung 5 ist außerdem dargestellt, wie sich die Absorption bei abnehmender Substratdicke verhält. Hierdurch wird die Prognosefähigkeit der optischen Simulationen demonstriert, da diese Parametervariationen zugänglich machen, welche experimentell nur schwer zu realisieren sind. Entsprechend wurde im weiteren Projektverlauf das Rechenverfahren dazu eingesetzt durch derartige Parametervariationen die optischen Eigenschaften von Black-Silicon besser zu verstehen und zu optimieren.

a) flaches BS (ICP-ID 3395)



b) tiefes BS (ICP-ID 3407)

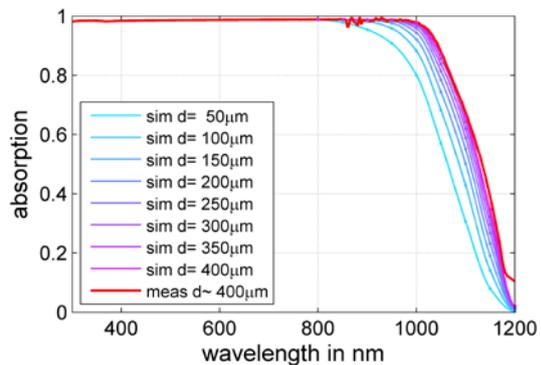


Abbildung 5: Vergleich gemessener und simulierter Absorptionsspektren zweier Black-Silicon-Strukturen

2.1.1.4 Ableitung eines synthetischen Strukturmodells für Black-Silicon

Untersuchungen von REM-Aufnahmen (z.B. Abbildung 6a oben) haben gezeigt, dass die hergestellten Black-Silicon-Strukturen stets aus einer Vielzahl konischer Ätzgruben bestehen, welche zufällig auf der Oberfläche verteilt sind und eine charakteristische Größen- und Tiefenverteilung aufweisen. Die Dichte der Ätzgruben ist dabei durch die laterale Autokorrelationslänge der Oberfläche charakterisiert. Während des Ätzvorgangs dehnen sich die Ätzgruben seitlich aus und durchdringen sich dadurch teilweise, wodurch Nadelstrukturen in den Zwischenräumen stehen bleiben. Anhand dieser Beobachtung wurde ein einfaches aber effektives Modell zur Generierung synthetischer Black-Silicon-Oberflächen erstellt. In dieses Modell gehen nur wenige Parameter ein (Strukturtiefe, Flankenwinkel, Korrelationslänge und Porenradius), welche sich anhand von Bruchkantenaufnahmen und Aufsichtsaufnahmen ermitteln lassen, ohne dass eine vollständige 3D-Rekonstruktion durchgeführt werden muss. Im unteren Teil von Abbildung 6a ist eine solche synthetische Black-Silicon-Geometrie dargestellt. Sowohl der visuelle Eindruck, als auch die anhand dieser Geometrie simulierten optischen Eigenschaften (Abbildung 6b) stimmen sehr gut mit der zugrundeliegenden realen Struktur überein.

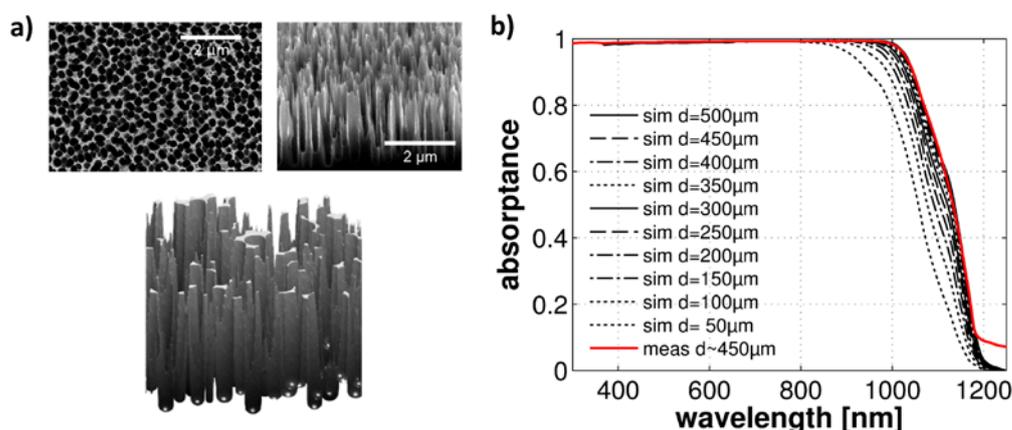


Abbildung 6: Synthetisches Geometriemodell für Black-Silicon-Oberflächen: a) Vergleich zwischen einer realer Black-Silicon-Struktur (oben) und dem entsprechenden synthetischen Modell; b) Vergleich der anhand der synthetischen Geometrie simulierten Absorption mit einer Messung an der realen Struktur.

Das synthetische Geometriemodell wurde im weiteren Verlauf erfolgreich dazu eingesetzt, gezielt die Einflüsse der verschiedenen Strukturparameter zu untersuchen und die die Black-Silicon-Oberfläche zu optimieren.

2.1.1.5 Einfluss einer Größenskalierung von Black Silicon auf die Light-Trapping-Eigenschaften

Die optische Charakterisierung verschiedener Black-Silicon-Strukturen (siehe Abschnitt 2.1.1.7) hatte ergeben, dass ein Zusammenhang zwischen der Korrelationslänge und der Stärke des Light-Trappings an der Absorptionskante besteht. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurden verschiedene Black-Silicon-Strukturen mittels des synthetischen Geometriemodells erstellt. Dabei wurden systematisch einzelne Geometrieparameter variiert. Von diesen Strukturen wurde anschließend die Absorption und die Winkelverteilung der Vorwärtsstreuung berechnet.

In Abbildung 7a ist eine Abfolge verschiedener Strukturvariationen hin zu einer optimierten Geometrie dargestellt. In Abbildung 7b sind die zugehörigen Absorptionsspektren zu sehen. Die Winkelverteilung der Vorwärtsstreuung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1064$ nm ist in Abbildung 7c und d dargestellt. Tatsächlich ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Korrelationslänge durch eine Strukturvergrößerung (Abbildung 7a oben rechts) zu einer Verbesserung des Light-Trappings führt, ohne die Entspiegelungseigenschaften negativ zu beeinflussen (grüne Kurve in Abbildung 7b und c). Durch zusätzliche negativen Flankenwinkel (dies entspricht hinterschnittenen Strukturen, Abbildung 7a unten links) lässt sich die Streuung in große Winkel verstärken (gelbe Kurve), allerdings treten hierdurch planare Oberflächenanteile auf, welche zu stark erhöhten Reflexionsverlusten und spekularen Anteilen in der Transmission führen. Durch eine überlagerte Feinstruktur lässt sich dies jedoch beheben (Abbildung 7a unten rechts). Insgesamt lässt sich somit eine Struktur erzeugen, welche bei identischen Entspiegelungseigenschaften ein signifikant besseres Light-Trapping aufweist, als die Ausgangsstruktur (rote Kurve).

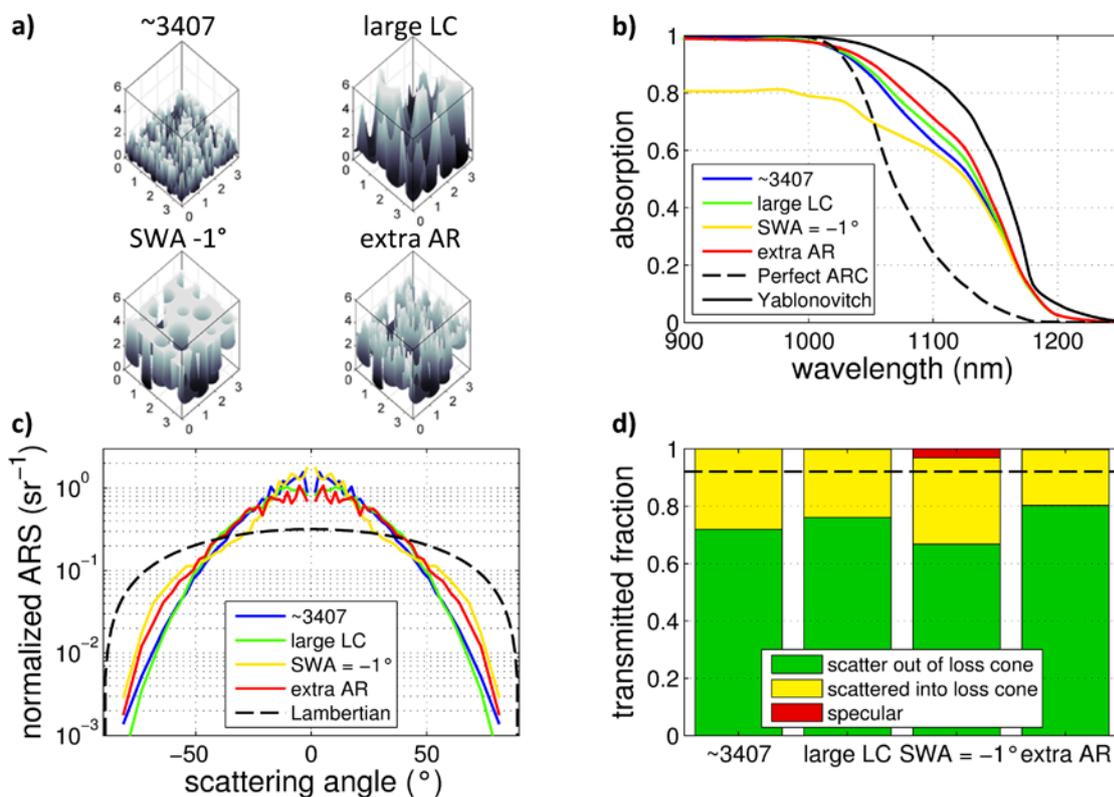


Abbildung 7: Einfluss der Black-Silicon-Geometrie auf die optischen Eigenschaften: a) untersuchte Geometrievariationen; b) resultierende Absorptionsspektren; c) Winkelverteilung der Vorwärtsstreuung der verschiedenen Geometrien bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1024$ nm; d) Klassifikation der verschiedenen Winkelanteile der Vorwärtsstreuung.

Ein Vergleich mit der Winkelverteilung eines Lambert'schen Streuers (schwarze Kurve in Abbildung 7b, schwarz gestrichelte Kurve in Abbildung 7c und d) zeigt jedoch, dass das theoretische Limit noch nicht ganz erreicht ist.

2.1.1.6 Nahfeldcharakterisierung von strukturierten Siliziumoberflächen

Ausgewählte Proben wurden im Verlauf des Vorhabens mittels optischer Nahfeldmikroskopie (SNOM) charakterisiert. Ein Vergleich zwischen gemessenen Daten und der numerischen Simulation ist in Abbildung 8 dargestellt. Die gemessene Topographie weicht stark von der realen Topographie ab, da an den spitzen Nadeln starke Faltungseffekte mit der SNOM-Spitze auftreten. Die Effekte wurden in der Simulation berücksichtigt. Ein Vergleich der gemessenen und der simulierten Intensitätsverteilungen zeigte eine gute qualitative Übereinstimmung, was als Bestätigung der numerischen Simulationen angesehen werden kann.

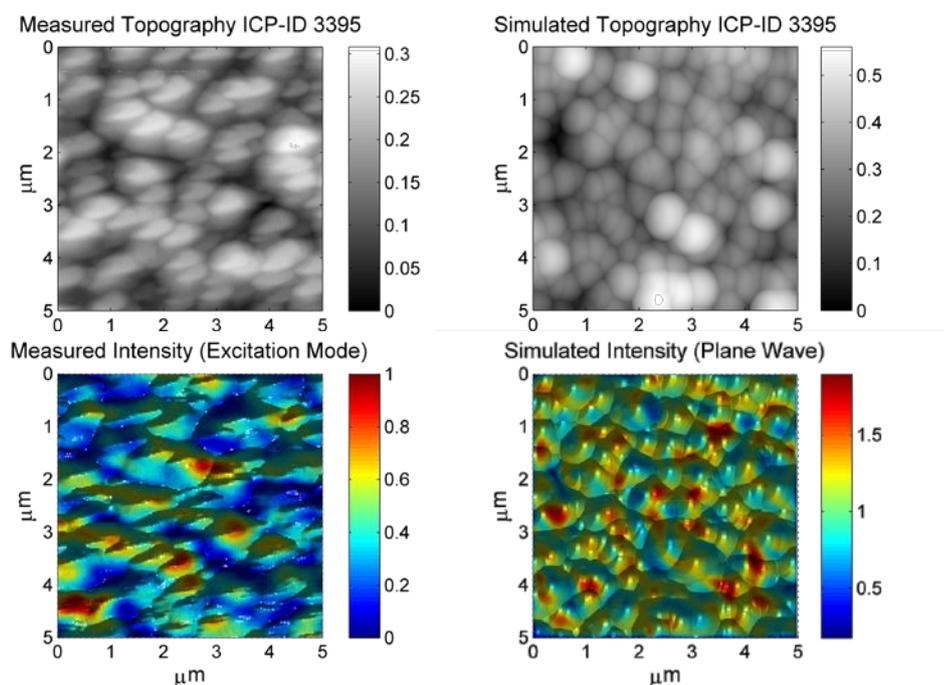


Abbildung 8: Vergleich eines gemessenen SNOM-Signals mit einem numerisch simulierten Signal. Messung und Simulation zeigen unterschiedliche Ausschnitte der Probe.

2.1.1.7 Optische Fernfeldcharakterisierung strukturierter Siliziumoberflächen

Während des Verlaufs des Vorhabens wurden fortlaufend strukturierte Siliziumoberflächen im Fernfeld bezüglich ihrer hemisphärischen Reflexions- und Transmissionseigenschaften charakterisiert. Hierdurch wurde einerseits die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Strukturierungsprozesse sichergestellt und andererseits die Wirksamkeit von Prozessoptimierungen bewertet.

In Abbildung 9 sind exemplarische Reflexions- und Absorptionsspektren verschiedener Black-Silicon-Strukturen dargestellt. In Abbildung 9a ist zu erkennen, dass sich die Black-Silicon-Oberflächen durch eine sehr geringe Reflektivität im gesamten photovoltaisch relevanten Spektralbereich auszeichnen. Bei den besten Strukturen konnte eine Reflektivität von weniger als 1% nachgewiesen werden. Die Einkopplung im UV und im blauen Spektralbereich ist deutlich besser als bei herkömmlichen KOH-geätzten Pyramidenstrukturen mit zusätzlicher Antireflexschicht. In Abbildung 9b ist zu sehen, dass weiterhin Black-Silicon-Strukturen hergestellt wurden, welche ein sehr effizientes Light-Trapping an der Silizium-Absorptionskante ermöglichen. Die besten Strukturen erreichen nahezu das theoreti-

sche Limit eines idealen Lambert'schen Streuers (das. Sog. Yablonovitch-Limit (Yablonovitch 1982)) erreichen. Es konnte erfolgreich demonstriert werden, dass Strukturen, die sowohl gute Antireflexeigenschaften, als auch gutes Light-Trapping miteinander vereinen, mehr als 97% der gemäß des Yablonovitch-Limits theoretisch nutzbaren Photonen im Spektralbereich von $\lambda=300\text{ nm} \dots 1175\text{ nm}$ absorbieren.

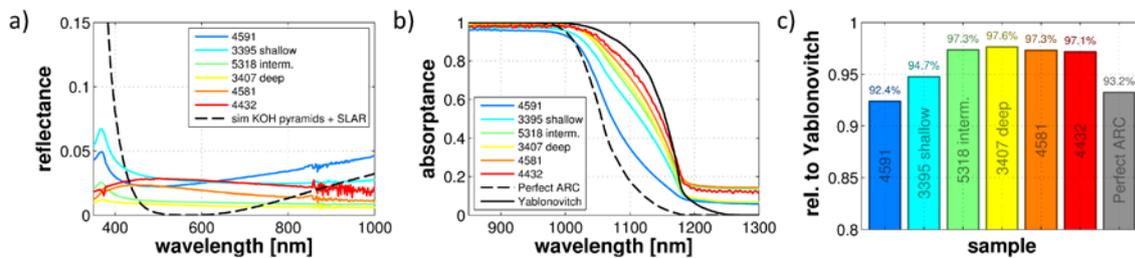


Abbildung 9: Optische Fernfeldspektren verschiedener Black-Silicon-Proben: a) Reflektivität, b) Absorption, c) mit dem Sonnenspektrum AM1.5G gewichtete integrierte Absorption ($\lambda = 300\text{ nm} \dots 1175\text{ nm}$) normiert auf das Yablonovitch-Limit.

2.1.1.8 Herstellung strukturierter Siliziumoberflächen

Im Verlauf des Vorhabens wurden kontinuierlich strukturierte Siliziumoberflächen zur Charakterisierung und Funktionalisierung hergestellt und den Verbundpartner zu Verfügung gestellt. Die Strukturen wurden auf makroskopisch großen Flächen erzeugt. Typischerweise wurden Siliziumwafer mit 100 mm oder 150 mm Durchmesser strukturiert. Dabei wurde eine sehr gute Homogenität der Strukturen erreicht.

Weiterhin wurde der Strukturierungsprozess optimiert und der Einfluss relevanter Prozessparameter untersucht. Hierdurch konnte eine Anpassung der Black-Silicon-Strukturen sowohl an optische, als auch an elektronische und technologische Erfordernisse erreicht werden. Eine Übersicht über den Einfluss verschiedener Prozessparameter ist in Abbildung 10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich über die verschiedenen Prozessparameter relevante Struktureigenschaften wie Strukturtiefe, Flankenwinkel, laterale Strukturgröße und Oberflächenrauigkeit anpassen lassen.

Anhand der Parameterscans wurden zwei Black-Silicon-Strukturen als Standard-Typen für die weiteren Arbeiten im Vorhaben ausgewählt. Hierbei handelte es sich um eine tiefe, bei niedrigem Druck geätzte Struktur mit steilen Flanken, welche sich durch besonders gute optische Eigenschaften auszeichnet sowie eine flache, bei hohem Druck geätzte Struktur mit geneigten Flanken, welche sich durch eine gute Eignung für die Beschichtung mittels PVD-Verfahren auszeichnet.

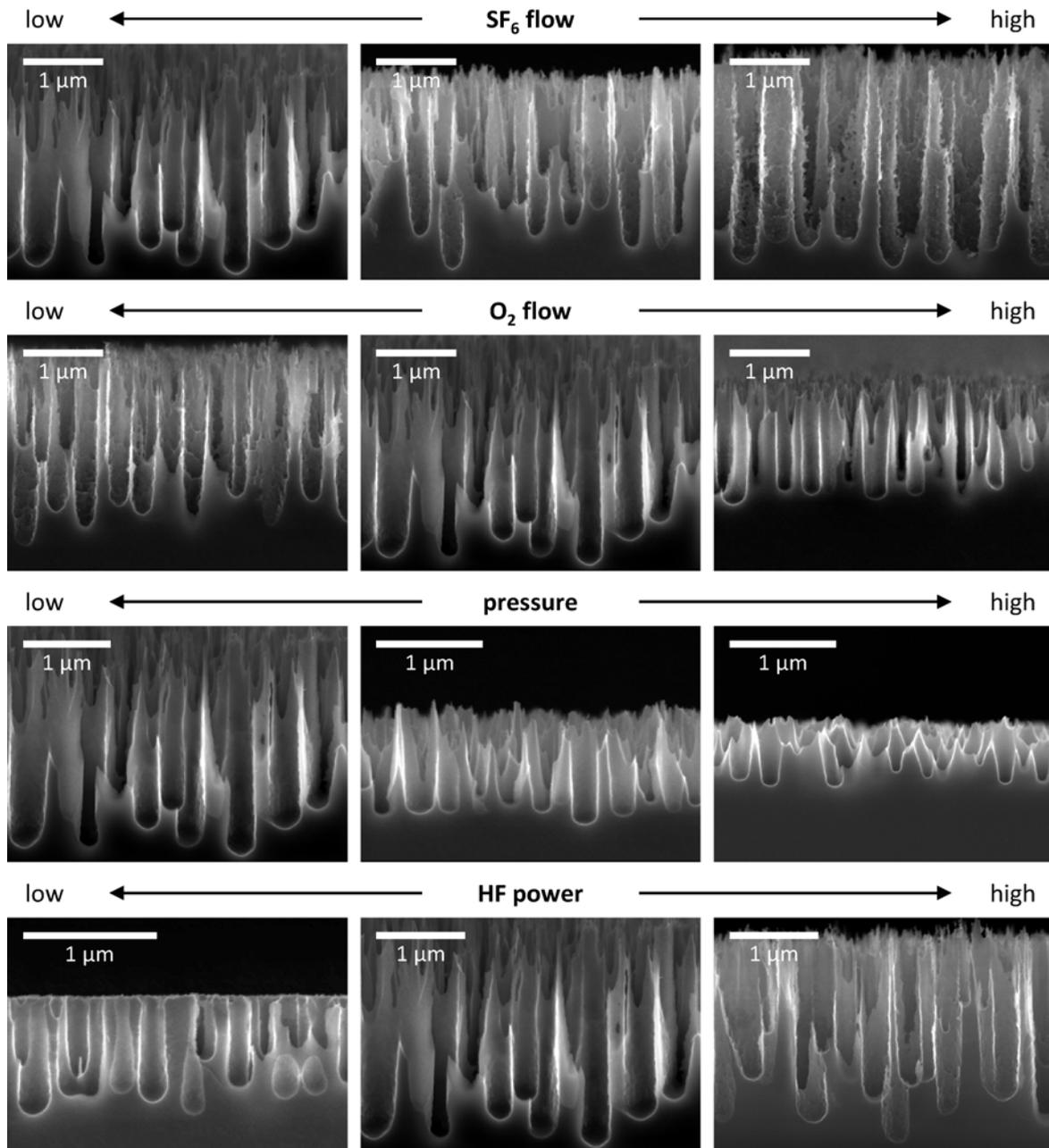


Abbildung 10: Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Form der Silizium-Nanostrukturen.

2.1.2 Ergebnisse im Arbeitspaket Interface-Management

2.1.2.1 Mesoskopische Charakterisierung von relevanten Grenzflächen zwischen Silizium und TCOs (*In₂O₃, SiO₂, SnO₂, ZnO*)

Auf der Basis einer von uns entwickelten Methode, elektronische Bandstrukturen mit den notwendigen Vielteilcheneffekten und Genauigkeiten (insbesondere optische Gaps) zu berechnen (Fuchs et al. 2007; Bechstedt, Fuchs, and Kresse 2009), wurden die Band-line-ups relevanter photovoltaischer Schichtstrukturen bestimmt, also die räumliche Verläufe der Leitungsbandkanten E_c und Valenzbandkanten E_v (ohne Berücksichtigung von ladungsträgerinduzierten Bandverbiegungen). Dabei wurden die natürlichen Banddiskontinuitäten ΔE_c und ΔE_v zwischen Si und den Oxiden berechnet. Abgesehen von der Si-SiO₂-Grenzfläche gibt es weder experimentelle noch theoretische Werte für

die anderen Grenzflächen in der Literatur. Die Banddiskontinuitäten geben Auskunft über die Energiebarrieren, die die photogenerateden Löcher und Elektronen überwinden müssen.

Im Rahmen einer makroskopischen Charakterisierung der Grenzflächen wurde ein Alignment der Energieskalen der beiden Nichtmetalle benötigt. Die wurde mittels zwei verschiedener Methoden realisiert. Einerseits wurden in einem modifizierten Tersoff-Ansatz die „branch-point energies“ benutzt, die das Fermi-Level an der Grenz- und Oberflächen pinnen (Schleife et al. 2009). Andererseits wurde zur Berechnung von natürlichen Banddiskontinuitäten ein Alignment durch die Elektronenaffinitätsregel nach dem Shockley-Anderson Modell benutzt. Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der resultierenden Diskontinuitäten ist das Fehlen von Grenzflächenzuständen in den realen Grenzflächen. Die für diese Methode notwendigen Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien wurden durch die aufwendige Methode des Vergleichs von Bulk- und Oberflächenelektronenstrukturen bestimmt. Die Methode ist in Abbildung 11 illustriert. Resultate für die Banddiskontinuitäten ΔE_c und ΔE_v sind in Tabelle 1 zusammengefasst und in Abbildung 12 dargestellt.

Die Resultate erlauben folgende Schlussfolgerungen:

Bis auf SiO₂, das zu einer Typ-I-Heterostruktur mit Silizium führt, tendieren die anderen Oxide In₂O₃, SnO₂ und ZnO zu Typ-II- oder Typ-III-Heterostrukturen (In₂O₃). Damit eignen sich die drei Heteroübergänge für die Trennung photoinduzierter Elektron-Loch-Paare. Die Löcher bleiben auf der Si-Seite, während die Elektronen barrierefrei in das Oxid übergehen können. Es ist also sinnvoll, den n-Kontakt auf der Oxid-Seite zu haben.

Die intrinsischen Parameter von ZnO und ZnO-Si (Gap, Energiebarrieren), zeigen dass In₂O₃ durch ZnO ersetzt werden kann, sofern ähnlich hohe Elektronendichten wie in In₂O₃ erzielt werden können. Bezüglich SnO₂ ist die Theorie nicht eindeutig. Das Bandalignment über die Vakuumniveaus tendiert stärker zu einer Typ-I-Heterostruktur, was den Einsatz von reinem SnO₂ in einer Solarzelle verbietet.

Eventuelle SiO₂-Zwischenschichten müssen extrem dünn, unter 1 nm, gehalten (Seino, Wagner, and Bechstedt 2007), um ein Tunneln der Elektronen zum n-Kontakt zu erlauben, oder aber unterstöchiometrisch, d.h. SiO_x, sein.

Tabelle 1 Banddiskontinuitäten zwischen Si und Oxid für Alignment mittels Branch-point energy (Vakuumniveau) in eV. Das positive Vorzeichen steht für eine Energiebarriere für die betreffende Ladungsträgersorte im Si. In geschweiften Klammern die Werte aus dem Si-In₂O₃-Grenzflächenmodell.

Oxid	ΔE_c	ΔE_v
rh-In ₂ O ₃	-1.48 (-1.57)	3.50 (3.58)
bcc-In ₂ O ₃	-1.35 (-1.42){-1.07}	3.23 (3.27){2.95}
w2-ZnO	-1.17(-0.53)	3.09(2.34)
rt-SnO ₂	-1.19 (0.44)	3.53 (1.83)
cb-SiO ₂	3.24 (3.10)	4.23(4.37)

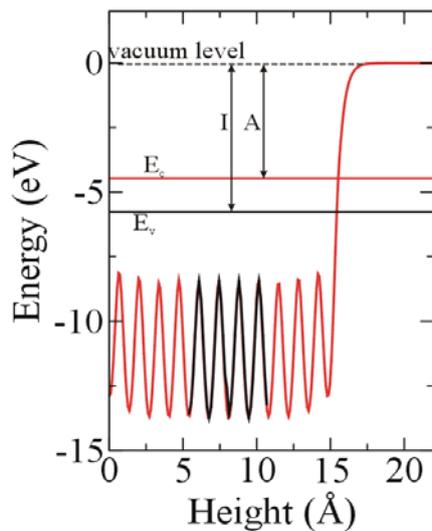


Abbildung 11: Vergleich der elektrostatischen Potentiale für Oxid mit Oberfläche (rot) und Bulk-Oxid (schwarz) mit der absoluten Lage der Bandkanten E_c und E_v

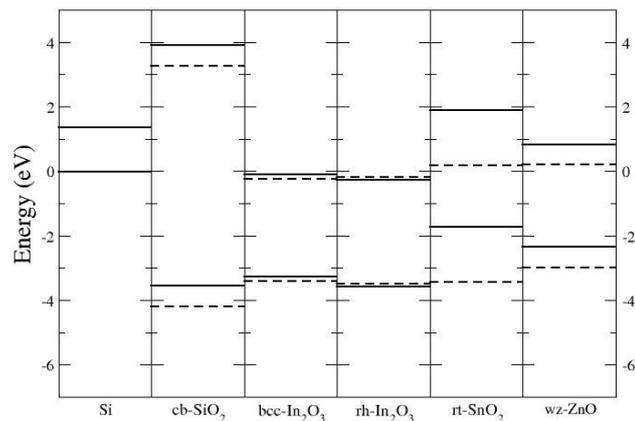


Abbildung 12: Band-line-ups zwischen Silizium und photovoltaischem Oxid basierend auf natürlichen Banddiskontinuitäten. Die durchgezogenen Linien stellen die Lage der Bandkanten nach der Elektronenaffinitätsregel dar, die gestrichelten nach der Branch-Point-Alignment-Methode.

Die Untersuchung der Branch-Point-Energien der photovoltaischen Oxide hat ein weiteres interessantes Resultat geliefert. Die Charge-Neutrality-Levels von In_2O_3 , SnO_2 und ZnO liegen unabhängig von der untersuchten Kristallstruktur im Leitungsband (siehe Abbildung 12). Dies sollte zu einem entsprechenden Fermi-Level-Pinning und damit zu einer n-Akkumulationsschicht an der Oxidoberfläche führen. Diese Resultate erklären eigentlich, warum es zu einer intrinsischen Elektronenleitung für die Oxide auch im undotierten Fall kommen sollte. Experimentell ist dies sowohl für In_2O_3 (King et al. 2008) als auch für ZnO (Allen et al. 2010) eindrucksvoll bestätigt worden.

2.1.2.2 Oberflächeneigenschaften der TCOs

Um den Einfluss von Oberflächenorientierung und -terminierung auf fundamentale Materialparameter wie die Oberflächenbarrieren zu bestimmen, wurden detaillierte Untersuchungen verschiedener Oberflächen für In_2O_3 , ZnO und SnO_2 vorgenommen. Speziell wurden die stöchiometrische (0001)-Oberfläche von rhomboedrischem In_2O_3 , die Indium- und die Sauerstoffterminierte (001)-Oberfläche sowie die stöchiometrische (110)-Oberfläche von kubischem (*bcc*) In_2O_3 , die Zn-terminierte-(0001) Oberfläche und die Stöchiometrische-(10-10) Oberfläche von Wurtzit (*wz*) ZnO sowie sämtliche Terminierungen der Rutil (*rt*) SnO_2 (001), (100), (110) und (111)-Oberflächen untersucht. Für alle diese Systeme wurden die Oberflächenbarrieren, die Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten anhand vielteilchenstörungstheoretischer Methoden bestimmt (Abbildung 13).

Es zeigte sich ein starker Einfluss der Orientierung, vor allem aber einer möglichen Oxidierung von TCO-Oberflächen auf die Barrieren. Die Oberflächenbarriere kann je nach Terminierung der Oberfläche um mehrere eV variieren. Die Oberflächenenergien wurden ebenfalls bestimmt, für stöchiometrische Oberflächen als Absolutwerte und für polare Orientierungen in Abhängigkeit vom chemischen Potential der konstituierenden Atome (Abbildung 14). Der starke Einfluss der chemischen Umgebung auf die Oberflächenenergie und damit auf die Beschaffenheit nanokristalliner Proben bedeutet in Kombination mit der erwähnten starken Abhängigkeit der Oberflächenbarrieren von einer möglichen Oxidation, dass die elektronischen Oberflächeneigenschaften nanokristalliner TCO-Proben sehr empfindlich von den chemischen Präparationsbedingungen abhängen.

Für SnO₂ wurde die elektronische Struktur auch mithilfe der neuartigen LDA-1/2 Methode untersucht, die Anregungseigenschaften der Materialien berücksichtigt, aber im Vergleich zur störungstheoretischen Beschreibung deutlich weniger Rechenzeit und –kapazitäten beansprucht. Dies ermöglicht es, eine Elektronenstruktur unter Berücksichtigung von Anregungszuständen nicht nur für Bulk-Materialien zu untersuchen sondern auch für komplexere Systeme. So haben wir nicht nur Bandstrukturen für Bulk-SnO₂ sondern auch Oberflächenbandstrukturen für die von uns untersuchten SnO₂-Systeme ermittelt.

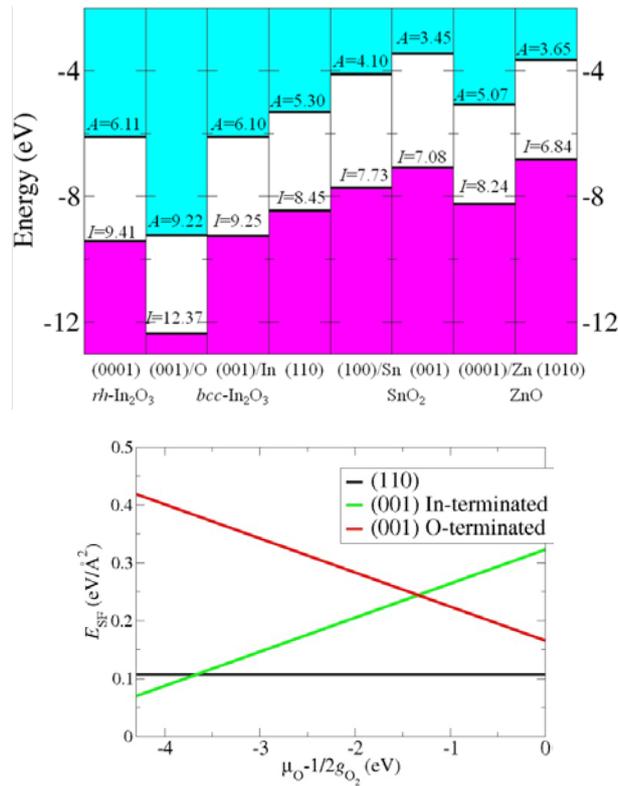


Abbildung 13: Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten für unterschiedliche Oberflächenorientierungen und -Terminierungen transparenter leitfähiger Oxide.

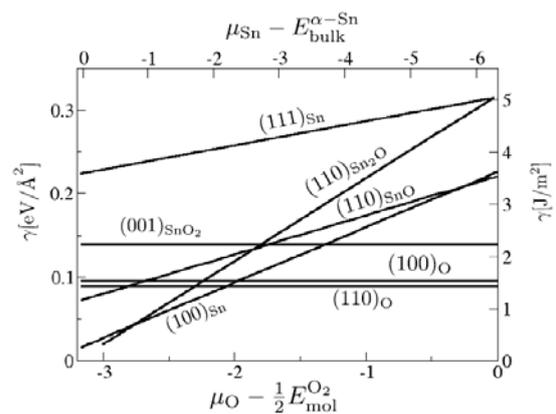


Abbildung 14: Oberflächenenergien für unterschiedliche Oberflächenorientierungen und -terminierungen von In₂O₃ (links) und SnO₂ (rechts) in Abhängigkeit vom chemischen Potential des Sauerstoffs. Die rechte Seite der Graphen entspricht sauerstoffreichen Umgebungen, die linke Seite sauerstoffarmen.

2.1.2.3 Mikroskopische Charakterisierung der Si-TCO-Grenzflächen

Für die theoretische Untersuchung des Einflusses der Grenzfläche (Grenzflächendipol, Defekte, Passivierung) wurde ein atomistisches Modell benötigt. Im Gegensatz zur Si-SiO₂-Grenzfläche existierten aber für die Si-In₂O₃-Grenzfläche keine derartigen Modelle.

Wir haben ein entsprechendes Modell für die Si-In₂O₃-Grenzfläche erstellt und strukturell optimiert (Abbildung 15). Es geht von biaxial verspanntem (d.h. tetragonalem) *bcc*-In₂O₃ und unverspanntem Si aus. Als Grenzflächenorientierung wird eine kubische Achsenrichtung gewählt. Dann passt ein Bündel von vier Si-Einheitenzellen gut zu einer In₂O₃-Einheitszelle. Die Banddiskontinuitäten die sich aus dem Grenzflächenmodell ohne zusätzliche Passivierung ergeben, passen gut zu den mittels Branch-Point Alignment vorhergesagten Werten, sieht man von der Tatsache ab, dass die aus den mesoskopischen Resultaten vorhergesagte Typ-III Heterostruktur – wie an realen Grenzflächen zu erwarten – durch Herausbildung eines entsprechenden Grenzflächendipols zu einem Typ II-Übergang wandelt (Abbildung 16).

Interessant ist jedoch das Verhältnis zu den mittels Vakuum-Alignment vorhergesagten Werten. Da wir bei der Konstruktion unserer Grenzfläche von Si-O-Bindungen ausgegangen sind, besitzt der zur Modellierung benutzte Oxidlab eine sauerstoffterminierte Oberfläche und das Shockley-Anderson-Modell liefert Vorhersagen, die um etwa 3,5 eV von den aus dem Grenzflächenmodell ermittelten Banddiskontinuitäten abweichen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Einfluss der chemischen Bindungen auf den Grenzflächendipol der Si-In₂O₃-Grenzfläche im Shockley-Anderson-Modell nicht berücksichtigt wird. Um diesen zu quantifizieren haben wir den Ladungstransfer ins Oxid und den Einfluss der Ladungsumverteilung auf das elektrostatische Potential bestimmt (Abbildung 17). Die deutlich erkennbaren Dipolstufen von über drei eV auf beiden Seiten der Grenzfläche, die mit den ausgeprägten Peaks in der Ladungsumverteilung übereinstimmen sind auf die starken ionischen Si-O-Bindungen zurückzuführen. Die Stufen haben eine Höhe von etwa 3,5 eV, was die beobachtete Diskrepanz erklärt. Diese Ergebnisse lassen sich durchaus verallgemeinern: Stark ionisch gebundene Grenzflächen werden auch in anderen Systemen den Grenzflächendipol signifikant beeinflussen. Das Shockley-Anderson-Modell ist damit zur Vorhersage von Banddiskontinuitäten an ionisch gebundenen Grenzflächen nicht geeignet. Im Besonderen sollten also die Offsets an Si-Oxid-Grenzflächen nicht mit der Electron-Affinity-Rule vorhergesagt werden. Die Branch-Point-Methode hingegen hat sich in diesem Vergleich gut bewährt.

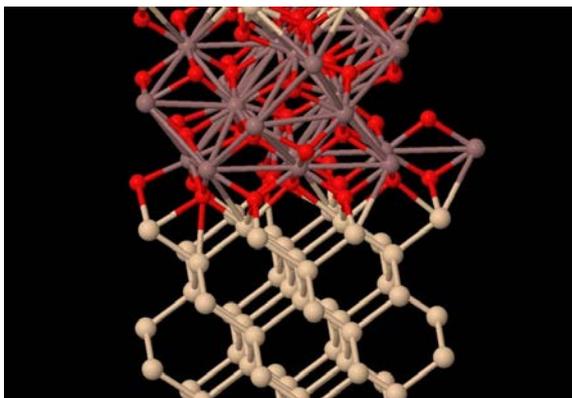


Abbildung 15: Strukturoptimiertes Modell der Si-bcc-In₂O₃-Grenzfläche.

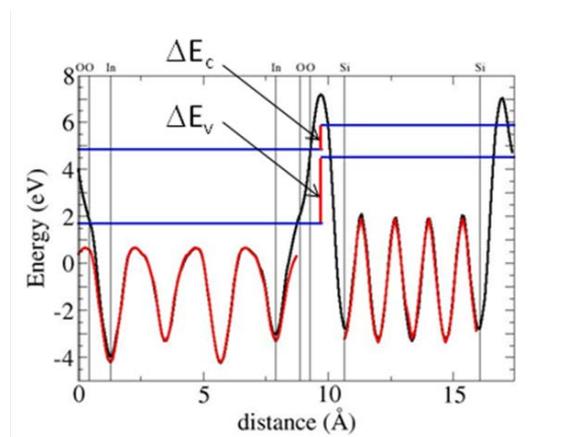


Abbildung 16: Ebenen-gemittelteltes elektrostatisches Potential der Si-In₂O₃-Grenzfläche (schwarz) und der bulk-Elektronendichten von Si und In₂O₃. Quasiteilchen-Valenz- und -Leitungsbandkantender Bulk-Materialien auf beiden Seiten der Grenzfläche sind blau dargestellt, die senkrechten roten Linien stellen die Banddiskontinuitäten dar.

Untersuchungen der Elektronenzustandsdichte zeigten Gap-Zustände und damit einen metallischen Charakter auf beiden Seiten der Grenzfläche. Auf die einzelnen Atomlagen projizierte Zustandsdichten zeigen deutlich Grenzflächeneffekte. Vor allem an den Sauerstoffatomen der Grenzfläche fanden wir Zustände im fundamentalen Gap, die in Solarzellen zu Rekombination und Effizienzminderung führen können. Diese sind wahrscheinlich auf mangelnde Absättigung von dangling bonds zurückzuführen. Eine gute Oberflächenpassivierung, etwa mit AlO_x sollte diese Effekte minimieren (Xiang et al. 2009).

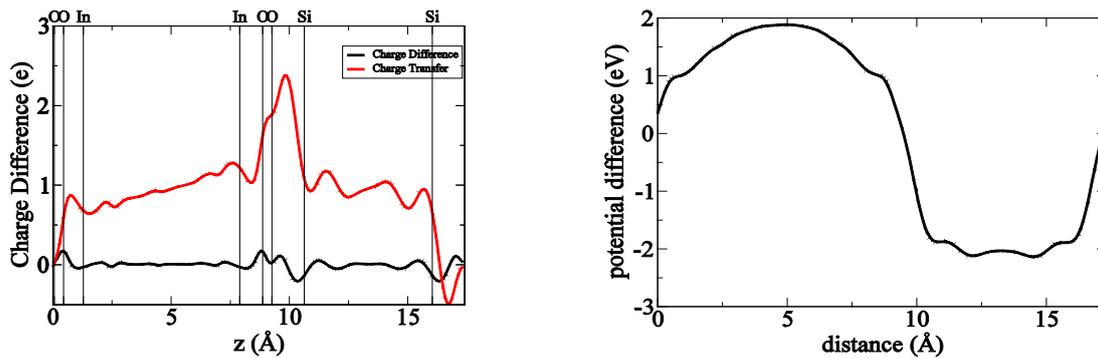


Abbildung 17: Einfluss der chemischen Wechselwirkung an der Grenzfläche auf die Elektrostatik. Links die ortsaufgelöste Ladungsdichtedifferenz (schwarze Linie) und der dazugehörige Elektronentransfer (rote Linie), rechts die von der Ladungsumverteilung ausgelöste Änderung im elektrostatischen Potential. Der von den ionischen Bindungen verursachte zusätzliche Grenzflächendipol ist als stufenförmiges Potential zu sehen.

Die Si-ZnO-Grenzfläche stellte für die Modellierung ein besonderes Problem dar: Die beiden Materialien unterscheiden sich in Bindungsarten, Gitterkonstante und Gitterstruktur. Des Weiteren führte die uniaxiale Struktur von wz-ZnO dazu, dass Oberflächennormalen i.A. nicht in Richtung eines Gittervektors zeigen. Wir haben durch die Methode des verspannten Koinzidenzgitters ein Grenzflächenmodell für die Si(001)-ZnO(20-23) Grenzfläche mit unter 1,8% Verspannung erstellt (Abbildung 18) Es gibt bisher in der Literatur kein vergleichbares Modell einer heterostrukturellen Grenzfläche. Die genaue atomare und elektronische Struktur der Grenzfläche wurde mittels energetischer Optimierung ermittelt. Aufgrund der Komplexität der Grenzfläche war für die Modellierung eine große Superzelle (460 Atome) nötig, was die rechnerische Simulation sehr kosten- und zeitaufwändig gestaltete. Die von uns mittels Koinzidenzgitter ermittelte Grenzflächenorientierung stimmt mit auf Grundlage der Wachstumsrichtung von ZnO-Nanorods ermittelten Grenzflächen überein (Mu et al. 2009).

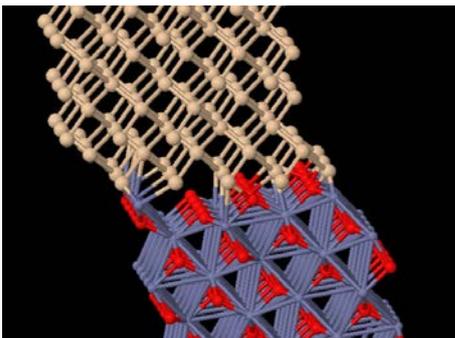


Abbildung 18: Model der Si-ZnO-Grenzfläche

2.1.2.4 Si-Nanostrukturen für elektronisches Confinement

Eine Fragestellung im Bereich Elektronenmanagement war, inwiefern durch Nanostrukturierung ein elektronisches Confinement erreicht werden kann. Hierdurch würde durch die räumliche Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktion die Bedingung der Impulserhaltung bei der Photonenabsorption gelockert wodurch die Absorption des an sich indirekten Siliziums verbessert werden würde. Mit dem Confinement wäre Gleichzeitig eine Vergrößerung der Bandlücke verbunden.

Zur Klärung dieser Frage wurden die Anregungsenergien für in Vakuum und in Siliziumdioxid eingebettete Silizium-Nanopartikel berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt. Dort ist zu

erkennen, dass die Confinementeffekte in einer SiO₂-Matrix generell schwächer sind, als in Vakuum. Für Partikeldurchmesser von mehr als 10 nm verschwinden das elektronische Confinement und die Gapvergrößerung. Um starke Confinementeffekte zu erzielen, sind Partikeldurchmesser von 2 nm oder Weniger erforderlich.

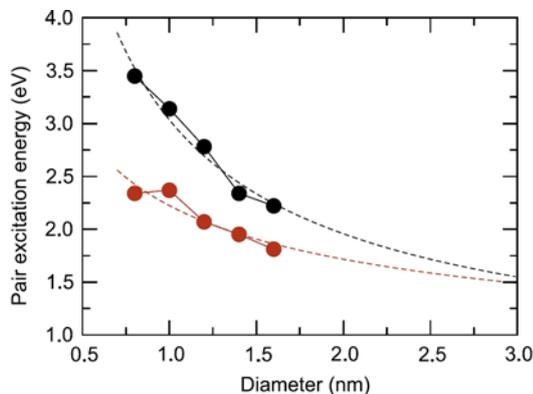


Abbildung 19: Niedrigste optische Anregungsenergie über dem Durchmesser des Si-Nanokristalls passiviert mit Wasserstoff (schwarze Kreise) oder eingebettet in eine SiO₂ Matrix (rote Kreise)

Experimentell konnten durch einen parasitären Effekt während des Ätzens mit dem Bosch-Prozess Silizium-Nanostrukturen hergestellt werden, die Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich zeigen. Die Nanostrukturen und das zugehörige Photolumineszenzspektrum sind in Abbildung 20 dargestellt. Neben der typischen Silizium-Emission um 11200 nm ist deutlich ein zusätzlicher Lumineszenzpeak oberhalb von 600 nm zu erkennen, welcher ein Indiz für eine Gapvergrößerung in den Nanostrukturen aufgrund eines elektronischen Confinements ist. Leider war es nicht möglich, die Nanostrukturen gezielt auf einer großen Fläche zu reproduzieren.

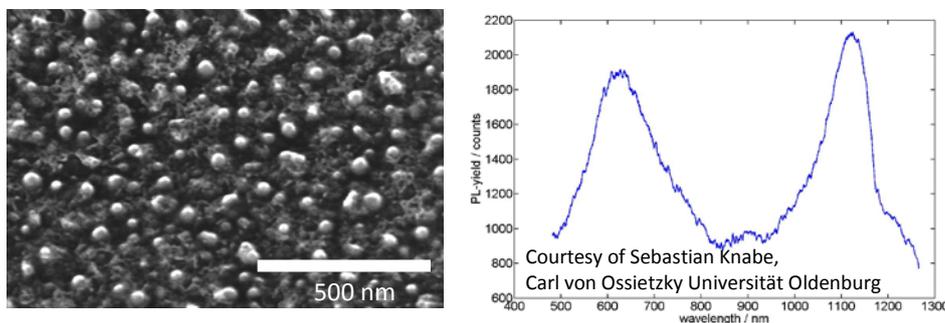


Abbildung 20: REM-Aufnahme und Photolumineszenzspektrum von Si-Nanostrukturen, die durch parasitäre Effekte beim Si-Ätzen mit BOSCH®-Prozess entstanden sind. Die Strukturen zeigen bei Raumtemperatur unter UV-Anregung eine Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich, welche ein deutliches Indiz für elektronisches Confinement ist.

2.1.2.5 Optimierung des Ätzverfahrens

Während des Verlaufs des Vorhabens zeigte sich, dass die ursprünglich ausgewählte flache Black-Silicon-Struktur (Abbildung 21a) technologisch sehr vorteilhafte Eigenschaften aufweist und sich besser beschichten und passivieren lässt. Optisch ist die flache Struktur jedoch deutlich der tiefen Black-Silicon-Struktur (Abbildung 21b) unterlegen. Daher wurde das Ätzverfahren weiter optimiert, um eine Struktur zu erzeugen, die möglich die guten technologischen Eigenschaften der flachen Struktur mit den guten optischen Eigenschaften der tiefen Struktur vereint. Die resultierende sog. Intermediate-Struktur ist Abbildung 21c dargestellt. Die Struktur weist ähnliche Flankenwinkel wie die flache Struktur auf, ist jedoch deutlich tiefer und hat die gleichen guten Entspiegelungseigenschaften wie die tiefe Struktur. Durch eine Anpassung der Ätzdauer kommt es bei dieser Struktur am Ende des Ätzprozesses zu einen Proportionaltransfer ohne weitere Profiländerung. Hierdurch werden zu Be-

ginn des Ätzprozesses induzierte Plasmaschäden effektiv beseitigt. Daher konnten mit der Intermediate-Struktur bessere Ladungsträgerlebensdauern erzielt werden, als mit den ursprünglichen Black-Silicon-Typen.

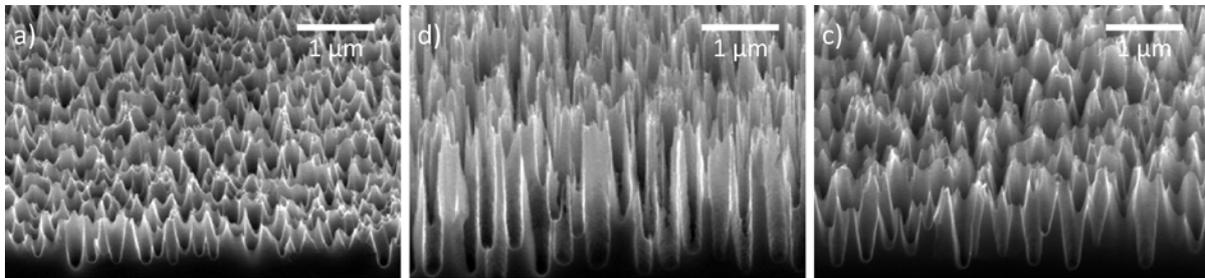


Abbildung 21: Ursprüngliche flache (a) und tiefe (b) Black-Silicon-Standardtypen sowie das opto-elektronisch optimierte Intermediate-Black-Silicon(c).

2.1.2.6 Minimierung von Defekten an der Black-Silicon-Oberfläche

Nasschemische Beseitigung von Ätzschäden mittels verdünnter KOH-Lösung

Zur weiteren Reduktion der Oberflächenrekombination an der Black-Silicon-Oberfläche wurde an der MLU Halle an allen im Projekt verwendeten Black-Silicon-Strukturtypen (tief, flach und intermediate) Ätzversuche mit verdünnter KOH-Lösung zur Beseitigung von Strukturierungsschäden durchgeführt. Dabei wurden die Proben für jeweils 3, 6 und 9 min in 2%-iger wässriger KOH-Lösung bei Raumtemperatur geätzt. Durch eine 9-minütige Behandlung der Proben konnte eine knappe Verdopplung der effektiven Lebensdauer erzielt werden. Anschließend wurden sämtliche Proben in Jena optisch charakterisiert. Wie aus Abbildung 22 zu entnehmen ist, wird durch das Ätzen mit wässriger KOH-Lösung eine deutliche Verschlechterung der Entspiegelungseigenschaften hervorgerufen, wenn die Behandlung länger als 3 min andauert.

Ursache hierfür ist der Abtrag der Feinstruktur der Black-Silicon-Nadeln, insbesondere der Spitzen. Dadurch wird die Strukturtiefe verringert und ein allmählicher Brechzahlübergang von Luft zu Silizium ist nicht mehr ausreichend gewährleistet. Der Einfluss des Ätzschrittes auf die Light-Trapping-Eigenschaften ist hingegen sehr schwach, da zumindest die Grobstruktur der Black-Silicon-Nadeln erhalten bleibt. Am stärksten betroffen sind die flache Struktur und die intermediate-Struktur. Bei diesen erhöht sich die mittlere Reflektivität im Spektralbereich von 400 nm – 1000 nm nach einer 9-minütigen Behandlung auf inakzeptable 7,5% bzw. 12,5%. Die optischen Eigenschaften der tiefen Struktur sind am stabilsten gegen den Ätzschritt. Jedoch zeigt sich auch bei dieser Struktur nach 9-minütiger Behandlung eine Verdopplung der Reflexionsverluste auf 5%. In Anbetracht der relativ geringen Steigerung der effektiven Lebensdauer erscheinen diese Einbußen nicht tolerierbar. Es ist daher festzustellen, dass nasschemisches Ätzen mit verdünnter KOH-Lösung nicht zielführend ist.

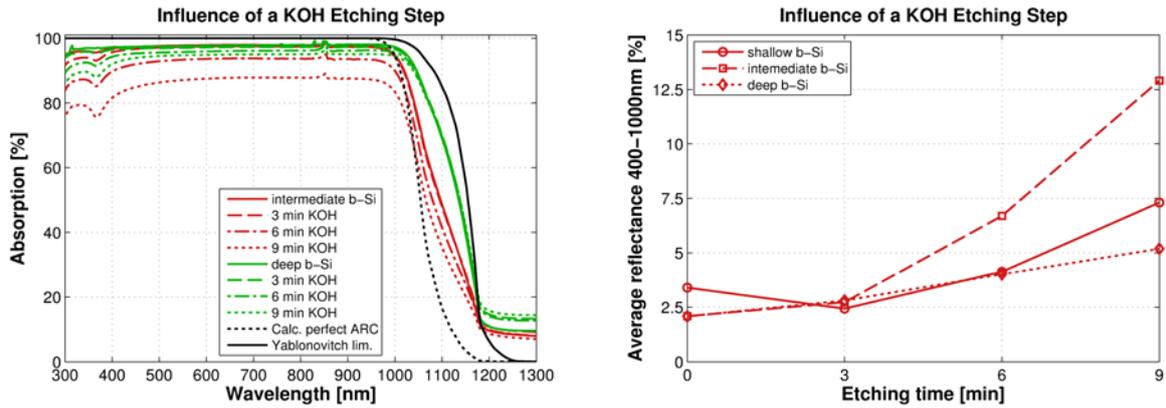


Abbildung 22: Beeinflussung der optischen Eigenschaften der Black-Silicon-Oberfläche durch nasschemisches Ätzen mit KOH.

Oberflächenpassivierung von Black-Silicon mittels Al_2O_3

Weiterhin wurde durch den Projektpartner an der MLU in Halle die Passivierung der Black-Silicon-Strukturen durch eine konforme Beschichtung mit Al_2O_3 mittels ALD untersucht. Hierzu wurden in Jena zahlreiche Wafer beidseitig mit Black-Silicon strukturiert. Die optischen Eigenschaften derartiger passivierter Proben wurden nach der Beschichtung und der Messung der Lebensdauern an der MLU ebenfalls wieder in Jena untersucht. Es wurde gefunden, dass eine dünne konforme Schicht aus Al_2O_3 keine negativen Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften des Black-Silicon hat. Aus Abbildung 23 ist zu entnehmen, dass bis zu einer Schichtdicke von 100 nm kein signifikanter Anstieg der Reflexionsverluste auftritt. Bei der flachen Struktur und der intermediate-Struktur bewirkt eine 50 nm dicke Schicht sogar eine zusätzliche Entspiegelung. Erst bei größeren Schichtdicken steigt die Reflektivität der Black-Silicon-Oberfläche, da es dann zu einer vollständigen Füllung der Black-Silicon-Poren kommt, was im weiteren Verlauf des Schichtwachstums zu einer Glättung der Al_2O_3 -Luft-Grenzfläche und entsprechend höheren Reflexionsverlusten führt. Allerdings sind derartig große Schichtdicken für eine effektive Passivierung nicht erforderlich. Aus Abbildung 24 ist zu entnehmen, dass der Einfluss der Al_2O_3 -Passivierschicht auf die Light-Trapping-Eigenschaften der Black-Silicon-Oberfläche ebenfalls gering ist. Die maximalen Einbußen im Kurzschlussstrom im Spektralbereich von $\lambda = 1000 \text{ nm} \dots 1150 \text{ nm}$ betragen für die Intermediate-Struktur 0.53 mA/cm^2 und für die tiefe Struktur gar nur 0.2 mA/cm^2 . Obendrein treten die maximalen Verluste erst bei einer Dicke der Passivierschicht von mindestens 100 nm auf. Bei dieser Schichtdicke werden die Black-Silicon-Poren vollständig gefüllt, so dass es aufgrund des verringerten Brechungsindex-Kontrastes zu einer Verringerung der Streuwirkung kommt. Durch eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Passivierschicht und durch den Einsatz einer RCA-Reinigung konnten jedoch bereits mit einer Al_2O_3 -Schichtdicke von 30 nm effektive Ladungsträgerlebensdauern nahezu auf dem Niveau einer unstrukturierten Referenzprobe erzielt werden. Bei einer derartig geringen Schichtdicke kommt es zu keiner Beeinträchtigung des Light-Trappings. Für die optimierte Intermediate-Struktur wurde eine Ladungsträgerlebensdauer von $\tau_{\text{eff}} = 1.4 \text{ ms}$ erzielt. Dies entspricht einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von weniger als $S = 10 \text{ cm/s}$. Dieser Wert zählt zu den Besten, die in der Literatur zu finden sind. Anhand der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit lässt sich gemäß (Green 1984; Green 1999)

$$V_{\text{OC}} = \frac{k_{\text{B}}T}{q} \ln \left(\frac{J_{\text{S}}}{J_{\text{Ph}}} + 1 \right) \text{ mit } J_{\text{S}} = \frac{qSn_i^2}{N}$$

die erreichbare Klemmspannung V_{OC} abschätzen. Für eine moderate Dotierung von $N = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und einen Photostrom von $J_{\text{Ph}} = 36 \text{ mA/cm}^2$ ergibt sich bei der erreichten Passivierqualität eine

maximal erreichbare Klemmspannung von $V_{OC} = 735$ mV. Dies bedeutet, dass die demonstrierte Oberflächenpassivierung ausreichend ist, um nicht gegenüber anderen Rekombinationskanälen (Auger-Rekombination, Defektrekombination) limitierend zu wirken.

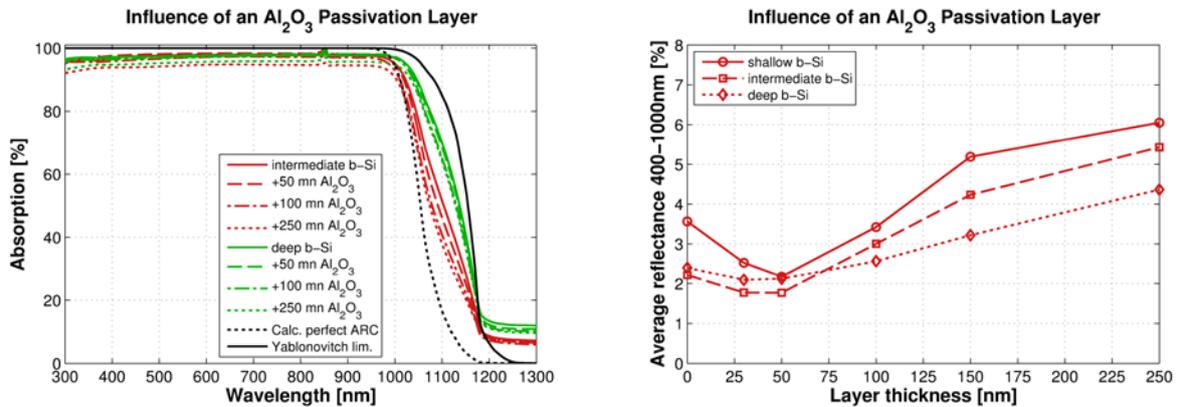


Abbildung 23: Einfluss einer konformen Al₂O₃-Passivierschicht auf die optischen Eigenschaften des Black-Silicon.

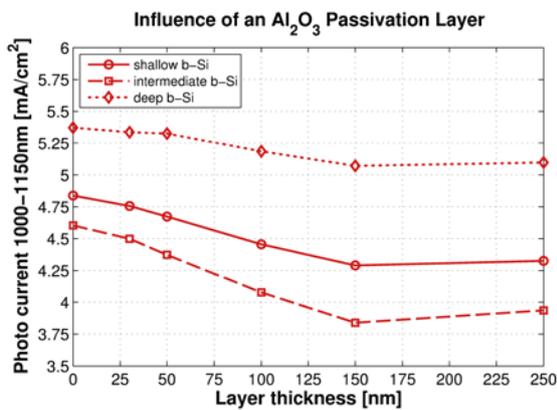


Abbildung 24: Einfluss einer Al₂O₃-Passivierschicht auf das Light-Trapping der Black-Silicon-Strukturen.

2.1.3 Ergebnisse im Arbeitspaket Photonen-Elektronen-Management

2.1.3.1 Minimierung des Einflusses der Funktionalisierung auf die optischen Eigenschaften von Black-Silicon

Ziel des Vorhabens war die Integration einer nanostrukturierten Siliziumoberfläche in eine Solarzelle mit einem SIS-Heteroübergang. Zur Herstellung eines derartigen SIS-Übergangs ist eine Funktionalisierung mit einem transparenten leitfähigen Oxid (TCO) erforderlich. Es hat sich gezeigt, dass bei der Abscheidung des TCOs mittels kostengünstiger PVD-Verfahren die Black-Silicon-Poren geschlossen werden, bevor diese vollständig gefüllt sind, so dass auf dem Black-Silicon eine teilweise planarisierende TCO-Schicht entsteht (Abbildung 25a). Aufgrund des hohen Brechzahlkontrastes an der eingeplanten TCO-Luft-Grenzfläche kommt es zu unerwünschten Fresnelverlusten (Abbildung 25b).

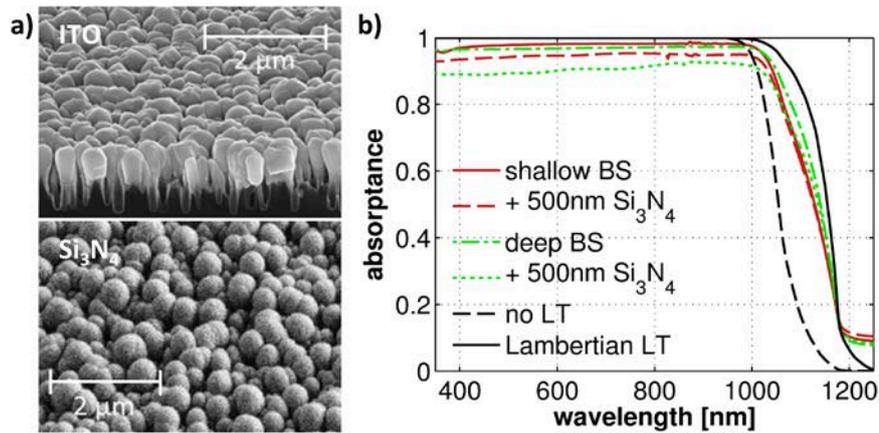


Abbildung 25: Einfluss einer Funktionalisierung mittels gesputterter dielektrischer Schichten auf die Optischen Eigenschaften von Black-Silicon: a) Resultierende Oberflächenstruktur nach der Beschichtung mit nominell 500 nm ITO oder Si₃N₄; b) Einfluss der Si₃N₄-Schicht auf das Absorptionsspektrum verschiedener Black-Silicon-Strukturen.

Zur Unterdrückung dieser Verluste wurde eine Kombination aus einer makroskopischen Grobstruktur und einer Black-Silicon-Feinstruktur entwickelt (Abbildung 26a)Abbildung 26. Hierbei sorgt das Black Silicon für die Entspiegelung der eigentlichen Silizium-Grenzfläche und für das Light-Trapping, während die Grobstruktur durch geometrische Mehrfachreflexion Fresnelverluste aufgrund der Funktionalisierung unterdrückt. Die Wirksamkeit dieser Struktur wurde Anhand einer Beschichtung mit Hochbrechendem Siliziumnitrid getestet. Wie in Abbildung 26b zu erkennen ist, führt die Grobstruktur zu einer deutlichen Unterdrückung der durch das Siliziumnitrid hervorgerufen Reflexionsverluste, während die geneigten Facetten zusätzlich das Light-Trapping unterstützen. Aufgrund verbleibender planarer Flächenanteile der Grobstruktur gelang jedoch keine Vollständige Unterdrückung der unerwünschten Reflexionen sondern lediglich eine Halbierung. Im weiteren Verlauf des Vorhabens wurde daher das Verfahren zur Herstellung der Grobstruktur optimiert. Schließlich konnten Grobstrukturen hergestellt und mit Black-Silicon versehen werden, welche nahezu keine planen Flächen mehr aufweisen. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 27 dargestellt.

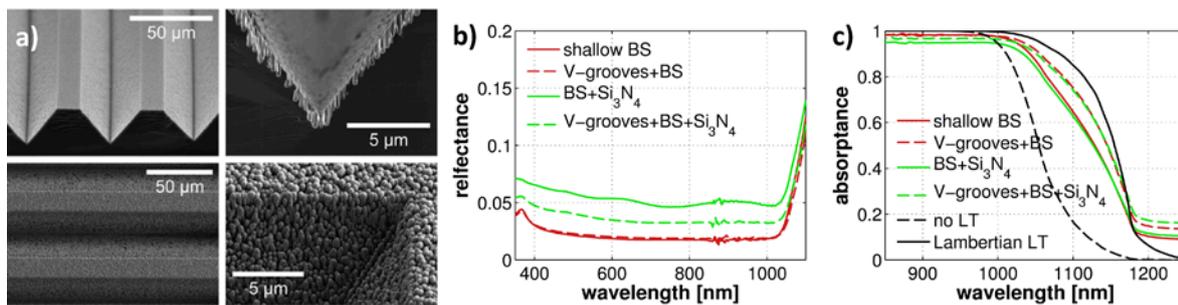


Abbildung 26: Black-Silicon auf KOH-Superstrukturen: a) REM-Aufnahmen vor und nach dem Beschichten mit Si₃N₄; b) und c) Vergleich der Reflexions- und Absorptionsspektren verschiedener Black-Silicon-Oberflächen mit und ohne Superstruktur vor und nach dem Beschichten mit Si₃N₄.

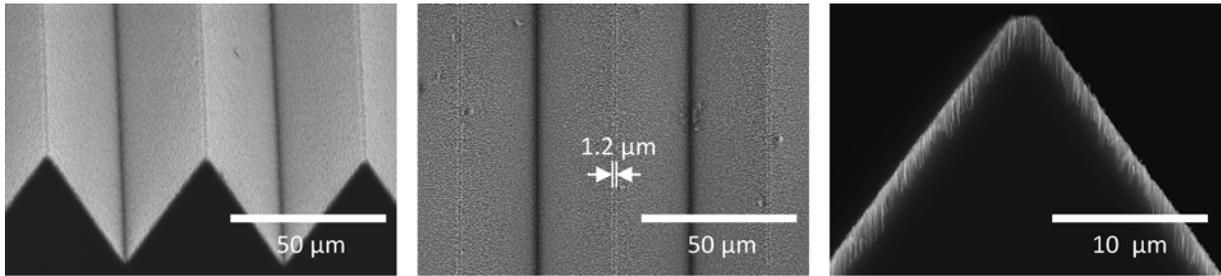


Abbildung 27: Optimierte Superstruktur nach dem Black-Silicon-Ätzschritt.

2.1.3.2 Abschätzung der maximal erreichbaren Wirkungsgrade

Um eine Aussage über den maximal erreichbaren Wirkungsgrad zu erhalten, wurde ein analytisches Solarzellenmodell mit der sogenannten Thin-Base Approximation (Tiedje, Yablonovitch, and Cody 1984; Green 1984) aufgestellt. Wesentliche Grundannahme dieses Modells ist eine konstante Fermi-Niveau-Aufspaltung in der Basis der Solarzelle, welche der angelegten Spannung entspricht, sowie die Abwesenheit von Rekombination im Emitter. Diese Näherung ist nur in Hocheffizienzsolarzellen mit geringer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und großer Bulk-Lebensdauer erfüllt. Das Modell liefert daher eine Prognose, welche Effizienz unter idealen Bedingungen aufgrund der optischen Eigenschaften des Black-Silicons möglich wäre und dient weniger der Modellierung der im Projekt tatsächlich hergestellten Solarzellen (diese werden im nächsten Abschnitt behandelt). Das Modell berücksichtigt alle relevanten Rekombinationskanäle, wie strahlende Rekombination (Shockley and Queisser 1961), Auger-Rekombination (Kerr and Cuevas 2002) sowie Defektrekombination (Shockley and Read 1952). Die Stärke der modellierbaren Defektrekombination ist jedoch auf Lebensdauern von einigen hundert μs beschränkt, um die Näherung des Modells nicht zu verletzen. Für die Abschätzung des Wirkungsgradpotentials und den Vergleich mit anderen Referenzsystemen stellt dies jedoch keine Einschränkung dar. Die Absorption der Black-Silicon-Strukturen wurde mit dem bereits beschriebenen optischen Hybridverfahren berechnet und gewichtet mit dem Sonnenspektrum in entsprechende Generationsraten umgerechnet.

Die erreichbaren Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Solarzellendicke und der Bulk-Lebensdauer sind in Abbildung 28 dargestellt. Für eine Lebensdauer von $500 \mu\text{s}$ ist mit einer Black-Silicon-Solarzelle ein maximaler Wirkungsgrad von 24,5% (flaches BS) bis 25,1% (tiefes BS) erreichbar, während eine planare Zelle (ohne Light-Trapping aber mit perfekter Entspiegelung) unter gleichen Bedingungen lediglich 23,6% erreichen würde. Beachtlich dabei ist, dass die planare Zelle hierzu eine mehr als fünfmal so große Solarzellendicke benötigt. Black-Silicon ist somit besonders zur Anwendung in sehr dünnen Solarzellen geeignet.

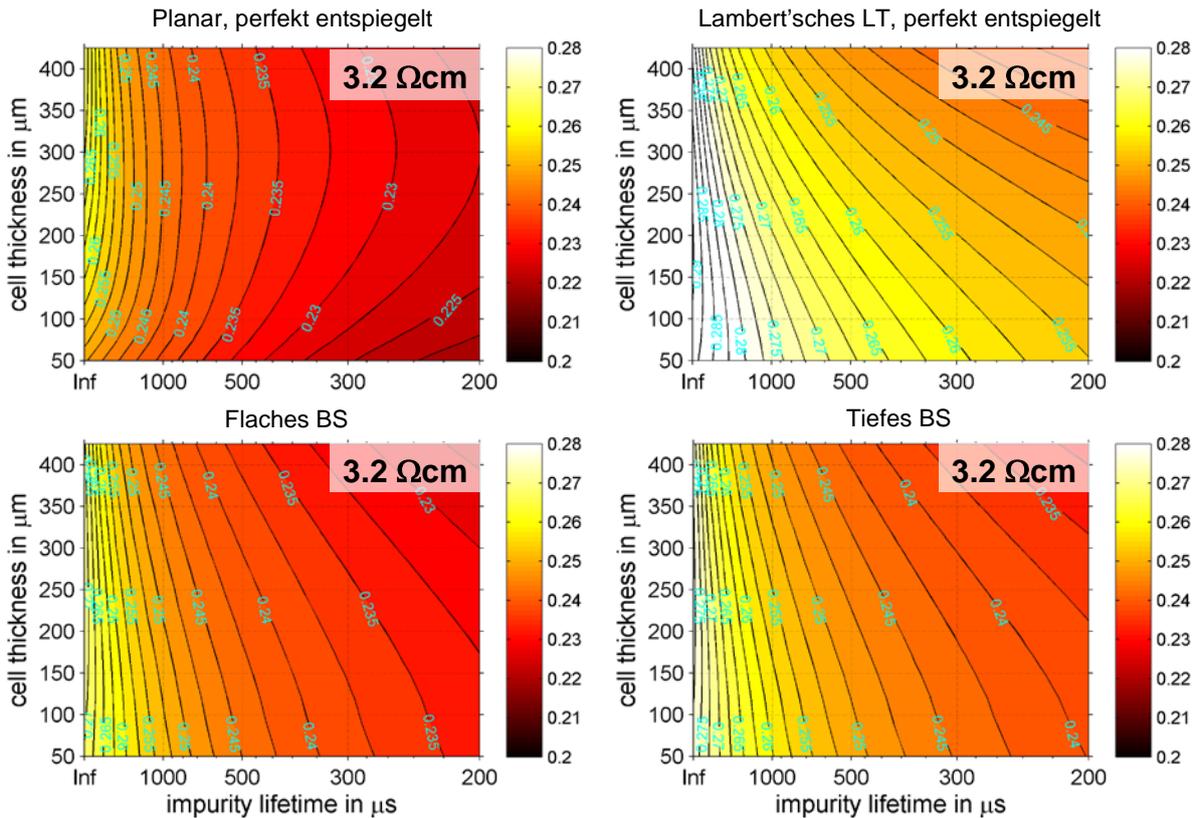


Abbildung 28: Prognostizierte Solarzelleneffizienz für eine optisch limitierte Solarzelle mit hoher Bulk-Lebensdauer und geringer Oberflächenrekombination (sog. Thin-Base-Approximation)

2.1.3.3 Elektronisch-optische Modellierung mittels eines eindimensionalen Drift-Diffusions-Modells

Wie bereits erwähnt, erlaubten die Parameter der im Verlauf des Vorhabens hergestellten Solarzellen die nicht die Anwendung des beschriebenen analytischen Näherungsmodells. Daher wurde ein numerisches Simulationsverfahren implementiert welches die eindimensionalen gekoppelten Transportgleichungen (Drift-Diffusions-Gleichungen für Elektronen und Löcher sowie die Poissongleichung) unter Berücksichtigung rigoros berechneter Generationsprofile löst. Dabei werden sowohl die Eigenschaften des Tunnelkontaktes der SIS-Solarzelle, als auch Rekombination durch Grenzflächendefekte berücksichtigt. Mit dem entwickelten Simulationstool lassen sich verschiedene experimentelle Charakterisierungsverfahren nachbilden. Hierzu gehören neben der Strom-Spannungs-Kennlinie auch die externe und interne Quanteneffizienz sowie die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinie. Damit ist ein vielfältiger Abgleich zwischen Messungen und Simulationsparametern möglich. Anschließend können anhand der Simulation einzelne Verlustkanäle identifiziert werden.

In Abbildung 29 sind die gemessene und die simulierte Quanteneffizienz einer SIS-Zelle mit dünnem ITO-Frontkontakt gegenübergestellt. Die Abbildung auf der linken Seite zeigt eine Rechnung, bei der lediglich Grenzflächendefekte angenommen wurden, welche zu einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von $S = 3 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ führen. Es ist zu erkennen, dass zwar im Infraroten eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation besteht, es im Ultravioletten jedoch zu erheblichen Abweichungen kommt. Diese resultierten daraus, dass aufgrund der extrem starken Bandverbiegung durch das Fermi-Level-Pinning am SIS-Frontkontakt Oberflächendefekte erst mit zunehmenden Vorwärtsbias aktiv werden. Nimmt man zusätzlich eine stark geschädigte Bulk-Zone von ca. 250 nm Dicke an, in der keine Ladungsträger generiert werden, ergibt sich auch im Ultravio-

letten eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung, wie man auf der rechten Seite von Abbildung 29 sieht. Mit der Annahme einer energetisch breiten Verteilung der Oberflächendefekte und einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von $S = 3 \cdot 10^5$ cm/s konnte eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und Experimentellen Parametern erzielt werden.

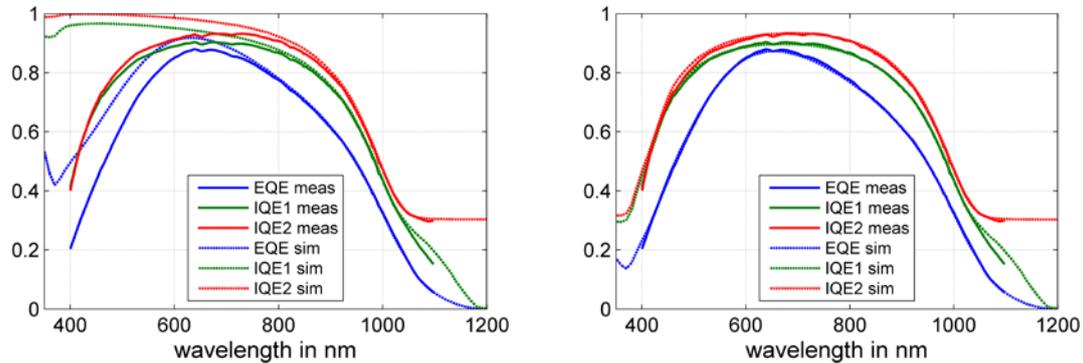


Abbildung 29: Vergleich der gemessenen Quanteneffizienz mit der numerisch berechneten Quanteneffizienz einer SIS-Zelle mit dünnem ITO-Frontkontakt. Links wurden lediglich Grenzflächendefekte angenommen, rechts wurde zusätzlich eine ca. 250 nm dicke defektreiche Bulk-Zone angenommen.

2.1.3.4 Evaluation des Wirkungsgradpotentials anhand elektronischer Simulationen

Zur Identifikation der verschiedenen Verlustkanäle innerhalb der im Projekt hergestellten SIS-Solarzellen wurde mittels des im vorherigen Abschnitt erwähnten elektronischen Simulationsmodells zahlreiche Simulationen eines planaren SIS-Systems durchgeführt. Nach einem Abgleich mit experimentellen Ergebnissen wurde durch Anpassung der Simulationsparameter das Wirkungsgradpotential einzelner Modifikationen untersucht. Die möglichen Steigerungen des Wirkungsgrades sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es konnten drei separate Bereiche identifiziert werden, in denen Wirkungsgradverluste auftreten.

Defekte im Emitter und an der Grenzfläche des Heteroüberganges verursachen die größten Wirkungsgradeinbußen. Einerseits führen diese Defekte zu einer schlechten Quanteneffizienz im UV und im blauen Spektralbereich der Sonnenstrahlung, wodurch ca. 2 mA/cm^2 im Kurzschlussstrom verloren gehen, andererseits Begrenzt die Rekombination an den Defekten die Klemmspannung. Eine Entsprechende Frontseitenpassivierung, wie sie in den anderen Arbeitspaketen demonstriert wurde, führt bei einer Reduktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit auf moderate 1000 cm/s zu einer Wirkungsgradsteigerung um 4% (absolut) führen.

Rekombinationsverluste im Substrat aufgrund einer geringen Bulk-Lebensdauer beeinträchtigen die Quanteneffizienz im NIR und führen Verlusten im Kurzschlussstrom und der Klemmspannung. Die zur Modellierung ausgewählte Solarzelle wies eine sehr geringe Bulk-Lebensdauer von nur $5,5 \mu\text{s}$ auf. Ursache hierfür war das verwendete Czochralski-Silizium (Cz-Si) welches Herstellungsbedingt viele Sauerstoffdefekte enthält und eine breite Streuung der Lebensdauer aufweist. Dies ist ein generelles Problem von Si-Solarzellen und nicht spezifisch für das SIS-System. Durch geeignete Maßnahmen, wie sauerstoffarmes Cz-Si oder die Verwendung von Gallium statt Bohr als Akzeptor, sollten aber auch bei hoher p-Dotierung $50 \mu\text{s}$ Bulk-Lebensdauer erreichbar sein (siehe hierzu (Glunz et al. 2001)).

Schließlich führt die Verwendung eines einfachen ohmschen Aluminium-Rückkontaktes zu einer hohen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt. Auch dies führt zu Stromverlusten

im NIR. Eine Reduktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit durch die Erzeugung einer Back-Surface-Fields mittels eines zusätzlichen Temperschrittes kann hier Abhilfe schaffen.

Die Verbesserung der Bulk-Lebensdauer und die Reduktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt sind insbesondere erforderlich bei der Verwendung von Black-Silicon, da ansonsten der Gewinn durch das Light-Trapping im NIR durch Rekombination verloren geht.

Tabelle 2: Auswirkung verschiedener Maßnahmen zur Steigerung des Wirkungsgrades.

	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Ausgangszelle	27,0	430,4	76,5	8,9
Generationsverluste im Emitter	29,3	432,6	76,4	9,7
Front-Passivierung ($S_f=1000$ cm/s)	29,3	553,5	80,5	13,1
50 μ s Bulk-Lebensdauer	30,9	572,6	81,4	14,4
Back-Surface-Field ($S_b=100$ cm/s)	31,5	579,2	81,4	14,9
Höhere Dotierung ($N_A=10^{16}$ cm ⁻³)	31,4	599,4	82,3	15,5
Angepasste ITO-Austrittsarbeit ($\phi=4.15$ eV)	31,4	616,7	82,9	16,1
Waferdicke 200 μ m	31,1	615,4	82,9	15,9
Waferdicke 100 μ m	30,6	613,6	82,9	15,6

Neben der Identifikation von Verlustkanälen wurde auch nach zusätzlichen Maßnahmen zur Steigerung des Wirkungsgrades gesucht. Eine Möglichkeit ist die Erhöhung der Dotierung (sofern dadurch nicht die Bulk-Lebensdauer beeinträchtigt wird). Hierdurch steigt die „built-in voltage“, was bei geeigneter Passivierung des Emitters zu einer Anhebung der Klemmspannung führt. Ebenso kann die „built-in voltage“ durch eine Anpassung der Austrittsarbeit des ITO erfolgen. Bisherige Simulationen wurden mit der Annahme einer Austrittsarbeit von 4,25 eV durchgeführt. Messungen an der MLU in Halle haben aber gezeigt, dass es möglich ist, die Austrittsarbeit des ITO auf 4,15 eV abzusinken, wodurch ebenfalls ein positiver Effekt für die Klemmspannung zu erwarten ist.

In den letzten beiden Zeilen von Tabelle 2 ist eine Projektion aufgeführt, wie sich das SIS-System bei einer Verringerung der Waferdicke verhält. Es ist zu erkennen, dass das System gut skaliert und deutliche Materialeinsparungen unter sehr geringen Wirkungsgradeinbußen möglich sind. Durch zusätzliches Light-Trapping, sollten sich diese kompensieren lassen. In Tabelle 2 noch nicht berücksichtigt ist die zu erwartende Steigerung des Kurzschlussstromes durch die Verwendung von Black-Silicon. Auf strukturierten Substraten mit einem defektarmen Heteroemitter sind Kurzschlussströme jenseits von 36 mA/cm² und mehr auch auf den dünneren Substraten zu erwarten.

2.1.3.5 Optimierung des Aufbaus des Rückkontaktes

Die im Verlauf des Vorhabens zur optischen Bewertung hergestellten Proben verfügten meist über eine polierte Rückseite. Aus optischer Sicht stellt diese glatte Silizium-Luft-Grenzfläche (neben einem technologisch nicht realisierbaren perfekten Spiegel) den optimalen Rückkontakt dar, sofern eine ausreichende Lichtstreuung an der Vorderseite sichergestellt werden kann. Aufgrund der hohen Brechzahl von Silizium ist der Verlustkegel der Silizium-Luft-Grenzfläche sehr klein (der Öffnungshalbwinkel beträgt ca. 16°) und der größte Teil des an der Vorderseite gestreuten Lichts erfährt idea-

le Totalreflektion (Abbildung 30a). Allerdings lässt sich durch eine derartige Rückseite keinerlei elektrische Funktionalität implementieren. Zur Herstellung einer funktionsfähigen Solarzelle ist zumindest eine partielle Kontaktierung der Rückseite zur Ladungsträgerextraktion erforderlich. Die technologisch einfachste Realisierung einer Rückseitenkontaktierung ist eine flächige Metallisierung mit Aluminium (Abbildung 30b). Dies ist jedoch weder aus elektronischer noch aus optischer Sicht eine gute Lösung. Die hohe elektronische Zustandsdichte an der Metalloberfläche führt zu starken Verlusten durch Oberflächenrekombination. Selbst nach dem Einbrennen des Rückkontaktes bei sehr hoher Temperatur zur Erzeugung eines Back-Surface-Field liegt die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit noch deutlich oberhalb derer einer gut passivierten Siliziumoberfläche. Weiterhin stellt die Silizium-Aluminium-Grenzfläche einen schlechter Reflektor dar, da keine Totalreflektion mehr stattfindet und die Reflektivität deutlich kleiner als 100% ist. Daher ist sowohl aus optischer als auch aus elektrischer Sicht eine Passivierung der Rückseite mit einer dielektrischen Schicht sinnvoll (Abbildung 30b). Eine elektrische Kontaktierung kann dann anschließend durch punktwises Durchkontaktieren erfolgen, wodurch die rekombinationsaktive Kontaktfläche erheblich reduziert wird (z.B. in Form von „laser fired contacts“).

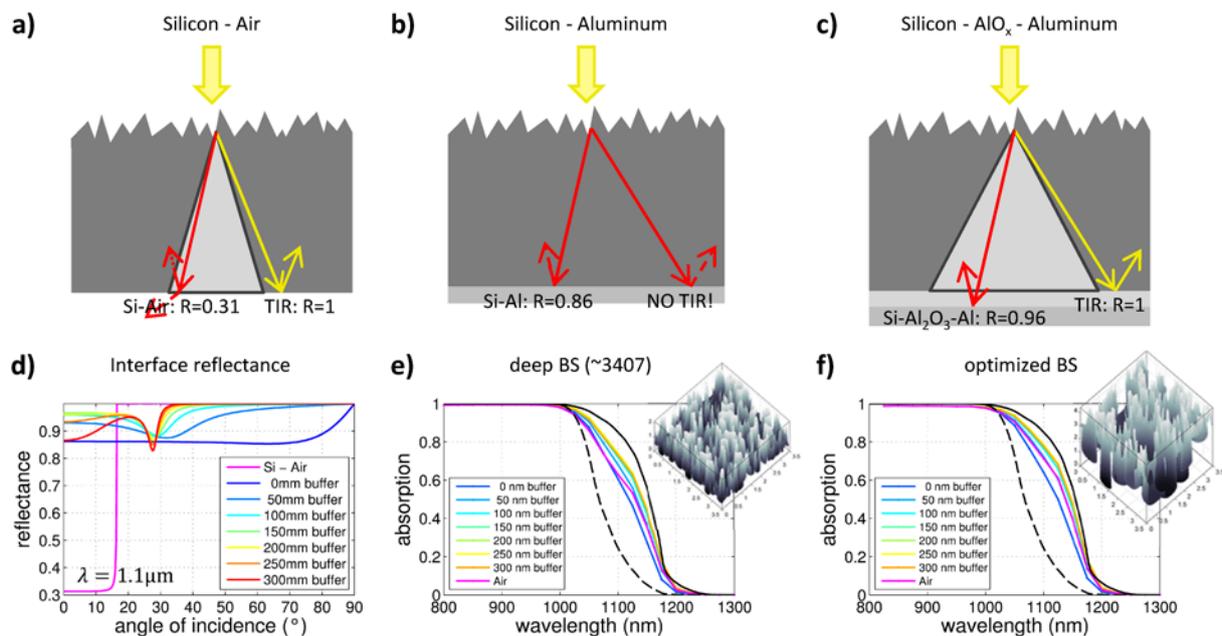


Abbildung 30: Einfluss der Rückkontakte auf die Light-Trapping-Eigenschaften: a) – c) Schematische Darstellung der optischen Eigenschaften verschiedener Rückkontakt-Konfigurationen; d) Winkelabhängige Reflektivität des Rückkontaktes in Abhängigkeit von der Dicke der Pufferschicht; e) und f) Einfluss der Pufferschicht auf 400 µm dicke Wafer mit unterschiedlichen Black-Silicon-Oberflächen.

Im Rahmen des Vorhabens wurde entsprechend die Passivierschicht für einen Rückkontakt unter optischen Gesichtspunkten optimiert. Aufgrund der guten elektrischen Eigenschaften wurde als Material der Passivierschicht Al₂O₃ angenommen. Dieses Material ist auch aus optischer Sicht vorteilhaft, da es eine kleinere Brechzahl als das sonst übliche Siliziumnitrid hat und somit über einen größeren Einfallswinkelbereich Totalreflexion gewährleistet. In Abbildung 30d ist die Winkelabhängige Reflektivität eines Silizium-Al₂O₃-Aluminium-Schichtstapels dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zur optischen Isolation von der Metallschicht und der Wiederherstellung der Totalreflexion ein dielektrischer Puffer von mindestens 200 nm Dicke erforderlich ist, bei zu großer Pufferdicke nimmt jedoch die Reflektivität des Rückkontaktes innerhalb des Verlustkegels aufgrund eines Entspiegelungseffektes ab. In Abbildung 30e und f ist der Einfluss des Rückkontaktes auf das Light-Trapping zweier unter-

schiedlicher Black-Silicon-Strukturen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ein reiner Metallkontakt ohne Pufferschicht das Light-Trapping verschlechtert. Dies ist besonders deutlich bei der bezüglich der Streueigenschaften optimierten Struktur (Abbildung 30f). Mit zunehmender Pufferdicke wird die Totalreflexion und somit das Light-Trapping wiederhergestellt. Schließlich übersteigt die Absorption sogar den ursprünglichen Wert der polierten Silizium-Luft-Grenzfläche. Ursache hierfür ist die nicht ganz ideale (d.h. Lambert'sche) Streuverteilung der Black-Silicon-Strukturen. Lichtanteile innerhalb des Verlustkegels profitieren hierbei von höheren Reflektivität des Metallspiegels. Für eine 300 nm dicke Pufferschicht verschlechtert sich das Light-Trapping wiederum aufgrund des bereits erwähnten Entspiegelungseffektes. Für optimales Light-Trapping in Gegenwart einer streuenden Vorderseitenstrukturierung sollte die Al_2O_3 -Passivierschicht daher 200 nm ... 250 nm dick sein. Dies ist erheblich dicker, als für eine rein elektronische Passivierung erforderlich wäre.

2.1.3.6 Technologische Realisierung von Punktkontakten für ein lokales SIS-System

Ein wesentlicher Schritt zur Erhöhung der Klemmspannung des SIS-Solarzellensystems besteht in der Reduktion der Kontaktfläche, an der Ladungsträger rekombinieren können. Im Projektverlauf wurden hierzu Versuche unternommen, durch eine lithographische Strukturierung lokale Kontakte mit reduzierter Fläche zu erzeugen. Hierzu wurden verschiedene Maskensätze entworfen und hergestellt, welche die zu öffnenden Kontaktflächen definieren. Mit diesen Photomasken wurden von der MLU Halle bereitgestellte ALD-Passivierungsschichten aus Al_2O_3 belichtet und anschließend mittels verschiedener Ätzverfahren strukturiert und geöffnet.

Zunächst wurden verschiedene Trockenätzverfahren untersucht. Außer IBE wurden ICP-RIE- und RIBE-Prozesse untersucht. Mit der gewählten Maskierung (AZ-Photoresist) konnten durch RIBE in einer Ionenstrahlätzanlage mit Kaufmann-Quelle die qualitativ besten Ergebnisse erzielt werden. Sowohl die Kantensteilheit als auch die Kantenrauigkeit der geätzten Al_2O_3 -Strukturen waren hinreichend gut. Bei ausreichend dicker Photoresistmaske überträgt sich die durch den Ätzangriff eintretende Aufrauung der Oberfläche nicht in die Al_2O_3 -Schicht. Der RIBE-Ätzprozess stoppt sehr gut auf dem Si-Substrat (Abbildung 31a und b).

Zusätzlich zu diesem Verfahren wurde die Möglichkeit der Kontaktöffnung durch nasschemisches Ätzen mittels Phosphorsäure erprobt. Hierbei konnte bei 22°C in 85%-iger H_3PO_4 eine Al_2O_3 -Ätzrate von ca. 50 nm/h erreicht werden, ohne dass es zu einem merklichen Ätzangriff des Photoresist kam. Die erzielte Strukturgröße und -maßhaltigkeit ist für die Anwendung (Strukturbreiten $>10\mu\text{m}$) ausreichend, so dass dieses einfache nasschemische Ätzverfahren anstelle des Ionenstrahlätzens (RIBE) angewendet werden kann. Weiterhin ist eine Steigerung der Ätzrate durch Anhebung der Prozesstemperatur leicht möglich.

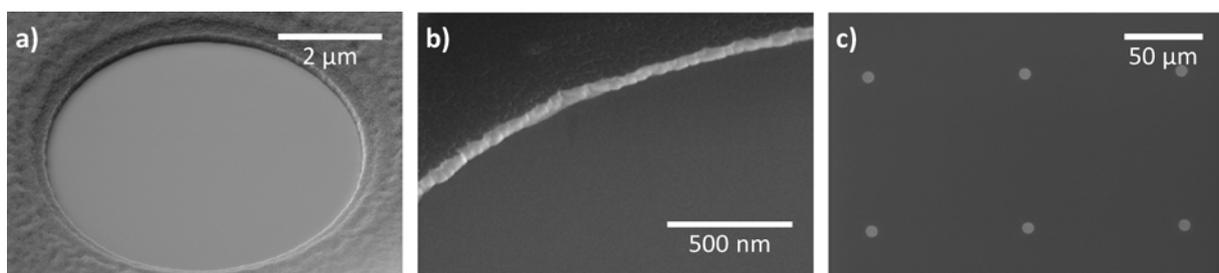


Abbildung 31: Lokale Punktkontakte in einer AlO_x -Passivierschicht hergestellt mittels reaktivem Ionenstrahlätzen: a) Einzelner Kontakt mit Photoresist nach dem Ätzen; b) Nahaufnahme der resultierenden AlO_x -Kantenrauigkeit; c) Übersichtsaufnahme eines Kontakt-Arrays.

2.1.4 Ergebnisse im Arbeitspaket Demonstrator

2.1.4.1 Herstellung und makroskopische Kontaktierung

Die Prozessierung und Funktionalisierung der nanostrukturierten Black-Silicon-Oberfläche erfolgte beim Projektpartner am Fraunhofer IOF. Im Verlauf des Projektes wurden dort verschiedene Prototypen für Solarzellen mit SIS-Heteroübergang auf strukturierten und unstrukturierten Substraten hergestellt und charakterisiert. Abschließend wurde eine Demonstratorsolarzelle mit einem SIS-Heteroübergang auf einem Black-Silicon-Substrat hergestellt und in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner mit einem Frontkontaktgrid versehen.

2.1.4.2 Optische Charakterisierung des Demonstrators und Bestimmung der solaren Kenngrößen

Zur Charakterisierung der im Rahmen des Projekts hergestellten Solarzellen war spektrale Quanteneffizienz (auch externe Quanteneffizienz, EQE) eine wesentliche Kenngröße. Aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe Lichtes verschiedener Wellenlängen in die Solarzelle, erlaubt die EQE eine Charakterisierung von Verlustkanälen nach dem Ort ihrer Entstehung. Außerdem bietet die EQE Zugriff auf die Absorption in der Siliziumschicht und erlaubt damit in Verbindung mit optischen Messungen eine Quantifizierung parasitärer Absorption, welche im Front- und Rückkontakt auftritt.

Daher wurde ein Messplatz aufgebaut, welcher die Bestimmung der EQE für verschiedene Bias-Bedingungen und in Abhängigkeit vom Einfallswinkel erlaubt. In Abbildung 32 sind beispielhaft EQE-Messungen verschiedener Prototypenzellen dargestellt, welche am IOF hergestellt wurden. Es ist zu erkennen, dass sowohl die planare Zelle, als auch die Black-Silicon-Zelle sehr geringe Winkelabhängigkeiten bis zu einem Einfallswinkel von etwa 50° aufweisen. Bei der Black-Silicon-Zelle sind deutliche Fabry-Perot-Oszillationen im Spektrum zu erkennen, welche auf Interferenzen im dicken ITO-Front-Kontakt der Zelle hindeuten. Maßnahmen zur Behebung dieses Problems sind in Abschnitt 2.1.3.1 beschrieben. Bei der planaren Zelle tritt dieser Effekt nicht auf, da eine geringere ITO-Schichtdicke gewählt wurde. Ein genauer Vergleich der Spektren zeigt, dass die Black-Silicon-Zelle eine bessere Antwort im infraroten Spektralbereich oberhalb von 1000 nm hat. Somit wurde ein positiver Effekt des Black-Silicon-Light-Trappings auch in einer elektrischen Messungen an einem funktionalen Bauteil nachgewiesen.

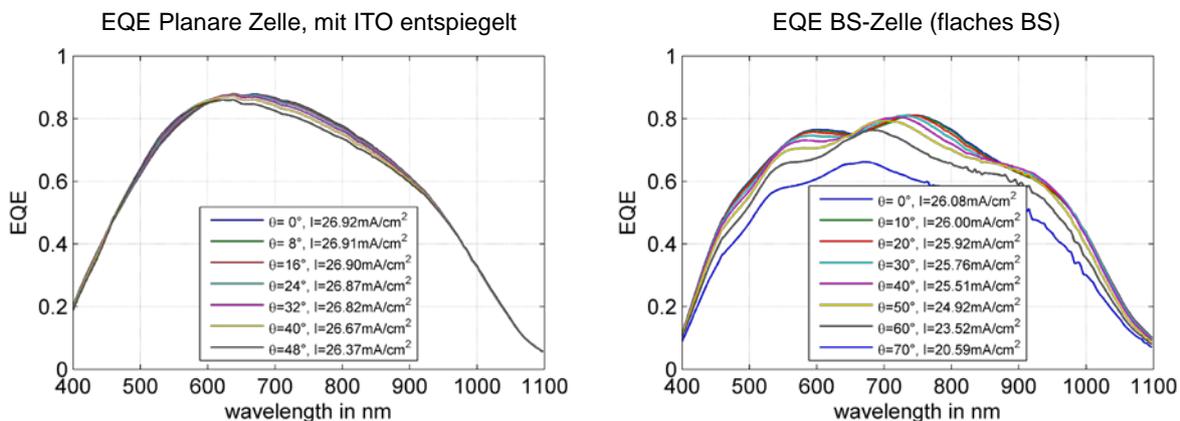


Abbildung 32: Winkelaufgelöste Quanteneffizienzspektren verschiedener Prototypenzellen

Die Charakterisierung der globalen Solaren Kenngrößen (Kurzschlussstrom, Klemmspannung, Füllfaktor, Wirkungsgrad) erfolgte beim Projektpartner am Fraunhofer IOF. Einzelheiten zu den erzielten Ergebnissen sind entsprechend im Bericht des IOF aufgeführt. Für die Black-Silicon-

Demonstratorsolarzelle wurde eine Klemmspannung von 428 mV bei einem Kurzschlussstrom von 35.9 mA/cm² und einem Füllfaktor von 51.6% erreicht.

2.1.4.3 Bewertung des Konzeptes

Auf nanostrukturierten Black-Silicon-Oberflächen konnten erfolgreich Solarzellen mit SIS-Heteroübergang hergestellt und charakterisiert werden. Hierbei wurde gezeigt, dass die Entspiegelungseigenschaften des Black-Silicon eine Steigerung des Kurzschlussstromes erlauben. Die Light-Trapping-Eigenschaften wurden sowohl durch optische Absorptionsmessungen als auch durch elektrische Quanteneffizienzmessungen belegt. Im Vergleich zu unstrukturierten Referenzsolarzellen wurde bei Black-Silicon-Solarzellen eine reduzierte Klemmspannung festgestellt. Dies ist vermutlich auf eine vergrößerte rekombinationsaktive Oberfläche zurückzuführen. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern an der MLU in Halle konnte jedoch erfolgreich demonstriert werden, dass sich Black-Silicon-Oberflächen hervorragend mittels per ALD abgeschiedenen Al₂O₃ passivieren lassen. Oberflächenrekombinationen $S < 10$ cm/s wurden gemessen. Dies impliziert eine maximal erreichbare Klemmspannung von $V_{OC} = 735$ mV. Somit wurde die technologische Grundlage zur Integration von Black-Silicon in alternative, hocheffiziente Solarzellenkonzepte (z.B. Back-Junction-Solarzellen) geschaffen. Weiterhin wurden Technologien zur Erzeugung von Punktkontakten erforscht, mit denen sich eine Al₂O₃-Passivierung zur Reduktion der rekombinationsaktiven Oberfläche auch in Solarzellen mit Frontseitenemitter integrieren lässt. Designrichtlinien zur Gestaltung der Black-Silicon-Oberfläche für eine Maximierung der Light-Trapping- und Entspiegelungseigenschaften wurden gefunden. Ebenso wurde der Aufbau möglichen Rückkontakt-Stacks mit integrierter Passivierschicht, wie er beispielsweise für eine PERC- oder Back-Junction-Solarzelle mit streuender Frontseite erforderlich ist, unter optischen Gesichtspunkten optimiert. Somit wurde wesentliche Bausteine zur Integration von nanostrukturierten Black-Silicon-Oberflächen in Solarzellen erforscht und ihre prinzipielle Anwendbarkeit demonstriert.

2.2 Bezug zu den Meilensteinen des Projektes

2.2.1 Design und der Simulation der optischen Eigenschaften von strukturiertem Silizium

Es wurden Verfahren zur dreidimensionalen Rekonstruktion der Black-Silicon-Geometrie und Simulationsmethoden zur optischen Modellierung implementiert. Relevante Black-Silicon-Strukturen wurden hiermit bezüglich ihrer resonanten und nichtresonanten optischen Eigenschaften charakterisiert. Weiterhin wurde ein hybrides inkohärent-kohärentes Simulationsverfahren entwickelt, welches in der Lage ist, Effekte aufgrund des dicken Siliziumsubstrates unterhalb der Black-Silicon-Oberfläche zu beschreiben. Dies Model wurde intensiv zur Modellierung und Optimierung von Black-Silicon-Strukturen eingesetzt. Es konnte eine exzellente Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erzielt werden. Anhand eines einfachen Modells für den Black-Silicon-Ätzprozess wurde ein synthetisches Strukturmodell für die Black-Silicon-Oberfläche entwickelt, welches nur wenige, intuitiv verständliche freie Parameter hat. Die optischen Eigenschaften dieser synthetischen Strukturen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Eigenschaften experimentell hergestellter Black-Silicon-Oberflächen und ermöglichten eine explorative Modellierung. Als Ergänzung zu experimentell bestimmten Werten wurden anhand theoretischer ab-initio-Methoden Dielektrische Funktionen relevanter Materialien abgeleitet.

2.2.2 Design und der Simulation der elektronischen Eigenschaften von strukturiertem Silizium

Mittels mesoskopischer Methoden wurden die Bandparameter sämtlicher relevanten Grenzflächen berechnet. Zudem wurden mikroskopische Grenzflächenmodelle für die Si-In₂O₃- und Si-ZnO-Grenzfläche erstellt und strukturell optimiert. Anhand des mikroskopischen Modells der Si-In₂O₃-Grenzfläche wurde gezeigt, dass das mesoskopische Shockley-Anderson-Modell nicht in der Lage ist, Oxidgrenzflächen korrekt zu beschreiben, da aufgrund des Ladungstransfers ein Grenzflächendipol auftritt. Für die mesoskopische Brach-Point-Alignment-Methode wurden hingegen gezeigt, dass Tendenzen des mikroskopischen Modells besser wiedergegeben werden. Weiterhin wurde der Einfluss der Oberflächenorientierung und der Oberflächenterminierung auf die Ionisierungsenergien der TCOs untersucht. Für Siliziumnanopartikel wurden Design-Parameter für elektronisches Confinement (Elektronenmanagement) bestimmt

2.2.3 Optimierung der Herstellungsverfahren

Es wurde ein breites Screening der technologischen Parameter des Ätzprozesses durchgeführt. Relevante Parameter und deren Einfluss auf das Ätzergebnis wurden identifiziert und Parametersätze für geeignete Strukturen wurden ermittelt. Die Reproduzierbarkeit des Ätzprozesses konnte positiv evaluiert werden. Deterministische und stochastische Nanostrukturen für das Elektronenmanagement wurden hergestellt. Die minimal auf großer Fläche hergestellte Strukturgröße beträgt 6 nm. Confinement konnte an einer einzelnen Probe mittels Photolumineszenzspektroskopie nachgewiesen werden. Im Verlauf des Vorhabens wurde der Ätzprozess stetig neuen Erfordernissen angepasst und ein bezüglich optischer, elektronischer und technologischer Parameter optimierter Strukturtyp wurde entwickelt. Strukturen zur Charakterisierung und Prozessierung wurden kontinuierlich hergestellt. Verfahren zur Herstellung von makroskopischen Superstrukturen und zur Erzeugung von Punktkontakten wurden entwickelt.

2.2.4 Simulation der photonischen und elektronischen Eigenschaften strukturierter Halbleiterübergänge

Im Projektverlauf wurden sowohl optische als auch elektronische Simulationsmethoden zur Beschreibung von Black-Silicon und SIS-Solarzellen entwickelt. Es wurde demonstriert, dass die optischen Simulationen alle Strukturdetails des Black-Silicons erfassen und in der Lage sind, den optischen Einfluss des Substrates und des Rückkontaktes korrekt zu berücksichtigen. Simulationen sowohl mit rekonstruierten Geometriedaten als auch mit synthetisch generierten Geometriedaten zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den korrespondierenden Messungen. Die elektronischen Simulationen sind in der Lage, unter Verwendung optisch simulierter Generationsprofile die gemessenen Solarzellenkenndaten wie Quanteneffizienz und IV-Kennlinie korrekt wiederzugeben. Sämtliche Simulationswerkzeuge wurden ausgiebig dazu verwendet, das Verhalten experimentell realisierter Systeme zu analysieren und explorative Prognosen bezüglich verschiedener Systemmodifikationen zu erstellen. Anhand analytischer und numerischer Modelle wurde das Wirkungsgradpotential der untersuchten Systeme abgeschätzt.

2.2.5 Herstellung eines Demonstrators und Bewertung des Konzeptes

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner IOF wurden Solarzellen auf strukturierten und unstrukturierten Siliziumsubstraten hergestellt. Diese Solarzellen wurden bezüglich ihrer spektralen und globalen Solaren Eigenschaften charakterisiert. Am Fraunhofer IOF wurde eine Demonstrator-Solarzelle auf strukturiertem Silizium hergestellt, auf die in Zusammenarbeit mit Industriepartnern ein Frontkontaktgrid aufgebracht werden konnte. Diese Demonstratorzelle erreichte eine Klemmspan-

nung von 428 mV, einen Kurzschlussstrom von 35.9 mA/cm² und einen Füllfaktor von 51.6%. Neben den experimentellen Arbeiten wurden theoretische Simulationen durchgeführt, um das Wirkungsgradpotential der untersuchten Systeme zu evaluieren.

2.3 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Fördermittel wurden im Bearbeitungszeitraum entsprechend der Antragstellung verausgabt. Die Mittel werden im zahlenmäßigen Nachweis detailliert dargestellt. Hier sollen nur die wesentlichen Positionen grob umrissen werden:

	ca. Antragssumme	ca. Verausgabung
Wiss.-Techn. Personal	356 T€	356 T€
Geräte	10 T€	10 T€
Sachmittel	81 T€	83 T€
Reisen	9 T€	7 T€
Investitionen	194 T€	194 T€
Insgesamt	650 T€	650 T€

2.4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da die Arbeiten entsprechend des bei der Beantragung vorgelegten und bewilligten Arbeitsplans durchgeführt wurden, kann von der Angemessenheit der geleisteten Arbeiten ausgegangen werden. Durch die im Projekt entwickelten numerischen Techniken, theoretischen Designansätze, insbesondere aber durch die neuartigen technologischen und experimentellen Methoden wurde Neuland in der Grundlagenforschung betreten.

Die Realisierung der vorgeschlagenen Konzepte stellte wissenschaftlich und technologisch einen sehr hohen Anspruch dar. Zwar gab es zum Beginn des Vorhabens insbesondere einige theoretische Arbeiten zur betroffenen Thematik, deren experimenteller Zugang und insbesondere die Übertragbarkeit der Konzepte auf anwendungsorientierte Technologien waren jedoch weitgehend unbekannt. Es mussten im Einzelnen dafür neue Modelle und verfahrenstechnische Lösungen entwickelt werden. Das Forschungsvorhaben war daher risikobehaftet, so dass eine öffentliche Förderung notwendig war. Auf Grund des gut entwickelten wissenschaftlich-technischen Potentials und der entsprechenden mehrjährigen Vorarbeiten der beteiligten Projektpartner sowie der Synergieeffekte wurden die Erfolgsaussichten für das Projekt jedoch als sehr positiv bewertet. Der Projekterfolg, u.a. belegt durch Veröffentlichungen in Fachzeitschriften und auf internationalen Fachkonferenzen, gab dieser Prognose Recht.

2.5 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

2.5.1 Wirtschaftliche Verwertung

Im Ergebnis des Vorhabens wurden neue technologische und experimentell-diagnostische Ansätze etabliert, die jeweils das Potenzial für eine wirtschaftliche Verwertbarkeit aufweisen.

Im Rahmen des Verbundes konnte ein Industriebeirat, mit Partnern aus den Bereichen Anlagenentwicklung und Fertigung, Modulproduzenten und Siliziumsensorik aufgebaut werden. In regelmäßigen Treffen wurde dieser über die Ergebnisse des Projektes informiert.

Zum einen werden Untersuchungen zur Integration der nanostrukturierten Siliziumgrenzflächen in Siliziumdetektoren im Rahmen eine bilateralen Projektes untersucht. Zum anderen wird ein fortführendes Verbundprojekt zur Integration des Nanostukturierungs- und SIS-Prozesses in die Solarzellenfertigung diskutiert.

Zur langfristigen Eruierung des Anwendungspotentials der im Verbund erzielten Ergebnisse haben sich die Projektpartner in vielfältiger Form in den Optikcluster CoOPTICS der regionalen Optikindustrie eingebracht (www.cooptics.de). Das Institut für Angewandte Physik der Friedrich-Schiller-Universität übernimmt dort erstens die Rolle eines wesentlichen Technologietreibers für nanostrukturierte Optiken. Gleichzeitig werden große Bereiche der Bildungsarbeit im Cluster CoOPTICS übernommen. Die im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Forschungsergebnisse finden zudem in der von der Friedrich-Schiller-Universität Jena getragenen Ausbildung von Physikern und Photonik-Wissenschaftlern in der Abbe School of Photonics ihren unmittelbaren Niederschlag (www.asp.uni-jena.de). Durch das Kompetenznetzwerk OptoNet e.V. wird ein aktiver Wissenstransfer auch an nicht direkt am Projekt beteiligte mittelständische Firmen betrieben (www.optonet-jena.de). Somit werden die im Verbundprojekt bisher erreichten Ergebnisse nun innerhalb anderer Konsortien unter Beteiligung von Industriepartnern in anwendungsnahe Forschungsvorhaben überführt.

2.5.2 Wissenschaftlich-technische Verwertung

Die Verwertung von Ergebnisse erfolgt vorrangig im Rahmen von Publikationen, Vorträgen und Patenten. Im Rahmen von mehreren nationalen und internationalen eingeladenen Vorträgen konnte sich der PHIOBE-Verbund erfolgreich präsentieren.

Die Arbeiten im Verbundprojekt waren im Übergangsbereich zwischen Grundlagen- und angewandter Forschung angesiedelt. Im Projekt gelang es, numerische Techniken, theoretische Designansätze, sowie neuartige technologische und experimentelle Methoden in der Grundlagenforschung zu erarbeiten. Neben dem Aufzeigen sich ergänzender technologischer Ansätze wurde das Applikationspotential der untersuchten Ansätze intensiv beleuchtet. Dabei ergaben sich eine ganze Reihe neuer wissenschaftlicher und technischer Erkenntnisse, die zum Material und Prozessverständnis beitragen und zu neuen Ansätzen für eine Weiterentwicklung der Gesamthematik führten. Die Ergebnisse des Vorhabens wurden auf wissenschaftlichen Tagungen und durch Publikationen in Fachzeitschriften publik gemacht.

Darüber hinaus sind die Erkenntnisse kurzfristig auch außerhalb der im Projekt durchgeführten Arbeiten und Anwendungen nutzbar. So fließen die entwickelten Materialien, Technologien, numerischen Techniken und experimentellen Methoden in nachfolgende öffentlich geförderte Forschungsprojekte ein.

2.6 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen

Bereits zu Beginn des Vorhabens war das Thema Photonenmanagement für Solarzellen Gegenstand großer Forschungsanstrengungen auch bei anderen Stellen. Entsprechend wurden während der Durchführung des Vorhabens zahlreiche Arbeiten publiziert, welche sich mit verschiedenen Aspekten des Einsatzes von nanostrukturierten Siliziumoberflächen in Solarzellen auseinandersetzten. Dabei

wurden Sowohl deterministische [1–3], als auch zufällige Siliziumnanostrukturen betrachtet. Zur Erzeugung der Nanostrukturen kamen wiederum unterschiedliche Verfahren zum Einsatz: Reaktives Ionenätzen (RIE) [1–10], welches auch im Vorhaben eingesetzt wurde, nasschemischen Ätzen in einer wässrigen Flusssäurelösung in Gegenwart eines Oxidators (meist H_2O_2) und eines Metallkatalysators [11–25] (diese Verfahren werden daher auch unter dem Begriff „metal assisted chemical etching“, kurz MACE, zusammengefasst [26]), elektrochemisches Ätzen [27] oder Bestrahlung mit kurzen Laserpulsen [28–37].

In sämtlichen Arbeiten, welche sich mit RIE-Black-Silicon beschäftigten, lag der Fokus auf den Entspiegelungseigenschaften während die Möglichkeiten des Light-Trappings vollständig ignoriert wurden. Daher sind besonders die Erkenntnisse, welche im Laufe des Vorhabens bezüglich der Optimierung des Light-Trappings gewonnen wurden, als einzigartig zu betrachten. In einer Reihe von Veröffentlichungen wurde Ergebnisse für Solarzellen mit einem eindiffundierten pn-Übergang auf RIE-Black-Silicon vorgestellt [4,5,7–10]. Generell wurde dabei beobachtet, dass durch den RIE-Prozess die interne Quanteneffizienz im UV und im blauen Spektralbereich signifikant beeinträchtigt wird. Ebenso kommt es hierdurch zu einer Reduktion der Klemmspannung. Gute elektrische Ergebnisse konnten nur auf flachen RIE-Black-Silicon-Strukturen nach einem zusätzlichen nasschemischen Ätzschritt zur Beseitigung der Oberflächenschäden („damage removal etch“, DER) erzielt werden (z.B. [5] $\eta = 16.3\%$ und [10] $\eta = 17.6\%$). Hierbei leiden jedoch Entspiegelungseigenschaften des Black-Silicon. Im Verlauf des Vorhabens wurde hingegen demonstriert, dass sich die Black-Silicon-Oberfläche durchaus ohne DRE-Schritt und unter Erhalt sehr guter Entspiegelungs- und Light-Trapping-Eigenschaften hervorragend passivieren lässt. Allerdings eignen sich die demonstrierten Verfahren nur Eingeschränkt für Konzepte, bei den Black-Silicon Teil des Solarzellenemitters ist. Unter Berücksichtigung der bekannt gewordenen Ergebnisse bei anderen Stellen in Verbindung mit den eigenen Erkenntnissen aus dem Vorhaben ist daher zu folgern, dass Black-Silicon sein vollständiges Potential in klassischen Solarzellenkonfigurationen mit eindiffundiertem Frontseitenemitter nicht voll entfalten kann. Stattdessen bieten sich alternative Konzepte wie HIT- oder Back-Junction-Solarzellen an. Publikationen zu entsprechenden Ansätzen sind im Verlauf des Vorhabens nicht bekannt geworden.

Mittels Laserstrukturierung erzeugte Black-Silicon-Oberflächen weisen in der Regel deutlich größere Strukturen auf, als mittels eines RIE-Prozesses erzeugte Black-Silicon-Oberflächen (siehe z.B. [29,34,35]). Durch eine Hyperdotierung mit Schwefel während des Strukturierungsvorgangs, zeigen laserstrukturierte Black-Silicon-Oberflächen zudem meist eine außerordentlich starke parasitäre, defektinduzierte Infrarotabsorption [34,35,37], welche sich auch negativ auf die Effizienz auswirkt. Durch zusätzliche DRE-Schritte [32] ($\eta = 14.2\%$) oder eine langandauernde Temperung in einer Sauerstoffatmosphäre [29] ($\eta = 14.1\%$) lassen sich die Folgen der Defekte lindern, aber nicht vollständig beseitigen. So bleibt beispielsweise die erreichbar Klemmspannung deutlich reduziert. Anhand der bekannt gewordenen Ergebnisse ist daher zu folgern, dass Laserprozesse zu Erzeugung von strukturierten Siliziumoberflächen für Solarzellenanwendungen keine konkurrenzfähigen Alternativen gegenüber RIE-Prozessen darstellen.

Bei Black-Silicon-Strukturen, welche mittels MACE erzeugt wurden, sind nochmals zwei Unterarten zu unterscheiden: Silizium-Nanowires [12,16,17,21,23] und nanoporöses Silizium [11,13–15,18,19,22,24,25]. Beiden Strukturtypen haben gemeinsam, dass sie gute Entspiegelungseigenschaften aufweisen, aber aufgrund der kleinen lateralen Dimensionen keinerlei Light-Trapping bewirken. Die bekannt gewordenen Ergebnisse bezüglich Nanowire-Solarzellen zeigen stets eine schlechte in-

terne Quanteneffizienz im UV und im Blauen sowie eine hohe Oberflächenrekombination, welche zu einer reduzierten Klemmspannung führt [21,23]. Dies deutet darauf hin, dass Nanowirestrukturen generell schlecht passivierbar sind. Auch bei den nanoporösen Strukturen wurde eine Verschlechterung der internen Quanteneffizienz im UV und im Blauen berichtet, die erreichbaren Klemmspannungen und Solarzelleneffizienzen sind jedoch höher (siehe z.B. [19] $\eta = 17.1\%$ und [24] $\eta = 18.2\%$). Zur Erzielung eines Light-Trapping-Effektes sind zusätzliche makroskopische Strukturen erforderlich [19,22,25]. Dies stellt einen deutlichen Nachteil gegenüber den während des Vorhabens entwickelten RIE-Black-Silicon-Strukturen dar. Ohne zusätzliches Light-Trapping ist eine nanoporöse Black-Silicon-Solarzelle nicht effizienter als eine konventionelle Referenzzelle mit Pyramidentextur [24].

Generell ist festzustellen, dass in allen bekannt gewordenen Veröffentlichungen, in denen Solarzellen auf Black-Silicon-Oberflächen implementiert wurden [4,5,7,8,10,12–15,18–24,29,32,35], stets ein klassischer, eindiffundierter pn-Übergang als Emitter auf der Licht zugewandten Seite der Solarzelle zum Einsatz kam. Ergebnisse zu alternative Solarzellenkonzepten, insbesondere zu Solarzellen auf Basis eines SIS-Heteroüberganges, sind während des Vorhabens nicht bekannt geworden.

- [1] Sun, C.-H., Jiang, P., and Jiang, B., "Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon," *Applied Physics Letters* **92**, 061112 (2008).
- [2] Boden, S. A. and Bagnall, D. M., "Tunable reflection minima of nanostructured antireflective surfaces," *Applied Physics Letters* **93**, 133108 (2008).
- [3] Park, H., Shin, D., Kang, G., Baek, S., Kim, K., and Padilla, W. J., "Broadband Optical Antireflection Enhancement by Integrating Antireflective Nanoislands with Silicon Nanoconical-Frustum Arrays," *Advanced Materials* **23**, 5796–5800 (2011).
- [4] Yoo, J., Yu, G., and Yi, J., "Black surface structures for crystalline silicon solar cells," *Materials Science and Engineering B* **159-160**, 333–337 (2009).
- [5] Lee, K., Ha, M.-H., Kim, J. H., and Jeong, J.-W., "Damage-free reactive ion etch for high-efficiency large-area multi-crystalline silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 66–68, Elsevier (2011).
- [6] Zhang, X., Di, Q., Zhu, F., Sun, G., and Zhang, H., "Wideband anti-reflective micro/nano dual-scale structures: fabrication and optical properties," *Micro & Nano Letters* **6**, 947 (2011).
- [7] Xia, Y., Liu, B., Liu, J., Shen, Z., and Li, C., "A novel method to produce black silicon for solar cells," *Solar Energy* **85**, 1574–1578, Elsevier Ltd (2011).
- [8] Yoo, J., Yu, G., and Yi, J., "Large-area multicrystalline silicon solar cell fabrication using reactive ion etching (RIE)," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 2–6 (2011).
- [9] Murias, D., Reyes-Betanzo, C., Moreno, M., Torres, A., Itzmoyotl, A., Ambrosio, R., Soriano, M., Lucas, J., and Cabarrocas, P. R. I., "Black Silicon formation using dry etching for solar cells applications," *Materials Science and Engineering: B* **177**, 1509–1513, Elsevier B.V. (2012).
- [10] Shim, J.-M., Lee, H.-W., Cho, K.-Y., Seo, J.-K., Kim, J.-S., Lee, E.-J., Choi, J.-Y., Oh, D.-J., Shin, J.-E., et al., "17.6% Conversion Efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells Using the Reactive

- Ion Etching with the Damage Removal Etching," *International Journal of Photoenergy* **2012**, 1–6 (2012).
- [11] Branz, H. M., Yost, V. E., Ward, S., Jones, K. M., To, B., and Stradins, P., "Nanostructured black silicon and the optical reflectance of graded-density surfaces," *Applied Physics Letters* **94**, 231121 (2009).
- [12] Srivastava, S. K., Kumar, D., Singh, P. K., and Kumar, V., "Silicon nanowire arrays based 'black silicon' solar cells," in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 001851–001856, IEEE (2009).
- [13] Yuan, H.-C., Yost, V. E., Page, M. R., Stradins, P., Meier, D. L., and Branz, H. M., "Efficient black silicon solar cell with a density-graded nanoporous surface: Optical properties, performance limitations, and design rules," *Applied Physics Letters* **95**, 123501 (2009).
- [14] Nishioka, K., Sueto, T., and Saito, N., "Formation of antireflection nanostructure for silicon solar cells using catalysis of single nano-sized silver particle," *Applied Surface Science* **255**, 9504–9507 (2009).
- [15] Yuan, H.-C., Yost, V. E., Page, M. R., Roybal, L., To, B., Stradins, P., Meier, D. L., and Branz, H. M., "Efficient black silicon solar cells with nanoporous anti-reflection made in a single-step liquid etch," in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000141–000145, IEEE (2009).
- [16] Kumar, D., Srivastava, S. K., Singh, P. K., Sood, K. N., Singh, V. N., Dilawar, N., and Husain, M., "Room temperature growth of wafer-scale silicon nanowire arrays and their Raman characteristics," *Journal of Nanoparticle Research* **12**, 2267–2276 (2009).
- [17] Srivastava, S. K., Kumar, D., Singh, P. K., Kar, M., Kumar, V., and Husain, M., "Excellent antireflection properties of vertical silicon nanowire arrays," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 1506–1511 (2010).
- [18] Lin, C.-H., Dimitrov, D. Z., Du, C.-H., and Lan, C.-W., "Influence of surface structure on the performance of black-silicon solar cell," *physica status solidi (c)* **7**, 2778–2784 (2010).
- [19] Toor, F., Page, M. R., Branz, H. M., and Yuan, H.-C., "17.1%-Efficient multi-scale-textured black silicon solar cells without dielectric antireflection coating," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 000020–000024, IEEE, Seattle, Washington (2011).
- [20] Yue, H., Jia, R., Chen, C., Ding, W., Wu, D., and Liu, X., "Antireflection properties and solar cell application of silicon nanostructures," *Journal of Semiconductors* **32**, 084005 (2011).
- [21] Kumar, D., Srivastava, S. K., Singh, P. K., Husain, M., and Kumar, V., "Fabrication of silicon nanowire arrays based solar cell with improved performance," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 215–218, Elsevier (2011).
- [22] Toor, F., Branz, H. M., Page, M. R., Jones, K. M., and Yuan, H.-C., "Multi-scale surface texture to improve blue response of nanoporous black silicon solar cells," *Applied Physics Letters* **99**, 103501 (2011).

- [23] Huang, B.-R., Yang, Y.-K., Lin, T.-C., and Yang, W.-L., "A simple and low-cost technique for silicon nanowire arrays based solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **98**, 357–362, Elsevier (2012).
- [24] Oh, J., Yuan, H.-C., and Branz, H. M., "An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures.," *Nature nanotechnology* **7**, 743–748, Nature Publishing Group (2012).
- [25] Lv, H., Shen, H., Jiang, Y., Gao, C., Zhao, H., and Yuan, J., "Porous-pyramids structured silicon surface with low reflectance over a broad band by electrochemical etching," *Applied Surface Science* **258**, 5451–5454, Elsevier B.V. (2012).
- [26] Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., de Boor, J., and Gösele, U., "Metal-assisted chemical etching of silicon: a review.," *Advanced Materials* **23**, 285–308 (2011).
- [27] Brendel, R. and Ernst, M., "Macroporous Si as an absorber for thin-film solar cells," *physica status solidi (RRL)* **4**, 40–42 (2010).
- [28] Halbwax, M., Sarnet, T., Delaporte, P., Sentis, M., Etienne, H., Torregrosa, F., Vervisch, V., Perichaud, I., and Martinuzzi, S., "Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: Application to silicon photovoltaic cells fabrication," *Thin Solid Films* **516**, 6791–6795 (2008).
- [29] Iyengar, V. V., Nayak, B. K., and Gupta, M. C., "Optical properties of silicon light trapping structures for photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 2251–2257, Elsevier (2010).
- [30] Kabashin, A., Delaporte, P., Pereira, A., Grojo, D., Torres, R., Sarnet, T., and Sentis, M., "Nanofabrication with pulsed lasers.," *Nanoscale research letters* **5**, 454–463 (2010).
- [31] Vorobyev, A. Y. and Guo, C., "Direct creation of black silicon using femtosecond laser pulses," *Applied Surface Science* **257**, 7291–7294 (2011).
- [32] Nayak, B. K., Iyengar, V. V., and Gupta, M. C., "Efficient light trapping in silicon solar cells by ultrafast-laser-induced self-assembled micro/nano structures," *Progress in Photovoltaics* **19**, 631–639 (2011).
- [33] Iyengar, V. V., Nayak, B. K., More, K. L., Meyer, H. M., Biegalski, M. D., Li, J. V., and Gupta, M. C., "Properties of ultrafast laser textured silicon for photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2751–2745 (2011).
- [34] Mei, H., Wang, C., Yao, J., Chang, Y.-C., Cheng, J., Zhu, Y., Yin, S., and Luo, C., "Development of novel flexible black silicon," *Optics Communications* **284**, 1072–1075 (2011).
- [35] Kontermann, S., Gimpel, T., Baumann, A. L., Guenther, K.-M., and Schade, W., "Laser Processed Black Silicon for Photovoltaic Applications," *Energy Procedia* **27**, 390–395 (2012).
- [36] Sarnet, T., Carey, J. E., and Mazur, E., "From black silicon to photovoltaic cells, using short pulse lasers," 2012, 219–228.

- [37] Baumann, A. L., Guenther, K.-M., Saring, P., Gimpel, T., Kontermann, S., Seibt, M., and Schade, W., "Tailoring the Absorption Properties of Black Silicon," *Energy Procedia* **27**, 480–484 (2012).

2.7 Erfolge und geplante Veröffentlichungen

Die im Verlauf des Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse wurden sowohl in begutachteten Fachzeitschriften publiziert, als auch auf nationalen und internationalen Konferenzen einem breiten Fachpublikum vorgestellt. Zudem wurden zwei Kapitel in Fachbüchern verfasst, welche bereits erschienen sind bzw. voraussichtlich 2014 erscheinen werden.

2.7.1 Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- [1] Schleife, A., Rödl, C., Fuchs, F., Furthmüller, J., and Bechstedt, F., "Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations," *Physical Review B* **80**, 035112 (2009).
- [2] Höffling, B., Schleife, A., Fuchs, F., Rödl, C., and Bechstedt, F., "Band lineup between silicon and transparent conducting oxides," *Applied Physics Letters* **97**, 032116 (2010).
- [3] Otto, M., Kroll, M., Käsebier, T., Lee, S.-M., Putkonen, M., Salzer, R., Miclea, P.T., and Wehrspohn, R.B., "Conformal Transparent Conducting Oxides on Black Silicon," *Adv. Mater.* **22**, 5035–8 (2010).
- [4] Höffling, B., Schleife, A., Rödl, C., and Bechstedt, F., "Band discontinuities at Si-TCO interfaces from quasiparticle calculations: Comparison of two alignment approaches," *Physical Review B* **85**, 035305 (2012).
- [5] Otto, M., Kroll, M., Käsebier, T., Salzer, R., Tünnermann, A., and Wehrspohn, R.B., "Extremely low surface recombination velocities in black silicon passivated by atomic layer deposition," *Applied Physics Letters* **100**, 191603 (2012).
- [6] Kufner, S., Schleife, A., Höffling, B., and Bechstedt, F., "Energetics and approximate quasiparticle electronic structure of low-index surfaces of SnO₂," *Physical Review B* **86**, 075320 (2012).
- [7] Höffling, B., and Bechstedt, F., "Surface Properties of Transparent Conducting Oxides from First Principles: In₂O₃, SnO₂, and ZnO," *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **10**, 216–220 (2012).

2.7.2 Beiträge auf Konferenzen und Tagungen

- [1] Kroll, M., Käsebier, T., Otto, M., Salzer, R., Wehrspohn, R.B., Kley, E.-B., Tünnermann, A., and Pertsch, T., "Optical modeling of needle like silicon surfaces produced by an ICP-RIE process," in *Proc. SPIE 7725 - Photonics for Solar Energy Systems III* **7725**, 772505 (2010).
- [2] Höffling, B., Schleife, A., and Bechstedt, F., "Energy Level Alignment at Si Interfaces with photovoltaic Oxides by ab-initio Quasiparticle Calculations," in *Spring Meeting of the German Physical Society* (2010).

- [3] Höffling, B., "Electronic Band Structure of Si/Transparent Conducting Oxide Heterostructures using Quasiparticle Calculations," in Psi-k Conference (2010).
- [4] Höffling, B., Schleife, A., and Bechstedt, F., "Heterostructural Interfaces: Structural and Electronic Properties of ZnO/Si from First Principles," in Spring Meeting of the German Physical Society (2011).
- [5] Höffling, B., Schleife, A., and Bechstedt, F., "Structural and Electronic Properties of Interfaces from First Principles: Silicon and the Transparent Conducting Oxides ZnO and In₂O₃," in 7th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (2011).
- [6] Höffling, B., Schleife, A., and Bechstedt, F., "Silicon/Transparent Conducting Oxides from First Principles: Structural and Electronic Properties of Si/ZnO and Si/In₂O₃ Interfaces," in 13th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (2011).
- [7] Höffling, B., "Surface Properties of Transparent Conducting Oxides from Density Functional Theory and Many-Body Perturbation Theory: In₂O₃, SnO₂, and ZnO," in 6th International Symposium on Surface Science (2011).
- [8] Otto, M., Kroll, M., Käsebier, T., Ernst, M., Salzer, R., and Wehrspohn, R.B., "Surface Passivation of Black Silicon by Thermal ALD Deposited Aluminum Oxide," in Renewable Energy and the Environment, JWE7 (2011).
- [9] Kroll, M., Otto, M., Käsebier, T., Füchsel, K., Wehrspohn, R.B., Kley, E.-B., Tünnermann, A., and Pertsch, T., "Black silicon for solar cell applications," in Proceedings of SPIE 8438 - Photonics for Solar Energy Systems IV **8438**, 843817 (2012).
- [10] Füchsel, K., Kroll, M., Käsebier, T., Otto, M., Pertsch, T., Kley, E.-B., Wehrspohn, R.B., Kaiser, N., and Tünnermann, A., "Black silicon photovoltaics," in Proc. SPIE 8438 - Photonics for Solar Energy Systems IV **8438**, 84380M–84380M–8 (2012).
- [11] Höffling, B., and Bechstedt, F., "Silicon and Transparent Conducting Oxides: Si/ZnO and Si/In₂O₃ Interfaces from First Principles," in Spring Meeting of the German Physical Society (2012).
- [12] Höffling, B., and Bechstedt, F., "Electronic Surface Properties of Transparent Conducting Oxides: An ab-initio Study," in 15th Results and Review Workshop of the HPC Stuttgart (2012).
- [13] Höffling, B., "Electronic Surface Properties of Transparent Conducting Oxides from First Principles: In₂O₃, SnO₂, and ZnO," in Spring Meeting of the German Physical Society (2012).
- [14] Otto, M., Kroll, M., Käsebier, T., Salzer, R., Ziegler, J., Sprafke, A.N., and Wehrspohn, R., "Passivation of optically black silicon wafers by atomic layer deposited Al₂O₃ films," in Renewable Energy and the Environment Optics and Photonics Congress, PW1B.3 (2012).

2.7.3 Bücher und Buchkapitel

- [1] Höffling, B., and Bechstedt, F., [Electronic Surface Properties of Transparent Conducting Oxides: An Ab Initio Study], in High Performance Computing in Science and Engineering '12, W. E. Nagel, D. H. Kröner, and M. M. Resch, Eds., Springer, Berlin, 119–128 (2013).

Gemeinsam von allen Verbundpartnern wurde ein zudem Buchkapitel zum Thema „Black Silicon Photovoltaics“ verfasst, welches voraussichtlich 2014 bei Wiley-VCH erscheinen wird:

- [2] Füchsel, K., Kroll, M., Otto, M., Steglich, M., Bingel, A., Käsebier, T., Pertsch, T., and Tünnermann, A., [Black Silicon Photovoltaics], in *Photonmanagement in Solar Cells*, R. B. Wehrspohn and A. Gombert, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, (to be published).

2.8 Literaturverzeichnis

- Allen, M. W., C. H. Swartz, T. H. Myers, T. D. Veal, C. F. McConville, and S. M. Durbin. 2010. “Bulk Transport Measurements in ZnO: The Effect of Surface Electron Layers.” *Physical Review B* 81: 075211.
- Bechstedt, F., F. Fuchs, and G. Kresse. 2009. “Ab-initio Theory of Semiconductor Band Structures: New Developments and Progress.” *Physica Status Solidi (b)* 246: 1877–1892.
- Fuchs, F., J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin, and G. Kresse. 2007. “Quasiparticle Band Structure Based on a Generalized Kohn-Sham Scheme.” *Physical Review B* 76: 115109.
- Glunz, Stefan W., S Rein, W Warta, J Knobloch, and W. Wettling. 2001. “Degradation of Carrier Lifetime in Cz Silicon Solar Cells.” *Solar Energy Materials* 65: 219–229.
- Green, Martin A. 1984. “Limits on the Open-circuit Voltage and Efficiency of Silicon Solar Cells Imposed by Intrinsic Auger Processes.” *IEEE Transactions on Electron Devices* 31: 671–678.
- . 1999. “Limiting Efficiency of Bulk and Thin-film Silicon Solar Cells in the Presence of Surface Recombination.” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 7: 327–330.
- Kerr, Mark J, and Andres Cuevas. 2002. “General Parameterization of Auger Recombination in Crystalline Silicon.” *J. Appl. Phys.* 91: 2473–2480.
- Kim, K., L. Mandel, and E. Wolf. 1987. “Relationship Between Jones and Mueller Matrices for Random Media.” *Journal of the Optical Society of America A* 4: 433–437.
- King, P., T. Veal, D. Payne, A. Bourlange, R. Egdell, and C. McConville. 2008. “Surface Electron Accumulation and the Charge Neutrality Level in In₂O₃.” *Physical Review Letters* 101: 116808.
- Li, Lifeng. 1996. “Formulation and Comparison of Two Recursive Matrix Algorithms for Modeling Layered Diffraction Gratings.” *Journal of the Optical Society of America A* 13: 1024–1035.
- . 1997. “New Formulation of the Fourier Modal Method for Crossed Surface-relief Gratings.” *Journal of the Optical Society of America A* 14: 2758–2767.
- Mu, Guojun, Rakesh V. Gudavarthy, Elizabeth A. Kulp, and Jay A. Switzer. 2009. “Tilted Epitaxial ZnO Nanospears on Si(001) by Chemical Bath Deposition.” *Chemistry of Materials* 21: 3960–3964.
- Orchard, Jeff. 2005. “Efficient Global Weighted Least-Squares Translation Registration in the Frequency Domain.” Edited by Mohamed Kamel and Aurélio Campilho. *Image Analysis and Recognition* 3656: 116–124.

- Oskooi, Ardavan F., David Roundy, Mihai Ibanescu, Peter Bermel, John D Joannopoulos, and Steven G. Johnson. 2010. "Meep: A Flexible Free-software Package for Electromagnetic Simulations by the FDTD Method." *Computer Physics Communications* 181: 687–702.
- Schleife, A., F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. 2009. "Branch-point Energies and Band Discontinuities of III-nitrides and III/II-oxides from Quasiparticle Band-structure Calculations." *Applied Physics Letters* 94: 012104.
- Seino, K., J.-M. Wagner, and F. Bechstedt. 2007. "Quasiparticle Effect on Electron Confinement in Si/SiO₂ Quantum-well Structures." *Applied Physics Letters* 90: 253109.
- Shockley, W., and H. J. Queisser. 1961. "Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells." *J. Appl. Phys.* 32: 510–519.
- Shockley, W., and W. Read. 1952. "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons." *Physical Review* 87: 835–842.
- Tiedje, T., Eli Yablonovitch, and G. D. Cody. 1984. "Limiting Efficiency of Silicon Solar Cells." *IEEE Transactions on Electron Devices* 31: 711–716.
- Uchic, Michael D, Lorenz Holzer, Beverley J Inkson, Edward L Principe, and Paul Munroe. 2011. "Three-Dimensional Microstructural Characterization Using Focused Ion Beam Tomography." *MRS Bulletin* 32: 408–416.
- Xiang, H., Juarez Da Silva, Howard Branz, and Su-Huai Wei. 2009. "Understanding the Clean Interface Between Covalent Si and Ionic Al₂O₃." *Physical Review Letters* 103: 116101.
- Yablonovitch, Eli. 1982. "Statistical Ray Optics." *Journal of the Optical Society of America* 72: 899–907.