

**3D-photonische Kristalle  
für optimiertes Photonmanagement  
in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Daniela Schneevoigt  
geb. am 06.09.1986 in Aachen



*Wenn ich die ganze Nacht wach gelegen bin  
und mich darauf gefreut habe die Blumen zu gießen,  
lass ich mich von dem bisschen Regen nicht daran hindern.*

*– Astrid Lindgren, Pippi Langstrumpf*

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Gutachter: Prof. Dr. Jörg Schilling (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Gutachter: Prof. Dr. Norbert Bernhard (Hochschule Anhalt)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 25. Juni 2020



---

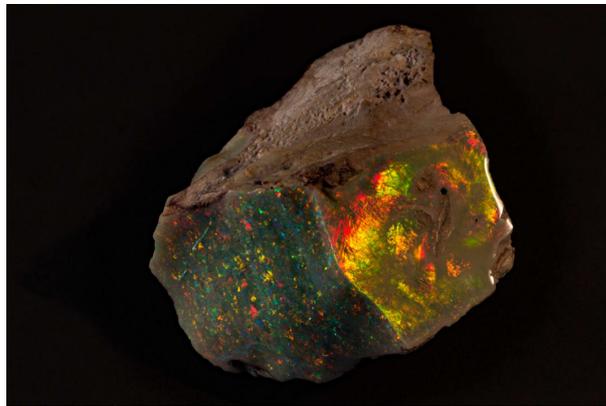
# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Photonische Kristalle	5
2.1.1	Theoretische Beschreibung	6
2.1.2	Eigenschaften photonischer Kristalle	7
2.2	Opalbasierte photonische Kristalle	9
2.2.1	Struktur	10
2.2.2	Kristallisation	12
2.2.3	Photonische Eigenschaften	13
2.3	Photovoltaik	15
2.3.1	Energiekonversion in der Solarzelle	15
2.3.2	Silizium-Dünnschichtsolarzellen	19
2.3.3	Verkapselung und Rückseitenfolien für Solarzellen	21
2.4	Lichtfallen-Konzepte für das Photonmanagement in Solarzellen	22
2.4.1	Streuende Lichtfallen-Strukturen	23
2.4.2	Resonante Lichtfallen-Strukturen	24
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Herstellung opalbasierter 3D-photonischer Kristalle	27
3.1.1	Substratvorbehandlungen	28
3.1.2	Automatisierte Sprühbeschichtung	29
3.1.3	Atomlagenabscheidung	30
3.1.4	Invertierungsprozess	32
3.1.5	Lamination	33
3.2	Charakterisierung	33
3.2.1	Strukturelle und mechanische Charakterisierung	34
3.2.2	Optische Charakterisierung	35
3.2.3	Elektrische Charakterisierung	38
3.2.4	Elektrooptische Charakterisierung	39

4	Opalbasierte 3D-photonische Kristalle	41
4.1	Herstellung opalbasierter 3D-photonischer Kristalle	41
4.1.1	Sprühinduzierte Kristallisation künstlicher Opale	42
4.1.2	Invertierung künstlicher Opale	51
4.2	Eigenschaften der opalinen Strukturen	58
4.2.1	Optische Eigenschaften	58
4.2.2	Elektrische Eigenschaften	64
5	Opaline Rückreflektoren für Silizium-Dünnschichtsolarzellen	69
5.1	Kombination von Fronttextur und opalinem Rückreflektor	69
5.1.1	Aufbau der Solarzelle	70
5.1.2	Integration von invertierten Opalen	74
5.1.3	Abschlussbetrachtung der Kombination von Fronttextur und opalinem Rückreflektor	86
5.2	Opaliner Rückreflektor als Substrat für Silizium-Abscheidung	86
5.2.1	Aufbau der Solarzelle	86
5.2.2	Integration des Systems	89
5.2.3	Abschlussbetrachtung des opalinen Rückreflektors als Substrat für Silizium-Abscheidung	94
6	3D-photonischer Kristall Rückseitenfolie	97
6.1	Aufbau der opalinen Rückseitenfolie	97
6.2	Herstellung und Eigenschaften von Folienprototypen	99
6.2.1	Opaline Strukturen auf Aluminiumfolie	99
6.2.2	Lamination von opalinen Strukturen	105
6.3	Integration in kristalline Silizium-Minimodule	112
6.4	Abschlussbetrachtung der 3D-photonischer Kristall Rückseitenfolie	117
7	Zusammenfassung	119
8	Ausblick	123
	Literaturverzeichnis	I
A	Danksagung	XI
B	Lebenslauf	XIII
C	Publikationen und Vorträge	XV
D	Eidstattliche Erklärung	XVII

## Einleitung

Photonische Kristalle (PhK) wurden 1987 von S. John und E. Yablonovich entdeckt [1, 2]. Es handelt sich dabei um speziell strukturierte Materialien mit einem räumlich periodischen Brechungsindex. Aufgrund dieses periodischen Brechungsindex können PhK die Ausbreitung von Lichtwellen ähnlich manipulieren wie das periodische elektrostatische Potential in Halbleitern die Ausbreitung von Elektronen. Sie werden daher auch optische Halbleiter genannt. Analog zur elektronischen Bandstruktur bildet sich in PhK eine photonische Bandstruktur aus, die auch photonische Bandlücken aufweisen kann. Die Erforschung der PhK und ihrer Anwendungsgebiete hat sich als überaus erfolgreich erwiesen. Während elektronische Halbleiter in jedem Computer und vielen anderen elektronischen Geräten des Alltags zu finden sind, treiben PhK den Umschwung in der Telekommunikations- und Informationstechnologie durch bessere Lichtwellenleiter, effizientere Festkörperlaser und integrierte photonische Schaltkreise voran [3].



**Abb. 1.1:** Natürlicher Edelopal „Fire of Australia“ aus dem South Australian Museum.

Auch Edelopale (siehe Abb. 1.1) gehören zur Materialklasse der photonischen Kristalle. Sie sind natürlich vorkommende Minerale mit einem dreidimensionalen periodischen Aufbau aus monodispersen kugelförmigen Partikeln. Ihr schillerndes Farbenspiel, das sogenannte Opalisieren, ist nicht chemisch bedingt, sondern eine sogenannte Strukturfarbe, die durch die Streuung und Beugung von Licht an ihrer speziellen Nanostruktur entsteht. In der Natur bilden sich Opale in einem Jahrtausende dauernden Prozess: Beim Durchgang durch

Sedimentgesteine kann sich Grundwasser mit gelöstem Silizium in Form von Kieselsäure anreichern. Sinkt der Grundwasserspiegel, so lagert sich die Siliziumlösung auf wasserundurchlässigen Schichten, in Spalten, Rissen und fossilen Hohlräumen ab. Im Laufe von Jahrtausenden verfestigt sich die wässrige Kieselsäure durch die Verdunstung von Wasser zu einem amorphen Gel: Hydratisiertes Kieselgel ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Unter geeigneten Bedingungen bilden sich bei der weiteren Trocknung Silica-Nanokugeln mit einem Durchmesser von ca. 250 – 500 nm, die sich in der dichtesten Kugelpackung anordnen. Durch eine fortlaufende Wasseranreicherung und -verdunstung entstehen so natürliche Edelopale.

Opale können jedoch auch künstlich hergestellt werden [4–7]. Dazu werden Prozesse genutzt, die auf der Selbstorganisation von monodispersen Nanokolloiden basieren. Die optischen Eigenschaften der künstlichen Opale können dabei in einem großen Bereich frei eingestellt werden, da die Transmission, Reflexion und Dispersionseigenschaften der Opale durch die Größe und das Material der Kolloide bestimmt werden. Gerade invertierte Opale, d.h. die wabenähnlichen Strukturen, die entstehen wenn die Hohlräume zwischen den Kolloiden mit einem dielektrischen Material gefüllt und die Kolloide selbst dann entfernt werden, sind von besonderem Interesse für technologische Anwendungen, da sie eine vollständige photonische Bandlücke aufweisen können [3].

3D-photonische Kristalle und insbesondere opaline Strukturen stellen auch eine vielversprechende Materialklasse für den Einsatz in Photonmanagement-Konzepten für Solarzellen dar. Ihre spezielle photonische Bandstruktur führt zu stark wellenlängenabhängigen und gerichteten Reflexions- und Transmissionseigenschaften, so dass sie in Solarzellen als innovative, winkelselektive und energieselektive Filter auf der Vorderseite; aber auch als reflektierende und beugende Rückseitenstrukturen eingesetzt werden können [8, 9].

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach günstigen und sauberen Energiequellen wird die Photovoltaik im Energiesystem der Zukunft eine zentrale Rolle spielen. Die Reduzierung der Kosten für die Energieerzeugung ist dabei eine Schlüsselaufgabe, um die Verbreitung dieser Technologie weiter zu beschleunigen. Erreicht werden kann dies durch eine Steigerung des Wirkungsgrads der Solarzellen (und Module) und durch eine Reduzierung der Herstellungskosten für die photovoltaischen Systeme.

Dünnschichtsolarzellen haben sich in diesem Punkt als sehr vielversprechend erwiesen. Sie zeigen einen deutlich geringeren Materialverbrauch als die den Markt dominierenden waferbasierten Solarzellen und nutzen Herstellungsprozesse, die eine großflächige Produktion und Integration in Module ermöglichen [10, 11]. Die Herstellungskosten können so deutlich gesenkt werden. Noch zeigen die Dünnschichtsolarzellen jedoch einen verhältnismäßig geringen Wirkungsgrad (5 – 10% im Modul) im Vergleich zu waferbasierten Silizium-Solarzellen (15 – 22% im Modul). Ein signifikanter Grund für den niedrigeren Wirkungsgrad dieser Zellen ist die geringere Lichtabsorption in den sehr viel dünneren Absorberschichten. Für Dünnschichtsolarzellen muss daher nach Möglichkeiten gesucht werden, wie die Verluste durch die geringere Absorption des Lichts in dem dünnen aktiven Material ausgeglichen werden können.

Durch die Integration von opalinen Strukturen bietet sich hier die Möglichkeit, kostengünstig innovative Formen des Photonmanagements umzusetzen, die durch optische Konzepte

---

insbesondere in Dünnschichtsolarzellen die Absorption des Lichts und dadurch den Wirkungsgrad deutlich erhöhen.

### **Ziele dieser Arbeit**

Wie zuvor erläutert, zeigen opalbasierte PhK ein großes Potential für den Einsatz in innovativen Formen des Photonmanagements für Dünnschichtsolarzellen. Die traditionellen Herstellungsverfahren für Opale, wie beispielsweise das Tauchziehverfahren, können jedoch nur auf sehr kleinen Flächen genutzt werden und sind sehr zeitaufwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher eine neue Methode zur großflächigen und schnellen Herstellung von opalinen Strukturen entwickelt und eine Optimierung der relevanten Herstellungsparameter vorgenommen, um die Strukturen im industriellen Maßstab einsetzen zu können.

Des Weiteren werden zwei Anwendungen von opalbasierten PhK im Photonmanagement für Silizium-Dünnschichtsolarzellen entwickelt und untersucht. Beide Photonmanagement-Konzepte sehen die Integration eines opalinen Rückreflektors in die Solarzelle vor und sollen den Weg des Lichts im Absorbermaterial verlängern, um somit die Lichtabsorption zu steigern. Die Halbleitereigenschaften der Solarzellen werden dabei nicht verändert. Beide Konzepte werden nach der Anpassung der Eigenschaften der opalinen Strukturen an die Eigenschaften der Solarzellen vollständig in Prototypen integriert. Diese Prototypen werden charakterisiert und bewertet.

Zunächst wird ein Photonmanagement-Konzept für  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzellen vorgestellt, welches die Vorteile einer konformal texturierten Absorberschicht mit einem 3D-PhK-Rückreflektor kombiniert. Anschließend folgt die Vorstellung eines Photonmanagement-Konzepts für  $\text{a-Si:H}$  Dünnschichtsolarzellen. Dieses kombiniert ebenfalls eine konformal texturierte Absorberschicht mit einem 3D-PhK-Rückreflektor. Die Texturierung der Absorberschicht entsteht hierbei jedoch nicht durch einen Prozess gemäß dem Stand der Technik, sondern wird durch die Abscheidung des Siliziums auf der Oberfläche des opalinen Rückreflektors erzeugt.

Die Integration von neuen Konzepten, wie dem Photonmanagement durch opaline Rückreflektoren, direkt in existierende Photovoltaik-Produktionslinien wäre mit großen finanziellen und technologischen Risiken verbunden. Diese können umgangen werden, indem die opalbasierten 3D-PhK-Rückreflektoren separat von der Solarzelle als flexible Folie produziert und erst nach der Herstellung der Solarzelle auf deren Rückseite befestigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Konzept für eine solche opaline Rückseitenfolie vorgestellt. Es werden Folienprototypen hergestellt und charakterisiert sowie die erste Kopplung mit einer Solarzelle vorgenommen und bewertet.

### **Gliederung dieser Arbeit**

In Kapitel 2 werden zunächst die im Rahmen dieser Dissertation relevanten physikalischen Grundlagen erörtert. Diese umfassen die Physik der PhK sowie elementare Beschreibungen der Physik der Solarzellen und verschiedener Lichtfallen-Konzepte für das Photonmanagement in Solarzellen. Es folgt eine Darstellung der experimentellen Methoden dieser Arbeit in Kapitel 3, dabei wird die gesamte Bandbreite der genutzten Herstellungsverfahren und Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Die technologischen Neuerungen bei der Herstellung von großflächigen opalbasierten PhK mittels automatisierter Sprühbeschichtung sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser PhK werden in Kapitel 4 beschrieben. Im Anschluss wird im Rahmen von Kapitel 5 die Entwicklung und Untersuchung von zwei verschiedenen Anwendungen von opalbasierten PhK im Photonmanagement für Silizium-Dünnschicht solarzellen aufgezeigt. Das Konzept für eine opaline Rückseitenfolie wird schließlich in Kapitel 6 vorgestellt, untersucht und diskutiert. Abschließend folgt in Kapitel 7 die Zusammenfassung der gesamten Arbeit und in Kapitel 8 die Erörterung des weiteren Potentials der zuvor vorgestellten und analysierten Konzepte.

## Grundlagen

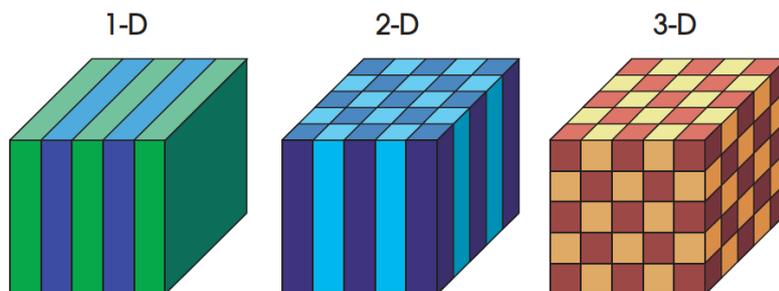
In diesem Kapitel wird zunächst das Konzept photonischer Kristalle (PhK), ihre theoretische Beschreibung und ausgewählte Eigenschaften eingeführt, bevor im Anschluss die Vorstellung von opalinen Strukturen erfolgt. Dargestellt werden deren strukturelle und photonische Eigenschaften sowie die grundlegenden Kristallisationsmechanismen. Es folgt eine kurze Beschreibung der Funktionsweise von Solarzellen und von möglichen Konzepten zur Wirkungsgradsteigerung.

### 2.1 Photonische Kristalle

Unter photonischen Kristallen versteht man die räumlich periodische Anordnung von dielektrischen Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n(\vec{r})$  und damit unterschiedlichen dielektrischen Permittivitäten  $\epsilon_r(\vec{r})$  [1, 2, 12, 13]. Für einen PhK gilt:

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{R}). \quad (2.1)$$

Wobei  $\vec{r}$  der Ortsvektor und  $\vec{R}$  ein Gittervektor der periodischen Struktur ist.



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellungen eines 1D-, 2D und 3D-photonischen Kristalls. Die unterschiedlichen Farben stehen für Materialien mit verschiedenen Brechungsindizes. [12]

Elektromagnetische Wellen mit verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  reagieren unterschiedlich auf die periodische Variation des Brechungsindex im Kristall. Liegt die Wellenlänge  $\lambda$  in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstante  $a$  des Kristalls ( $\lambda \approx a$ ), so wird die

elektromagnetische Welle an den Grenzflächen unterschiedlicher Brechungsindizes in der Struktur gestreut. Dabei kann es zur destruktiven Interferenz der gestreuten Wellen kommen und damit zu einer Auslöschung der Welle im Kristall. Analog zu Halbleiterkristallen können PhK also Bandlücken ausbilden. Licht mit einer Wellenlänge innerhalb dieser photonischen Bandlücke kann nicht im PhK propagieren. Daher werden PhK auch als Halbleiter für Licht bezeichnet.

Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda$ , die deutlich größer ist als die Gitterkonstante  $a$  des Kristalls ( $\lambda \gg a$ ), mittelt hingegen über die verschiedenen Brechungsindizes und verhält sich entsprechend der Effektiv-Medium-Theorie [14].

In Abhängigkeit von der Anzahl der Raumrichtungen im Kristall, in die der Brechungsindex moduliert ist, spricht man von einem 1D-, 2D-, oder 3D-PhK (siehe Abb. 2.1).

### 2.1.1 Theoretische Beschreibung

Die Wechselwirkung von Licht mit einem Material und die Ausbreitung des Lichts in dem Material werden durch die makroskopischen Maxwell-Gleichungen (hier in differentieller Schreibweise) beschrieben [15]:

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{j} \quad (2.5)$$

Dabei ist  $\vec{D}$  die elektrische Flussdichte,  $\vec{B}$  die magnetische Flussdichte,  $\vec{E}$  die elektrische Feldstärke und  $\vec{H}$  die magnetische Feldstärke, während  $\rho$  die elektrische Ladungsdichte und  $\vec{j}$  die elektrische Stromdichte ist. Für isotrope dielektrische Materialien werden die Flussdichten durch die zwei Materialgleichungen

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \mu_r(\vec{r}) \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (2.7)$$

mit ihren Feldern verknüpft. Dabei ist  $\epsilon_r(\vec{r})$  die dielektrische Permittivität und  $\mu_r(\vec{r})$  die magnetische Permeabilität des Materials. In einem PhK werden diese Größen durch die geometrische Struktur und die Basis des Kristalls (im Fall von opalinen Strukturen also Kolloide oder Luftkugeln, eingebettet in ein Matrixmaterial) bestimmt. Für alle natürlichen Materialien ist die magnetische Permeabilität des Materials bei optischen Frequenzen  $\mu_r(\vec{r}) = 1$ . In dielektrischen Materialien gibt es keine freien Ladungen ( $\rho = 0$ ) und Ströme ( $\vec{j} = 0$ ). Damit können die Gleichungen für die Ausbreitung des elektrischen Feldes (Gleichung 2.8) und des magnetischen Feldes (Gleichung 2.9) in diesem Material aus den obigen Gleichungen hergeleitet werden:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t)) = -\frac{\epsilon_r(\vec{r})}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.8)$$

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\epsilon_r(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.9)$$

Hierbei gilt  $1/c^2 = \mu_0 \epsilon_0$ .

Im Ebenen-Wellen-Ansatz werden die elektrischen und magnetischen Felder als harmonische Wellen beschrieben, bei denen die Abhängigkeit von der Zeit und der räumlichen Ausbreitung getrennt werden kann. Das elektrische Feld und das magnetische Feld können also als

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (2.10)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (2.11)$$

geschrieben werden, wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz ist. Damit erhält man aus den Gleichungen 2.8 und 2.9 die Master-Gleichungen für die Ausbreitung beider Felder:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = \epsilon_r(\vec{r}) \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{E}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\epsilon_r(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Bei diesen Gleichungen handelt es sich um Eigenwertprobleme. Die optischen Eigenschaften des PhK und seine Dispersionsrelation sind durch die Eigenwerte auf der rechten Seite der Gleichungen 2.12 und 2.13 gegeben. Für homogene und isotrope Materialien ist die dielektrische Permittivität  $\epsilon_r$  unabhängig vom Ort und die Dispersion wird daher alleine durch die Materialeigenschaften beschrieben. Wird, wie im Fall eines PhK, jedoch eine periodische Variation der dielektrischen Permittivität  $\epsilon_r(\vec{r}) = \epsilon_r(\vec{r} + \vec{R})$  eingeführt, so können die Eigenwerte und damit die optischen Eigenschaften des Materials durch die Verteilung des Materials kontrolliert werden. Aus der Translationssymmetrie der Struktur folgt, dass sich auch die Feldverteilung im Kristall periodisch wiederholt. Die Lösungen der Master-Gleichungen werden daher folgende Form haben (hier für das magnetische Feld):

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{h}_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.14)$$

Dabei ist  $\vec{h}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \vec{h}_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$  eine periodische Blochfunktion, die translationsinvariant gegenüber Verschiebungen um einen Gittervektor  $\vec{R}$  ist. Dieser Ansatz löst die Master-Gleichung für das magnetische Feld. Die Lösung für das magnetische Feld wird meist bevorzugt, da der Operator für dielektrische Materialien dann hermitisch ist. Daher sind seine Eigenwerte stets positiv und reell und seine Eigenvektoren bilden ein orthogonales System. Obwohl dies die Rechnungen vereinfacht, gibt es keine analytisch geschlossene Lösung, daher werden meist numerische Simulationen genutzt.

### 2.1.2 Eigenschaften photonischer Kristalle

Die Master-Gleichungen 2.12 und 2.13 sind skaleninvariant, so dass normalisierte Frequenzen  $f = \frac{\omega}{\lambda}$  eingeführt werden können. Bei einer Skalierung der Strukturgröße des Kristalls oder der Brechungsindizes bleibt die Form der Lösung erhalten, ihr Profil und ihre Frequenz müssen

nur entsprechend skaliert werden. Dies führt zu einer Übertragbarkeit der Lösung für eine Strukturgröße auf alle anderen Größen [12]. So können die Eigenschaften der Strukturen bei zugänglichen Größenordnungen untersucht werden und mit den Gleichungen 2.15 und 2.16 auf Strukturen im Nanometer-Größenbereich übertragen werden. Dabei gilt:

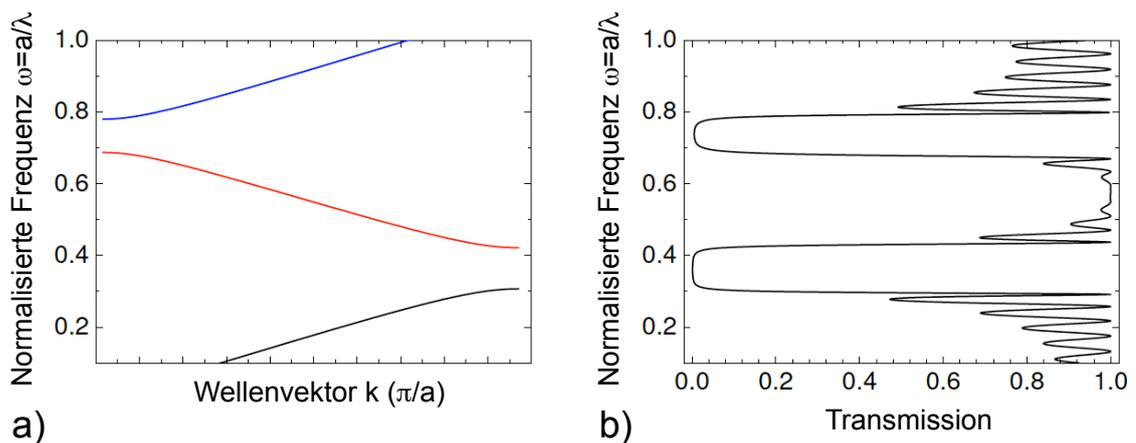
$$a' = s \cdot a \longrightarrow \omega' = \frac{\omega}{s} \tag{2.15}$$

$$\epsilon_r' = s \cdot \epsilon_r \longrightarrow \omega' = \frac{\omega}{\sqrt{s}} \tag{2.16}$$

wobei die Parameter  $a'$  und  $\omega'$  die um ein Skalar  $s$  veränderten Ursprungswerte der Gitterkonstante  $a$  und der Eigenfrequenz  $\omega$  des PhK sind.

Die bedeutensten Eigenschaften von PhK sind die auftretenden photonischen Bandlücken und die besonderen Dispersionseigenschaften. Je nach Struktur und dem Brechungsindexkontrast der verwendeten Materialien kann ein PhK photonische Bandlücken in eine oder mehrere Raumrichtungen ausbilden. Eine Bandlücke die sich nur in eine Raumrichtung erstreckt nennt man Stopgap, während eine Bandlücke die sich in alle Raumrichtungen erstreckt vollständig genannt wird. Elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz im Bereich der Bandlücke können sich im Kristall nicht ausbreiten und werden von dessen Oberfläche reflektiert.

Sogenannte Isodispersionsflächen verdeutlichen die räumliche Verteilung der photonischen Zustände des PhK. Sie zeigen die Wellenvektoren  $\vec{k}$  bei einer bestimmten Frequenz  $f$ . Stopgaps führen zu Löchern in den Isodispersionsflächen, während bei einer vollständigen Bandlücke keine Isodispersionsfläche existiert. Die Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle und der Poynting-Vektor, der die Richtung des Energieflusses angibt, stehen senkrecht zu den Isodispersionsflächen. Dies führt dazu, dass elektromagnetische Wellen in einem photonischen Kristall fokussiert bzw. gelenkt werden können [16, 17].

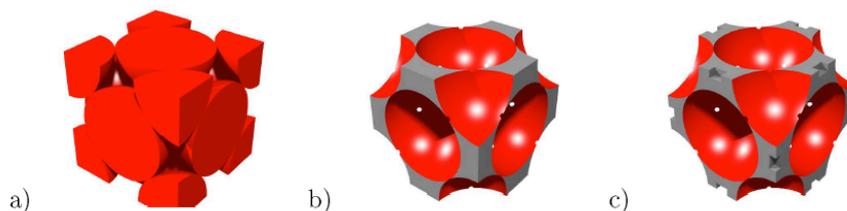


**Abb. 2.2:** a) Bandstruktur-Diagramm eines 1D-PhK mit zwei wiederholten Schichten ( $d_1 = d_2 = 0,5 \cdot a$  und  $n_1 = 1, n_2 = 3$ ) und b) Transmission eines 1D-PhK mit einer begrenzten Dicke von  $d_z = 8 \cdot a$ . [18]

Die einfachste Struktur eines 1D-PhK, an dem die Entstehung der Bandlücke verdeutlicht werden kann, ist ein Bragg-Stapel. Die Einheitszelle dieser Struktur besteht aus zwei Schichten verschiedener Materialien mit den Schichtdicken  $d_1$  und  $d_2$  (mit  $d_1 + d_2 = a$ ) und den Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$ . Die periodische Variation der dielektrischen Permittivität  $\epsilon_r$  findet damit nur in einer Raumrichtung statt. Entsprechend der Fresnelschen Gesetze wird eine elektromagnetische Welle beim Durchgang durch diese Struktur an jeder Grenzfläche zum Teil reflektiert und zum Teil transmittiert. Bei passenden Wellenlängen können die so entstandenen Teilstrahlen konstruktiv oder destruktiv interferieren und es entstehen Wellenlängenbereiche in denen es keine Reflexion vom Bragg-Stapel gibt sowie Bereiche in denen es keine Transmission durch den Bragg-Stapel gibt. Das berechnete Bandstruktur-Diagramm eines 1D-PhK ( $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 3$  und  $d_1 = d_2 = 0,5 \cdot a$ ) ist in Abb. 2.2 a) dargestellt. Es zeigt die erlaubten Frequenzbänder in Abhängigkeit des Wellenvektors  $\vec{k}$ . In den Bereichen der Bandlücken zeigt das Transmissionsspektrum in Abb. 2.2 b) einen deutlichen Abfall. Aufgrund der begrenzten Dicke von  $d_z = 8 \cdot a$  zeigen sich neben den Bereichen niedriger Transmission auch Dünnschicht-Oszillationen. Mit steigender Dicke sind die Bandlücken stärker ausgeprägt und die Oszillationen verschwinden.

## 2.2 Opalbasierte photonische Kristalle

Edelopale sind 3D-PhK, die in der Natur vorkommen. Es handelt sich dabei um Edelsteine, deren bedeutenste Eigenschaft das charakteristische Farbenspiel, das sogenannte Opalisieren, ist. Sie bestehen aus nahezu monodispersen, submikrometer-großen, hydratisierten Silicagel-Kolloiden ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) mit einem Durchmesser zwischen 250 nm und 500 nm, die sich dichtest gepackt zu einem Kolloid-Kristall anordnen. Die Monodispersität und die Regelmäßigkeit der Struktur bestimmen dabei die Qualität des Edelopals. Der komplexe Selbstorganisationsprozess dauert in der Natur ca. 5 Millionen Jahre.



**Abb. 2.3:** Einheitszellen opalbasierter PhK mit fcc-Struktur: a) Opal (Füllfaktor 74%); b) vollständig invertierter Opal (Füllfaktor 26%); c) konformal invertierter Opal (Füllfaktor 24%). [19]

Künstliche Opale können durch selbstorganisierende Prozesse deutlich schneller, günstiger und großflächiger hergestellt werden [6]. Bei ihnen handelt es sich um die dichteste Packung von dielektrischen Kolloiden in einer Umgebung aus Luft (siehe Abb. 2.3 a)). Die Kolloide besitzen dabei einen Durchmesser im Submikrometerbereich und ordnen sich im kubisch flächenzentrierten Gitter an. Als opalbasierte PhK bezeichnet man nicht nur künstliche Opale

selbst sondern auch Kristalle die durch weitere Prozesse (wie zum Beispiel eine Invertierung) aus ihnen hervorgehen. Ein invertierter Opal besteht aus dichtestgepackten Luftkugeln in einer dielektrischen Umgebung. Bei vollständiger Invertierung hätte er einen Füllfaktor von  $F_{\text{Inv. Opal}} = 1 - F_{\text{Opal}} = 26\%$  (siehe Abb. 2.3 b)). Aufgrund der geometrischen Bedingungen kann ein Opal mittels konformaler Beschichtung jedoch nicht vollständig invertiert werden, ein konformal invertierter Opal hat daher einen Füllfaktor von nur  $F_{\text{Konf. Inv. Opal}} = 24\%$  (siehe Abb. 2.3 c)).

K. Busch und S. John zeigten 1998 als Erste, dass invertierte Opale eine vollständige photonische Bandlücke aufweisen können, falls sie in einem Material mit hohem Brechungsindex, wie zum Beispiel Silizium, realisiert werden [20]. Die notwendige Kohärenzlänge hängt jedoch stark von der Monodispersität und der Ordnung im Kristall ab, kleinste Änderungen führen daher zu einer unvollständigen Bandlücke. Heutzutage werden künstliche Opale nicht nur in optischen Anwendungen, sondern auch in Sensoren [21], als Membranen [22] und als Katalysatoren [23] genutzt.

### 2.2.1 Struktur

Wie beschrieben kristallisieren Opale in einem kubisch flächenzentrierten Gitter (engl. face centered cubic - fcc). Diese dichteste Kugelpackung besteht aus der Stapelung von drei alternierenden hexagonalen Kolloid-Monolagen mit der Stapelfolge ABCABC. Dieses Gitter ist im Vergleich zu einem hexagonal dicht gepacktem Gitter (engl. hexagonal close-packed - hcp) energetisch günstiger, da es zu einer geringeren freien Energie führt, und wird daher bei der Opalkristallisation bevorzugt [24]. Der Netzebenenabstand  $d_{\text{Netz}}$  zwischen zwei Monolagen beträgt:

$$d_{\text{Netz}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot d_{\text{Kugel}} \approx 0,816 \cdot d_{\text{Kugel}} \quad (2.17)$$

Da es sich beim fcc-Gitter um ein Bravaisgitter mit sehr hoher Symmetrie handelt, lässt sich jeder beliebige Gitterpunkt mit den Basisvektoren des Gitters  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  (von einem Kolloid aus gesehen die Vektoren zu den drei nächsten Nachbarkolloiden) durch den Gittervektor

$$\vec{R} = m_1 \cdot \vec{a} + m_2 \cdot \vec{b} + m_3 \cdot \vec{c} \quad (2.18)$$

beschreiben [25]. Dabei sind  $m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{N}$  Skalare. Der Würfel mit der Kantenlänge  $a$  (die Gitterkonstante), der von den drei Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  aufgespannt wird, wird Einheitszelle des Kristalls genannt. Die Einheitszelle des fcc-Gitters besteht aus insgesamt 4 Kolloiden (siehe Abb. 2.3 a)) und ergibt periodisch fortgesetzt den gesamten Kristall.

Die Einheitszelle des fcc-Gitters kann auf eine kleinere primitive Elementarzelle mit den Basisvektoren

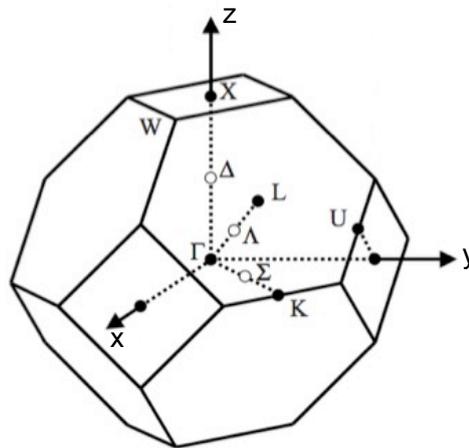
$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \frac{a}{2} \cdot (\vec{x} + \vec{y}) \\ \vec{b}' &= \frac{a}{2} \cdot (\vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{c}' &= \frac{a}{2} \cdot (\vec{x} + \vec{z}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

reduziert werden, die nur ein Kolloid enthält. Werden, von einem Kolloid ausgehend, die Verbindungsstrecken zu den Nachbaratomen durch Normalebenen halbiert, so erhält man eine weitere spezielle primitive Elementarzelle mit nur einem Kolloid, die sogenannte Wigner-Seitz-Zelle.

Aufgrund der Periodizität der Struktur erweist es sich als zweckmäßig, das sogenannte reziproke Gitter einzuführen, welches durch die reziproken Basisvektoren  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  aufgebaut wird. Der Übergang der Basisvektoren der primitiven Elementarzelle des fcc-Gitters (Gleichungen 2.19) im Realraum in den reziproken Raum (Frequenzraum) wird beschrieben durch:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= 2\pi \cdot \frac{\vec{b}' \times \vec{c}'}{\vec{a}' \cdot (\vec{b}' \times \vec{c}')} = \frac{2\pi}{a} \cdot (\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}) \\ \vec{b}^* &= 2\pi \cdot \frac{\vec{c}' \times \vec{a}'}{\vec{a}' \cdot (\vec{b}' \times \vec{c}')} = \frac{2\pi}{a} \cdot (-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{c}^* &= 2\pi \cdot \frac{\vec{a}' \times \vec{b}'}{\vec{a}' \cdot (\vec{b}' \times \vec{c}')} = \frac{2\pi}{a} \cdot (\vec{x} - \vec{y} + \vec{z})\end{aligned}\quad (2.20)$$

Dabei wird aus dem fcc-Gitter im Realraum ein raumzentriertes Gitter (engl. body centered cubic - bcc) im reziproken Raum. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Raums wird Brillouinzone genannt. Die Brillouinzone des fcc-Gitters mit ihren Hochsymmetrierichtungen, z.B.  $\Gamma - L$  (111) und  $\Gamma - X$  (100), ist in Abb. 2.4 gezeigt.



**Abb. 2.4:** Brillouinzone des fcc-Gitters. Punkte hoher Symmetrie tragen Bezeichnungen wie  $\Gamma$ ,  $L$ ,  $X$ , etc.. [26]

Viele Eigenschaften der Opalstruktur können vollständig durch ihr Verhalten in der ersten Brillouinzone beschrieben werden, da sich die Struktur in den höheren Brillouinzone nur periodisch wiederholt.

### 2.2.2 Kristallisation

Künstliche Opale können aus einer kolloidalen Lösung mittels Selbstorganisation gewachsen werden. Wird ein Substrat mit der kolloidalen Lösung beschichtet, so erfolgt ein komplexes Zusammenspiel aus Verdunstung des Dispersionsmediums, Kapillarkräften und Massentransport, das zu einer Anordnung der Kolloide führt. Diese autonome Strukturbildung wird Selbstorganisation genannt [27].

Die intrinsische, treibende Kraft für das Ausbilden einer Ordnung resultiert aus der entropisch günstigsten Packung monodisperser Kolloide in geordneten Strukturen. Durch die Anordnung der Kolloide wird die freie Energie des Systems gesenkt. Die Monodispersität der Kolloide (in Größe und Form) ist einer der Schlüsselfaktoren um sicherzustellen, dass die Bildung geordneter Kolloid-Strukturen in einem System thermodynamisch günstig ist. Praktisch bedeutet dies, dass die Qualität der Kolloide häufig zu einem kritischen, limitierenden Faktor für die Selbstorganisation wird [28].

Während des Trocknungsprozesses einer kolloidalen Lösung auf einem Substrat wirken auf die Kolloide eine Vielzahl von Kräften durch die anderen Kolloide, das Substrat und das Dispersionsmedium. Entscheidend für die Selbstorganisation in nassen Filmen sind jedoch vor allem die lateralen Kapillarkräfte und der Massentransport durch einen Konvektionsstrom des Dispersionsmediums [27]. Die Kapillarkräfte (auch Immersionskräfte genannt) wirken an den Grenzflächen zwischen den Kolloiden und dem Dispersionsmedium mit der umgebenden Luft. Sie sind abhängig von den verwendeten Materialien und können daher chemisch beeinflusst werden (z.B. durch eine Anpassung der Zusammensetzung des Dispersionsmediums).

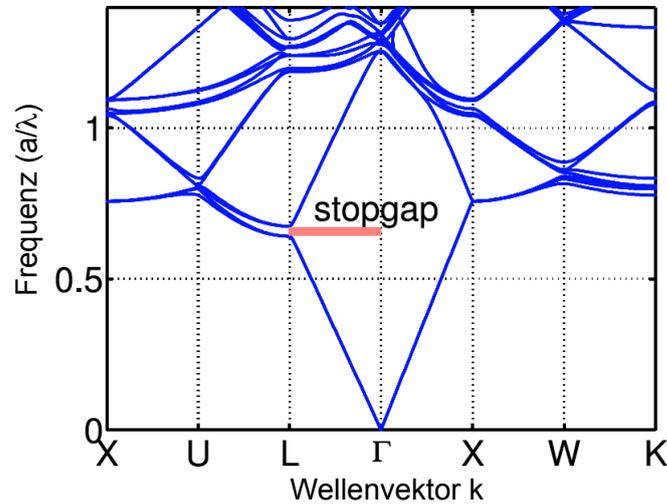
Die lateralen Kapillarkräfte bewirken ein Zusammenrücken der Kolloide, wenn diese teilweise aus dem Dispersionsmedium herausragen. Aufgrund der Oberflächenspannung des Dispersionsmediums verbleibt dieses dann in den Zwischenräumen der Kolloide, um seine Oberfläche zu reduzieren. Verdunstet das Dispersionsmedium, so werden die Kolloide näher zusammen gedrückt und kristallisieren [29]. Durch die Verdunstung und das damit einhergehende Konzentrationsgefälle wird ein Fluss des Dispersionsmediums hervorgerufen, wodurch weitere Kolloide an den Rand des entstehenden Kristalls, also in die Trocknungsregion, transportiert werden. Der Konvektionsstrom des Dispersionsmediums in den Bereich mit erhöhter Verdunstung hält somit den Kristallisationsprozess in Gang [4]. Zu Beginn des Trocknungsprozesses findet die meiste Verdunstung des Dispersionsmediums am Rand des Substrats statt, daher startet auch die Opalkristallisation in diesem Bereich.

Künstliche Opale kristallisieren gewöhnlich in der fcc-Struktur mit hexagonaler Oberfläche. Durch starke äußere mechanische Kräfte kann aber das niedrigste Energieniveau der Kristallisation hin zu anderen Strukturen, z.B. mit einer quadratischen Oberflächenstruktur, verschoben werden [5].

Die Kolloide selbst enthalten ebenfalls Flüssigkeit, die während der Trocknung entweicht und zu einem Schrumpfen der Kolloide führt. Dadurch entstehen Bereiche des Opals die durch Trocknungsrisse voneinander getrennt sind. Die Anzahl der Risse lässt sich durch spezielle Maßnahmen reduzieren, ihr Entstehen lässt sich aber nicht komplett vermeiden [30].

### 2.2.3 Photonische Eigenschaften

Die photonischen Bandstrukturen von opalinen 3D-PhK werden typischerweise zwischen den Hochsymmetrieachsen des Kristalls berechnet, da diese Bänder die Extrema darstellen. Die photonische Bandstruktur eines Opals aus PMMA-Kolloiden ist in Abb. 2.5 dargestellt.



**Abb. 2.5:** Bandstruktur eines Opals aus PMMA-Kolloiden ( $\epsilon_{\text{Kolloid}} = 2,05$  und  $\epsilon_{\text{Luft}} = 1$ ). In  $\Gamma$ -L-Richtung tritt bei der normierten Frequenz  $f_0 = 0,658 a/\lambda$  ein Stopgap auf. [19]

Die Bandstruktur weist bei der normierten Frequenz  $f_0 = 0,658 a/\lambda$  ein Stopgap in  $\Gamma$ -L-Richtung, also senkrecht zur hexagonalen Oberflächenstruktur des Kristalls, auf. Das Stopgap hat eine Breite von  $\Delta f = 0,033 a/\lambda$ , entsprechend etwa  $\Delta f/f_0 = 5,1\%$ . Licht in diesem Frequenzbereich kann sich in  $\Gamma$ -L-Richtung nicht im Kristall ausbreiten. Dies führt zu einer starken Reflexion von Licht in einem engen Wellenlängenbereich.

Das Maximum in der Reflexion kann, analog zum Modell zur Beschreibung von Röntgenreflexion an atomaren Gittern, auch durch die Reflexion an gestapelten Kugellagen erklärt werden. Das Maximum in der Reflexion des Opals wird daher auch Bragg-Reflex genannt [31]. Die Lage des Bragg-Reflexes und damit auch des photonischen Stopgaps hängt von der Einfallrichtung des Lichts ab. Bewegt man sich in der Brillouinzone von der  $\Gamma$ -L-Richtung zur  $\Gamma$ -U-Richtung (siehe Abb. 2.4), was einer Verkippung des Opals gegen den senkrechten Einfall um einen Winkel  $\theta$  entspricht, so verschiebt sich das Stopgap zu höheren Energien. Dies entspricht einer Blauverschiebung des Bragg-Reflexes, die durch

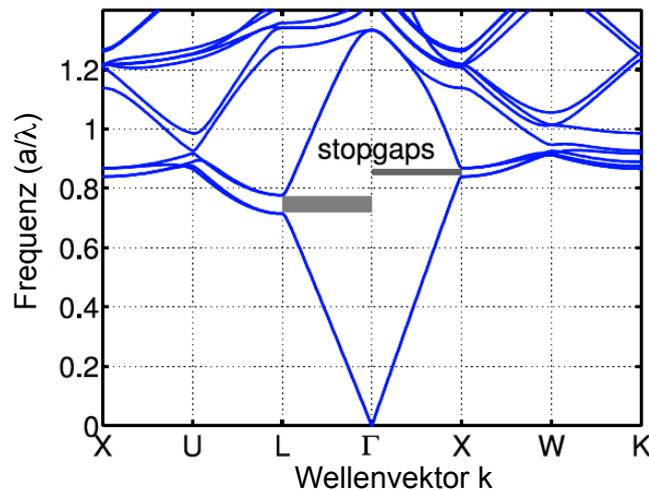
$$\lambda_{\text{Bragg}} = 2 \cdot d_{\text{Netz}} \cdot \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta} \quad (2.21)$$

beschrieben werden kann. Dabei ist  $d_{\text{Netz}}$  der Netzebenenabstand (vergleiche Gleichung 2.17),  $n_{\text{eff}}$  der effektive Brechungsindex der Struktur und  $\theta$  der Einfallswinkel des Lichts gegen die Oberflächennormale. Der effektive Brechungsindex ergibt sich aus den Volumenanteilen der Kolloide  $V_{\text{Kolloid}}$  und des umgebenden Mediums  $V_{\text{Medium}}$  und den zugehörigen

Brechungsindizes  $n_{\text{Kolloid}}$  und  $n_{\text{Medium}}$  [32]:

$$n_{\text{eff}}^2 = V_{\text{Kolloid}} \cdot n_{\text{Kolloid}}^2 + V_{\text{Medium}} \cdot n_{\text{Medium}}^2 \quad (2.22)$$

Ein Opal mit einem anderen Brechungsindexkontrast, wie zum Beispiel ein invertierter Opal, zeigt eine strukturell sehr ähnliche Bandstruktur, da die grundlegende Geometrie erhalten bleibt. Die Bandstruktur eines konformal invertierten Opals aus Luftkugeln in einer Zinkoxid (ZnO)-Matrix ist in Abb. 2.6 dargestellt. Wieder existiert ein Stopgap in  $\Gamma$ -L-Richtung bei der normierten Frequenz  $f_0 = 0,746 a/\lambda$ . Aufgrund des höheren Brechungsindexkontrasts ist das Stopgap mit  $\Delta f = 0,062 a/\lambda$ , entsprechend etwa  $\Delta f/f_0 = 8,35\%$ , breiter als bei dem nicht-invertierten Opal. In  $\Gamma$ -X-Richtung existiert ein weiteres kleines Stopgap bei  $f_0 = 0,854 a/\lambda$  mit einer Breite von  $\Delta f = 0,028 a/\lambda$ , entsprechend etwa  $\Delta f/f_0 = 3,31\%$ .



**Abb. 2.6:** Bandstruktur eines konformal invertierten Opals mit ZnO-Matrix ( $\epsilon_{\text{Kolloid}} = 1$  und  $\epsilon_{\text{ZnO}} = 2,89$ ). Es tritt jeweils ein Stopgap in  $\Gamma$ -L-Richtung und in  $\Gamma$ -X-Richtung auf. [19]

Für größere Brechungsindexkontraste öffnet sich das Stopgap weiter und die Blauverschiebung des Bragg-Reflexes wird reduziert. Für einen mit Silizium invertierten Opal öffnet sich eine vollständige Bandlücke mit einer relativen Breite von 4,25% zwischen dem 8. und 9. Band [20].

Die linearen Bänder bei niedrigen normierten Frequenzen in den Bandstrukturen aus Abb. 2.5 und Abb. 2.6 zeigen, dass sich ein Opal und ein konformal invertierter Opal bei großen Wellenlängen wie ein effektives Medium verhalten. So wird für diese Wellenlängen eine hohe Transmissivität der opalinen Strukturen erwartet. Die relativ flachen Bänder bei hohen normierten Frequenzen deuten hingegen darauf hin, dass Licht aus dem freien Raum diese Moden nur schwer anregen kann und daher ein großer Teil des Lichts breitbandig reflektiert wird. Dies entspricht der Beugung an der Oberfläche der opalinen Struktur. Damit jedoch ein Beugungsreflex entsteht, muss die Beugungsbedingung

$$\vec{k}_{\parallel, \text{einfallend}} = \vec{k}_{\parallel, \text{gebeugt}} + m \cdot \vec{G} \quad (2.23)$$

erfüllt sein. Die einfallende parallele Komponente der Wellenvektors  $\vec{k}_{||,\text{einfallend}}$  (parallel zur Oberfläche) muss erhalten bleiben. Sie entspricht der Summe aus der gebeugten Komponente und einem ganzzahligen Vielfachen  $m$  eines reziproken Gittervektors  $\vec{G}$  in der 2D-Oberfläche der opalinen Struktur.

## 2.3 Photovoltaik

Als Photovoltaik bezeichnet man die direkte Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie mit Hilfe von Solarzellen. Sie basiert auf dem photoelektrischen Effekt, also der Eigenschaft einiger Materialien einfallendes Licht in Strom umwandeln zu können. In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise von Solarzellen nur sehr grundlegend, mit Bezug auf die Effizienz der photovoltaischen Energieumwandlung, beschrieben. Ausführlichere Beschreibungen finden sich beispielsweise in dem Lehrbuch von P. Würfel [33].

Da die Photonmanagement-Konzepte in dieser Arbeit insbesondere für die Anwendung in Silizium-Dünnschicht-Solarzellen ausgearbeitet wurden, wird dieser Zelltyp gesondert vorgestellt. Zudem wird die Verkapselung von Solarzellen zur Anordnung in Solarmodulen beschrieben.

### 2.3.1 Energiekonversion in der Solarzelle

Solarzellen aus einem Halbleitermaterial sind im Prinzip wie großflächige Photodioden aufgebaut. Sie werden jedoch nicht zur Detektion von Strahlung betrieben, sondern zur Stromerzeugung. Im dotierten Halbleitermaterial ist ein p-n-Übergang eingebettet, an dem sich eine Raumladungszone mit internem elektrischen Feld aufbaut. Einfallende Photonen werden im gesamten Material absorbiert und erzeugen Elektron-Loch-Paare, also freie Ladungsträger. Diese können in die Raumladungszone diffundieren wenn sie innerhalb einer Diffusionslänge um den p-n-Übergang herum erzeugt werden. In der Raumladungszone werden sie durch das elektrische Feld getrennt und in ihr jeweiliges Majoritätsladungsgebiet abgeführt. Von dort können sie an Kontakten abgegriffen werden, da sie eine hohe Lebensdauer besitzen.

Als Gesamtwirkungsgrad  $\eta$  einer Solarzelle bezeichnet man das Verhältnis der von ihr erzeugten elektrischen Leistung  $P_{\text{elektrisch}}$  zur einfallenden Leistung des Sonnenlichts  $P_{\text{Licht}}$ :

$$\eta = \frac{P_{\text{elektrisch}}}{P_{\text{Licht}}} \quad (2.24)$$

Dieser kann in unterschiedliche Teilwirkungsgrade aufgespalten werden:

$$\eta = \eta_{\text{Thermodynamik}} \cdot \eta_{\text{Thermalisierung}} \cdot \eta_{\text{Absorption}} \cdot \eta_{\text{Füllfaktor}} \quad (2.25)$$

Für Tandemsolarzellen ist zudem ein Stromanpassungswirkungsgrad von entscheidender Bedeutung. Die Einzelwirkungsgrade, ihre Limitierungen und Wechselwirkungen untereinander werden im Folgenden kurz beschrieben. Alle Teilwirkungsgrade können separat optimiert werden, hängen jedoch voneinander ab. Für eine Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades

einer Solarzelle müssen sie immer im Zusammenhang betrachtet werden.

### Absorptionswirkungsgrad ( $\eta_{\text{Absorption}}$ )

Ideale Halbleiter absorbieren nur Photonen mit einer Energie die größer ist als die elektrische Bandlücke  $E_g$  des Materials ( $\hbar\omega \geq E_g$ ). Für Photonen mit einer Energie kleiner als die der Bandlücke ( $\hbar\omega \leq E_g$ ) ist das Material transparent und die Photonen werden nicht absorbiert. Aber auch für Photonen mit einer Energie größer als die der Bandlücke ( $\hbar\omega \geq E_g$ ) ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  des Absorbermaterials nicht konstant, sondern stark von der Wellenlänge abhängig. Die gesamte Absorption  $A$  im Halbleitermaterial hängt zudem vom optischen Weg des Lichtes  $d$  im Material ab und wird beschrieben durch:

$$A(d) = e^{-\alpha \cdot d} \quad (2.26)$$

Photonen, die eine zu geringe Energie haben oder deren optischer Weg im Absorbermaterial zu kurz ist, können nicht absorbiert werden und verringern so den Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Absorption}}$ .

Der optische Weg des Lichts in der Solarzelle kann durch eine Oberflächenstrukturierung verlängert werden. Dies nennt man „Light-trapping“. Zur Anpassung des Absorptionskoeffizienten kann ein Absorbermaterial mit einer kleineren Bandlücke  $E_g$  gewählt werden. Dies hat jedoch negative Auswirkungen auf den Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Thermalisierung}}$ .

Für eine hoch-effiziente Silizium-Solarzelle wird ein Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Absorption}}$  von etwa 75% erreicht [34].

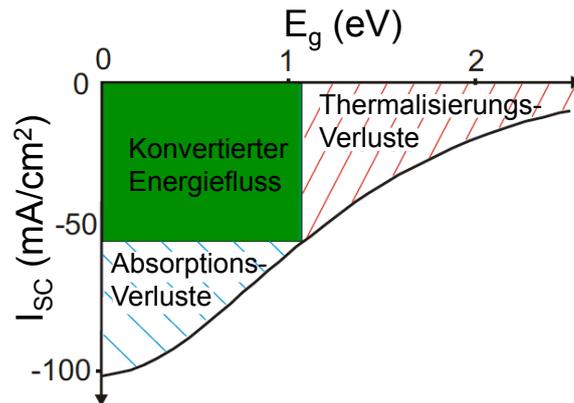
### Thermalisierung der Elektronen-Loch-Paare ( $\eta_{\text{Thermalisierung}}$ )

Die Energie der generierten Elektron-Loch-Paare hängt von der Energie der absorbierten Photonen ab. Photonen mit einer Energie größer als die Bandlücke  $E_g$  des Absorbermaterials erzeugen daher sogenannte „heiße“ Ladungsträger, die nach der Absorption des Photons noch eine Überschussenergie besitzen. Die „heißen“ Elektronen und Löcher thermalisieren innerhalb von Pikosekunden zu den Bandkanten und geben dabei durch Anregung von Phononen die Energie an das Atomgitter des Absorbermaterials ab. Die Energie wird somit in Wärme umgewandelt und kann daher nicht für die Stromerzeugung genutzt werden. Der Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Thermalisierung}}$  wird also kleiner, je mehr Energie durch Thermalisierung verloren geht.

Wird ein Absorbermaterial mit einer größeren Bandlücke  $E_g$  gewählt, so kann dieser Teilwirkungsgrad erhöht werden. Dies wirkt sich jedoch wiederum direkt negativ auf den Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Absorption}}$  aus.

Für eine hoch-effiziente Silizium-Solarzelle wird ein Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Thermalisierung}}$  von etwa 67% erreicht [34].

In Abb. 2.7 ist der Einfluss der elektronischen Bandlücke  $E_g$  auf den Wirkungsgrad dargestellt. Die Bandlücke entscheidet über den spektralen Beginn der Absorption und die mittlere Energie der absorbierten Photonen. Damit hat sie direkten Einfluss auf Strom und Spannung der Solarzelle. So führt eine größere Bandlücke zu kleineren Thermalisierungsverlusten



**Abb. 2.7:** Schematische Darstellung des Kurzschlussstroms  $I_{sc}$  in Abhängigkeit von der Bandlücke  $E_g$ , wobei Bereiche der Absorptions- und Thermalisierungsverluste eingetragen sind. [33]

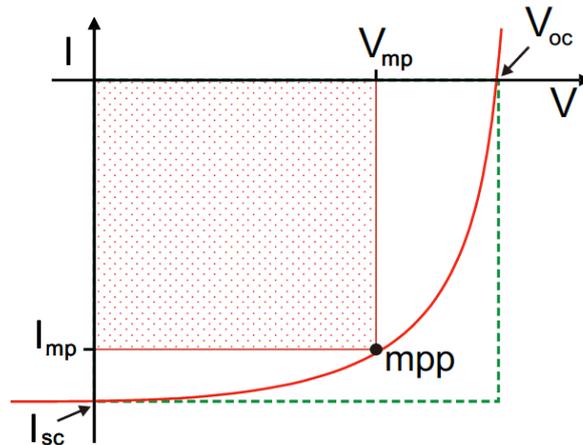
und damit zu einer größeren Spannung der Solarzelle, aber auch zu einem kleineren Strom, da nur ein spektral kleinerer Teil des Sonnenlichts absorbiert werden kann.

#### Thermodynamischer Wirkungsgrad ( $\eta_{\text{Thermodynamik}}$ )

Solarzellen wandeln die Energie des Sonnenlichts, die als Wärmestrahlung die Erde erreicht, in elektrische Energie um, die der Solarzelle entnommen werden kann. Thermodynamisch gesehen entspricht dies der Umwandlung einer entropiehaltigen in eine entropiefreie Energie. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik kann Entropie jedoch nicht vernichtet, sondern nur umgewandelt oder erzeugt werden. Der bestmögliche Umwandlungsprozess ist demnach ein isentroper Prozess, bei dem keine Entropie erzeugt wird. Da die mit der Wärmeenergie (Produkt aus Temperatur und Entropie) der Sonnenstrahlung aufgenommene Entropie nicht vernichtet werden kann, muss sie während des Umwandlungsprozesses in Form von Wärme wieder abgegeben werden. Damit dabei nicht die gesamte aufgenommene Energie verloren geht, erfolgt die Entropieabgabe bei einer tieferen Temperatur. Diese Entropieabgabe und der damit einhergehende Energieverlust ist jedoch unvermeidbar. Die Energieumwandlung in der Solarzelle ist damit grundsätzlich auf den Carnot-Wirkungsgrad  $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_0}{T_S} = 95\%$  begrenzt (Temperatur der Sonne  $T_S = 5800$  K und Umgebungstemperatur  $T_0 = 300$  K). Diese Annahme vernachlässigt jedoch, dass die Energie von der Sonne zur Solarzelle durch Strahlung übertragen wird und jeder Absorber auch wieder Energie abstrahlt. Dies führt zu einem reduzierten Wert des Wirkungsgrades, der bei maximal  $\eta_{\text{Thermodynamik}} = 85\%$  liegt [33]. Hoch-effiziente Silizium-Solarzellen haben einen Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Thermodynamik}}$  von etwa 64% [34].

#### Elektrischer Wirkungsgrad ( $\eta_{\text{Füllfaktor}}$ )

Halbleiter-Solarzellen sind Dioden und zeigen daher die typische exponentielle Strom-Spannungs-Charakteristik einer Diodenkennlinie (siehe Abb. 2.8).



**Abb. 2.8:** Schematische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle. Der Punkt maximaler Leistung (mpp) definiert die maximale Effizienz für die Extraktion elektrischer Energie aus der Solarzelle. [18]

Solarzellen werden elektrisch durch ihre offene Klemmenspannung  $V_{oc}$  und ihre Kurzschlussstromdichte  $I_{sc}$ , die direkt gemessen werden können, charakterisiert. Das Produkt  $L_0$  aus offener Klemmenspannung  $V_{oc}$  und Kurzschlussstromdichte  $I_{sc}$  stellt die theoretische Leistung eines verlustfreien elektrischen Geräts dar. Gemäß der Kennlinie ergibt sich am Punkt maximaler Leistung (engl. maximum power point - mpp) das größtmögliche Produkt aus Strom und Spannung  $L_{mpp} = I_{mp} \cdot V_{mp}$  und damit die maximal entnehmbare Leistung der Solarzelle. In Abb. 2.8 entspricht diese Leistung dem Rechteck, das durch den mpp aufgespannt wird. Der Füllfaktor, der den Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Füllfaktor}}$  bestimmt, ist das Verhältnis der Fläche dieses Rechtecks zur Fläche des grünen Rechtecks (mit  $L_0 = I_{sc} \cdot V_{oc}$ ). Für eine hoch-effiziente Silizium-Solarzelle wird ein Teilwirkungsgrad  $\eta_{\text{Füllfaktor}}$  von etwa 89% erreicht [34].

Die theoretische maximale Effizienz der Energieumwandlung einer einfachen Silizium-Solarzelle wurde 1961 von W. Shockley und H. Queisser zu  $\eta_{\text{max}} = 31\%$  bestimmt [35]. Werden zusätzlich noch nichtstrahlende Rekombinationsprozesse, wie die Auger-Rekombination, berücksichtigt, so reduziert sich das Limit weiter auf  $\eta_{\text{max}} = 28\%$  [36]. In der Praxis führen jedoch viele weitere Faktoren, wie Reflexionsverluste, Verschattungen der Solarzelle durch Kontakte, Rekombinationen der freien Ladungsträger und Absorptionsverluste dazu, dass die maximale Effizienzen von typischen Silizium-Solarmodulen bei etwa 15 – 22% liegen.

Die Quanteneffizienz einer Solarzelle (QE) ist definiert als das Verhältnis der Anzahl an erzeugten Elektron-Loch-Paaren zur Anzahl der eingestrahnten Photonen bei einer bestimmten Lichtwellenlänge. Eine wichtige Kenngröße ist in diesem Zusammenhang die interne Quanteneffizienz (IQE). Die IQE ist der Quotient aus extrahierten Elektron-Loch-Paaren (gemessen als Kurzschlussstrom  $I_{sc}$ ) und der Anzahl der absorbierten Photonen einer bestimm-

ten Wellenlänge. Von der externen Quanteneffizienz (EQE) spricht man hingegen, wenn alle eingestrahlten Photonen betrachtet werden, also auch diejenigen, die durch Reflexion an der Oberfläche oder Transmission durch die Absorberschicht nicht zur Ladungstrennung beitragen. Die EQE einer idealen Solarzelle hätte die Form einer Stufenfunktion, während die EQE einer realen Solarzelle Verluste enthält, die während der Energieumwandlung stattfinden und den Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  der Zelle beeinflussen.

### 2.3.2 Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Solarzellen können nach verschiedenen Kriterien in Kategorien eingeteilt werden. Eines der gängigsten Kriterien ist die Dicke des Absorbermaterials. Hierbei wird nach Dickschicht- und Dünnschichtsolarzellen unterschieden. Während Dickschichtsolarzellen, wie etwa waferbasierte kristalline Silizium-Solarzellen, bis zu  $250\ \mu\text{m}$  dick sind, variieren die Schichtdicken von Dünnschichtsolarzellen zwischen wenigen Nanometern und einigen zehn Mikrometern. Ein weiteres Kriterium ist das Absorbermaterial. Industriell wird am häufigsten Silizium verwendet. Es gibt aber noch eine Vielzahl weiterer möglicher Materialien. So etwa andere Halbleitermaterialien, wie zum Beispiel Galliumarsenid, aber auch organische Materialien oder anorganisch-organische Hybride, wie zum Beispiel Perowskite.

In den folgenden Abschnitten werden die in dieser Arbeit verwendeten Solarzellentypen, nämlich die amorphe Silizium-Dünnschichtsolarzelle und die mikrokristalline Silizium-Dünnschichtsolarzelle kurz vorgestellt.

#### **Hydrogenisierte amorphe Silizium-Dünnschichtsolarzelle (a-Si:H)**

Amorphe Silizium-Dünnschichtsolarzellen können mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (engl. plasma-enhanced chemical vapor deposition - PECVD) hergestellt werden. Dabei wird bei Temperaturen unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  eine amorphe Siliziumschicht mit einer Dicke von  $100 - 300\ \text{nm}$  auf einem Substrat abgeschieden.

Im Vergleich zu kristallinem Silizium fehlt bei amorphem Silizium die Fernordnung zwischen den einzelnen Siliziumatomen. Dadurch kommt es zu Variationen in den Bindungslängen und -winkeln, welche bei kristallinem Silizium fixiert sind. Die amorphe Phase des Siliziums erlaubt ähnliche Übergänge wie ein direkter Halbleiter. So können Photonen durch einen direkten optischen Übergang vom Valenz- zum Leitungsband absorbiert werden, was den Absorptionskoeffizient des amorphen Siliziums im Vergleich zum kristallinen Silizium deutlich erhöht. Deshalb kann amorphes Silizium mit deutlich geringeren Dicken produziert werden als kristallines Silizium und weist immer noch eine hohe Absorbanz auf. Die üblichen Schichtdicken in Solarzellen sind um etwa einen Faktor 100 kleiner als bei kristallinem Silizium.

Durch die fehlende Fernordnung in amorphem Silizium kommt es zu vielen ungesättigten Bindungen der Siliziumatome [37]. Diese offenen Bindungen bewirken elektronische Defekte an denen Rekombinationen stattfinden. Das amorphe Silizium muss daher mit Wasserstoff passiviert werden. Dadurch werden die offenen Bindungen gesättigt und die elektrische Qualität des Materials steigt. Das Material wird so zu hydrogenisiertem amorphem Silizium

(a-Si:H). Amorphes Silizium besitzt keine eindeutige Bandlückenenergie, da die Fluktuationen in den Bindungslängen und -winkeln zu Valenz- und Leitungsbandausläufern führen. Die Bandlücke  $E_{g,a-Si}$  liegt typischerweise in einem Energiebereich von 1,7 – 1,9 eV.

Wie kristallines Silizium wird amorphes Silizium mit dem Akzeptor Bor (p-Typ) und dem Donator Phosphor (n-Typ) dotiert. Da die Diffusionslänge freier Ladungsträger in dotiertem a-Si:H durch Defekte stark gesenkt wird, muss im Gegensatz zum p-n-Übergang in der kristallinen Silizium-Solarzelle eine p-i-n-Konfiguration gewählt werden. Zwischen den dünnen p- und n-dotierten Schichten (ca. 20 nm dick) befindet sich als Absorber eine undotierte Schicht hoher elektrischer Qualität. Das elektrische Feld, das durch die dotierten Schichten aufgebaut wird, trennt die im Absorber erzeugten Elektron-Loch-Paare, die dann zu den Kontakten driften. Im Gegensatz zur diffusionsbestimmten p-n-Solarzelle ist die p-i-n-Solarzelle driftbestimmt.

Die a-Si:H Solarzelle degradiert während der ersten wenigen hundert Stunden Sonneneinstrahlung. Dies geht einher mit einem Abfall der Effizienz der Zelle um 10 – 30% in den ersten sechs Monaten der Benutzung. Dieses Verhalten ist typisch für alle amorphen Silizium-Solarzellen und wird durch den Staebler-Wronski-Effekt beschrieben [38]. Die Degradation kann jedoch durch eine Erhitzung des Materials über 150°C ausgeheilt werden [39].

Der Vorteil industriell hergestellter a-Si:H Dünnschichtsolarmodule ist nicht ihre Effizienz, die nur bei etwa 5 – 7% liegt, sondern ihre Produktionskosten. Diese sind schon wegen des deutlich geringeren Siliziumbedarfs niedriger als bei kristallinen Silizium-Solarmodulen. Da die Abscheidung des amorphen Siliziums bei relativ geringen Temperaturen erfolgt, wird auch die skalierbare Herstellung von Dünnschichtsolarzellen auf günstigen und flexiblen Substratmaterialien ermöglicht. a-Si:H Solarzellen sind weit verbreitet als Stromquellen für kleine elektrische Geräte die einen geringen Strombedarf haben, wie zum Beispiel Taschenrechner.

### **Hydrogenisierte mikrokristalline Silizium-Dünnschichtsolarzelle ( $\mu c$ -Si:H)**

Mikrokristallines Silizium enthält im Gegensatz zu amorphem Silizium kleine Bereiche kristallinen Siliziums, die in Säulen angeordnet und von amorphen Bereichen umgeben sind [40]. Aufgrund dieser Silizium-Nanokristallite ist die Elektronenmobilität in  $\mu c$ -Si höher als in amorphem Silizium. Die Bandlücke von  $\mu c$ -Si unterscheidet sich kaum von monokristallinem Silizium und liegt bei etwa  $E_{g,\mu c-Si} = 1,1$  eV. Im Vergleich zu amorphem Silizium wird damit Licht aus einem breiteren Spektralbereich (insbesondere im roten und infraroten Spektralbereich) absorbiert. Daher wird  $\mu c$ -Si häufig zusammen mit a-Si:H zu Tandem-Solarzellen verarbeitet.

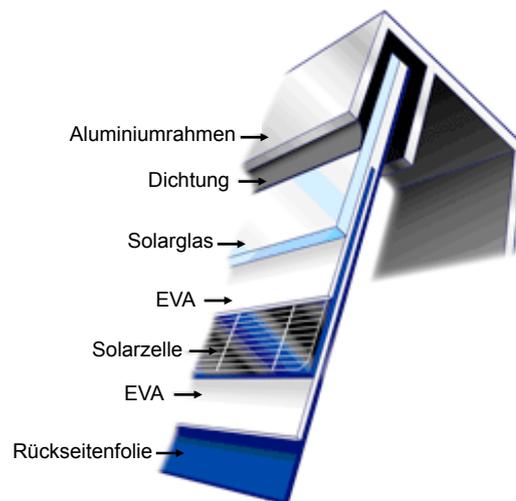
Für die Abscheidung von  $\mu c$ -Si können die konventionellen Abscheidetechniken amorphen Siliziums, wie PECVD, bei Temperaturen unterhalb von 300°C verwendet werden. Durch die Abscheidung ist das  $\mu c$ -Si typischerweise n-dotiert, da Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Stickstoff als Donatoren eingebaut werden. Wie beim a-Si muss auch das  $\mu c$ -Si durch den Einbau von Wasserstoff passiviert werden und wird dadurch zu hydrogenisiertem mikrokristallinem Silizium ( $\mu c$ -Si:H). Die Wasserstoff-Konzentration im Material ist jedoch geringer als

bei a-Si:H, so dass es keine oder nur eine geringe lichtinduzierte Degradation zeigt und damit deutlich stabiler ist als a-Si:H [41].

Wie bei den a-Si:H Solarzellen muss auch bei den  $\mu\text{c-Si:H}$  Solarzellen eine p-i-n-Konfiguration gewählt werden. Da das  $\mu\text{c-Si:H}$  einen niedrigeren Absorptionskoeffizienten für langwelliges Licht aufweist, muss die Absorberschicht mit 1 – 3  $\mu\text{m}$  deutlich dicker abgeschieden werden als bei a-Si:H. Die Effizienzen von  $\mu\text{c-Si:H}$  Solarzellen liegen bei bis zu 10% [42].

### 2.3.3 Verkapselung und Rückseitenfolien für Solarzellen

Kommerzielle kristalline Silizium-Solarzellen haben eine Größe von ca. 15 x 15 cm<sup>2</sup>, Dünnschichtzellen je nach Herstellungsverfahren bis zu ca. 60 x 100 cm<sup>2</sup>. Um Solarmodule gewünschter Form und Größe, und damit auch gewünschter elektrischer Leistung, zu erhalten, werden meist mehrere Solarzellen miteinander verschaltet. Der typische Aufbau eines Solarmoduls ist in Abb. 2.9 dargestellt. Die Zellen selbst werden in einer transparenten Polymermatrix (meist Ethylvinylacetat - EVA) eingefasst. Zusätzlich schützen ein Frontglas (meist Einscheibensicherheitsglas - ESG) und eine Rückseitenfolie vor Belastungen und Witterungseinflüssen. Alle Schichten werden miteinander laminiert. Es werden also bei hoher Temperatur die inneren Folien mit der Solarzelle und den äußeren Schichten verschmolzen, wodurch ein Verbund gebildet wird. Ein Aluminiumrahmen sorgt zusätzlich für die mechanische Stabilität des Moduls.



**Abb. 2.9:** Typischer Aufbau eines Solarmoduls. [43]

Die Rückseitenfolie ist entscheidend für die langfristige Haltbarkeit eines Solarmoduls. Sie muss das Modul vor UV-Strahlung, Temperaturschwankungen, Feuchtigkeit, chemischen Substanzen und mechanischen Einwirkungen schützen, aber auch für eine elektrische Isolierung der Solarzellen sorgen [44]. Mit neuen Solarzellentechnologien, wie den organischen Solarzellen, steigen die Anforderungen an die dafür verwendeten Materialien immer weiter [45, 46]. Für klassische Solarmodule wird typischerweise ein Laminat aus Polyethylene-

rephthalat (PET), eingebettet in zwei Schichten Polyvinylfluorid (PVF), als Rückseitenfolie verwendet. Dieses Laminat ist unter dem Namen *TPT (Tedlar<sup>®</sup> - PET - Tedlar<sup>®</sup>)* der Firma *DuPont* bekannt [44]. Das verwendete PVF ist sehr beständig gegen Witterungseinflüsse, während das PET gute Barriere- und Isolationseigenschaften aufweist. Aufgrund der hohen Kosten für das PVF und der Hydrolyse-Anfälligkeit des PET hat es jedoch in den letzten Jahren einige neue Entwicklungen im Bereich der Solarmodul-Rückseitenfolien gegeben [47–49]. Um auch das Sonnenlicht nutzen zu können, welches zwischen den einzelnen Solarzellen auf die Rückseitenfolie trifft, werden Rückseitenfolien entwickelt die eine hohe Reflexivität in große Winkel aufweisen. So kann ein Teil des Lichts, welches an der Rückseitenfolie reflektiert wird, seitlich in die Solarzelle eintreten und in Strom umgewandelt werden. Die Effizienz des Moduls kann so gesteigert werden [50].

Neben den rein polymerbasierten Rückseitenfolien sind zunehmend auch Lamine aus Polymermaterialien mit Metallschichten industriell erhältlich, beispielsweise die Rückseitenfolie *Icosolar<sup>®</sup> APA 3G ALU* der Firma *Isovoltaic*, bei der eine 20  $\mu\text{m}$  dicke Aluminiumschicht als 100%-ige Gasbarriere gegen Feuchtigkeit eingesetzt wird [51].

Rückseitenfolien mit Metallbeschichtung werden auch für Solarzellen mit Rückseitenkontakten eingesetzt. Durch die Rückseitenkontaktierung werden Verschattungen der Solarzelle durch Vorderseitenkontakte (sogenannte Busbars) vermieden. Kontaktiert werden können solche Zellen mit leitfähigen Rückseitenfolien, basierend auf Kupferkontakten, deren Strukturierung auf die Kontakte auf der Rückseite der Zelle abgestimmt ist [52].

## 2.4 Lichtfallen-Konzepte für das Photonmanagement in Solarzellen

Bei der Weiterentwicklung von Solarzellen sind die verbesserte Ausnutzung der Sonneneinstrahlung durch eine erhöhte Absorption sowie die Verringerung von Verlusten in der Zelle wichtige Ziele. Insbesondere bei Dünnschichtsolarzellen, die nur eine geringe Absorberdicke besitzen, sind Photonmanagement-Konzepte nötig, um die Absorption zu erhöhen.

Generell wird durch eine Erhöhung der Absorption im Halbleitermaterial der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  in der Solarzelle erhöht. Dies führt entweder zu einer erhöhten Leistung der Solarzelle, oder die Absorberdicke kann bei gleichbleibender Leistung verringert werden, was zu einer höheren Materialeffizienz führt. Eine geringere Absorberdicke führt zudem zu einer erhöhten offenen Klemmenspannung  $V_{oc}$ , da die Volumenrekombination verringert wird. Insgesamt führt damit die Erhöhung der Absorption in der Solarzelle auch zu einer Erhöhung des gesamten Wirkungsgrades  $\eta$ .

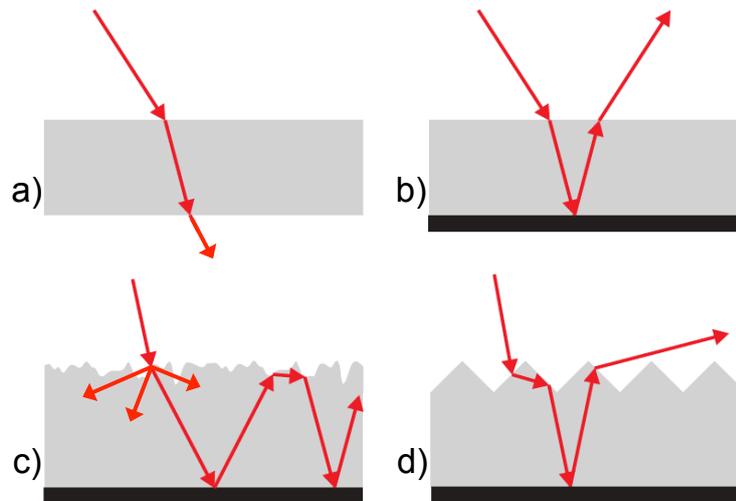
Im Rahmen dieser Arbeit konzentrieren sich die vorgestellten Photonmanagement-Konzepte im Wesentlichen auf zwei Eigenschaften. Zum Einen auf die Verminderung der Reflexion von einfallendem Licht aus dem gesamten Wellenlängenbereich an der Vorderseite der Solarzelle. Und zum Anderen auf eine Wegverlängerung des Lichts in der Solarzelle. Da der Absorptionskoeffizient von Silizium für längere Wellenlängen stark abnimmt ist diese Wegverlängerung insbesondere für den langwelligen Spektralbereich notwendig, um die Absorptionswahr-

scheinlichkeit des Lichts zu erhöhen.

In diesem Abschnitt werden streuende und resonante Lichtfallen-Strukturen vorgestellt, da diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Steigerung der Absorption von Silizium-Dünnschicht-Solarzellen verwendet wurden.

### 2.4.1 Streuende Lichtfallen-Strukturen

Die einfachste Möglichkeit eine Verlängerung des Lichtweges in der Solarzelle zu erreichen ist die Verwendung eines Rückseitenspiegels. Dieser führt zu einer Wegverlängerung von  $k = 2$  und damit zu einer Verdopplung des Weges (siehe Abb. 2.10 b)).



**Abb. 2.10:** Streuende Lichtfallen-Strukturen: a) Absorber ohne Lichtfalle, b) Solarzelle mit flachem Rückseitenspiegel, c) Solarzelle mit Lambertischem Streuer auf der Vorderseite und flachem Rückseitenspiegel, d) Solarzelle mit invertierten Pyramiden auf der Vorderseite und flachem Rückseitenspiegel. [19]

Kann eine totale interne Reflexion des Lichts erreicht werden, so wird das Licht für mehrere Durchläufe in der Zelle gehalten, was zu einer deutlich höheren Wegverlängerung führt. Dafür wird eine randomisierte Oberflächenstrukturierung der Solarzelle, ein sogenannter Lambertischer Streuer, benötigt. Dieser streut das einfallende Licht an der Grenzfläche unabhängig von seiner Einfallsrichtung diffus und randomisiert so die Ausbreitungsrichtung des Lichts in der Solarzelle. Aufgrund von totaler interner Reflexion (für Silizium:  $\alpha_{\text{total}} = \arcsin(n_{\text{Luft}} / n_{\text{Silizium}}) = 17^\circ$ ) wird so ein Großteil des Lichts zurück in die Solarzelle reflektiert (siehe Abb. 2.10 c)).

Die theoretische maximale Wegverlängerung durch eine solche Oberflächenstrukturierung wird durch das Yablonovitch-Limit bestimmt:

$$k = 4 \cdot n^2 \quad (2.27)$$

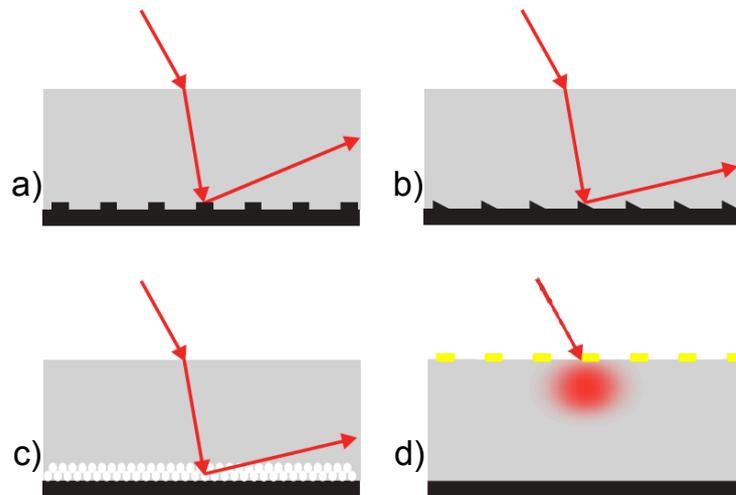
wobei  $n$  der Brechungsindex des Absorbermaterials ist [53, 54]. Für eine Silizium-Solarzelle ( $n_{\text{Silizium}} \approx 3,4$ ) führt dies zu einer Verlängerung des Lichtweges von  $k \approx 50$ .

Die Oberfläche der Solarzelle muss nicht randomisiert sein, sondern kann auch eine geordnete Struktur aufweisen (siehe Abb. 2.10 d)). Eine besonders effiziente Oberflächenstruktur besteht aus invertierten Pyramiden, die einige Mikrometer groß und in einem quadratischen Gitter angeordnet sind [55]. Aufgrund der Strukturgröße wird das Licht von den Pyramiden jedoch nicht gestreut, sondern verhält sich gemäß den Gesetzen der Strahlenoptik. Mit Hilfe einer solchen Strukturierung wurde der Effizienzrekord von 24% für monokristalline Siliziumsolarzellen erreicht [56]. Die invertierten Pyramiden entstehen durch das von der Kristallorientierung abhängige Ätzen von Silizium in alkalischen Lösungen.

Für Dünnschicht-Solarzellen kann das transparente, elektrisch leitfähige Oxid (engl. transparent conductive oxide - TCO) geätzt oder direkt als strukturiertes TCO aufgewachsen werden, um eine strukturierte Grenzfläche zu erzeugen [57]. Auch Strukturen mit einer maßgeschneiderten Unordnung können zu einer Verlängerung des Lichtweges in der Solarzelle führen [58].

### 2.4.2 Resonante Lichtfallen-Strukturen

Wird das einfallende Licht durch die Lichtfallen-Struktur so umgelenkt, dass es parallel zur Oberfläche durch die Solarzelle läuft und die Zelle nicht mehr verlassen kann, wird die maximale Wegverlängerung erreicht. Diese Umlenkung um maximal  $90^\circ$  kann durch resonante beugende Elemente, wie zum Beispiel Gitter, erreicht werden [59].



**Abb. 2.11:** Resonante Lichtfallen-Strukturen: a) Solarzelle mit Rückseitengitter, b) Solarzelle mit geblazetem Rückseitengitter, c) Solarzelle mit photonischem Kristall auf der Rückseite, d) Solarzelle mit metallischem Gitter auf der Vorderseite. [19]

Durch ein Gitter auf der Rückseite der Solarzelle wird Licht, welches im Absorbermaterial nicht absorbiert wurde, in die erste, oder eine höhere, Beugungsordnung gebeugt (siehe Abb. 2.11 a)). Dadurch wird die Komponente des Wellenvektors  $k$  parallel zur Oberfläche vergrößert. Der Anteil der Lichtenergie, der in eine bestimmte Beugungsordnung geht, ist dabei

abhängig von der Geometrie des Gitters [60]. So sind nicht-symmetrische Gitter (Blazegitter) den symmetrischen überlegen (siehe Abb. 2.11 b)), da sie einen größeren Anteil des Lichts in die erste Beugungsordnung, oder höhere Beugungsordnungen, beugen [59]. Durch ein Gitter wird nur Licht einer bestimmten Wellenlänge in die Richtung parallel zur Oberfläche gebeugt [61]. Für andere Wellenlängen wird jedoch eine totale interne Reflexion an der Vorderseite möglich, so dass für Silizium theoretisch eine Wegverlängerung von maximal  $k = 2980$  erreicht werden kann [9].

Einen ähnlichen Ansatz stellen 3D-PhK auf der Rückseite der Solarzelle dar (siehe Abb. 2.11 c)). Sie kombinieren die Eigenschaften eines Gitters mit denen eines Spiegels und haben dadurch ein noch höheres Potential zur Steigerung der optischen Weglänge in einer Solarzelle [62].

Auch plasmonische Systeme mit ihren charakteristischen Resonanzen können in Solarzellen eingesetzt zu Absorptionserhöhungen führen. Verwendet werden hierzu metallische Gitter (siehe Abb. 2.11 d)) oder randomisiert aufgetragene Partikel auf der Oberseite der Solarzelle [63–65]. Die Absorptionserhöhung kommt hierbei durch Feldüberhöhungen im Nahfeld, Streuung und Beugung zustande. Mit geometrisch zum Teil sehr komplexen resonanten Strukturen kann in spektral engen Bereichen das Yablonovitch-Limit übertroffen werden [66].

Nicht weiter diskutiert werden hier richtungs- oder spektral-selektive Lichtfallen-Strukturen für die Wirkungsgradsteigerung von Solarzellen. Richtungs-selektive Filter nutzen aus, dass das Sonnenlicht nur in einem kleinen Winkelbereich auf die Solarzelle trifft. Die Kombination eines solchen Filters, der nur für direkt einfallendes Licht transparent ist, mit einem Lambert-schen Streuer auf der Vorderseite der Solarzelle führt dazu, dass ein Großteil des Lichts in der Solarzelle eingefangen werden kann.

Spektral-selektive Lichtfallen-Strukturen werden hauptsächlich als Zwischenreflektoren in Tandemsolarzellen eingesetzt, die aus mindestens zwei einzelnen Zellen mit verschiedenen elektronischen Bandlücken bestehen. Die Strukturen teilen das eintreffende Licht spektral auf die beiden Teilsolarzellen auf, um die Stromdifferenz zwischen den beiden Teilzellen zu verringern.



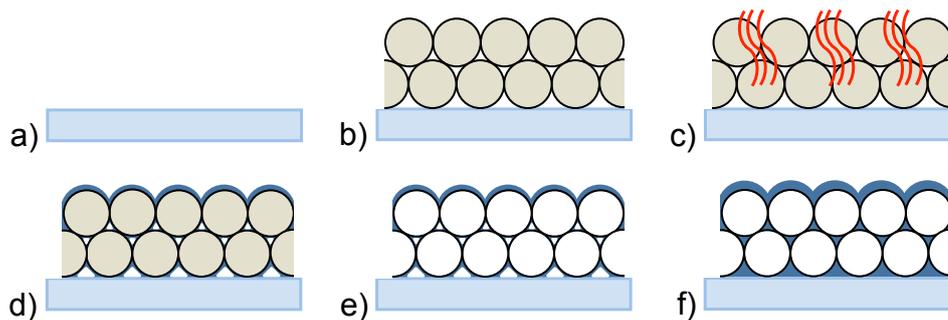
## KAPITEL 3

# Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden für die Herstellung und Charakterisierung der in dieser Arbeit betrachteten opalbasierten 3D-photonischen Kristalle vorgestellt.

### 3.1 Herstellung opalbasierter 3D-photonischer Kristalle

Für die Herstellung von invertierten Opalen wird ein mehrstufiger Prozess verwendet (siehe Abb. 3.1), dessen einzelne Prozessschritte in den folgenden Abschnitten im Detail dargestellt werden.



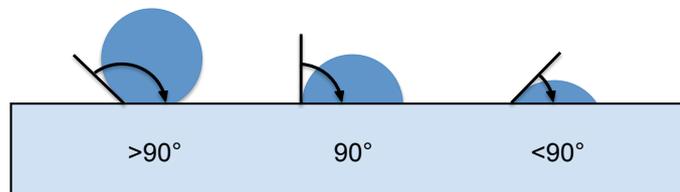
**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der Herstellung 3D-photonischer Kristalle. a) Reinigung und Vorbehandlung des Substrats, b) Kristallisation großflächiger Opale, c) Temperaturbehandlung, d) konformale Beschichtung mittels ALD, e) Entfernung des Templats und f) weitere konformale Beschichtung mittels ALD.

Mit Hilfe der automatisierten Sprühbeschichtung einer Kolloiddispersion werden nach der Reinigung und Vorbehandlung des Substrats (siehe Abb. 3.1 a)) großflächige Opale auf diesem kristallisiert (siehe Abb. 3.1 b)). Zur Stabilisierung der Strukturen folgt im nächsten Schritt eine kurze Temperaturbehandlung im Ofen (siehe Abb. 3.1 c)). Im weiteren Verlauf wird dieser Opal aus PMMA-Kolloiden nun als Templat verwendet. Er wird mittels atomarer Schichtabscheidung (engl. atomic layer deposition - ALD) konformal mit einer dünnen Schicht Aluminium-dotiertem Zinkoxid (Al:ZnO) beschichtet (siehe Abb. 3.1 d)). Um ein Schmelzen des PMMA zu verhindern, erfolgt dies bei niedrigen Temperaturen. Der nächste Schritt ist die Entfernung des PMMA (siehe Abb. 3.1 e)), dies kann mit Hilfe nasschemischer

Methoden oder per Kalzination der Probe bei 450°C erreicht werden. Im letzten Schritt erfolgt eine weitere konformale Beschichtung mit Al:ZnO (siehe Abb. 3.1 f)). Da das PMMA zuvor aus der Struktur entfernt wurde kann diese Beschichtung bei einer höheren Temperatur durchgeführt werden, was zu einer besseren Leitfähigkeit des abgeschiedenen Al:ZnO führt.

### 3.1.1 Substratvorbehandlungen

Für die Herstellung großflächiger und homogener Opale ist die gleichmäßige Benetzung des Substrats mit der Kolloiddispersion von besonderer Wichtigkeit. Je vollständiger die Benetzung ist, desto kleiner wird der Kontaktwinkel des konkaven Meniskus, der sich während der Trocknungsphase zwischen der Substratoberfläche und der Kolloiddispersion ausbildet, und die PMMA-Kolloide können sich selbstorganisiert dichtest gepackt anordnen. Eine vollständige Benetzung wird durch eine hydrophile Substratoberfläche erreicht.



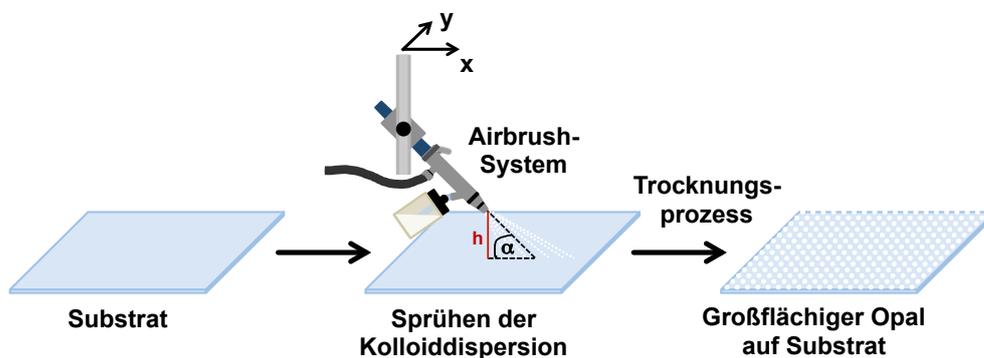
**Abb. 3.2:** Nicht benetzende Flüssigkeiten haben einen Kontaktwinkel von mehr als 90° (links) und benetzende Flüssigkeiten einen Winkel von weniger als 90° (rechts).

Um den Kontaktwinkel (siehe Abb. 3.2) zwischen Lösungsmittel und Substrat zu verändern, wurden die Substratmaterialien vorbehandelt. In Abhängigkeit vom Substratmaterial gibt es verschiedene Möglichkeiten die Oberfläche zu hydrophilisieren. Glassubstrate können beispielsweise mit einer 7-molaren Natriumhydroxidlösung ( $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ ), und Siliziumoberflächen mit einer sogenannten Piranha-Lösung, einer Mischung aus Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), behandelt werden. Eine weitere Möglichkeit stellt die Verwendung eines Sauerstoffplasmas dar. Hier reicht eine Behandlungsdauer von 2 Minuten aus, um die Oberfläche zu hydrophilisieren. Diese Behandlung konnte bei allen in dieser Arbeit verwendeten Substratmaterialien (*Hama* Normalglas, glattes und texturiertes mikrokristallines Silizium, Siliziumdioxid, Aluminiumfolie und Aluminiumschichten auf Glas) durchgeführt werden. Verwendet wurde hierbei ein Niederdruckplasmaofen *Diener Nano* der Firma *Diener electronic*. Die Behandlungsdauer betrug bei voller Leistung (300 Watt) und einer Frequenz von 40 kHz 2 Minuten. Die veränderten Benetzungseigenschaften der Oberflächen resultieren dabei sowohl aus einer Entfernung von organischen Verschmutzungen, als auch aus der Oxidation der Aluminium- und Siliziumoberflächen zu Aluminiumdioxid bzw. Siliziumdioxid. Ein kurzzeitiges Aussetzen der behandelten Substrate an Umgebungsluft vor der Sprühbeschichtung führt zu keiner Veränderung der Benetzungseigenschaften [67].

### 3.1.2 Automatisierte Sprühbeschichtung

Die Opale wurden aus monodispersen PMMA-Nanokolloiden kristallisiert, die sich in einer wässrigen Lösung befinden. Bezogen wurden diese Kolloide von der Firma *microparticles GmbH*.

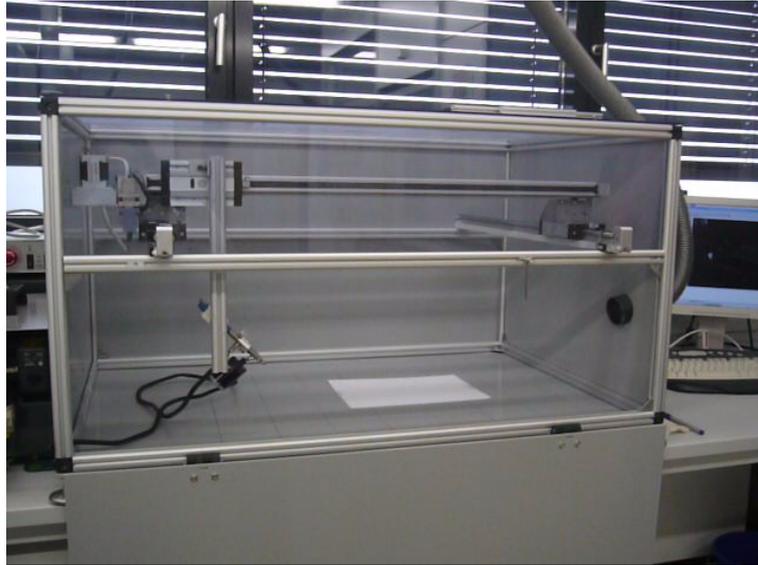
Herkömmliche Herstellungsmethoden für qualitativ hochwertige Opale sind das Tauchziehverfahren, die Rakelmethode und die Rotationsbeschichtung. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass die Herstellung mehrere Stunden bis Tage dauert und nur auf sehr kleinen Substraten durchgeführt werden kann [18, 19]. Ein Ziel dieser Arbeit war es, diese limitierenden Faktoren zu umgehen und eine Methode zu entwickeln, mit der großflächige hochqualitative Opale sowohl schnell als auch günstig hergestellt werden können. Verwendet wurde dafür die automatisierte Sprühbeschichtung (siehe Abb. 3.3).



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung der automatisierten Sprühbeschichtung zur Herstellung von großflächigen Opalen.

Dabei wird die Kolloiddispersion mit Hilfe einer handelsüblichen Airbrush-Pistole *Badger Professional 150-7* der Firma *Badger* auf das Substrat gesprüht. Die Airbrush-Pistole ist in einen Aufbau integriert, der mechanisch sowohl die Bewegung der Pistole als auch den Durchfluss der Dispersion mit Hilfe einer Computersoftware steuert. Während des Trocknungsprozesses von wenigen Minuten verdunstet das Dispersionsmedium und die PMMA-Kolloide bilden selbstorganisiert die dichteste Kugelpackung eines großflächigen Opals. Der gesamte Aufbau ist zum Schutz der Umwelt vor der zerstäubten Kolloiddispersion eingehaust. In Abb. 3.4 ist der in der Arbeitsgruppe  $\mu$ MD an der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg entwickelte und im Rahmen dieser Arbeit verwendete Aufbau zur automatisierten Sprühbeschichtung zu sehen.

Die Qualität der hergestellten Opale hängt stark von der Wahl der einzelnen Prozessparameter ab. So können Abstand  $h$  und Winkel  $\alpha$  zwischen Pistole und Substrat (siehe Abb. 3.3), die Düsengröße der Pistole, der Druck des Airbrush-Systems, die Bewegungsgeschwindigkeit der Pistole, die Gewichtskonzentration der Kolloiddispersion und das Dispersionsmedium gewählt werden. Nach Vorversuchen wurden für einige der Parameter optimierte Werte festgelegt, die für alle hergestellten Proben konstant gehalten wurden (Höhe der Airbrush-Pistole:  $h = 12$  cm; Sprühwinkel:  $\alpha = 45^\circ$ ; Düsengröße:  $M$ ; Druck: 1 bar; Geschwindigkeit:



**Abb. 3.4:** Fotografie des Aufbaus zur automatisierten Sprühbeschichtung.

8000 mm/min).

Durch die Variation der Kolloidkonzentration kann maßgeblich die Dicke der Opale kontrolliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Konzentrationen von 3 – 20% w/v (weight/volume), entsprechend 30 – 200 mg/ml, verwendet. Die Wahl des Dispersionsmediums hat aufgrund der Oberflächenspannung und des Dampfdruckes einen großen Einfluss auf den Trocknungsprozess. Das Dispersionsmedium soll eine möglichst geringe Oberflächenspannung haben, um ein zu starkes Zusammenziehen (Tropfenbildung) der Lösung während der Trocknung zu vermeiden, und einen möglichst geringen Dampfdruck, um ein zu schnelles Verdunsten (z.B. noch während des Sprühens) zu verhindern. Eine Mischung aus deionisiertem Wasser und Isopropanol hat sich als am besten geeignet erwiesen. Im Rahmen der Arbeit wurden Isopropanol-Konzentrationen von 10 – 40 Vol.-% verwendet.

Auf eine Variation der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit während der Trocknung der Substrate nach der Beschichtung wurde verzichtet. Die Trocknung erfolgte unter Umgebungsbedingungen, wobei die Substrate durch eine Haube vor Umwelteinflüssen geschützt wurden. Durch die Verwendung der Haube und durch die Laborumgebung konnten die Trocknungstemperatur annähernd konstant bei  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  gehalten werden.

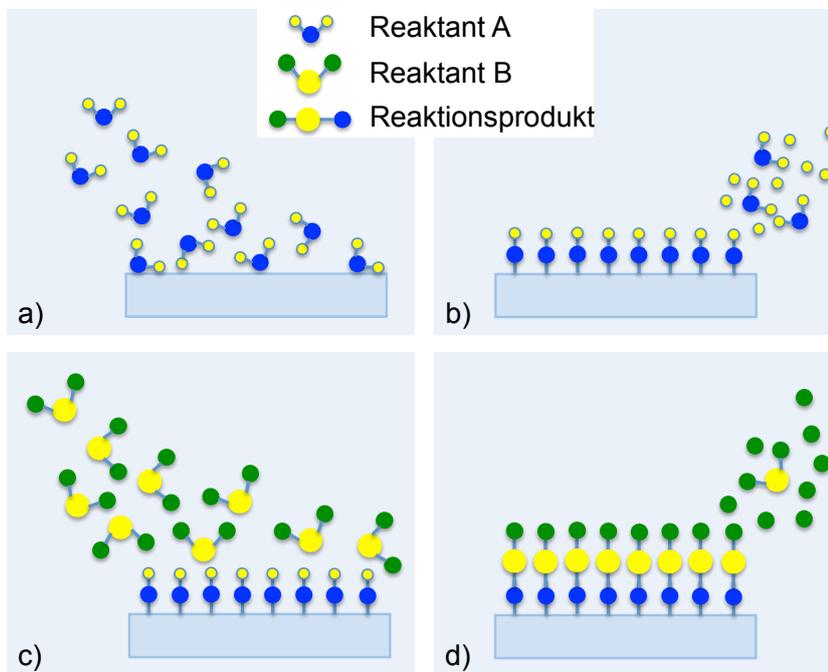
Nach der Trocknung ist die Stabilität des Opals sehr gering, da dieser nur aus sich berührenden Kolloiden besteht. Durch eine kurze Erhitzung des Opals auf  $130^\circ\text{C}$  (für ca. 3 Minuten), also knapp oberhalb der Glastemperatur des PMMA ( $105^\circ\text{C}$ ), bilden sich zwischen den Kolloiden Verbindungsstege, die die Stabilität des Opals erhöhen.

### 3.1.3 Atomlagenabscheidung

Im Anschluss an die Kristallisation werden die Lücken des direkten Opals mit einem dielektrischen Material gefüllt. Der komplette Volumenanteil des Luftraums im Opal beträgt

26%, dieser kann durch Infiltration komplett gefüllt werden [20]. In dieser Arbeit wurden die Opale mittels ALD konformal mit Aluminium-dotiertem Zinkoxid (Al:ZnO) beschichtet. Dies führt zu einer Füllung von 24% des Volumenanteils und damit zu einer fast vollständigen Invertierung.

Bei der ALD handelt es sich um ein verändertes Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition - CVD), bei dem im Idealfall atomare bzw. molekulare Monolagen eines Stoffes mittels wiederholter zyklischer Oberflächenreaktionen abgeschieden werden. Dafür werden die gasförmigen Reaktanden nacheinander in die Reaktionskammer eingelassen, wo sie auf der zu beschichtenden Oberfläche miteinander reagieren. Der große Vorteil des ALD-Prozesses ist, dass er reaktionslimitiert abläuft. Dadurch wird im Gegensatz zur CVD eine sehr gute Kontrolle über die Schichtdicke ermöglicht. Es wird jedoch nur der dem Gas zugängliche Bereich beschichtet. Sobald an der Oberfläche des Opals durch die Materialdeposition die Durchgänge geschlossen werden, kann das Gas nicht mehr in die Tiefe des Opals eindringen und die Invertierung ist abgeschlossen.



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung eines ALD-Reaktionszyklus. a) Adsorption eines ersten Reaktionsgases A, b) Spülvorgang, um nicht adsorbierte Moleküle zu entfernen, c) Reaktion mit einem zweiten Reaktionsgas B und d) weiterer Spülvorgang.

Der prinzipielle ALD-Reaktionszyklus besteht aus vier Schritten (siehe Abb. 3.5). Im ersten Schritt (a) wird ein gasförmiger Reaktant A (z.B. Wasser) in den Reaktor geleitet und adsorbiert auf der Oberfläche der Probe. Alle nicht adsorbierten Moleküle werden in einem zweiten Schritt (b) mit Stickstoff aus der Reaktionskammer gespült. Im dritten Schritt (c) wird der zweite Reaktant B (z.B. Diethylzink - DEZ) eingeleitet, welcher mit den adsorbierten Molekülen von Reaktant A auf der Probenoberfläche reagiert (z.B. zu Zinkoxid - ZnO). In

einem weiteren Spülschritt (d)) wird das überflüssige Gas von Reaktant B und alle Nebenreaktionsprodukte mit Stickstoff aus der Kammer gespült. Diese Schritte werden wiederholt bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Die Wachstumsrate, also die abgeschiedene Schichtdicke pro Zyklus, hängt dabei von den gewählten Prozessparametern wie Temperatur und Druck im Reaktor ab. Üblicherweise werden 0,1 – 3 Å Material pro Zyklus abgeschieden. Für die Atomlagenabscheidungen wurde eine *Beneq TFS 200* mit den Reaktanten Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Diethylzink (DEZ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) und Trimethylaluminium (TMA,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) verwendet. Die Aluminium-Dotierung des ZnO wird dadurch erreicht, dass alle  $n$  Zyklen ein Zyklus mit TMA an Stelle von DEZ gefahren wird. Durch die Dotierung und die Abscheidetemperatur kann die Leitfähigkeit der hergestellten Schichten eingestellt werden [68, 69]. Eine hohe Leitfähigkeit der Al:ZnO-Schichten ergibt sich bei einer Abscheidetemperatur von  $220^\circ\text{C}$  [70]. Da die Glasübergangstemperatur des PMMA bei  $105^\circ\text{C}$  liegt [71], ist für die Abscheidung auf dem direkten Opal die Abscheidetemperatur jedoch auf ca.  $100^\circ\text{C}$  beschränkt. Um dennoch eine gut leitfähige Struktur zu erhalten, wird der Opal in zwei Schritten beschichtet. Die erste Schicht mit einer Dicke von ca. 20 nm wird bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  abgeschieden. Nach der Entfernung des Opaltemplats (siehe Abschnitt 3.1.4), wird dann die zweite, ca. 30 nm dicke, Schicht bei einer Temperatur von  $175^\circ\text{C}$  abgeschieden. Eine noch höhere Temperatur würde zu einer Schädigung der u.a. als Substrat verwendeten mikrokristallinen Siliziumsolarzellen führen.

Für die Beschichtung von Opalen wurden für die Reaktionsgase Pulsdauern von 200 ms gewählt und für die Spülschritte mit Stickstoff Pulsdauern von 3 s. Diese im Vergleich zu anderen ALD-Prozessen relativ langen Pulsdauern ergeben sich aus der großen Oberfläche der Opale.

### 3.1.4 Invertierungsprozess

Um nach der Beschichtung mit Al:ZnO (Brechungsindex  $n = 2$ ) [72] einen hohen Brechungsindexkontrast für eine vollständige Bandlücke des invertierten Opals zu erreichen, muss das Opaltemplat aus PMMA-Kolloiden ( $n = 1,49$ ) [71] aus dem Kristall entfernt werden.

Dies kann nasschemisch mit einem Lösungsmittelbad erreicht werden. Organische Lösungsmittel, wie einige chlorierte Kohlenwasserstoffe (Chloroform, Dichlormethan, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol), Aromate (Benzol, Toluol, Xylol), Ester (Ethylacetat), Ether (Tetrahydrofuran) oder Ketone (Aceton), haben prinzipiell die Fähigkeit PMMA zu lösen [73]. Aufgrund der sehr guten konformalen Beschichtung mittels ALD kommt das Lösungsmittel jedoch kaum großflächig mit dem PMMA in Kontakt. Nach Vorversuchen wurden alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Opale mit Hilfe von Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan invertiert. Beide Lösungsmittel greifen das Matrixmaterial Al:ZnO nicht an. Das Herauslösen des PMMA durch ein Lösungsmittel ist jedoch sehr zeitintensiv. Das Eindringen in die Struktur ist nur lokal, beispielsweise an Bruchkanten, möglich. In der Opalstruktur führen nur die Verbindungsstege zwischen den einzelnen Kugeln (entstanden durch den Heizschritt nach der Kristallisation) zu kleinen Löchern in der Al:ZnO-Schicht, durch die das Lösungsmittel weiter in die verzweigte Struktur vordringen kann und durch die das gelöste PMMA auch aus

der Struktur heraus transportiert werden muss. Um die Invertierung zu beschleunigen, kann die Opalstruktur mit Hilfe hochverdünnter Salzsäure (15 s in 0,05%-iger Lösung) geöffnet werden. So wird das Eindringen des Lösungsmittels über die gesamte Oberfläche hinweg ermöglicht. Dennoch werden unter ständigem Rühren Invertierungszeiten von 3 bis 10 Tagen benötigt. Ferner kann durch eine leicht erhöhte Temperatur des Lösungsmittelbads eine verringerte Viskosität des Lösungsmittels und damit ein besseres Eindringen in die Struktur erreicht werden.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Entfernung des Templats durch Kalzination dar. Hierfür wird die Struktur in einem Muffelofen der Firma *Nabertherm* unter Luft-Atmosphäre für 6 Stunden auf 450°C erhitzt. Wird die Zersetzungstemperatur des PMMA von 170 – 330°C überschritten, so werden die Molekülketten aufgelöst und das PMMA geht in die Gasphase über [74]. Diese Methode ist im Vergleich zu der oben dargestellten nasschemischen Methode sehr zuverlässig und schnell. Sie kann jedoch nur bei bestimmten Substraten eingesetzt werden. Um beispielsweise eine Schädigung von mikrokristallinem Silizium zu verhindern, müssen alle Prozessschritte bei Temperaturen unterhalb von 175°C ablaufen, die Invertierung kann daher nur nasschemisch vorgenommen werden. Bei Opalen auf Aluminium(folien)- und Glassubstraten kann die Kalzination jedoch zur Invertierung genutzt werden.

### 3.1.5 Lamination

Für die Integration der opalinen Strukturen in Solarmodule wurden invertierte Opale auf 30 µm dicker Aluminiumfolie mit Standardrückseitenfolien verbunden. Dafür wurde der Vakuumlaminator *ICOLAM 10/08* des Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik (CSP) in Halle verwendet. Dieser ist zur Verkapselung von Solarzellen sowie zur Fertigung von Solarmodulen und Verbundglas mit einem Maßstab von bis zu 60 x 900 x 700 mm<sup>3</sup> geeignet.

Die verwendete Standardrückseitenfolie (TPT) besteht aus einem Polyethylenterephthalatkern (PET) zwischen zwei Schichten Polyvinylfluorid (PVF). Zur Verkapselung zwischen dieser Folie und dem Opal auf Aluminiumfolie wurden Ethylenvinylacetatfolien (EVA) verwendet. Zunächst werden die zu laminierenden Schichten auf 80°C erhitzt, um die Polymerfolien weich und verformbar zu machen. Die Schichten werden dann mit einem Überdruck von 800 mbar aufeinandergedrückt und bis auf 150°C erwärmt. Bei dieser Temperatur vernetzt das EVA und verbindet so die zu laminierenden Schichten miteinander. Nach einem Halten auf dieser Temperatur für 5 min und der darauf folgenden Abkühlphase kann das Laminat entnommen werden.

## 3.2 Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der opalinen Strukturen genutzt wurden. Untersucht wurden die strukturellen, mechanischen, optischen, elektrischen und elektrooptischen Eigenschaften.

### 3.2.1 Strukturelle und mechanische Charakterisierung

#### **Optische Mikroskopie**

Mit Hilfe der optischen Mikroskopie können größere Strukturen, wie zum Beispiel Trocknungsrisse in den Opalen, untersucht werden. Sie dient daher zur Beurteilung der makroskopischen Qualität der hergestellten Proben. Verwendet wurde ein *Olympus BX51* Mikroskop mit Objektiven mit bis zu 100-facher Vergrößerung. Das Mikroskop kann sowohl in einem Hellfeld- als auch einem Dunkelfeldmodus betrieben werden.

Im Hellfeldmodus können zudem Aufnahmen von Querschnitten der laminierten Folien erstellt werden. Dafür wurden diese mit dem Klebstoff *Crystalbond<sup>TM</sup>* auf Gläsern fixiert und mit Hilfe einer Poliermaschine (*Logitech CL50*) an der Seite angeschliffen.

#### **Profilometer**

Die Dicke eines opalinen Films kann mittels eines Profilometers bestimmt werden. Dabei wird mit einer Diamantnadel eine Probe abgetastet und somit für eine bestimmte Strecke ein Profil der Oberfläche generiert. An einigen Stellen der Probe wird der opaline Film vom Substrat entfernt, so dass die Kante zwischen Film- und Substratoberfläche vermessen werden kann. Verwendet wurde ein *Dektak 8*-Profilometer der Firma *Veeco Instruments*.

#### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Um die Struktur der Proben hochaufgelöst zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Rasterelektronenmikroskope verwendet, das *Jeol JSM-6700F* und das *FEI Versa 3D*. REM-Bilder mit niedriger Vergrößerung wurden genutzt, um die Qualität der opalinen Kristallstruktur zu überprüfen, wohingegen Aufnahmen mit hoher Vergrößerung genutzt wurden, um die Oberfläche der einzelnen Kugeln zu charakterisieren, bzw. die Dicke der Al:ZnO-Beschichtung zu bestimmen. Die Dicke des Opalfilms an (künstlich generierten) Abbruchkanten kann durch eine Neigung der Probe und eine Aufnahme von Seitenansichten bestimmt werden. Falls durch die unzureichende Leitfähigkeit einiger Proben nur eine schlechte Bildqualität erzielt werden konnte, wurden die Proben mit Hilfe eines *Cressington Sputter Coater 108 auto* mit einem ca. 20 nm dicken leitfähigen Film (zum Beispiel Au, Au-Pt oder Au-Pd) besputtert.

#### **Fokussierter Ionenstrahl (FIB)**

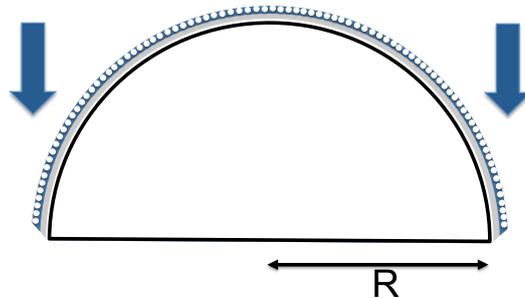
Bei der zur strukturellen Charakterisierung verwendeten *FEI Versa 3D* handelt es sich um eine Zweistrahlanlage, welche neben der Elektronen- auch eine Galliumquelle besitzt. Damit ist neben der Beobachtung der Probe mittels eines Elektronenstrahls auch eine Strukturierung mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) möglich. Zudem kann eine Abscheidung von Platin, Wolfram, Kohlenstoff und einer Iod-Verbindung auf der Probenoberfläche mittels eines Gasinjektionssystems (engl. gas injection system - GIS) vorgenommen werden. Durch den Beschuss mit hochenergetischen Galliumionen kann Probenmaterial abgetragen werden. Dies führt bei den Opalen zu einer Öffnung der Strukturen und ermöglicht damit eine dreidi-

mensionale Strukturanalyse. Durch die Aufnahme von derart generierten Querschnitten der Opale (mit dem Elektronenstrahl) können die Schichtdicke, Kristallinität und die Invertierung der Opale analysiert werden. Um eine Schädigung der Opaloberfläche zu verhindern, wird vor dem Einsatz des Ionenstrahls eine Schutzschicht aus wenigen Mikrometern Platin mit Hilfe des GIS abgeschieden.

Eine dreidimensionale Rekonstruktion der untersuchten Strukturen kann mit Hilfe des Programms *Autoslice and View* erstellt werden. Diese ermöglicht die automatisierte, scheibenweise Abtragung eines eingestellten Probenbereichs und die jeweils nach einer Abtragung durchgeführte Aufnahme des Querschnitts. Die Software *Avicio 8* erstellt aus all diesen 2D-Aufnahmen ein Bild der 3D-Struktur.

### Biegetests

Eine qualitative Überprüfung der mechanischen Stabilität der hergestellten Opale auf Aluminiumfolie bzw. der laminierten Strukturen wurde mit einem Biegetest durchgeführt. Dafür wurden die Proben (wie in Abb. 3.6 gezeigt) manuell an zylindrische Prüfkörper verschiedener Radien  $R$  angedrückt und danach wieder gerade gebogen.



**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung des Biegetests für Opale auf flexiblen Substraten.

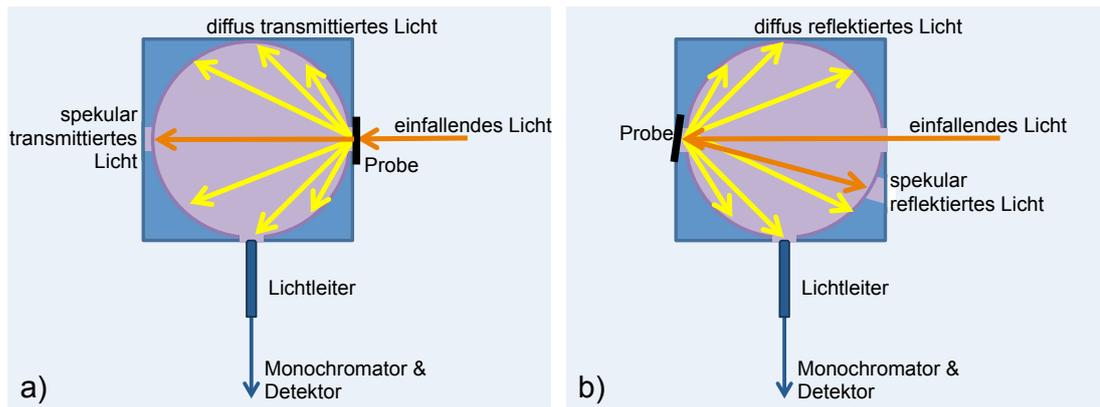
Ein Vergleich von Mikroskopie- und REM-Aufnahmen vor und nach dem Biegen erlaubt Rückschlüsse auf die mechanische Stabilität der Proben. Die Radien  $R$  der Prüfyylinder reichen von 8,5 mm bis 350 mm.

### 3.2.2 Optische Charakterisierung

Um die hergestellten Proben in Hinsicht auf ihre optischen Eigenschaften zu charakterisieren, wurden hauptsächlich spektroskopische Messungen verwendet. Die Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen dienten zusätzlich zur Überprüfung der Al:ZnO-Abscheidung mittels ALD, bzw. der Ergebnisse der Vorbehandlung der Substrate.

#### Optische Spektroskopie

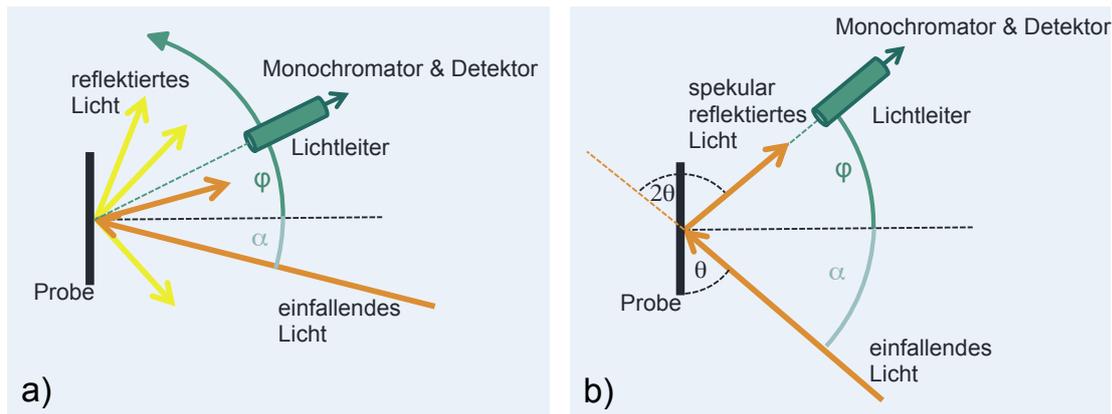
Zur optischen Charakterisierung der hergestellten Strukturen wurden sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen in einem Wellenlängenbereich von 300 – 2000 nm durchgeführt.



**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung des Messaufbaus zur optischen Charakterisierung mittels einer Integrationskugel. a) Transmissionsmessungen und b) Reflexionsmessungen.

Verwendet wurde dafür unter anderem ein *Perkin Elmer LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR* Spektralphotometer mit einer eingebauten Integrationskugel. Da die Innenseite der Integrationskugel mit Polytetrafluorethylen (PTFE), einem sehr gut diffus reflektierendem Material, beschichtet ist, kann das gesamte, von der Probe in den Halbraum der Kugel transmittierte bzw. reflektierte, Licht detektiert werden (siehe Abb. 3.7). Damit ist eine Messung der totalen Transmission (diffus transmittiertes Licht und spekulär transmittiertes Licht) bzw. der totalen Reflexion (diffus reflektiertes Licht und spekulär reflektiertes Licht) möglich. Für Transmissionsmessungen befindet sich die Probe am Eingang der Integrationskugel (siehe Abb. 3.7 a)), für Reflexionsmessungen am Ausgang (siehe Abb. 3.7 b)) und wird jeweils mit spektral zerlegtem Licht bestrahlt. Ermöglicht man es dem spekulär (direkt) transmittierten Licht die Kugel, durch Öffnen des Ausgangs, undetektiert zu verlassen, so kann zusätzlich zur totalen Transmission auch die diffuse Transmission detektiert werden. Die Probenposition für Reflexionsmessungen am Ausgang der Kugel ist um  $8^\circ$  gegen die Einfallrichtung des Lichts geneigt. So kann wiederum durch Öffnen einer Klappe in  $\theta$ - $2\theta$ -Position neben der totalen Reflexion auch die diffuse Reflexion bestimmt werden. Die spekuläre Transmission bzw. Reflexion kann dann aus den Messungen der totalen und diffusen Transmission bzw. Reflexion berechnet werden. Die Bestimmung der totalen Transmission und Reflexion einer Probe lässt zudem Rückschlüsse auf die Absorbanz der Probe zu.

Zur Bestimmung der winkelabhängigen Reflexion der Proben wurde ein Goniometeraufbau verwendet (siehe Abb. 3.8). Das Licht einer breitbandigen 100 W-Halogenlampe wird hierbei mit Hilfe von Lochblenden und Linsen auf die Probe fokussiert. Die Probe und eine optische Faser sind auf dem Goniometertisch befestigt und können unabhängig voneinander (manuell oder gesteuert durch die Software *Emission 4-2-0*) gedreht werden. Durch die optische Faser wird das von der Probe reflektierte Licht in einen Monochromator *iHR550* der Firma *Horiba Jobin Yvon* geleitet. Das im Monochromator an Blaze-Gittern spektral zerlegte Licht fällt dann auf einen Silizium- (*Thorlabs DET 210* für den sichtbaren Wellenlängenbereich 350–1150 nm) oder einen Indiumgalliumarsenid-Detektor (*Thorlabs DET 410* für den infraro-



**Abb. 3.8:** Schematische Darstellung der Messmodi zur winkelabhängigen optischen Charakterisierung mittels Goniometeraufbau. a) Konfiguration mit konstantem Einfallswinkel  $\alpha$  zur Messung der diffusen Reflexion der Probe und b)  $\theta - 2\theta$ -Konfiguration zur Messung der spekularen Reflexion der Probe.

ten Wellenlängenbereich 900 – 1750 nm). Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird die Lock-In-Technik verwendet. Hierzu ist ein Chopper *OC-4000* der Firma *PTI* in den Strahlengang eingebaut, der das einfallende Licht mit einer Frequenz von 70 Hz moduliert. Das Referenzsignal des Choppers wird an einen Lock-In-Verstärker *SR830 DSP* der Firma *Stanford Research Systems* weitergeleitet, der dieses Signal mit dem Messsignal multipliziert und das Ergebnis integriert. Dies führt dazu, dass nur noch Signalanteile verbleiben, die mit derselben Frequenz wie das Referenzsignal hinzukommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene winkelabhängige Messmodi verwendet. Zum Einen wurde ein konstanter Einfallswinkel des Lichts auf die Probe von  $\alpha = 15^\circ$  gewählt und dann der Detektionswinkel  $\varphi$  derart variiert, dass die diffuse Reflexion der Probe spektral aufgelöst in verschiedene Winkel untersucht werden kann (siehe Abb. 3.8 a)). Zum Anderen wurde die sogenannte  $\theta - 2\theta$ -Konfiguration gewählt, bei der Einfallswinkel  $\alpha$  und Detektionswinkel  $\varphi$  gleichzeitig so variiert werden, dass sie den gleichen Wert aufweisen (siehe Abb. 3.8 b)). In dieser Konfiguration wurde die spekulare Reflexion der Probe in verschiedene Winkel untersucht.

Zusätzlich zu jeder Messreihe wird stets eine Referenzmessung durchgeführt, auf die das Probensignal normiert wird. Für die Transmission kann ein unbehandeltes Substrat oder Luft als Referenz gewählt werden, während für die Reflexion ein Spiegel als Referenz gewählt wird.

### Ellipsometrie

Mit Hilfe der Ellipsometrie können die dielektrischen Materialeigenschaften und die Schichtdicken dünner Schichten bestimmt werden. Das Messprinzip beruht darauf, dass die zu untersuchende Schicht unter einem schrägen Winkel mit linear (oder zirkular) polarisiertem Licht bestrahlt wird. Bei der Reflexion an der Grenzfläche ändert sich der Polarisationszustand des Lichts, welcher gemessen wird. Für verschiedene Einfallswinkel wird jeweils die

Änderung des Polarisationszustands bestimmt. Zur Auswertung der Messwerte wird eine Modellanalyse benötigt. Dabei wird ein parametrisiertes Modell verwendet, welches die dielektrische Antwort des Materials beschreibt (z.B. das Cauchy-Modell). Durch Variation der Parameter wird die Modellkurve an die experimentelle Messkurve angepasst und die optischen Konstanten des untersuchten Materials bestimmt.

In dieser Arbeit wurde ein *M-2000V J.A. WOOLLAM*-Ellipsometer verwendet, um die Schichtdicke der per ALD abgeschiedenen Al:ZnO-Schichten zu bestimmen, wodurch die Parameter im ALD-Prozess besser eingestellt werden können. Durch die Mapping-Funktion der zugehörigen Software *VASEManager* kann zusätzlich eine Information über die laterale Homogenität des ALD-Prozesses erhalten werden.

### Kontaktwinkelmessungen

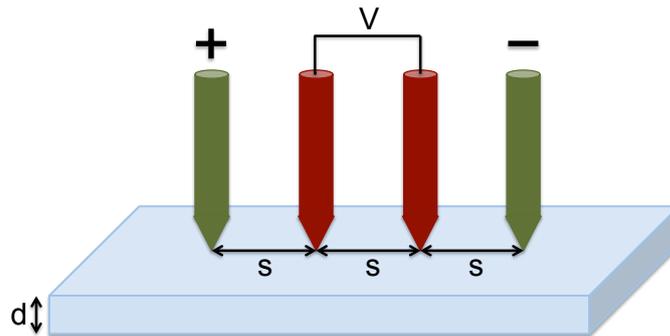
Der Kontaktwinkel zwischen einer Flüssigkeit und einem Substrat stellt ein Maß für die Benetzbarkeit des Substrats dar (vgl. Abschnitt 3.1.1). Mittels der Tropfenkonturanalyse können sowohl der Kontaktwinkel als auch die freie Oberflächenenergie eines Substrats bestimmt werden. Somit kann die Eigenschaft des Materials bezüglich Hydrophilie bzw. Hydrophobie bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit dient die Messung des Kontaktwinkels dazu die Vorbehandlung der Substrate (nasschemisch oder mittels Sauerstoffplasma) zu überprüfen. Verwendet wurde das *Drop Shape Analysis System DSA 10 Mk2* der Firma *Krüss GmbH*. Hierbei wird ein definiertes Volumen einer Flüssigkeit auf die Substratoberfläche getropft und die Form des Tropfens mit einer Digitalkamera aufgenommen. Die zugehörige Software *Drop Shape Analysis* analysiert dann den Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeitstropfen und Substrat. Der Kontaktwinkel kann in Folge zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie des Substrats herangezogen werden.

### 3.2.3 Elektrische Charakterisierung

Für die Anwendung der opalinen Strukturen in der Photovoltaik sind neben den optischen Eigenschaften auch die elektrischen Eigenschaften von besonderer Relevanz. Hat die Struktur einen hohen elektrischen Widerstand, so entspricht dies einem weiteren ohmschen Verbraucher in der Solarzelle, was die Effizienz der Zelle verringern kann.

Der Flächenwiderstand bzw. der spezifische Widerstand der hergestellten Strukturen wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Vier-Punkt-Methode bestimmt. Dabei werden vier Messspitzen aus Wolfram äquidistant im Abstand  $s$  einiger Mikrometer auf der Probe positioniert (siehe Abb. 3.9). Über die beiden äußeren Spitzen wird ein definierter Strom angelegt und der zwischen den beiden inneren Spitzen herrschende Potentialunterschied gemessen. Durch die Variation des angelegten Stroms ergibt sich im U-I-Diagramm eine Gerade mit der Steigung  $m = \Delta U / \Delta I$ . Aus dieser ergibt sich nach folgender Gleichung der Schichtwiderstand  $R_{\square}$ :

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



**Abb. 3.9:** Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung des Flächenwiderstands mittels der Vier-Punkt-Methode.

Um aus dem Schichtwiderstand  $R_{\square}$  den spezifischen Widerstand  $\rho$  (in  $\Omega\text{cm}$ ) des Materials zu berechnen, wird dieser mit der Schichtdicke  $d$  multipliziert:

$$\rho = R_{\square} \cdot d.$$

Mit dieser Methode können sowohl die Schichtwiderstände auf Glas abgeschiedener Al:ZnO-Schichten als auch invertierter opaliner Strukturen bestimmt werden.

### 3.2.4 Elektrooptische Charakterisierung

Die Charakterisierung der hergestellten Solarzellenprototypen mit optimiertem Lichtmanagement fand am Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung IEK-5, statt. Dort wurden die wellenlängenabhängigen externen Quanteneffizienzen (EQE) der Zellen vermessen. Hierzu wird monochromatisches Licht bekannter Intensität auf die Solarzelle fokussiert und wellenlängenabhängig der generierte Strom gemessen. Die EQE lässt sich dann aus dem Verhältnis von generierten Ladungsträgern zu eingestrahlenen Photonen bestimmen.

Wird die EQE über das AM1.5-Spektrum integriert, so kann die Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$  der Zelle berechnet werden:

$$j_{sc} = \frac{e}{hc} \int_0^{\infty} \lambda \cdot EQE(\lambda) \cdot P(\lambda) d\lambda,$$

wobei  $e$  die Elementarladung,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $P$  die spektrale Strahlungsverteilung des AM1.5-Spektrums ist. Weist die Probe einen zu hohen Innenwiderstand auf, so kann während der Messung eine zusätzliche Biasspannung an die Solarzelle angelegt werden, um die Ladungsträger zu extrahieren.



# Opalbasierte 3D-photonische Kristalle

Die Konzepte zur Verwendung von opalbasierten 3D-photonischen Kristallen für das Lichtmanagement in Silizium-Dünnschichtsolarzellen wurden in Kapitel 2.4 dieser Arbeit vorgestellt. Im Rahmen des vorliegenden Kapitels werden die Ergebnisse zur Herstellungsmethode der Opale und invertierten Opale sowie deren Eigenschaften zusammengefasst. Dabei werden die technologischen Neuerungen bei der Herstellung von großflächigen Opalen mittels automatisierter Sprühbeschichtung sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften der Strukturen vorgestellt. Die Optimierung der Herstellungsparameter für Opale und invertierte Opale auf glatten Substraten mit Hinblick auf die gewünschten strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften spielt eine entscheidende Rolle für die spätere Integration in Silizium-Dünnschichtsolarzellen. In diesem Kapitel werden zunächst nur die Ergebnisse für opaline Strukturen auf glatten Glassubstraten dargestellt.

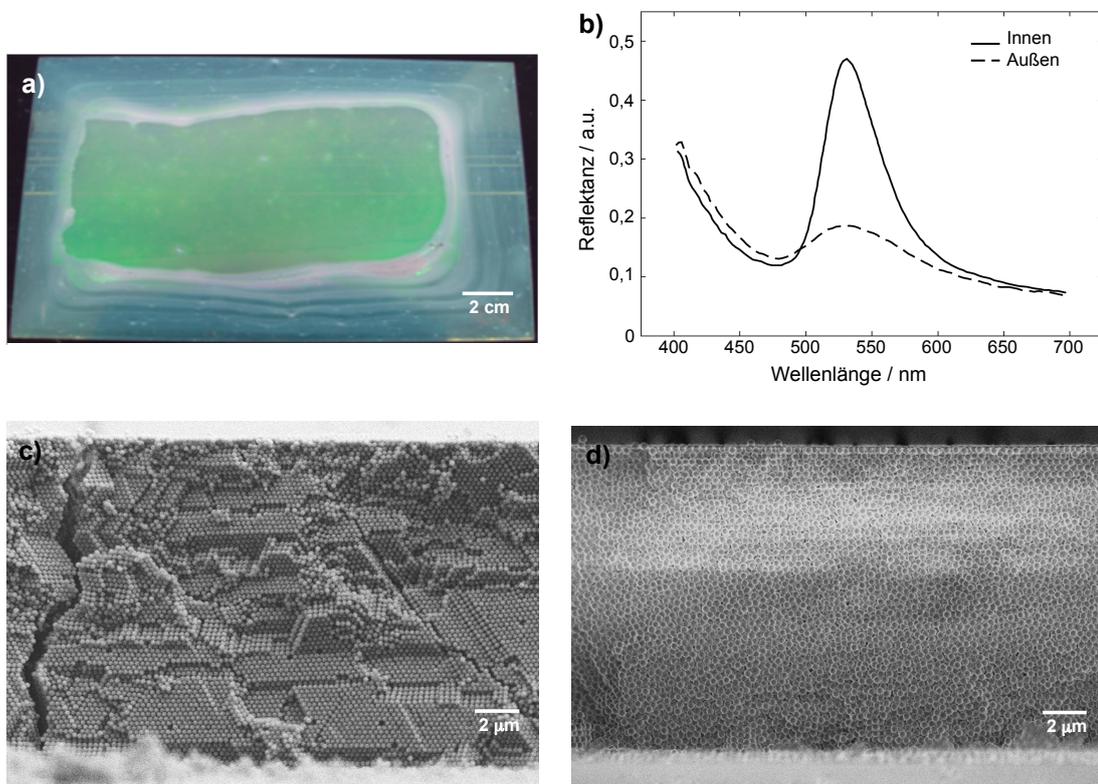
### 4.1 Herstellung opalbasierter 3D-photonischer Kristalle

Wie in Abschnitt 3.1 dargestellt, wird für die Herstellung von invertierten Opalen ein mehrstufiger Prozess verwendet. Die Ergebnisse der einzelnen Prozessschritte, insbesondere mit Hinblick auf die strukturellen Eigenschaften, werden in den folgenden Abschnitten dargelegt. Bei der Optimierung der einzelnen Prozessschritte wurden zunächst in Wasser dispergierte, monodisperse PMMA-Kolloide mit Durchmessern von  $d = 250 - 310$  nm verwendet, die in der Arbeitsgruppe von Prof. R. Zentel an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz hergestellt wurden [75, 76]. Später wurden größere PMMA-Kolloide mit einem Durchmesser von  $d = 617 \pm 13$  nm, welche für die Integration in die Silizium-Dünnschichtsolarzelle geeignet sind, von dem kommerziellen Hersteller *microparticles GmbH* bezogen und für die weitere Optimierung sowie die Herstellung der Prototypen verwendet. Die durch die Versuche mit kleineren Kolloiden erlangten Einsichten in den Herstellungsprozess trugen maßgeblich zu dessen Optimierung bei und werden daher hier ebenfalls vorgestellt.

### 4.1.1 Sprühinduzierte Kristallisation künstlicher Opale

Aufbauend auf den Ergebnissen von A. Bielawny [18] und J. Üpping [19] besteht die Weiterentwicklung im Rahmen dieser Arbeit insbesondere in der Anwendung opaliner Strukturen auf Flächen, die größer sind als übliche Objektträger. Daher ist neben der mikroskopischen auch die makroskopische Homogenität der Strukturen von besonderer Wichtigkeit. Das Ziel war es, Strukturen mit einer homogene Dicke und Kristallinität auf Flächen von mindestens 315 cm<sup>2</sup> zu erreichen.

Die großflächige Homogenität der opalinen Strukturen wird hauptsächlich durch die Qualität der automatisierten Sprühbeschichtung bestimmt. Das Trocknungsverhalten einer gesprühten, nur mit deionisiertem Wasser verdünnten, Kolloiddispersion ohne weitere Anpassungen der Prozessparameter zeigt eine Kontraktion der Dispersion vom Rand des Substrats aus zur Mitte. Dabei entsteht ein mittlerer und ein äußerer Bereich (2 – 3 cm vom Rand), die sich stark in Homogenität und Dicke unterscheiden (siehe Abb. 4.1 a), c) und d)).



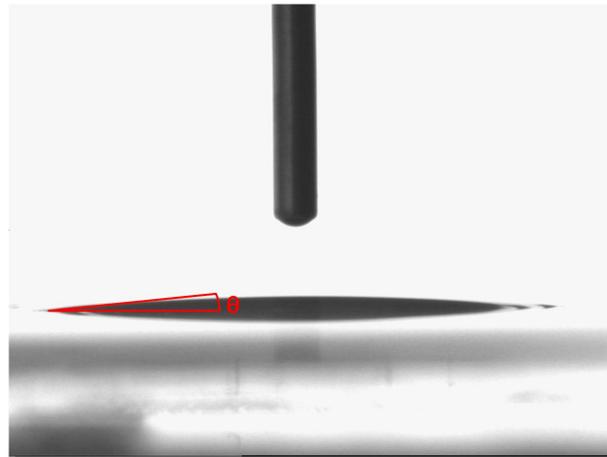
**Abb. 4.1:** Mittels automatisierter Sprühbeschichtung hergestellter Opal (Kolloidgröße:  $d = 250$  nm) ohne Anpassungen der Prozessparameter: a) Aufnahme des Opals auf einem Glassubstrat der Größe 15 x 21 cm<sup>2</sup>, b) Reflektanzspektren des inneren und äußeren Bereichs; c) REM-Seitenansicht des inneren Bereichs und d) REM-Seitenansicht des äußeren Bereichs. [7]

Es müssen daher Optimierungen der Sprüh- und Trocknungsparameter vorgenommen werden, um eine möglichst homogene, großflächige Opalstruktur zu erzielen.

Die permanente Kontrolle über die mikroskopische Kristallordnung des Opals ist von besonderer Wichtigkeit. Wird diese Ordnung gestört, so ist die photonische Bandlücke nur sehr schwach ausgeprägt (siehe Abb. 4.1 b)). Abweichungen von der Kristallordnung des Opals können sowohl an der Oberfläche als auch in tieferen Kristallschichten auftreten. Eine Multikristallinität verschiedener Opalbereiche stellt dabei kein Problem dar, das Auftreten von amorphen Bereichen jedoch schon, da sich in diesen Bereichen nur eine schwach ausgeprägte Bandlücke ausbildet [18].

#### 4.1.1.1 Vorbehandlung von Substratmaterialien

Zur Untersuchung der Hydrophilisierung der Substrate vor der Sprühbeschichtung wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. In Abb. 4.2 ist eine mittels Sauerstoffplasma hydrophilisierte Aluminiumoberfläche zu sehen, auf der sich ein Wassertropfen befindet. Zwischen dem Wassertropfen und der Oberfläche bildet sich ein sehr geringer Kontaktwinkel von  $\theta = 11,2^\circ$  aus. Dies entspricht einer nahezu vollständigen Benetzung (ein Kontaktwinkel von  $\theta = 0^\circ$  entspricht einer vollständigen Benetzung des Substrats).



**Abb. 4.2:** Kontaktwinkelmessung eines Wassertropfens auf einer hydrophilisierten Oberfläche. Im oberen Teil des Bildes ist die Spritze zu sehen, mit der der Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht wird.

Die Oberflächenenergie des Substrates vor und nach der Plasmabehandlung ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Angegeben sind sowohl die gesamte Oberflächenenergie als auch ihre polaren und dispersiven Anteile. Die Oberflächenenergie steigt durch die Plasmabehandlung deutlich an, was zu einer besseren Benetzbarkeit des Substrates führt. Der polare Anteil der Oberflächenenergie steigt auf das zehnfache seines ursprünglichen Wertes an, was eine besonders gute Benetzbarkeit durch polare Flüssigkeiten bewirkt.

Die Vorbehandlung der Substrate im Sauerstoffplasma ermöglicht folglich die homogene Verteilung der wässrigen Kolloiddispersion, die durch automatisierte Sprühbeschichtung aufgebracht wird.

	Oberflächen- energie (mN/m)	Polarer Anteil (mN/m)	Dispersiver Anteil (mN/m)
Unbehandelt	33,6	5,0	28,6
Plasmabehandelt	71,5	50,7	20,8

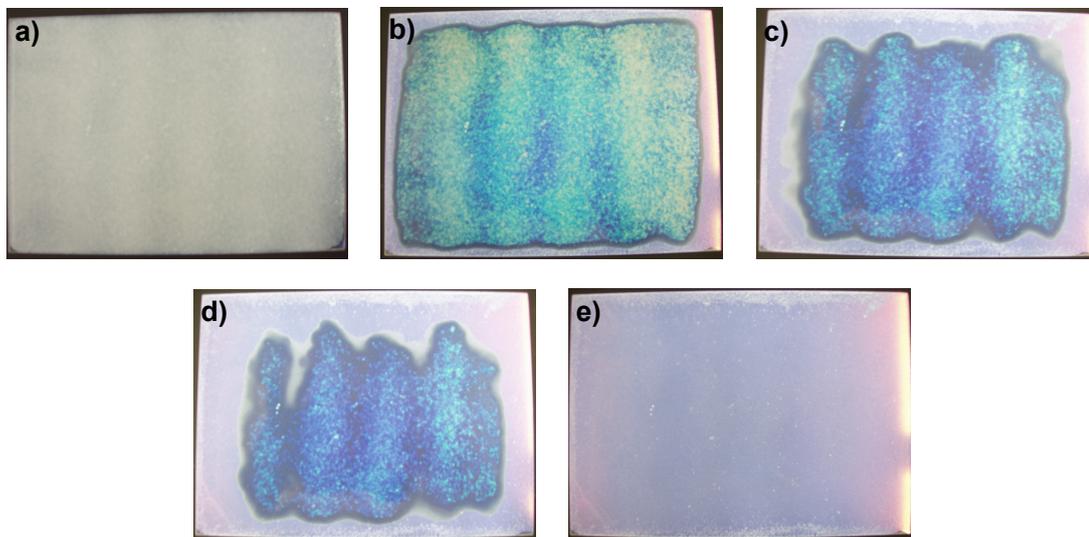
**Tabelle 4.1:** Oberflächenenergie eines Aluminiumsubstrates vor und nach Hydrophilisierung im Sauerstoffplasma.

#### 4.1.1.2 Automatisierte Sprühbeschichtung

Um mittels automatisierter Sprühbeschichtung künstliche Opale hoher Qualität herstellen zu können, müssen die Prozessparameter, wie z.B. die Feststoffkonzentration der Kolloiddispersion und die Wahl des Dispersionsmediums, optimiert werden. Entscheidend ist zudem die Kontrolle über den Trocknungsprozess, also die Verdunstung des Dispersionsmediums und die gleichzeitig stattfindende Kristallisation des Opals. Um ein besseres Verständnis der Kristallisationsmechanismen und eine bessere Kontrolle über den Herstellungsprozess der künstlichen Opale mittels automatisierter Sprühbeschichtung zu erlangen, wurde eine umfangreiche Untersuchung des Einflusses der einzelnen Prozessparameter durchgeführt.

#### Trocknungsprozess

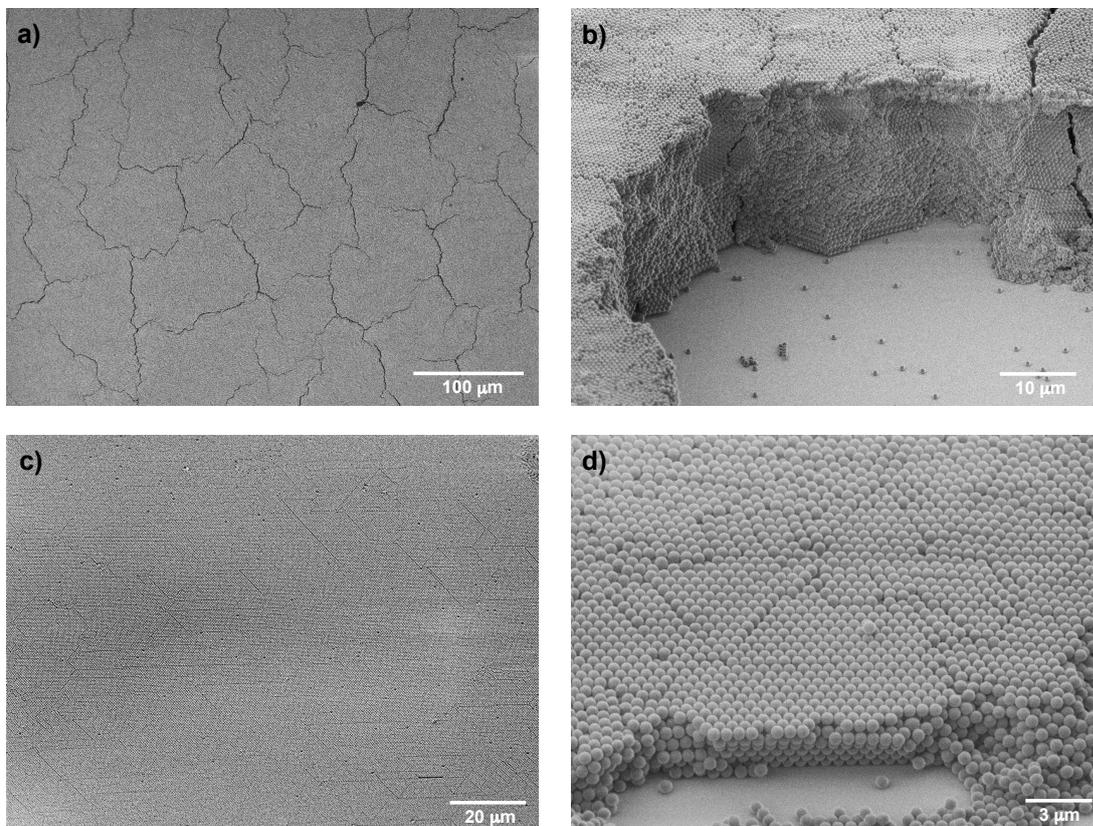
Der Trocknungsprozess ist der kritischste Prozessschritt während der selbstorganisierten Kristallisation der künstlichen Opale. Der sichtbare Verlauf der Trocknungssequenz der auf ein Glassubstrat (15 x 21 cm<sup>2</sup>) aufgesprühten, wässrigen Kolloiddispersion (Kolloidgröße:  $d = 310$  nm) ist in Abb. 4.3 dargestellt.



**Abb. 4.3:** Verlauf der Trocknungssequenz der gesprühten Kolloiddispersion (Kolloidgröße:  $d = 310$  nm) auf einem Glassubstrat der Größe 15 x 21 cm<sup>2</sup>.

Die Airbrush-Pistole wird mäanderförmig über das Substrat geführt und die Kolloiddispersion

so auf dem Substrat verteilt (siehe Abb. 4.3 a)). Durch zu große Abstände in dem programmierten Weg kann es, wie hier zu sehen, zu einer streifigen Verteilung der Kolloiddispersion kommen. Aufgrund der gekrümmten Kontaktfläche der Kolloiddispersion am Rand der Probe und des damit einhergehenden höheren Dampfdrucks in diesem Bereich ist die Verdunstung am Rand größer als in der Mitte der Probe (vgl. Abschnitt 2.2.2). Deshalb findet der Trocknungsprozess nicht gleichzeitig auf dem gesamten Substrat statt [7], sondern startet an den Rändern des Substrates und wandert dann zur Mitte (siehe Abb. 4.3 b) - e)). Die Verdunstung des Dispersionsmediums und die damit einhergehende Kristallisation des Opals findet in den wandernden Trocknungsgrenzen, die sich an der Spitze des Meniskus zwischen der flüssigen Phase und der Umgebungsluft über der Substratoberfläche bilden, statt. Die durch die Verdunstung des Dispersionsmediums wirkenden Kapillarkräfte in der Kolloiddispersion führen zu einem Fluss, der die PMMA-Kolloide in die Spitze des Meniskus, also an die Trocknungsgrenze, führt und damit das Kristallwachstum fördert.



**Abb. 4.4:** Trocknungsrisse in der Opalstruktur (Kolloidgröße:  $d = 617 \text{ nm}$ ): a) - b) REM-Aufnahmen eines dicken künstlichen Opals, die Risse unterteilen den Opal in Mikrodomänen; c) - d) REM-Aufnahmen eines sehr dünnen künstlichen Opals, es treten keine durchgängigen Risse auf.

In Abhängigkeit von der Menge der gesprühten Kolloidlösung, und damit von der Dicke des Opals, beträgt die Trocknungszeit zwischen 15 und 70 Minuten. Im Vergleich zu den her-

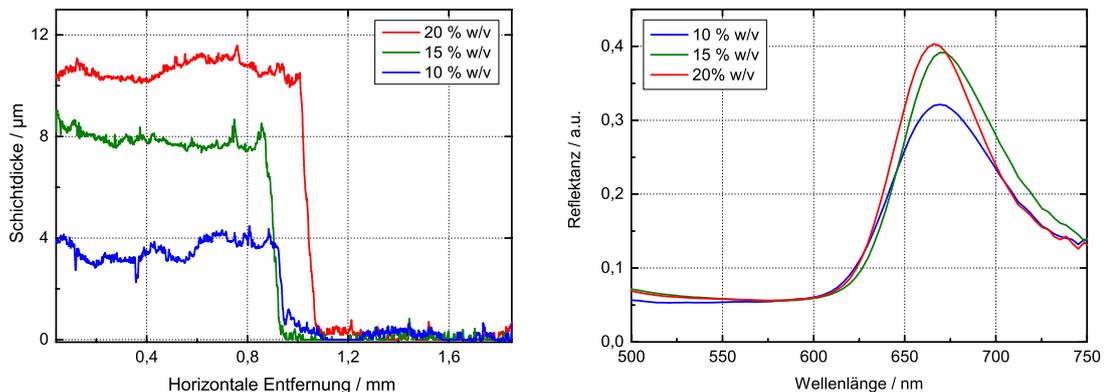
kömmlichen Herstellungsmethoden künstlicher Opale [77–79] können so künstliche Opale in deutlich kürzerer Zeit hergestellt werden [7]. Die Trocknungssequenz wurde für verschiedene Umgebungstemperaturen von 5°C bis zu 80°C im Ofen untersucht. Dabei wurde nur ein vernachlässigbarer Einfluss auf die Qualität der hergestellten Opale festgestellt. Daher wurden die im Labor herrschenden  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  zur Trocknung genutzt und zusätzlich die Probe durch eine Haube vor Umgebungseinflüssen geschützt. Die Trocknungsbedingungen konnten so annähernd konstant gehalten werden.

Während des Trocknungsprozesses schrumpfen die PMMA-Kolloide leicht zusammen. Dies führt zur Bildung von Rissen in dem künstlichen Opal, welche die Kristallstruktur in Mikrodomänen einer maximalen Größe von etwa  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  unterteilen (siehe Abb. 4.4 a) - b)). Diese Risse treten auch bei den herkömmlichen Fabrikationsmethoden künstlicher Opale auf und können nicht gänzlich verhindert werden [30, 80]. Bei der Herstellung von Opalen mit einer geringen Dicke von nur wenigen Kolloidlagen treten die Risse aufgrund der geringen Kolloidanzahl jedoch nur noch stark abgeschwächt auf (siehe Abb. 4.4 c) - d)).

Die Risse führen zu einer Senkung des Reflexionsvermögens und zu einer zusätzlichen Streuung des Opals. Andererseits kann durch die Invertierung der Opale mit einem geeignetem Füllmaterial die für die Integration in die Solarzelle benötigte Leitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche zu großen Teilen durch die Risse sichergestellt werden [81].

### Feststoffkonzentration

Die Feststoffkonzentration der gesprühten Kolloiddispersion hat maßgeblichen Einfluss darauf wie viele Kolloide auf das Substrat gelangen und damit auf die Dicke des Opals. In Vorversuchen wurden Kolloiddispersionen mit Feststoffkonzentrationen zwischen 5% w/v (weight per volume) und 20% w/v auf hydrophilisierte Glassubstrate gesprüht. Die verwendeten Kolloide hatten hierbei einen Durchmesser von 310 nm.



**Abb. 4.5:** Dickenmessungen (links) und Reflektanzspektren (rechts) von mittels automatisierter Sprühbeschichtung hergestellten Opalen mit verschiedenen Feststoffkonzentrationen (Kolloidgröße:  $d = 310 \text{ nm}$ ).

In Abb. 4.5 (links) ist die mit einem Profilometer bestimmte Dicke von drei Opalproben (10%

w/v, 15% w/v und 20% w/v) dargestellt. Es ist erkennbar, dass mit einer höheren Feststoffkonzentration der gesprühten Kolloiddispersion auch die Dicke des opalinen Films ansteigt. Der Opalfilm, der mit einer Kolloidkonzentration von 20% w/v aufgesprüht wurde, hat eine Dicke von  $10,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$  und besteht aus etwa 41 Lagen PMMA-Kolloiden. Der Opalfilm, der mit einer Feststoffkonzentration von 10% w/v hergestellt wurde, hat hingegen eine Dicke von  $3,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$  und besteht damit nur aus etwa 14 Lagen PMMA-Kolloiden. Da mit Hilfe festgelegter Parameter während der automatisierten Sprühbeschichtung (vgl. Abschnitt 3.1.2) stets das gleiche Volumen an Kolloiddispersion auf eine Einheitsfläche gesprüht wird, legt die verwendete Feststoffkonzentration die Zahl der PMMA-Kolloide fest, die diese Fläche erreichen und den Opal bilden.

In Abb. 4.5 (rechts) sind zusätzlich die Reflektanz-Spektren der drei Opalproben dargestellt. Alle drei Proben zeigen ein deutlich verstärktes Reflexionsvermögen im roten Spektralbereich. Das Maximum der Reflektanz liegt bei einer Wellenlänge von  $670 \pm 6 \text{ nm}$  und korrespondiert damit mit der berechneten spektralen Position des photonischen Stoppgaps eines direkten Opals bestehend aus PMMA-Kolloiden mit einem Durchmesser von 310 nm. Mit steigender Feststoffkonzentration der gesprühten Kolloiddispersion steigt auch das Reflexionsvermögen der gesprühten Opalstruktur.

Um bei gleichbleibenden Parametern der automatisierten Sprühbeschichtung (Geschwindigkeit und Druck) künstliche Opale mit einer bestimmten Dicke herstellen zu können, muss daher der Feststoffgehalt der Kolloiddispersion angepasst werden.

### Dispersionsmedium

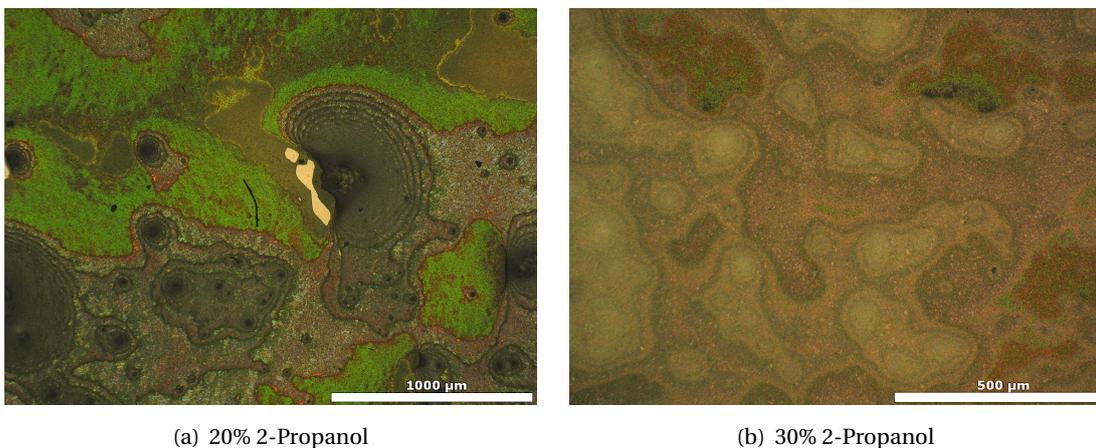
Zusätzlich hat auch das verwendete Dispersionsmedium einen Einfluss auf den Trocknungsprozess. Von Seiten des Herstellers werden die in dieser Arbeit verwendeten PMMA-Kolloide in deionisiertem Wasser dispergiert. Die hohe Oberflächenspannung dieses Dispersionsmediums (siehe Tabelle 4.2) führt jedoch zu dem beobachteten starken Zusammenziehen der Kolloiddispersion während des Trocknungsprozesses (siehe Abb. 4.1 a)) und damit zu einer makroskopisch inhomogenen Opalstruktur.

	Oberflächenspannung (mN) bei 20°C	Dampfdruck (mbar) bei 20°C
Wasser	72,75	23,00
Ethanol	22,55	58,00
1-Propanol	21,40	20,30
2-Propanol	21,70	42,60
p-Xylol	30,00	8,89

**Tabelle 4.2:** Oberflächenspannung und Dampfdruck verschiedener Dispersionsmedien.

Ein Austausch des Dispersionsmediums stellt daher eine gute Möglichkeit dar, den Trocknungsprozess zu manipulieren. Um großflächige Opale mit einer hohen Qualität herstellen zu können, muss das verwendete Dispersionsmedium eine möglichst geringe Oberflächenspan-

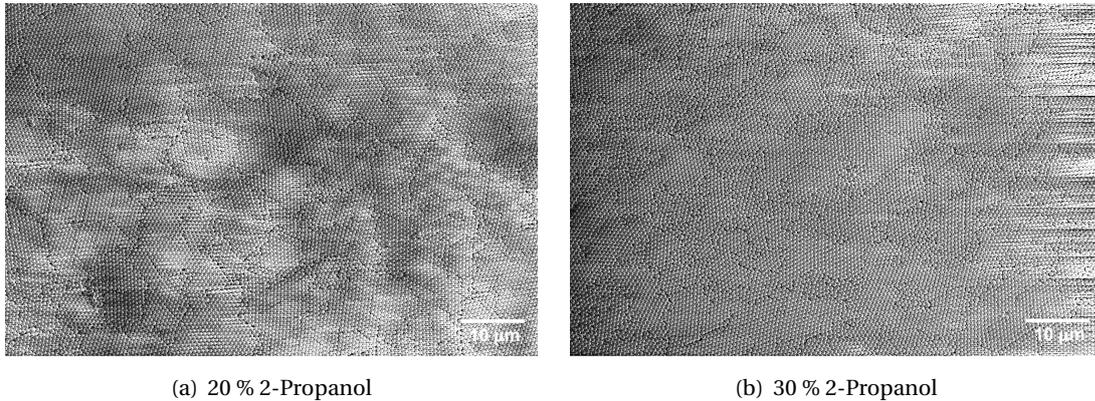
nung besitzen. Dies verhindert, zusammen mit der Hydrophilie des Substratmaterials, das starke Zusammenziehen der Kolloiddispersion während der Trocknungssequenz. Zusätzlich ist der Dampfdruck des Dispersionsmediums ein wichtiger Parameter. Ist der Dampfdruck zu hoch, also das Dispersionsmedium sehr flüchtig, so kann das Dispersionsmedium direkt nach Verlassen der Airbrush-Pistole verdunsten, noch bevor es das Substrat erreicht. Aufgrund der obigen Ausführungen wurde zunächst Ethanol wegen seiner geringen Oberflächenspannung (siehe Tabelle 4.2) getestet. Als alleiniges Dispersionsmedium verdunstet es aufgrund seines hohen Dampfdrucks jedoch so schnell, dass sich im Laufe der Trocknungssequenz die PMMA-Kolloide nicht dichtest gepackt anordnen können. Eine Mischung aus Ethanol und Wasser führte zu den gleichen Ergebnissen, wenn der Anteil des Ethanols über 50% lag. Ein höherer Anteil an Wasser führte hingegen zu dem bekannten Zusammenziehen der Kolloidlösung während der Trocknungssequenz. Aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften (siehe Tabelle 4.2) wurden auch 1-Propanol und p-Xylol als Dispersionsmedien getestet. Es zeigte sich jedoch, dass sie das Kolloidmaterial PMMA angreifen und so die Partikel zerstören. 2-Propanol greift das PMMA hingegen bei Temperaturen unter 50°C und Konzentrationen unter 40% nicht an [82] und hat zusätzlich eine geringe Oberflächenspannung (siehe Tabelle 4.2). Es stellt damit ein geeignetes Dispersionsmedium dar. Aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks wurden auch hier verschiedene Mischungen von Wasser und 2-Propanol getestet, wobei der 2-Propanol-Anteil zwischen 10% und 40% variiert wurde. Der Vergleich zweier Opalproben (Kolloidgröße:  $d = 617 \text{ nm}$ ; Feststoffkonzentration: 10% w/v) bei Variation der 2-Propanol-Konzentration ist in Abb. 4.6 dargestellt.



**Abb. 4.6:** Lichtmikroskopieaufnahmen von Opalen auf Glassubstraten (Kolloidgröße:  $d = 617 \text{ nm}$ , Feststoffkonzentration: 10% w/v) bei Variation der Isopropanolkonzentration.

Die Lichtmikroskopieaufnahmen zeigen, dass sich bei einer 2-Propanol-Konzentration von 30% eine weitgehend homogene Opalschicht ausbildet (siehe Abb. 4.6 b)), während es bei einer 2-Propanol-Konzentration von 20% aufgrund der höheren Oberflächenspannung zu einer Inselbildung kommt (siehe Abb. 4.6 a)). Diese Inselbildung zeigt sich in der Aufnahme

als dunkle halbkreisförmige Stellen, die aus einer dicken Kugelschicht bestehen, und daneben liegenden Bereichen, in denen das unbeschichtete Glassubstrat durchscheint.



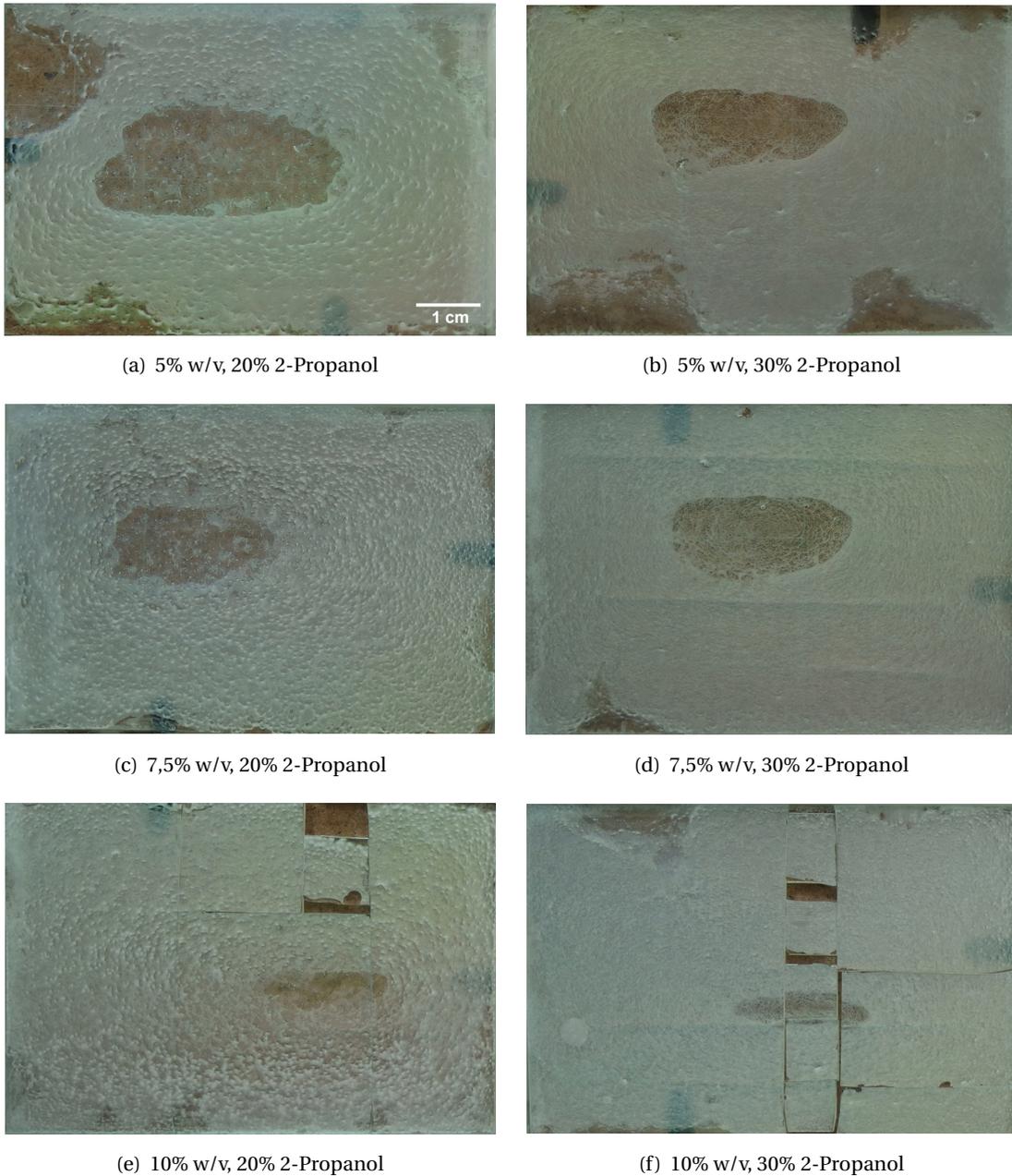
**Abb. 4.7:** REM-Aufnahmen von Opalen auf Glassubstraten (Kolloidgröße:  $d = 617$  nm, Feststoffkonzentration: 10 % w/v) bei Variation der 2-Propanol-Konzentration.

In den zugehörigen REM-Aufnahmen der beiden Proben (siehe Abb. 4.7) zeigt sich für beide Proben ein sehr hoher Grad der Kristallinität. Die Einkristall-Domänen der hergestellten Opale haben eine Größenordnung von ca.  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Die Erhöhung der 2-Propanol-Konzentration von 20% auf 30% führt damit zu keiner Veränderung der Kristallqualität in mikroskopisch kristallinen Bereichen, aber aufgrund der verringerten Oberflächenspannung zu einer deutlich erhöhten makroskopischen Homogenität.

### Zusammensetzung der Kolloiddispersion

Die oben beschriebenen Prozessparameter haben jeweils einen großen Einfluss auf den Trocknungsprozess. Sie können jedoch nicht ausschließlich getrennt voneinander betrachtet werden, sondern gerade ihr Zusammenspiel führt zum Einstellen der optimalen Qualität der gesprühten Opale.

Der Einfluss der Zusammensetzung der gesprühten Kolloiddispersion auf die makroskopische Qualität der direkten Opale ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die verwendeten Glassubstrate haben eine Größe von  $10,5 \times 15 \text{ cm}^2$  und wurden vor der Sprühbeschichtung im Sauerstoffplasma hydrophilisiert. Bei den hier vorgestellten Opalproben wurde die 2-Propanol-Konzentrationen zwischen 20% und 30% variiert und Feststoffkonzentrationen von 5% w/v, 7,5% w/v und 10% w/v PMMA verwendet. Mit steigender Feststoffkonzentration (vgl. Abb. 4.8 b), d) und f)) wird der mit einem Opalfilm bedeckte Bereich des Substrats deutlich größer. Für alle Proben bildet sich während der Trocknung in der Mitte des Substrats ein transparenter ovaler Bereich aus. Dieser offensichtlich unvollständig beschichtete Bereich des Opals wird mit steigender Feststoffkonzentration kleiner und verschwindet bei einer Feststoffkonzentration von 10% w/v nahezu komplett. Die Proben mit einer 2-Propanol-Konzentration von 20% (siehe Abb. 4.8 a), c) und e)) weisen in den mit einem Opalfilm bedeckten Bereichen eine deutlich sichtbare Rauheit und Inselbildung auf, während die Proben mit einer höheren



**Abb. 4.8:** Mittels automatisierter Sprühbeschichtung hergestellte Opale (Kolloidgröße:  $d = 617 \text{ nm}$ ) auf ca.  $10,5 \times 15 \text{ cm}^2$  großen Glassubstraten, bei Variation der Zusammensetzung der Kolloiddispersion. Die Substrate wurden teilweise für die Charakterisierung der Opale gestückelt.

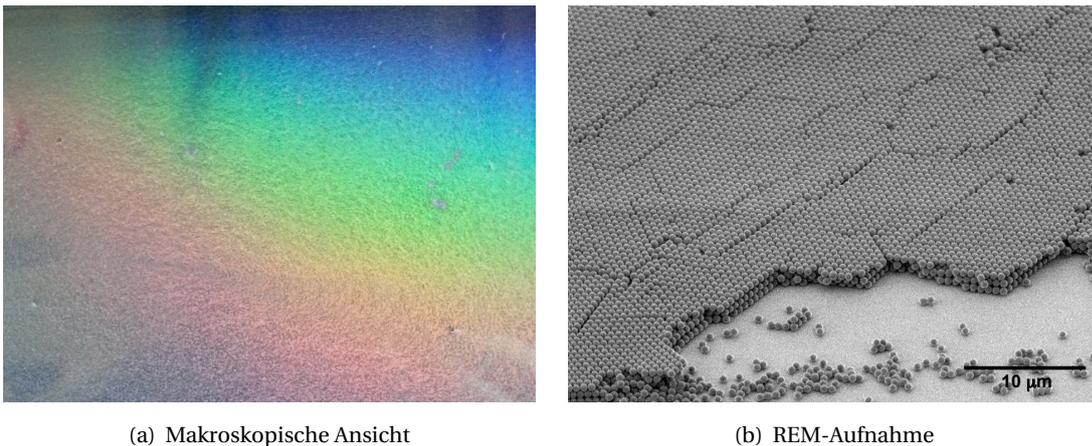
2-Propanol-Konzentration von 30% (siehe Abb. 4.8 b), d) und f)) in diesen Bereichen eine deutlich höhere makroskopische Homogenität aufweisen.

Bei einer höheren Feststoffkonzentration und einem größeren 2-Propanol-Anteil in der

Kolloiddispersion führt die Kombination aus niedriger Oberflächenspannung und einer ausreichend hohen Anzahl an PMMA-Kolloiden also zu einer vollständigen und homogenen Beschichtung eines hydrophilen Substrats. Neben der makroskopischen Homogenität liegt bei dieser Zusammensetzung der Kolloiddispersion auch eine sehr hohe mikroskopische Kristallinität des entstehenden Opals vor (siehe Abb. 4.7).

Entsprechend der Ergebnisse der makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen der hergestellten Strukturen, ist für eine Kolloidgröße von  $d = 617 \text{ nm}$  die optimierte Zusammensetzung der Kolloiddispersion eine Feststoffkonzentration von 10% w/v PMMA in einer wässrigen Lösung mit einem 30%-igen 2-Propanol-Anteil. Die mit dieser Zusammensetzung mittels automatisierter Sprühbeschichtung hergestellten großflächigen Opalfilme mit einer Dicke von 2 – 10 Monolagen weisen sowohl eine sehr gute makroskopische Homogenität als auch eine sehr hohe mikroskopische kristalline Ordnung auf (siehe Abb. 4.9). In der makroskopischen Ansicht (vgl. Abb. 4.9 a)) zeigt sich bei einem leicht schrägen Lichteinfall ein ausgeprägtes wellenlängen- und winkelabhängiges Reflexionsvermögen aufgrund von Beugung an der kristallinen Schicht.

Alle im Folgenden vorgestellten opalinen Schichten wurden mit diesen Prozessparametern hergestellt.



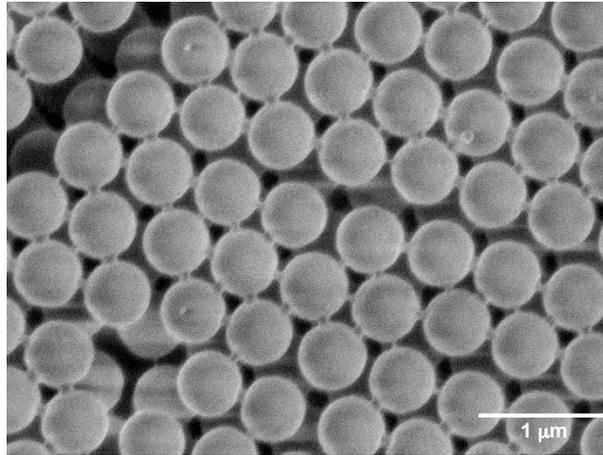
**Abb. 4.9:** a) Makroskopische Ansicht unter schrägem Lichteinfall und b) REM-Aufnahme eines mittels automatisierter Sprühbeschichtung hergestellten Opals (Kolloidgröße:  $d = 617 \text{ nm}$ , Feststoffkonzentration: 10% w/v, 2-Propanol-Konzentration: 30%).

#### 4.1.2 Invertierung künstlicher Opale

Neben der Homogenität und der Kristallinität der künstlichen Opale führt auch die Wahl des die Kolloide umgebenden Materials zu definierten optischen und elektrischen Eigenschaften der Strukturen (vergleiche Abschnitt 2.2.3). Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wurde ein mehrstufiger Prozess verwendet, um die direkten Opale zu invertieren.

#### 4.1.2.1 Temperaturbehandlung der direkten Opale

Auf die Herstellung mittels automatisierter Sprühbeschichtung folgt eine Temperaturbehandlung des direkten Opals, bei der die Probe bei 130°C für 3 min im Ofen erhitzt wird. Wie in Abb. 4.10 zu sehen ist, führt diese Behandlung zu einem Anschmelzen des PMMA an den Berührungspunkten und damit zur Ausbildung von Verbindungsstegen zwischen den einzelnen Kolloiden.



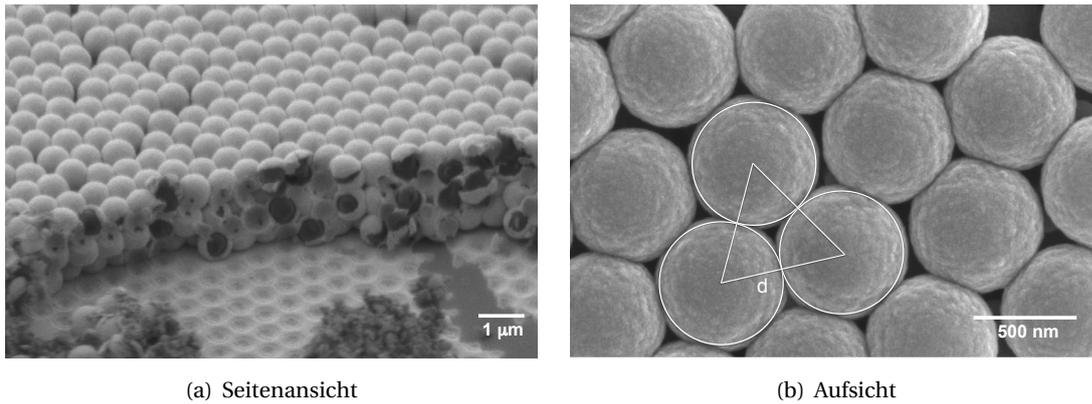
**Abb. 4.10:** REM-Aufnahme eines Opals auf einem Glassubstrat nach einer kurzen Temperaturbehandlung bei 130°C. Die Verbindungsstege zwischen den einzelnen PMMA-Kolloiden sind deutlich zu erkennen.

Diese Stege verbinden zum Einen die Kolloide zu einem makroskopischen Objekt und führen zum Anderen dazu, dass bei der folgenden konformalen Beschichtung mittels ALD die Bereiche zwischen den Kugeln nicht beschichtet werden können. Es entstehen so kleine Löcher in der ansonsten durchgängigen Al:ZnO-Schicht.

#### 4.1.2.2 Atomlagenabscheidung

Die konformale Beschichtung der direkten Opale mit Al:ZnO mittels ALD ist ein selbstbegrenzender Effekt. Das konformale Wachstum Zyklus für Zyklus ist nur möglich, so lange die Prekursor-gase durch offene Pfade in die Tiefen der Struktur eindringen können. Die engsten Pfade, die diesen Weg in die Tiefe begrenzen, befinden sich in der hexagonal dichtest gepackten Ebene des Opals ([111]-Ebene). Aufgrund der Geometrie ist damit die Schichtdicke des Al:ZnO begrenzt auf  $x_{\text{ALD}} = (\sqrt{3}/3 - 0,5) \cdot d$ , wobei  $d$  der Kolloiddurchmesser ist (siehe Abb. 4.11 b)). Für die verwendete Kolloidgröße  $d = 617$  nm ist die Schichtdicke des Al:ZnO damit auf  $x_{\text{ALD}} \approx 48$  nm beschränkt. Nach Erreichen dieser Schichtdicke können die Prekursor-gase nur noch durch Trocknungsrisse oder durch Defekte in die Opalstruktur eindringen und auf der Oberfläche des Opals wächst eine massive Schicht Al:ZnO auf.

Die erste konformale Beschichtung des Opals mittels ALD wird bei einer Abscheidetemperatur von 100°C durchgeführt (vergleiche Kapitel 3.1). Das Ergebnis dieser Beschichtung ist



**Abb. 4.11:** REM-Aufnahmen von Opalen auf Glassubstraten, die mittels ALD mit Al:ZnO beschichtet wurden. a) Seitenansicht und b) Aufsicht.

in Abb. 4.11 zu sehen. In der Seitenansicht einer Bruchkante (siehe Abb. 4.11 a)) ist deutlich zu erkennen, dass sich die PMMA-Kolloide noch an ihren Plätzen befinden. Aufgrund der mit  $100^{\circ}\text{C}$  niedrig gewählten Abscheidetemperatur, welche unterhalb der Glas-temperatur des PMMA liegt, findet keinerlei Verformung oder Schädigung der Kolloide während dieses Prozesses statt. Ihre Form und Größe bleibt vollständig erhalten, wie in Abb. 4.11 b) erkennbar ist.

Die mittels Ellipsometrie auf einer planaren Referenzprobe bestimmte Dicke der abgeschiedenen Schicht beträgt ca. 25 nm. Bei der verwendeten Anzahl von 160 Abscheidezyklen beträgt die Al:ZnO-Abscheiderate bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  somit  $1,56 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ . Bei dieser Dicke ist die maximale Schichtdicke  $x_{\text{ALD}}$  des Al:ZnO noch nicht erreicht. Im Schwerpunkt des gleichseitigen Dreiecks, das durch drei sich berührende Kolloide gebildet wird, bleibt eine Lücke, durch die die Prekursor-gase auch weiterhin in die Struktur eintreten können (siehe Abb. 4.11 b)).

In Abb. 4.11 b) ist zudem die gekörnte Oberfläche des Al:ZnO erkennbar. Dies liegt daran, dass das Al:ZnO aufgrund der sphärischen Oberfläche der PMMA-Kolloide nicht monokristallin aufwachsen kann. Es bilden sich verschiedene Kristallorientierungen des Al:ZnO und damit eine Rauigkeit im Nanometerbereich [70].

#### 4.1.2.3 Invertierungsprozess

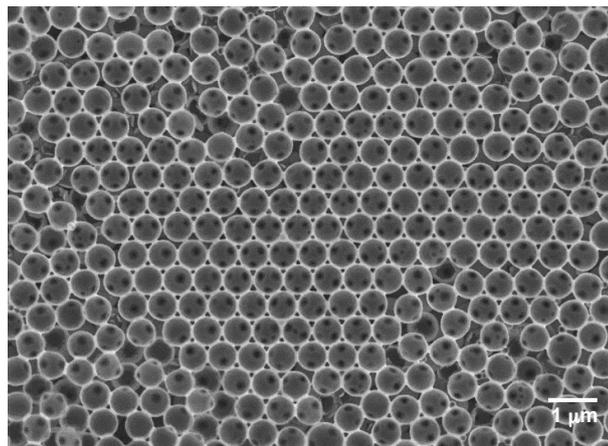
Die Entfernung des PMMA, also des Kolloidmaterials, aus der Al:ZnO-Matrix stellt den eigentlichen Invertierungsprozess dar. Durch diesen Schritt wird der Brechungsindexkontrast  $\Delta n$  zwischen Kolloid- und Matrixmaterial deutlich von  $\Delta n_{\text{PMMA-Luft}} = 0,49$  auf  $\Delta n_{\text{Luft-Al:ZnO}} = 1,00$  erhöht (wobei  $n_{\text{PMMA}} = 1,49$ ,  $n_{\text{Luft}} = 1,00$  und  $n_{\text{Al:ZnO}} = 2,00$ ). In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden verwendet, um das PMMA aus der Struktur zu entfernen. Diese Methoden werden im Folgenden vorgestellt.

### Nasschemische Invertierung

Das Kolloidmaterial PMMA zeigt in vielen Lösungsmitteln eine schlechte Beständigkeit. Aufgrund seiner leicht zu hydrolysierenden Ester-Gruppen quillt und löst es sich insbesondere in vielen organischen Lösungsmitteln auf [83].

Bei der nasschemischen Invertierung stellt daher das Eindringen des organischen Lösungsmittels in die weit verzweigte Struktur und das Herauswaschen der gelösten Substanzen die wohl größte Herausforderung dar, da das Lösungsmittel nur an Bruchstellen in die Struktur eindringen und durch die Verbindungsstege zwischen den Kugeln hindurchfließen kann. Für kleinformatige Opal-Proben kann die nasschemische Invertierung mit Hilfe einer Soxhlet-Apparatur durchgeführt werden [18, 19]. Diese Apparatur ist jedoch für die in dieser Arbeit hergestellten großflächigen Opale nicht verwendbar.

Daher wurde hier die Methode eines Bads der beschichteten Opalproben in dem Lösungsmittel unter ständigem Rühren gewählt. Durch das Rühren findet eine ständige Bewegung des Lösungsmittels statt, die zu einem Fluss durch die Matrix des Opals führen soll. So kann das Lösungsmittel in die Tiefen des Opals eindringen und die gelösten Substanzen wieder herauspülen. Wird der Prozess bei einer erhöhten Temperatur, zum Beispiel auf einer Heizplatte, durchgeführt, so kann die Auflösung des PMMA mittels Hydrolyse beschleunigt werden. Die höchste wählbare Temperatur ist abhängig von den Siedepunkt-Eigenschaften des gewählten Lösungsmittels.

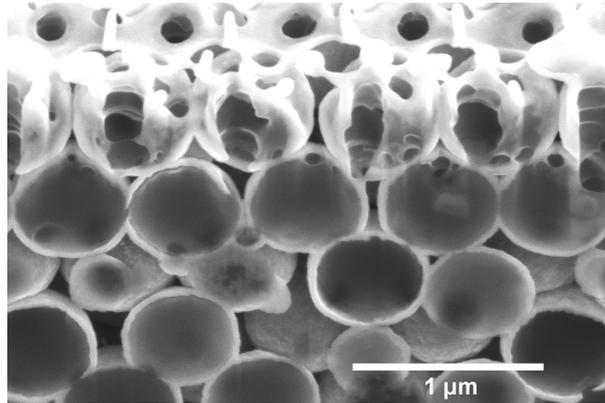


**Abb. 4.12:** REM-Aufnahme einer mittels Salzsäure geöffneten Oberfläche eines Opals mit einer 20 nm Al:ZnO-Schicht.

Um das Eindringen des Lösungsmittels in die Opalstruktur zu vereinfachen, wird die erste Al:ZnO-Schicht mit ca. 25 nm vergleichsweise dünn gewählt. Zusätzlich kann, wie in Abb. 4.12 zu sehen, die oberste Schicht Al:ZnO entfernt werden. Dafür ist ein kurzer Ätzschritt von 15 s in hochverdünnter Salzsäure (0,05%-ige HCl) nötig.

Durch die geöffnete Oberfläche und die durch die Temperaturbehandlung (vgl. Abschnitt 4.1.2.1) entstandenen Verbindungsstege zwischen den einzelnen Kugeln (siehe Abb. 4.12) kann das Lösungsmittel dann deutlich einfacher in die Opalstruktur eindringen.

Aufgrund der Ergebnisse aus Ref. [18, 19] wurde für die nasschemische Invertierung der Opale zunächst Tetrahydrofuran (THF) gewählt. Dieses unpolare Lösungsmittel führt bei direkter Anwendung am Material zu einem starken Angriff auf das PMMA [84]. Trotz der großflächig geöffneten Oberfläche und den Verbindungsstegen benötigt das THF sehr lange, um in die Tiefen der Struktur einzudringen. Die beschichteten Opale wurden daher bei Temperaturen von maximal 66°C für mindestens 10 Tage unter Rühren in ein THF-Bad gelegt. Ein FIB-Querschnitt einer derart behandelten Probe ist in Abb. 4.13 zu sehen.

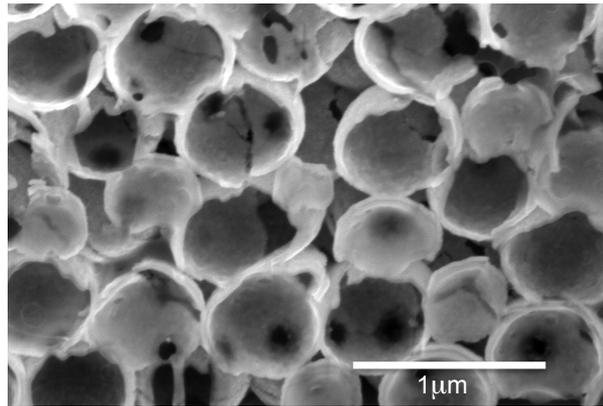


**Abb. 4.13:** FIB-Querschnitt eines beschichteten Opals, der für 10 Tage mit THF behandelt wurde. Es ist zu erkennen, dass das PMMA trotz der großflächig geöffneten Al:ZnO-Oberfläche nicht herausgelöst wurde. Aufgrund der fehlenden Schutzschicht ist auf der Oberseite des Opals deutlich der Angriff durch den Ionenstrahl zu sehen.

Die PMMA-Kolloide scheinen angelöst und verformt zu sein und in den obersten Schichten auch komplett entfernt. Dennoch kann trotz der langen Behandlungsdauer die Entfernung des PMMA im gesamten Opal nicht erreicht werden. Diese unvollständige Invertierung ist besonders für die optischen Eigenschaften des Opals nachteilig (vgl. Abschnitt 4.2.1), da der erstrebte Brechungsindexkontrast zwischen Kolloid- und Matrixmaterial nicht erreicht werden kann.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von weiteren organischen Lösungsmitteln getestet. Aufgrund von Angaben zum Löslichkeitsverhalten des PMMA wurden aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe Chloroform und Dichlormethan, aus der Gruppe der Aromate Benzol und Xylol, aus der Gruppe der Ester Ethylacetat und zusätzlich Aceton ausgewählt [84]. Von diesen Lösungsmitteln ergab sich für Dichlormethan das beste Ergebnis. Durch die Nutzung dieses Lösungsmittels konnte die Dauer des Bads im Lösungsmittel auf 3 Tage reduziert werden. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von 39,6°C wurde dabei auf eine Erhitzung während des Prozesses verzichtet. Wie in Abb. 4.14 ersichtlich, kommt es trotz der fehlenden Öffnung der obersten Al:ZnO-Schicht zu einer kompletten Entfernung des PMMA aus der Struktur.

In Dichlormethan quillt das PMMA jedoch stark auf bevor es gelöst wird [84]. Dies führt zu der ebenfalls in Abb. 4.14 sichtbaren Rissbildung in der Al:ZnO-Schicht und damit zu einer Veränderung der Struktur.



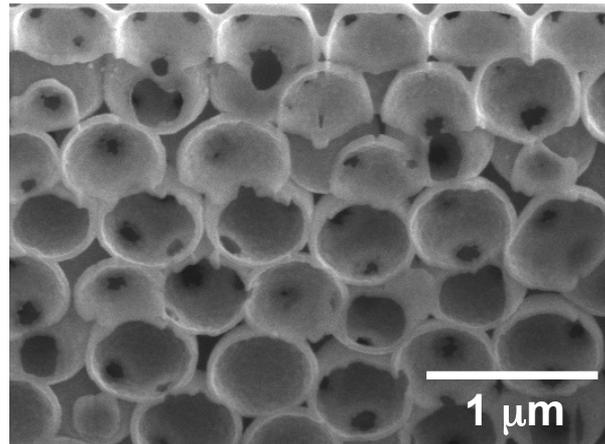
**Abb. 4.14:** FIB-Querschnitt eines beschichteten Opals, der für 3 Tage mit Dichlormethan behandelt wurde. Das PMMA wurde herausgelöst, die Al:ZnO-Struktur zeigt jedoch deutliche Risse.

Mit Hilfe der nasschemischen Invertierungsprozesse mit den in dieser Arbeit verwendeten organischen Lösungsmitteln kann somit keine vollständige bzw. schadensfreie Invertierung gewährleistet werden. Aufgrund der teilweise als Substrat für die Opale verwendeten Silizium-Absorberschichten ist die nasschemische Invertierung jedoch unumgänglich. Daher wurden die hier vorgestellten nasschemischen Methoden trotz ihrer nicht uneingeschränkt positiven Ergebnisse für die Invertierung von beschichteten Opalen verwendet.

### **Kalzination**

Zur Entfernung des PMMA mittels Kalzination wird die Probe für 6 Stunden bei 450°C in einem Ofen (in Umgebungsluft) erhitzt. Oberhalb der Zersetzungstemperatur des PMMA von 170 – 300°C depolymerisiert das Polymethylmethacrylat (PMMA) durch Spaltung der Makromoleküle in die Monomere Methylmethacrylat (MMA). Bei 450°C ist die Entzündungstemperatur des PMMA erreicht und es verbrennt unter Bildung von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und weiteren niedermolekularen Verbindungen wie Formaldehyd [74]. Im invertierten Opal bleiben nach diesem Prozess keine nachweisbaren Rückstände des PMMA zurück und es kommt zu keiner Schädigung der Al:ZnO-Matrix, so dass durch die Kalzination eine vollständige Invertierung des Opals erreicht werden kann. In Abb. 4.15 ist ein Probenquerschnitt nach der Kalzination dargestellt. Die vollständige Entfernung des PMMA ist deutlich an den Al:ZnO-Hohlkugeln zu erkennen. Ebenfalls gut zu sehen sind die Verbindungsstege zwischen den einzelnen Hohlkugeln. Sie befinden sich dort, wo sich die PMMA-Kolloide des direkten Opals berührt haben und somit keine Beschichtung mit Al:ZnO stattfinden konnte.

Aufgrund der hohen Temperatur, die für die thermische Entfernung des PMMA notwendig ist, kann dieses Invertierungsverfahren nur für einige der in dieser Arbeit verwendeten Substrate verwendet werden. Aufgrund des hohen Energieeintrags würde es beispielsweise zu einer Schädigung des Absorbermaterials und Veränderungen im Vorderseiten-TCO der in dieser Arbeit verwendeten Solarzellen kommen. Daher kann die Kalzination nur bei beschichteten



**Abb. 4.15:** FIB-Querschnitt eines beschichteten Opals, der für 6 Stunden bei 450°C in einem Ofen kalziniert wurde. Das PMMA wurde komplett entfernt und die Al:ZnO-Struktur zeigt keine sichtbaren Schäden.

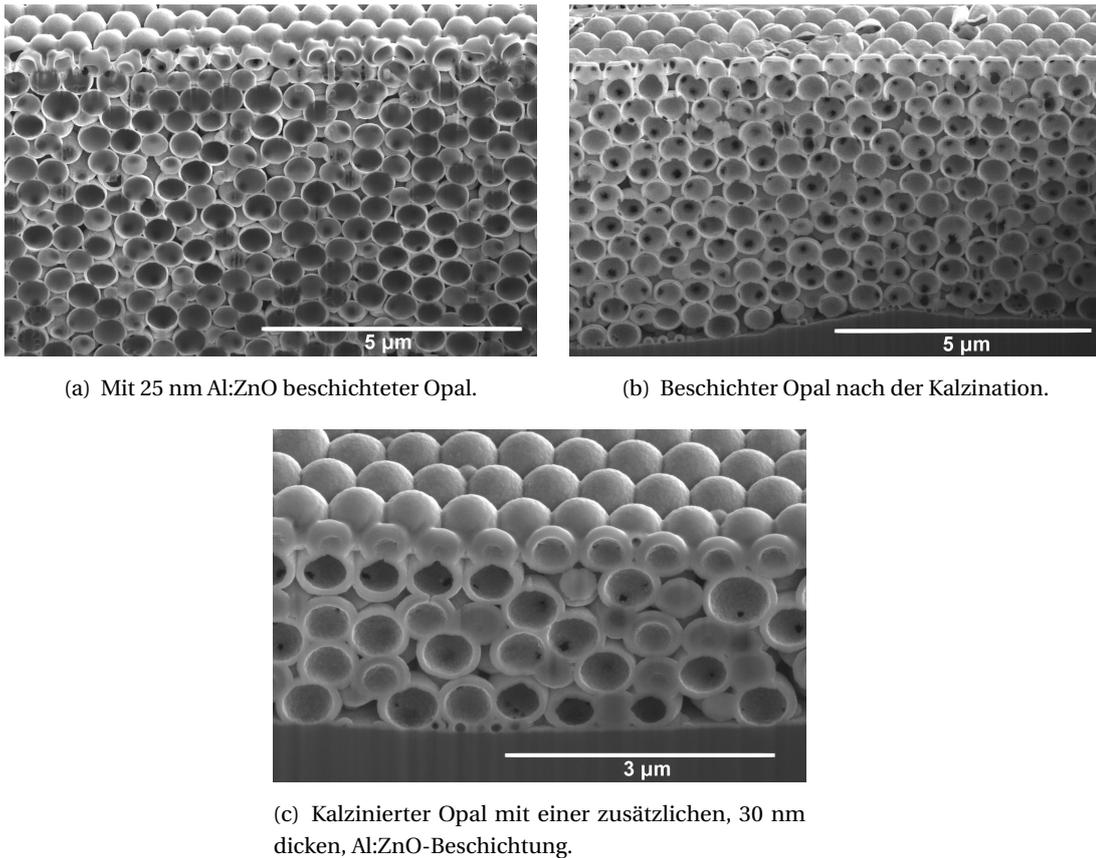
Opalen auf Glas- und Aluminiumsubstraten zur Invertierung verwendet werden. Des Weiteren hat die höhere Temperatur Einfluss auf die Leitfähigkeit der ersten Al:ZnO-Schicht [70], so dass auch für diesen Invertierungsprozess die zweistufige Beschichtung des Opals vonnöten ist, um einen leitfähigen invertierten Opal zu erhalten.

#### 4.1.2.4 Konformale Beschichtung des invertierten Opals

Im Anschluss an den Invertierungsprozess erfolgt die zweite konformale Beschichtung mit Al:ZnO. Diese Abscheidung wird bei einer Temperatur von 175°C durchgeführt. Diese höhere Temperatur kann gewählt werden, da sich kein PMMA mehr in der Struktur befindet. Dies führt dazu, dass die abgeschiedene Al:ZnO-Deckschicht eine höhere Leitfähigkeit erhält als die untere Schicht und somit der gesamte invertierte Opal eine höhere Leitfähigkeit aufweist [19, 70]. Höhere Abscheidetemperaturen können trotz der dadurch erzielten, noch höheren Leitfähigkeit nicht gewählt werden. Temperaturen größer als 200°C würden zu einem Heraustreiben des Sauerstoffs aus den teilweise als Substrat verwendeten  $\mu\text{c-Si:H}$  Solarzellen, und damit zu einer starken Schädigung des Absorbermaterials führen.

Aufgrund der bei der Invertierung entstandenen Hohlräume und der Verbindungsstege zwischen diesen können die Prekursor-gase bei diesem ALD-Prozess auch in diese Bereiche des Opals vordringen. Sie führen dort ebenfalls zu einer Beschichtung und damit zu einer sogenannten Überfüllung des invertierten Opals [19]. Wie die erste Beschichtung ist auch dieser Prozess selbstlimitierend. Er endet, sobald die Verbindungsstege komplett geschlossen sind.

Die in Abb. 4.16 dargestellte Prozessreihe von der ersten Al:ZnO-Beschichtung über die Invertierung (mittels Kalzination) zur zweiten Al:ZnO-Beschichtung zeigt die Überfüllung sehr deutlich. Nach der Überfüllung berühren sich die Luftkugeln nicht mehr direkt und der Anteil an Al:ZnO in der Struktur ist deutlich gestiegen (siehe Abb. 4.16 c)). Die Größe der Hohlräume



**Abb. 4.16:** FIB-Querschnitte an Opalen verschiedener Prozessstufen.

in der Al:ZnO-Matrix reduziert sich dadurch um 8 % von ca. 600 nm auf ca. 550 nm. Die mittels Ellipsometrie auf einer planaren Referenzprobe bestimmte Dicke der abgeschiedenen Schicht beträgt ca. 30 nm. Bei der verwendeten Anzahl von 180 Abscheidezyklen beträgt die Al:ZnO-Abscheiderate bei einer Temperatur von 175°C somit 1,67 Å/Zyklus.

## 4.2 Eigenschaften der opalinen Strukturen

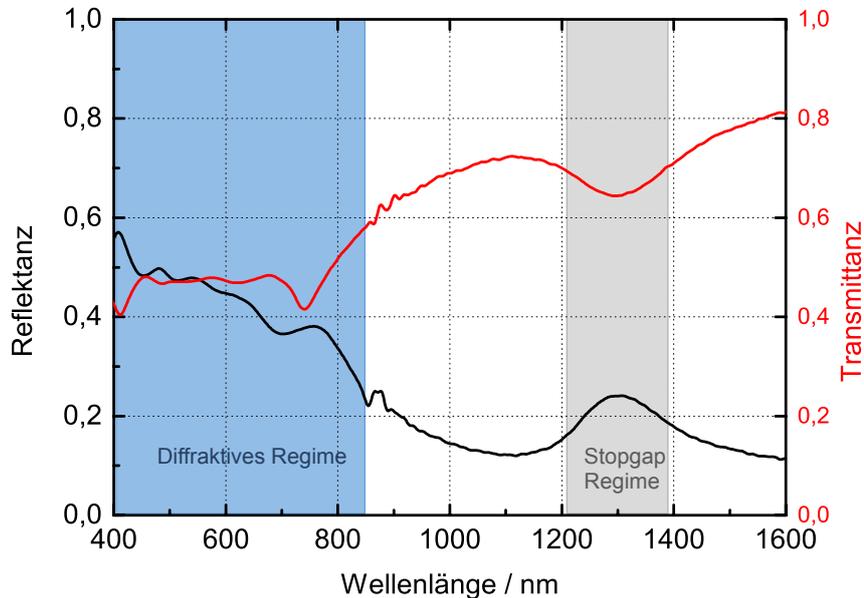
Nach der Darstellung der Ergebnisse aus dem Herstellungsprozess der opalinen Strukturen werden hier die optischen und elektrischen Eigenschaften vorgestellt.

### 4.2.1 Optische Eigenschaften

Die optische Bandlücke des photonischen Kristalls gibt Aufschluss über die Qualität der Struktur des Opals, da sie je nach Kristallinität mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Ein Kolloidfilm ohne ausgeprägte Kristallstruktur hingegen verhält sich zwar wie ein dünner Film mit einem effektiven Brechungsindex, es bildet sich jedoch keine photonische Bandlücke

oder ein Beugungsmuster aus.

Für einen kristallinen Opalfilm lässt sich die zentrale Wellenlänge  $\lambda_{\text{Bragg}}$  des Stopgaps in  $\Gamma$ -L-Richtung nach Gleichung 2.21 berechnen.

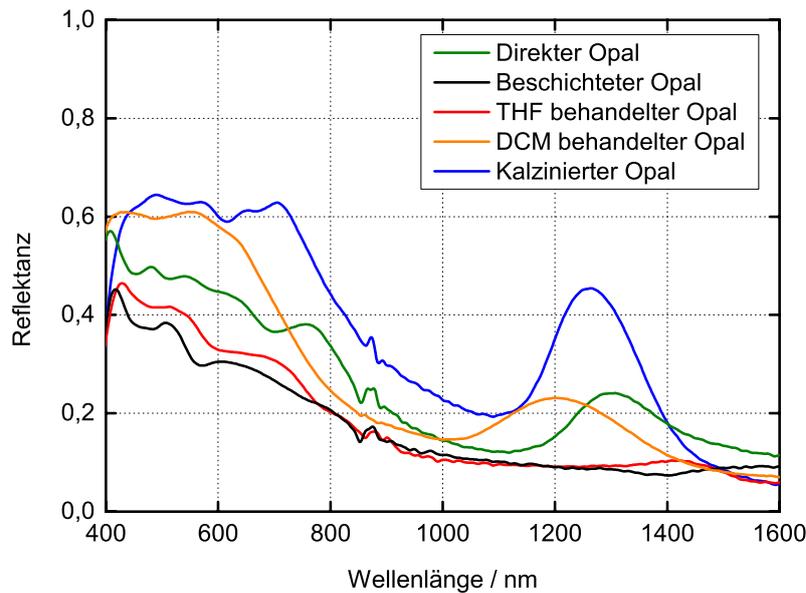


**Abb. 4.17:** Die totale Reflexion und Transmission eines direkten Opals (Kolloidgröße:  $d = 617$  nm) auf einem Glassubstrat.

Die Reflexions- und Transmissionseigenschaften eines direkten Opals, bestehend aus ca. 6 Kugellagen (Kolloidgröße:  $d = 617$  nm), sind in Abb. 4.17 dargestellt. Die Messung wurde mit Hilfe einer Integrationskugel durchgeführt und zeigt das gesamte, von der Probe in den Halbraum der Kugel reflektierte bzw. transmittierte Licht. Die mittlere Wellenlänge des Stopgaps liegt bei  $1300 \pm 5$  nm. Dieser Wert liegt ca. 6% unterhalb des nach Gleichung 2.21 berechneten Wertes von 1383 nm für einen dichtest gepackten Opal mit einer PMMA-Kolloidgröße von  $d = 617$  nm (bei Lichteinfall unter einem Winkel von  $\alpha = 8^\circ$ , wie bei der Messung mit Integrationskugel). Wie in Kapitel 4.1.1.2 dargestellt schrumpfen die PMMA-Kolloide während des Trocknungsprozesses leicht zusammen. Wird die Verschiebung des Braggpeaks alleine auf diesen Prozess zurückgeführt, so ergibt sich aus Gleichung 2.21 eine Kolloidgröße von 580 nm nach der Trocknung und damit eine Schrumpfung um 6% im Durchmesser.

Neben dem Reflexionsmaximum im Bereich des Stopgaps ist in Abb. 4.17 ein weiterer Bereich hoher Reflektivität bei Wellenlängen zwischen 400 nm und 900 nm zu erkennen. Dies ist das diffraktive Regime der Reflexion, welches für die spätere Anwendung zum Lichtmanagement in Dünnschichtsolarzellen genutzt werden soll (vgl. Abschnitt 2.2.3).

In Abb. 4.18 ist die Reflexion von Opalstrukturen auf Glassubstraten in verschiedenen Stadien der Invertierung dargestellt. Gemessen wurde die Reflexion eines direkten Opals (Kolloidgröße-



**Abb. 4.18:** Reflexionsvermögen von Opalen auf Glas in verschiedenen Stadien der Invertierung.

ße:  $d = 617 \text{ nm}$ ), eines mit ca. 20 nm Al:ZnO beschichteten Opals und mittels verschiedener Methoden (THF, Dichlormethan und Kalzination) invertierte Opale mit der zweiten ca. 30 nm dicken Al:ZnO-Schicht. Wie bereits beschrieben liegt das Reflexionsmaximum des direkten Opals (PMMA-Kolloide in einer Matrix aus Luft) bei einer Wellenlänge von  $1300 \pm 5 \text{ nm}$ . Das fast doppelt so hohe Reflexionsmaximum des kalzinierten Opals (Hohlräume aus Luft in einer Matrix aus Al:ZnO) liegt bei einer Wellenlänge von  $1262 \pm 3 \text{ nm}$  und weicht damit ebenfalls um 6% von der berechneten Lage bei  $1337 \text{ nm}$  ab. Die Abweichung kann hier auf die in Abb. 4.16 erkennbare Überfüllung des Opals bei Invertierung mittels Kalzination zurückgeführt werden. Aufgrund des höheren Brechungsindexkontrasts dieser Struktur zeigt der invertierte Opal ein deutlich höheres Reflexionsvermögen als der direkte Opal. Für alle Opalstrukturen ist wieder neben dem Reflexionsmaximum des Braggpeaks auch ein breiter Bereich hoher Reflexion im Spektralbereich von ca. 400 nm bis 900 nm zu erkennen. Für den mit einer 20 nm dicken Al:ZnO-Schicht beschichteten Opal und auch für den mittels THF-Bad invertierten Opal kann kein Reflexionsmaximum im Bereich des Braggpeaks beobachtet werden. Da, wie in Abschnitt 4.1.2.3 gezeigt, das PMMA durch das THF-Bad nicht vollständig aus der Struktur gelöst werden konnte (siehe Abb. 4.13), handelt es sich bei beiden Strukturen um PMMA-Kolloide in einer Matrix aus Al:ZnO. Durch den daraus resultierenden geringen Brechungsindexkontrast zwischen Kolloid- und Matrixmaterial kann sich keine photonische Bandlücke ausbilden. Der mittels Dichlormethan-Bad invertierte Opal weist zwar ein Reflexionsmaximum bei  $1204 \pm 7 \text{ nm}$  auf das einem Stopgap zugeordnet werden kann. Dieses liegt

jedoch weit unter der Intensität des kalzinierten Opals und zeigt eine Abweichung von 11% von der berechneten Lage bei 1337 nm. Dies weist darauf hin, dass durch die Brüche in der untersten Al:ZnO-Schicht die durch die Behandlung mit Dichlormethan entstehen, bei der zweiten Beschichtung mittels ALD mehr Material in die Struktur eindringen kann und zu einer starken Überfüllung des Kristalls führt, was bei einer intakten Struktur nicht möglich wäre.

Die optischen Eigenschaften der hergestellten Opalstrukturen weisen damit ebenso wie die in Abschnitt 4.1.2.3 dargestellte Strukturaufklärung darauf hin, dass nur die mittels Kalzination behandelten Opale eine vollständige Invertierung zeigen. So steht die in Abb. 4.18 gezeigte Reflektanz des kalzinierten Opals in sehr guter Übereinstimmung mit der simulierten photonischen Bandstruktur, die in Abb. 2.6 dargestellt ist.

#### 4.2.1.1 Winkelabhängige Reflexion

Die Lage des Stopgaps der Opalstruktur hängt von der Einfallsrichtung des Lichtes ab. Dies wird in der Bandstruktur durch die Verschiebung des Stopgaps zu höheren Frequenzen beim Übergang von der  $\Gamma$ -L- zur  $\Gamma$ -U-Richtung deutlich (siehe Abb. 2.5 bzw. Abb. 2.6).

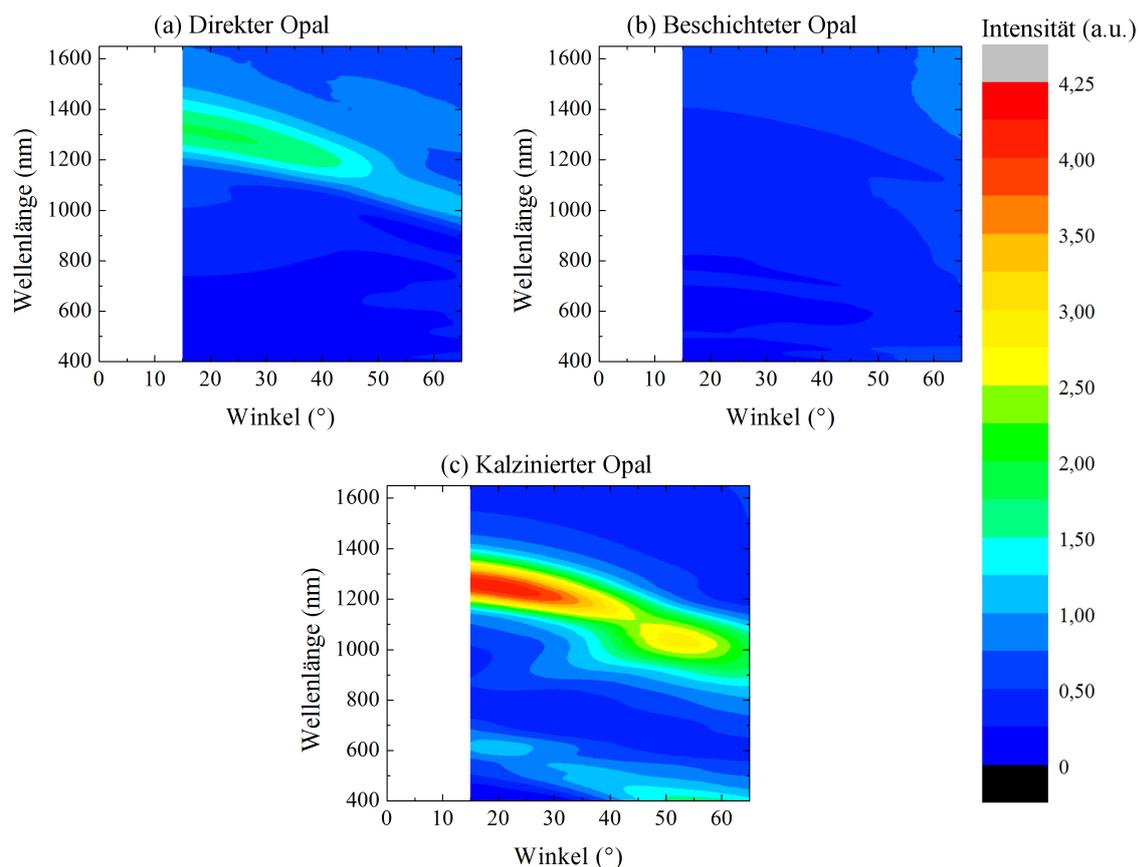


Abb. 4.19:  $\theta - 2\theta$ -Scans in Reflexion an Opalen auf Glas.

Anschaulich wird beim Lichteinfall unter größeren Winkeln der projizierte Netzebenenabstand  $d_{\text{Netz}}$  immer kleiner. Bis Netzebenen in anderen Hochsymmetrierichtungen des Opals angesprochen werden, beschreibt Gleichung 2.21 diesen Effekt und erklärt die Verschiebung des Stopgaps.

In Abhängigkeit des Einfallswinkels sind die Reflexionseigenschaften der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Opalstrukturen in Abb. 4.19 dargestellt. Die Reflexionsspektren wurden in  $\theta - 2\theta$ -Konfiguration aufgenommen, so dass bei jeder Messung Einfallswinkel  $\alpha$  und Detektionswinkel  $\varphi$  den gleichen Wert hatten und somit die spekulare Reflexion aufgenommen wurde (vgl. Abschnitt 3.2.2). Messungen für einen Einfallswinkel  $\alpha < 15^\circ$  sind aufgrund von geometrischen Beschränkungen des Messaufbaus nicht möglich. Aus den einzelnen  $\theta - 2\theta$ -Messungen ergibt sich der in Abb. 4.19 aufgetragene Verlauf der Reflexion über Wellenlänge und Einfallswinkel. Die Auflösung beträgt 5 nm in der Wellenlänge und  $2^\circ$  im Einfallswinkel. Das in Abb. 4.17 gezeigte Maximum der Reflexion bei einer Wellenlänge von ca. 1300 nm, das dem Stopgap des direkten Opals in  $\Gamma-L$ -Richtung zugeordnet werden kann, verschiebt sich gemäß Gleichung 2.21 bei schrägem Lichteinfall hin zu kleineren Wellenlängen (siehe Abb. 4.19 a)). Das gleiche Verhalten kann für den Bragg-Peak des kalzinierten Opals (ca. 1262 nm) beobachtet werden (siehe Abb. 4.19 c)). Die Blauverschiebung der Peaks von  $\alpha = 15^\circ$  bis  $\alpha = 63^\circ$  beträgt beim direkten Opal ca. 300 nm und beim kalzinierten Opal ca. 250 nm. Der beschichtete Opal zeigt kaum winkel- oder wellenlängenabhängige Reflexion (siehe Abb. 4.19 b)).

Die winkelabhängigen Verschiebungen des Braggpeaks für den direkten und den mittels Kalzination invertierten Opal sind in Abb. 4.20 dargestellt. Hier ist das Quadrat der Wellenlänge (Position des Braggpeaks) über das Quadrat des Sinus des Einfallswinkels aufgetragen. Aus Gleichung 2.21 ergibt sich für diese beiden Größen folgender zu erwartender linearer Zusammenhang:

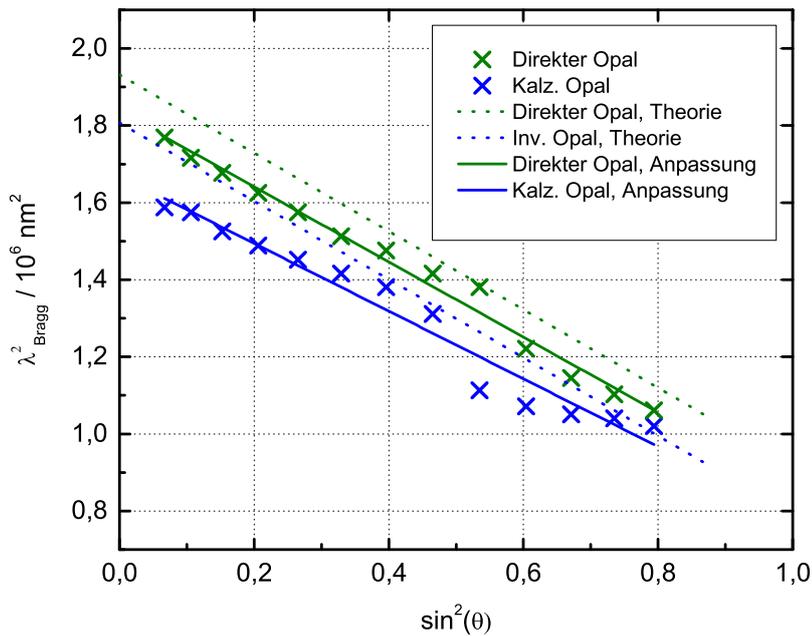
$$\lambda_{\text{Bragg}}^2 = \frac{8}{3} \cdot d_{\text{Kolloid}}^2 \cdot (n_{\text{eff}}^2 - \sin^2(\theta)) \tag{4.1}$$

Aus der linearen Anpassung der Messwerte (siehe Abb. 4.20) lassen sich der Kolloiddurchmesser und der effektive Brechungsindex der Strukturen bestimmen. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

	Kolloiddurchmesser	Effektiver Brechungsindex
Direkter Opal	$600 \pm 21$ nm	$1,38 \pm 0,07$
Invertierter Opal	$570 \pm 36$ nm	$1,39 \pm 0,12$

**Tabelle 4.3:** Mittels linearer Anpassung bestimmter Kolloiddurchmesser und effektiver Brechungsindex des direkten und des kalzinierten Opals.

Die theoretische Verschiebung des Braggpeaks bei einer Kolloidgröße von  $d = 617$  nm ist ebenfalls in Abb. 4.20 dargestellt. Der Brechungsindex von PMMA ist dabei mit  $n_{\text{PMMA}} = 1,49$  und der Brechungsindex von Al:ZnO mit  $n_{\text{Al:ZnO}} = 2,00$  festgelegt. Die aus der linearen Regression ermittelte Kolloidgröße für den Fall des direkten Opals liegt leicht unter dem vom Hersteller angegebenen Wert von  $d = 617$  nm, beide Werte stimmen jedoch im Rahmen



**Abb. 4.20:** Experimentelle und theoretische Verschiebung des Braggpeaks von direktem und invertiertem Opal in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

der Messunsicherheiten gut überein. Wie in Abschnitt 4.2.1 dargestellt, kann dies auf das Schrumpfen der PMMA-Kolloide während des Trocknungsprozesses zurückgeführt werden. Der ermittelte Kolloiddurchmesser (Durchmesser der Hohlkugeln in Al:ZnO-Matrix) für den invertierten Opal liegt deutlich unter dem Wert von  $d = 617$  nm. Dies kann der Überfüllung des invertierten Opals zugeschrieben werden, die während der zweiten ALD-Beschichtung geschieht. Hierbei werden auch die Innenseiten der Hohlkugeln mit Al:ZnO beschichtet, wodurch der Innendurchmesser der Hohlräume sinkt.

Durch den aus der linearen Regression bestimmten effektiven Brechungsindex können auch die Brechungsindizes des PMMA und des abgeschiedenen Al:ZnO bestimmt werden. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass es sich um eine ideale (invertierte) Opalstruktur handelt, die zu 74% aus Kugelmaterial (PMMA bzw. Luft) und zu 26% aus Matrixmaterial (Luft bzw. Al:ZnO) besteht. Es ergibt sich für den Brechungsindex des PMMA ein Wert von  $n = 1,49 \pm 0,08$ , der sich mit dem Literaturwert deckt. Für den Brechungsindex des Al:ZnO wurde ein Wert von  $n = 2,14 \pm 0,19$  bestimmt. Dieser Wert liegt etwas über dem angenommenen Literaturwert, stimmt aber innerhalb der Ungenauigkeit der linearen Regression noch mit diesem überein. Aufgrund der Überfüllung des invertierten Opals muss hier jedoch beachtet werden, dass der Volumenanteil des Al:ZnO höher ist als bei einer idealen invertierten Opalstruktur. Eine Anpassung der Volumenfüllfaktoren auf 69% Luft und 31% Al:ZnO würde dazu führen, dass der angenommene Literaturwert des Brechungsindex von Al:ZnO genau getroffen wird.

Die Abweichung des Brechungsindex kann jedoch auch auf den Herstellungsprozess des invertierten Opals zurückgeführt werden. Die Abscheidetemperaturen während der konformalen Beschichtungen mittels ALD, die spezifisch gewählte Dotierung des Zinkoxids mit Aluminium und die Kalzination der unteren ersten Al:ZnO-Schicht bei 450°C sind hier als mögliche Einflüsse auf den sich ergebenden Brechungsindex zu nennen [85, 86].

### 4.2.2 Elektrische Eigenschaften

Sollen die opalinen Strukturen nicht nur als optisches Mittel zur Wirkungsgradsteigerung dienen, sondern auch als elektrischer Kontakt in die Solarzelle integriert werden, so spielt die Leitfähigkeit des zur Invertierung der Strukturen verwendeten Al:ZnO eine entscheidende Rolle. Eine vertikale Leitfähigkeit der invertierten Opale muss gegeben sein, da sonst die im Absorbermaterial generierten Ladungsträger nicht zum Rückkontakt der Solarzelle transportiert werden können. Im Rahmen dieses Abschnitts werden zunächst die Ergebnisse zur Minimierung des Widerstandes von dünnen mittels ALD hergestellten Al:ZnO-Schichten vorgestellt, bevor die elektrischen Eigenschaften der invertierten Opale dargestellt werden.

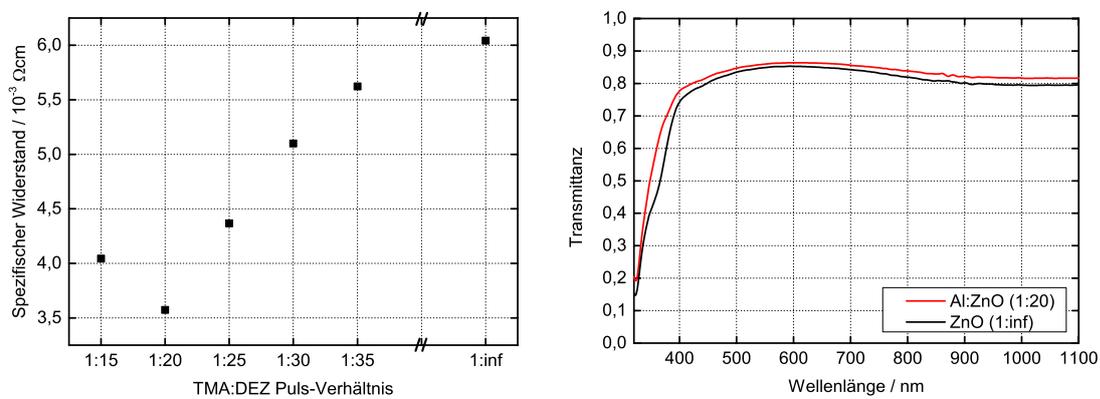
#### 4.2.2.1 Spezifische Widerstände von dünnen Al:ZnO-Schichten

Der spezifische Widerstand der mittels ALD abgeschiedenen Al:ZnO-Schichten ist stark von den verwendeten Prozessparametern abhängig. Dies ist zum Einen das verwendete Verhältnis von Diethylzink- zu Trimethylaluminium-Pulsen, welches zu einer bestimmten Aluminiumdotierung des Zinkoxids führt [87], und zum Anderen die verwendete Abscheidetemperatur, welche großen Einfluss auf die Form und Größe der entstehenden Kristallstruktur des Al:ZnO hat.

Die generelle Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Al:ZnO von der Abscheidetemperatur wird von M. Otto et al. in Ref. [70] diskutiert. Hohe Abscheidetemperaturen von 220°C führen demnach zu niedrigen spezifischen Widerständen  $\rho$  im Bereich von wenigen m $\Omega$ cm. Durch die spätere Anwendung, der Invertierung der direkten Opale bestehend aus PMMA-Kolloiden, kann die Abscheidetemperatur jedoch nicht frei gewählt werden. Aufgrund der Glasübergangstemperatur des PMMA bei 105°C [71], kann die Beschichtung der PMMA-Kolloide nur bei einer Temperatur von maximal 100°C durchgeführt werden. Bei einer derart niedrigen Abscheidetemperatur werden spezifische Widerstände im Bereich von einigen  $10^{-1}$   $\Omega$ cm erreicht [70]. Um dennoch einen niedrigeren Widerstand der gesamten Struktur zu erzielen wurde eine zweischrittige Beschichtung der direkten Opale gewählt. Zunächst wird eine dünne Schicht von 20 nm Al:ZnO bei 100°C abgeschieden, dann werden die PMMA-Kolloide herausgelöst (entweder nasschemisch oder mittels Kalzination) und anschließend folgt eine weitere Beschichtung mit ca. 30 nm Al:ZnO. Die letztere Abscheidung kann aufgrund des fehlenden PMMA in der Struktur bei einer höheren Temperatur durchgeführt werden. Aufgrund der geplanten Verwendung des invertierten Opals als Rückreflektor für  $\mu$ c-Si:H Solarzellen und der Herstellung direkt auf der Rückseite des Absorbermaterials kann jedoch die Abscheidetemperatur der zweiten Beschichtung ebenfalls nicht beliebig hoch gewählt werden. Bei Temperaturen oberhalb von 200°C kann es, wie in Abschnitt 4.1.2.4 dargestellt, zu

irreversiblen Schädigungen des Absorbermaterials kommen. Um dies zu verhindern, wurde für die zweite Al:ZnO-Schicht eine Abscheidetemperatur von 175°C gewählt, die ebenfalls zu Schichten mit spezifischen Widerständen im Bereich einiger mΩcm führt [70].

In Zinkoxid tragen besonders Defekte wie Sauerstoff-Fehlstellen oder Zink-Zwischengitteratome zur n-Typ-Leitfähigkeit des Materials bei [87]. Durch eine Dotierung mit Aluminium während der Abscheidung können weitere Defekte in die Struktur eingebaut und somit der spezifische Widerstand gesenkt werden. Für eine Abscheidetemperatur von 175°C wurde daher der Einfluss verschiedener Verhältnisse von Diethylzink (DEZ)- zu Trimethylaluminium (TMA)-Pulsen auf den spezifischen Widerstand jeweils 20 nm dicker, planarer Al:ZnO-Schichten auf Glassubstraten getestet. Basierend auf entsprechenden Studien [19] wurde das Pulsverhältnis im Rahmen von 1 : 15 (TMA : DEZ) bis 1 : 35 variiert und zusätzlich reines ZnO (1 : ∞) auf Glassubstraten abgeschieden.



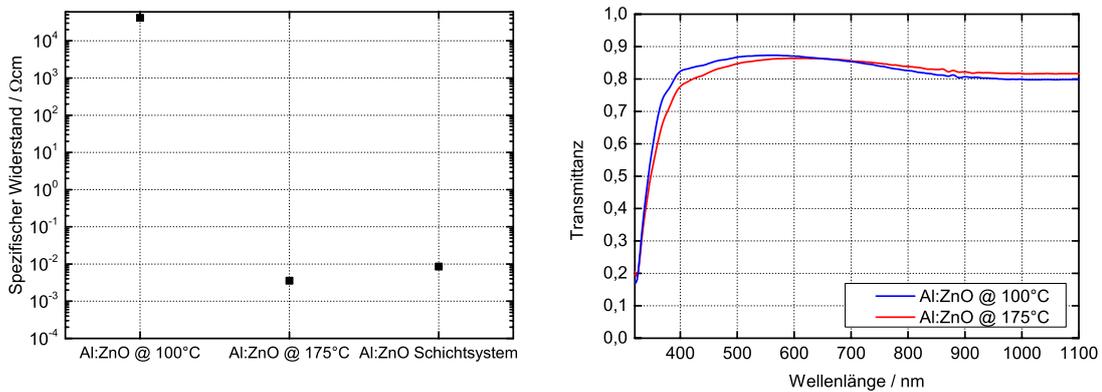
**Abb. 4.21:** Spezifischer Widerstand (links) und Transmission (rechts) von planarem Al:ZnO (20 nm) in Abhängigkeit von der Dotierung.

In Abb. 4.21 (links) sind die spezifischen Widerstände dieser Schichten dargestellt. Aufgetragen sind dabei jeweils die Mittelwerte von vier Messungen. Es zeigt sich, dass mit einem Pulsverhältnis von 1 : 20 (TMA : DEZ) der niedrigste spezifische Widerstand von  $\rho = 3,57 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  für die Schicht erreicht werden kann. Für höhere Konzentrationen steigt der spezifische Widerstand wieder an. Im Vergleich zu den anderen gewählten Pulsverhältnissen zeigt sich jedoch lediglich ein sehr geringer Einfluss der Aluminiumdotierung auf den spezifischen Widerstand des Materials. Insbesondere zeigt selbst das reine ZnO einen spezifischen Widerstand von  $\rho = 6,04 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , der in der gleichen Größenordnung liegt. So kann durch die Dotierung mit Aluminium bei einer Abscheidetemperatur von 175°C nur eine geringe Optimierung des spezifischen Widerstands erreicht werden.

Dabei resultieren die gemessenen Werte aus einer Mischung aus Oberflächenleitfähigkeit und Volumenleitfähigkeit, da bei der verwendeten Messmethode nicht unterschieden werden kann, ob der Strom an der Grenzfläche zwischen Al:ZnO und Luft geführt wird oder nur durch das Al:ZnO-Volumen [88].

Auch die Transmittivität der Schichten (siehe Abb. 4.21 (rechts)) wird nur geringfügig durch

die Aluminiumdotierung beeinflusst. Der Vergleich einer mit dem Pulsverhältnis 1 : 20 abgeschiedenen Al:ZnO-Schicht zu einer reinen ZnO-Schicht zeigt, dass durch die Dotierung die Transmissionskanten leicht zu kleineren Wellenlängen verschoben werden. Da es sich nur um eine Verschiebung um wenige Nanometer handelt, kann auch dieser Einfluss als vernachlässigbar klein angesehen werden. Für große Wellenlängen liegt die Transmittivität des dotierten Materials sogar 4% oberhalb des reinen ZnO.



**Abb. 4.22:** Spezifischer Widerstand (links) und Transmission (rechts) von planarem Al:ZnO (20 nm) in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur.

In Abb. 4.22 (links) ist der spezifische Widerstand für Al:ZnO-Schichten dargestellt, die jeweils mit einem Pulsverhältnis von 1 : 20 abgeschieden wurden, jedoch bei den zwei verwendeten unterschiedlichen Abscheidetemperaturen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der spezifische Widerstand des Al:ZnO, welches bei 100°C abgeschieden wurde, mehr als 6 Größenordnungen über dem spezifischen Widerstand der Schichten mit einer Abscheidetemperatur von 175°C liegt. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied ist die Größe der Al:ZnO-Nanokristallite, in denen das Al:ZnO während des ALD-Prozesses aufwächst. Bei niedrigen Abscheidetemperaturen von 85 – 100°C sind diese Kristallite sehr klein. Beim Ladungstransport durch eine solche Schicht agieren die Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten als Streuzentren und führen somit zu einem erhöhten spezifischen Widerstand [70].

Betrachtet man ein Schichtsystem aus zunächst 20 nm Al:ZnO, abgeschieden bei 100°C, und weiteren 30 nm Al:ZnO, abgeschieden bei 175°C, so fällt auf, dass der spezifische Widerstand des Schichtsystems in der gleichen Größenordnung liegt wie der spezifische Widerstand derjenigen Schicht, welche bei 175°C abgeschieden wurde. Dies liegt an der durchgängigen niederohmigen Schicht an der Oberfläche.

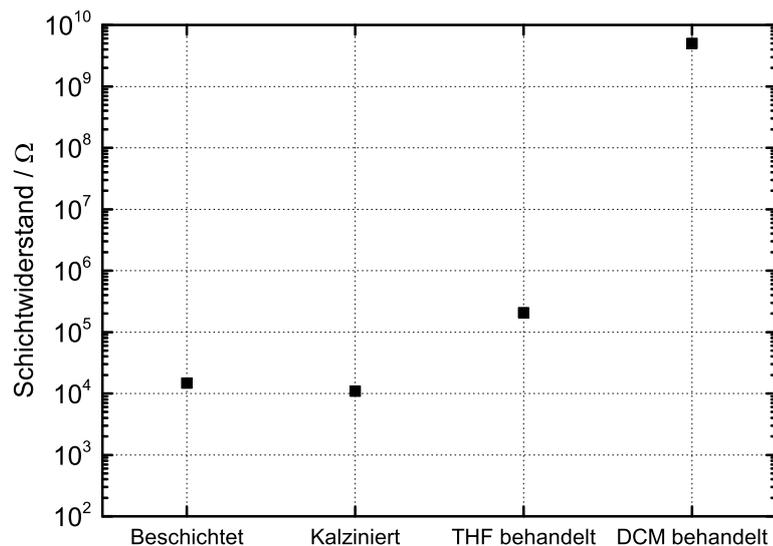
Auch die Variation der Temperatur, bei gleichbleibendem Pulsverhältnis, führt nur zu einem sehr geringen Einfluss auf die Transmittanz der Schichten (siehe Abb. 4.22 (rechts)). Für Wellenlängen unterhalb von 700 nm liegt die Transmittivität der bei 100°C abgeschiedenen Al:ZnO-Schicht leicht oberhalb der Transmittivität der bei 175°C abgeschiedenen Schicht des gleichen Pulsverhältnisses. Wieder handelt es sich nur um einen minimalen Einfluss auf die Transmittanz, so dass dieser vernachlässigt werden kann.

Durch die zweischrittige Beschichtung und die Optimierung des Dotierungsverhältnisses wurde also ein Schichtsystem erzeugt, welches bei Einbau in die Solarzelle den Transport von Ladungsträgern vom Absorber zum Rückkontakt nicht negativ beeinflusst.

Durch die Kalzination bzw. nasschemische Behandlung der ersten Al:ZnO-Schicht, die bei der Invertierung der Opale verwendet wird, wird der Widerstand des Schichtsystems nicht verändert. Sowohl die Wärmebehandlung als auch die nasschemische Behandlung mit THF oder Dichlormethan haben keinen Einfluss auf den spezifischen Widerstand der bei 100°C abgeschiedenen Al:ZnO-Schicht.

#### 4.2.2.2 Widerstände von invertierten Opalen

Nach der Optimierung des spezifischen Widerstands der planaren Al:ZnO-Schichten werden nun die elektrischen Eigenschaften der nach dem oben erläuterten Verfahren invertierten Opale vorgestellt. Der erste Datenpunkt in Abb. 4.23 ist der Schichtwiderstand eines mit den zwei verschiedenen Al:ZnO-Schichten (20 nm bei 100°C und weitere 30 nm bei 175°C) beschichteten Opals. Der zweite Beschichtungsschritt wurde hier vorgenommen ohne auf eine mögliche Verformung der PMMA-Kolloide zu achten.



**Abb. 4.23:** Schichtwiderstände von unterschiedlich prozessierten Opalen.

Der Schichtwiderstand dieser Struktur liegt in der Größenordnung von  $10^4 \Omega$ . Ein Opal, der vor der zweiten Beschichtung einer Kalzination unterzogen wurde, hat einen Schichtwiderstand in derselben Größenordnung (zweiter Datenpunkt in Abb. 4.23). Betrachtet man die Opale, bei denen die Invertierung mittels nasschemischer Methoden durchgeführt wurde, so fällt auf, dass der Schichtwiderstand um viele Größenordnungen darüber liegt, obwohl alle

Strukturen die gleichen ALD-Prozesse durchlaufen haben (dritter und vierter Datenpunkt in Abb. 4.23).

Im Falle der mittels THF invertierten Struktur könnte die Öffnung der obersten Kugellage mit hochverdünnter Salzsäure eine Ursache für den höheren Widerstand darstellen. Durch die Öffnung ist besonders der Ladungsträgertransport an der Oberfläche der Struktur beeinträchtigt. Wohingegen im Falle des kalzinierten Opals die zweite, bei 175°C abgeschiedene, Al:ZnO-Schicht eine durchgängige niederohmige Schicht an der Oberfläche bildet, die zu einem vereinfachten Ladungstransport führt.

Für den mittels Dichlormethan (DCM) invertierten Opal könnten die durch das Aufquellen des PMMA entstandenen Risse in der ersten Al:ZnO-Schicht dazu führen, dass auch die zweite Schicht immer wieder unterbrochen ist (siehe Abb. 4.14). Damit fehlt die durchgängige niederohmige Schicht an der Oberfläche und der Schichtwiderstand wird deutlich erhöht. Ein weiteres Problem könnte ein Verkleben der Struktur durch mittels des Dichlormethans angelöstes, aber nicht komplett entferntes PMMA sein. Dieses verhindert, dass an diesen Stellen leitfähiges Material abgeschieden werden kann und erhöht somit den Schichtwiderstand. Der für die mittels Dichlormethan invertierte Opalstruktur erreichte Schichtwiderstand ist so hoch (in der Größenordnung von  $10^9 \Omega$ ), dass durch den Einbau einer solchen Struktur in die Solarzelle die Effizienz der Solarzelle deutlich gesenkt würde, da die Ladungsträger nicht vom Absorber zum Rückkontakt transportiert werden können.

Neben den guten optischen Eigenschaften des mittels Kalzination invertierten Opals zeigt auch der so erreichte niedrige Schichtwiderstand, dass die Kalzination im Vergleich zu den nasschemischen Methoden die beste Methode zur Invertierung der opalinen Strukturen darstellt.

## KAPITEL 5

# Opaline Rückreflektoren für Silizium-Dünnschichtsolarzellen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Anwendung invertierter Opale als Rückreflektoren für Silizium-Dünnschichtsolarzellen vorgestellt. Es werden zwei verschiedene Ausführungsformen dargestellt. Zum Einen eine  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzelle in p-i-n-Konfiguration (Superstrat-Konfiguration), bei der die Opale auf die Rückseite der  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorberschicht aufgebracht und mit einem Rückkontakt versehen werden. Bei diesem Konzept wird die Fronttextur der  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzelle mit dem opalinen Rückreflektor kombiniert. Zum Anderen eine a-Si:H Dünnschichtsolarzelle in n-i-p-Konfiguration (Substrat-Konfiguration), bei der der invertierte Opal auf einer Aluminiumschicht als Substrat für eine a-Si:H Absorberschicht fungiert, und diese somit die Struktur der Opaloberfläche übernimmt.

### 5.1 Kombination von Fronttextur und opalinem Rückreflektor

Im ersten Teil des Kapitels wird ein Photonmanagement-Konzept für  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzellen vorgestellt, welches die Vorteile einer ungeordneten, konformal texturierten Absorberschicht und eines 3D-PhK-Rückreflektors kombiniert.

Da aufgrund von Bulk-Rekombinationen die mögliche Dicke der  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorberschicht limitiert ist, steht bei diesen Solarzellen insbesondere die Verlängerung des optischen Wegs des Lichts im Absorber und damit eine mögliche Erhöhung der Absorptionswahrscheinlichkeit im Vordergrund.

Für die verschiedenen Spektralbereiche ergeben sich dabei verschiedene Anforderungen an das Photonmanagement. Bei kleinen Wellenlängen zeigt mikrokristallines Silizium eine sehr gute intrinsische Absorption [11]. Photonmanagement-Konzepte, die diese Wellenlängen ansprechen, streben eine bessere Einkopplung des Lichts in die Solarzelle an, indem sie eine Impedanzanpassung zwischen dem Absorber und dem Raum darüber realisieren. Die unerwünschten Reflexionen an der Vorderseite können durch eine strukturelle Modifikation der Vorderseite unterdrückt werden. Im spektralen Bereich der Bandkante des Siliziums wird die intrinsische Absorption sehr klein [11]. Um sie in diesem Spektralbereich zu steigern, kann zum Beispiel die Rückseite des Absorbermaterials modifiziert werden. Bei der Verwendung

eines einfachen spiegelnden Reflektors auf der Rückseite wird der optische Weg des Lichts verdoppelt. Wird ein beugendes Element (entweder auf der Vorder- oder auf der Rückseite) verwendet, so kann eine deutlich größere Steigerung erreicht werden, insbesondere wenn das in das Absorbermaterial gebeugte Licht an Wellenleitermoden ankoppelt (vgl. Abschnitt 2.4).

Das in dieser Arbeit verwendete Photonmanagement-Konzept kombiniert eine Modifizierung der Vorder- und der Rückseite des Absorbers. Es wird eine konformal texturierte Absorberschicht verwendet, um den hohen Brechungsindexkontrast zwischen dem umgebenden Medium (in diesem Fall ZnO) und der Solarzelle anzupassen. Dies führt zu einer gesteigerten Einkopplungseffizienz, aber auch zu einer Neuverteilung der Einfallswinkel des Lichts in den Absorber [53, 89]. Auf der Rückseite wird zusätzlich ein invertierter Opal als photonische Struktur implementiert, um das ankommende Licht in flache Winkel zu beugen [62, 90–92].

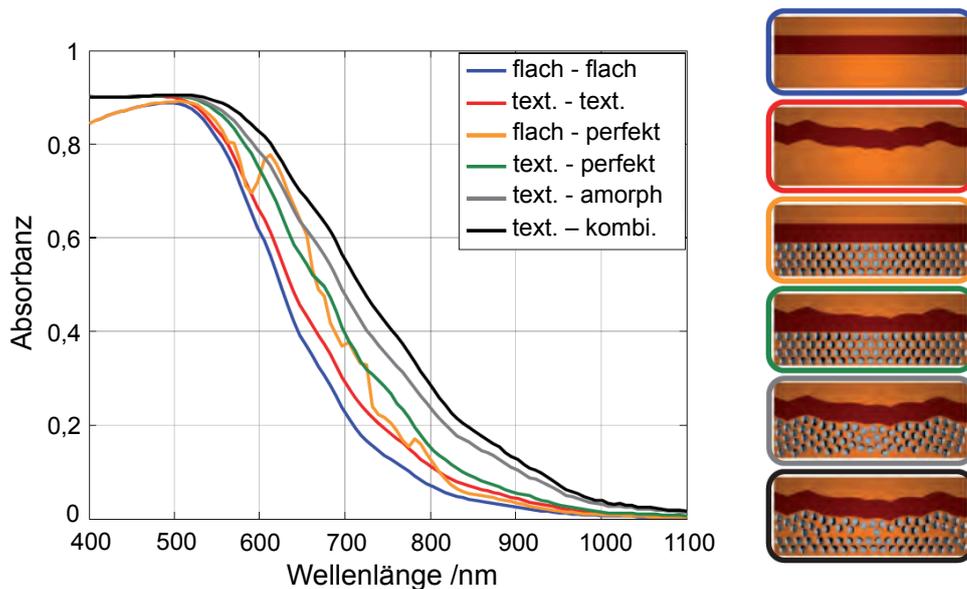
### 5.1.1 Aufbau der Solarzelle

Für die Strukturierung der Vorderseite des Absorbermaterials wurde im Rahmen dieses Konzepts auf bekannte Texturen zurückgegriffen, zum Einen auf das kommerziell erhältliche Asahi-U, zum Anderen auf vom Forschungszentrum bereitgestelltes, gesputtertes und geätztes Al:ZnO (wie in Ref. [93] beschrieben). Auf den Rückseiten werden invertierte Opale aufgebracht, welche an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden können und damit ein großes Potential zur Steigerung der Absorptionseffizienz aufweisen (vgl. Abschnitt 2.4.2). Der Reflexionsgrad des invertierten Opals soll möglichst dort hoch sein, wo die Absorption der  $\mu\text{c-Si:H}$  Schicht klein ist. Als spektrale Position wird hierfür die Lage der Absorptionskante des  $\mu\text{c-Si:H}$  gewählt, also die Wellenlänge, bei der die Absorption auf die Hälfte des Wertes bei einer Wellenlänge von 500 nm abgefallen ist. In dieser Arbeit werden  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorberschichten mit einer Dicke von ca. 1  $\mu\text{m}$  verwendet. Bei dieser Dicke liegt die rechnerisch bestimmte Absorptionskante bei einer Wellenlänge von ca. 630 nm [94].

Wie in Abschnitt 4.2.1 dargestellt weist das Reflexionsspektrum einer opalinen Struktur zwei Bereiche hoher Reflektivität auf (siehe auch Abb. 4.18). Die spektralen Positionen dieser Maxima können verändert werden, indem die Strukturgröße (bei invertierten Opalen also die Größe der Lufteinschlüsse im Trägermaterial) angepasst wird, da die Maxwell-Gleichungen skaleninvariant sind (vgl. Abschnitt 2.1.2). Dies führt dazu, dass für jede Dicke der  $\mu\text{c-Si:H}$  Schicht und damit für jede veränderte Lage der Absorptionskante eine optimale Größe der Kolloide gefunden werden kann. Für einen invertierten Al:ZnO-Opal mit einer Kolloidgröße von  $d = 617$  nm liegt das Stopgap bei einer Wellenlänge von etwa 1360 nm und das Maximum im diffraktive Regime bei einer Wellenlänge von etwa 620 nm. Im Bereich des Stopgaps tritt die hohe Reflexion in  $\Gamma$ -L-Richtung des opalinen fcc-Gitters aufgrund der in dieser Richtung verbotenen Ausbreitung des Lichts auf und erfolgt hauptsächlich in die 0. Ordnung. Im zweiten Spektralbereich weist die Bandstruktur des invertierten Opals eine Vielzahl von Moden auf, die eine nahezu flache Dispersionsrelation besitzen und damit ein Feldprofil, das stark von dem einer ebenen Welle abweicht. Aufgrund des großen Impedanz-Unterschieds können die Moden nur sehr schwer aus dem freien Raum angeregt werden, so dass nur ein kleiner

Teil des Lichts in den invertierten Opal eingekoppelt und das meiste Licht zurückreflektiert wird (vgl. Abschnitt 2.2.3). Dies ist der Modus, der für den opalinen Rückreflektor genutzt werden soll, da eine größere Anzahl von Beugungsordnungen angeregt werden können, die zu einer Verlängerung des optischen Weges im Absorbermaterial beitragen [94]. Während im Stopgap-Regime nur eine Verdopplung des Lichtwegs im Absorbermaterial erreicht werden kann, ist im diffraktiven Regime ein deutlich längerer Lichtweg möglich, da die Reflexion in größere Winkel erfolgt.

Da das diffraktive Reflexionsregime von invertierten Al:ZnO-Opalen mit einer Kolloidgröße von  $d = 617$  nm spektral mit der Absorptionskante einer  $1 \mu\text{m}$  dicken  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorberschicht zusammenfällt, werden invertierte Al:ZnO-Opale mit dieser optimierten Strukturgröße als Rückreflektoren verwendet.



**Abb. 5.1:** Absorptionsspektren verschiedener Kombinationen aus texturierter Absorberschicht und opalinem Rückreflektor für eine  $1 \mu\text{m}$  dicke  $\mu\text{c-Si:H}$  Schicht. Die abgekürzten Einträge in der Legende beziehen sich auf die Texturierung der Schicht bzw. auf die opaline Struktur auf der Rückseite. Berechnet für eine Kolloidgröße der invertierten Opale von  $d = 650$  nm. [95]

Die von S. Wiesendanger in Ref. [95] berechnete Steigerung der Absorption einer  $1 \mu\text{m}$  dicken  $\mu\text{c-Si:H}$  Schicht für die verschiedenen möglichen Kombinationen aus texturierter Absorberschicht und opalinem Rückreflektor ist in Abb. 5.1 dargestellt. Dabei wird die Dicke der Absorberschicht jeweils konstant gehalten und das Umgebungsmedium ist ZnO (in den Skizzen orange dargestellt) mit einer dispersionslosen relativen Permittivität von  $\epsilon_r = 4$ . Sowohl das ZnO auf der Vorderseite der Solarzelle, als auch das ZnO des invertierten Opals werden in den Rechnungen als verlustfrei angenommen.

Die homogene, unstrukturierte Absorberschicht (blaue Linie) zeigt eine schlechte Einkopplung des Lichts in den Absorber. Die starke Fresnel-Reflexion an der Vorderseite, insbesondere

von kleinen Wellenlängen, führt hier zu einem Abfall in der Absorption bei Wellenlängen unterhalb von 500 nm. Im Vergleich zu den anderen Spektren liegt die Absorptionskante am tiefsten im blauen Spektralbereich. Dies liegt an der mangelnden Verwertung großer Wellenlängen.

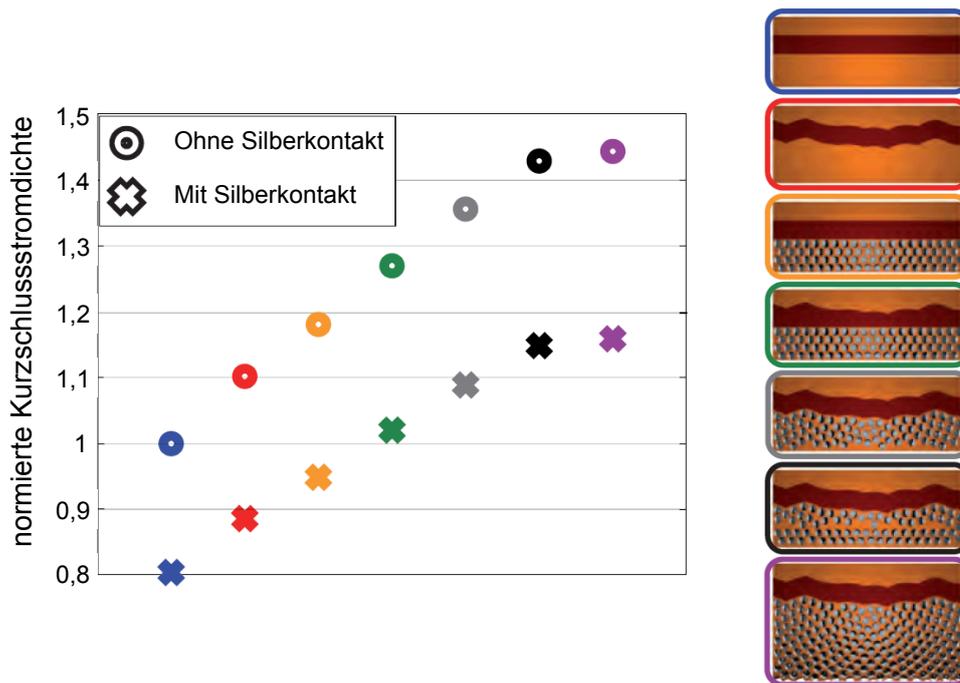
Werden die glatten Grenzflächen durch randomisierte Texturen ersetzt, so wird zum Einen die Fresnel-Reflexion verringert und dadurch die Einkopplung des Lichts verbessert, da die Textur den Indexübergang vom Umgebungsmedium zum Absorber sanfter gestaltet (rote Linie). Und zum Anderen wird durch die winkelabhängige Umverteilung des Lichts aufgrund der Texturierung auch der Lichtweg in der Solarzelle verlängert und damit die gesamte Absorptionskante geringfügig rotverschoben.

Wird die homogene, unstrukturierte Schicht  $\mu\text{c-Si:H}$  belassen und mit einem perfekten invertierten Opal (vier Lagen, Kolloidgröße:  $d = 650$  nm) auf der Rückseite kombiniert, so wird die Einkopplung des Lichts nicht verbessert, aber es erscheint ein zusätzliches Absorptionsmaximum im Spektrum (orange Linie). Das Maximum liegt bei einer Wellenlänge von ca. 620 nm und fällt damit gerade mit dem Maximum der Reflektivität des invertierten Opals im diffraktiven Regime zusammen. Durch die Anregung von Wellenleitermoden im Absorbermaterial kommt es in diesem Wellenlängenbereich zu einer lokalen Erhöhung der Absorption.

Die Kombination aus einer texturierten Vorderseite und einem perfekten invertierten Opal auf der Rückseite zeigt wieder die verbesserte Einkopplung des Lichts (grüne Linie). Durch die texturierte Vorderseite wird die Anregung der Wellenleitermoden spektral verbreitert, so dass das lokale Maximum in der Absorption nicht mehr sichtbar ist. Durch die Texturierung wird das Licht schon an der Vorderseite in einen größeren Winkelbereich gebeugt und trifft unter vielen Winkeln auf den Opal. Dieser beugt das Licht wiederum in einen großen Winkelbereich und es kommt zu einer breitbandigen Erhöhung der Absorption.

Die Kombination aus einer konformal texturierten Absorberschicht und einem amorphen, invertierten Opal auf der Rückseite führt zu einer weiteren Rotverschiebung der Absorptionskante (graue Linie). Der amorphe Opal erhöht aufgrund des Brechungsindexkontrasts zum Absorber die Reflexion an der Rückseite in einem breiten Spektralbereich. Durch die noch immer vorhandene Nahordnung im Opal wird das Licht auch weiterhin gebeugt, allerdings nicht in definierte Beugungsordnungen, sondern spektral sehr breit. Zudem wird durch die rückseitige Textur analog zur Vorderseite eine winkelabhängige Umverteilung des Lichts vorgenommen.

Die größte Absorptionserhöhung wird für die Kombination aus einer konformal texturierten Absorberschicht mit einem teilweise amorphen und teilweise perfekten Opal auf der Rückseite erreicht (schwarze Linie). In diesem Fall werden die Eigenschaften eines amorphen und eines perfekten Opals kombiniert. Dies sind die scharfe Beugung (in Reflexion) nahe der Absorptionskante des  $\mu\text{c-Si:H}$ , eine gute Beugung des Lichts in höhere Beugungsordnungen, wodurch die optische Weglänge erhöht wird, und die Verhinderung einer Operation in einem schmalen Spektralbereich aufgrund des amorphen Charakters. Diese Geometrie stellt zugleich auch den realistischsten Fall dar, da das Opalwachstum auf texturierten Schichten nach einigen amorphen Lagen wieder zu einer periodischen Struktur übergeht.



**Abb. 5.2:** Normierte Kurzschlussstromdichten der untersuchten Geometrien mit einer unstrukturierten Schicht als Referenz (Kreise) und mit einer unstrukturierten Schicht mit Silber-Rückkontakt als Referenz (Kreuz). [95]

Abb. 5.2 stellt die berechneten normierten Kurzschlussstromdichten der untersuchten Geometrien dar. Bei den mit Kreisen markierten Werten diente eine unstrukturierte homogene  $\mu\text{c-Si:H}$  Schicht als Referenz. Bei den Kreuzen wurde als Referenz die unstrukturierte Schicht mit einem Silber-Rückkontakt versehen. Aufgrund der höheren Kurzschlussstromdichte dieser Referenz verschieben sich die normierten Werte nach unten. Um den metallischen Rückkontakt zu übertreffen, muss also eine Geometrie aus einer texturierten Absorberschicht mit einer opalinen Struktur auf der Rückseite verwendet werden. Durch die gemischte Konfiguration des invertierten Opals ist rechnerisch eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte um etwa 16% im Vergleich zu einem flachen metallischen Rückkontakt möglich.

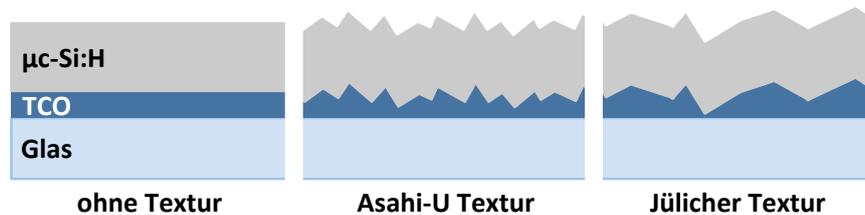
Zusätzlich zeigen die violetten Markierungen in Abb. 5.2 den Grenzfall eines 20-lagigen, amorphen invertierten Opals. Diese beiden Punkte liegen sehr nah an der gemischten Konfiguration. Durch einen sehr dicken invertierten Opal kann die Kurzschlussstromdichte also nur noch geringfügig gesteigert werden. Dies zeigt, dass die Reflexion des Lichts am Opal durch die ersten vier Kugellagen erfolgt und weitere Kugellagen nur vernachlässigbar zur Reflexion beitragen.

Diese Simulationen verdeutlichen, dass die Verwendung opaliner Strukturen mit einer Kolloidgröße von  $d \approx 650 \text{ nm}$  als Rückreflektoren eine vielversprechende Möglichkeit des Lichtmanagements für Dünnschichtsolarzellen darstellt.

### 5.1.2 Integration von invertierten Opalen

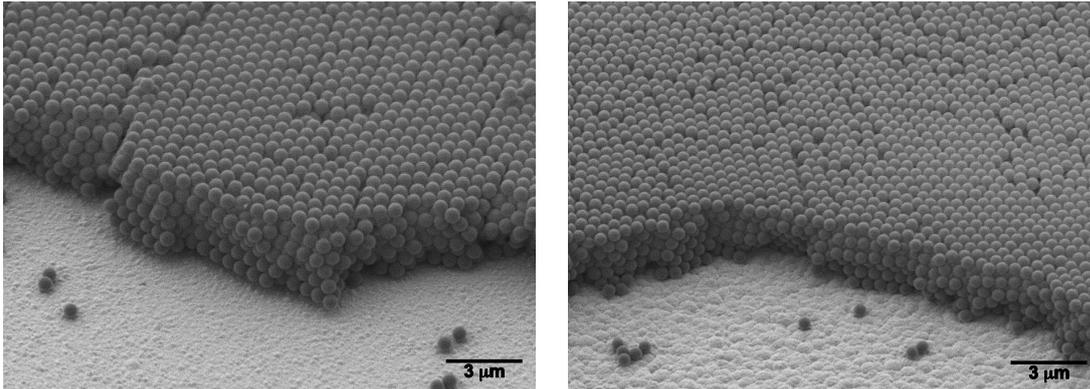
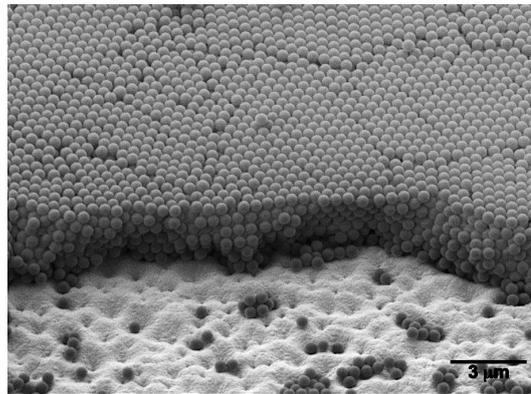
Auf Basis der in Abschnitt 5.1.1 dargestellten Simulationen und der experimentellen Ergebnisse zur Herstellung von invertierten Opalen in Kapitel 4 wurden für die Integration der invertierten Opale die nachfolgend beschriebenen Parameter verwendet. Um im spektralen Bereich der Bandkante des  $\mu\text{c-Si:H}$  eine Reflexion in höhere Beugungsordnungen zu erhalten, wurde eine Kolloidgröße von  $d = 617 \text{ nm}$  gewählt. Da für sehr dicke Opale nur eine sehr geringe weitere Steigerung des Kurzschlussstroms erwartet werden kann (vgl. Abb. 5.2), wurden Opale mit einer Schichtdicke von unter 10 Monolagen angestrebt, um einen geringen Materialverbrauch zu gewährleisten. Als Matrixmaterial der invertierten Opale wurde Aluminium dotiertes Zinkoxid (Al:ZnO mit einem Pulsverhältnis von 1 : 20) verwendet. Die Invertierung der Strukturen musste aufgrund der Herstellung direkt auf den verwendeten  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzellen mittels nasschemischer Methoden erfolgen.

Für den Einsatz der invertierten Opale in texturierten Dünnschichtsolarzellen wurde zunächst die Kristallisation von Opalen auf texturierten Oberflächen untersucht. Als Substrate für diese Untersuchungen wurden ca.  $1 \mu\text{m}$  dicke  $\mu\text{c-Si:H}$  Schichten des FZ Jülich verwendet, die durch Abscheidung auf vorstrukturierten TCOs (auf Glas) eine konformale Texturierung erhalten hatten.



**Abb. 5.3:** Schematische Darstellung der drei verwendeten konformalen Texturen der  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorberschicht. Die Textur wird jeweils dadurch erhalten, dass das Absorbermaterial auf ein vorstrukturiertes TCO abgeschieden wird.

Untersucht wurde die Kristallisation auf  $\mu\text{c-Si:H}$  Schichten mit einer Asahi-U und einer Jülicher (gesputtertes und für 40 s in HCl geätztes Al:ZnO) Textur, sowie auf einer glatten  $\mu\text{c-Si:H}$  Schicht (siehe Abb. 5.3). Für  $\mu\text{c-Si:H}$  Solarzellen mit typischen Schichtdicken des Absorbers von bis zu einigen Mikrometern werden solche Texturen üblicherweise durch einen nasschemischen Prozess hergestellt [69], in welchem ein auf ein Glassubstrat aufgebracht leitfähiges Oxid (TCO) strukturiert wird. Alle Substrate besaßen zum Schutz des  $\mu\text{c-Si:H}$  eine ZnO-Schutzschicht, die vor der weiteren Verwendung mittels Ätzen in HCl entfernt werden musste. Zur Hydrophilisierung der Oberflächen wurden alle Substrate, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, in einem Sauerstoffplasma vorbehandelt. Das Kristallisationsergebnis der Opale nach der Sprühbeschichtung mit der Kolloiddispersion ist in Abb. 5.4 dargestellt. Auf allen drei Substratt Texturen wurden erfolgreich hochqualitative, großflächige Opale her-

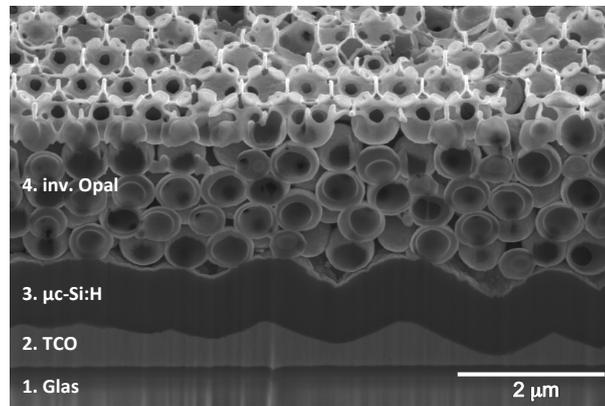
(a) Opal auf glattem  $\mu\text{c-Si:H}$ .(b) Opal auf  $\mu\text{c-Si:H}$  mit Asahi-U Textur.(c) Opal auf  $\mu\text{c-Si:H}$  mit Jülicher Textur.

**Abb. 5.4:** REM-Aufnahmen von künstlichen Opalen auf den drei verschiedenen Oberflächentexturen. Die Qualität der Opale ist weitgehend unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Texturen.

gestellt, die eine hexagonale Oberflächenstruktur aufweisen. Die Kristallinität der Opale ist dabei weitgehend unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Texturen. Somit kann anhand der Opaloberfläche nicht unterschieden werden, ob das Substrat glatt oder texturiert ist. Ebenso zeigt sich eine hohe Gleichmäßigkeit in der Anzahl der Monolagen. An den gezeigten Abbruchkanten des Opals ist zu erkennen, dass nicht nur die oberste Kugellage die  $\Gamma$ -L-Richtung darstellt, sondern diese sich auch in der internen Struktur widerspiegelt. Insbesondere bei dem Opal auf der Jülicher Textur ist jedoch zu erkennen, dass das Opalwachstum direkt auf der  $\mu\text{c-Si:H}$  Oberfläche zunächst mit zufällig angeordneten PMMA-Kolloiden startet, da auf der stark texturierten Oberfläche (rms-Rauheit von etwa 120 nm [96]) kein geordnetes Wachstum möglich ist (siehe Abb. 5.4 c)). Nach einigen Kugellagen wird der Effekt der Textur jedoch durch den Opal kompensiert und die folgenden Lagen wachsen, wie in Ref. [97] beschrieben, kristallin auf. Analog zur Annahme in der theoretischen Simulation in Abschnitt 5.1.1 kann der Opal also in einen amorphen Teil, der sich direkt auf dem Substrat befindet, und einen kristallinen Teil mit hoher Ordnung aufgeteilt werden. Aufgrund der

deutlich geringeren Rauheit der Asahi-U Textur (rms-Rauheit von etwa 40 nm [96]) ist dieser Effekt für den Opal auf der  $\mu\text{c-Si:H}$  Oberfläche mit Asahi-U Textur nicht festzustellen. Hier wächst ab der ersten Kugellage ein kristalliner Opal auf (siehe Abb. 5.4 b)).

Anschließend wurden die Opale, wie in Kapitel 4 beschrieben, in zwei Schritten mit Al:ZnO beschichtet und die PMMA-Kolloide mittels THF-Bad ausgelöst. Nach dieser Prozedur können die Strukturen auch mittels FIB untersucht werden.

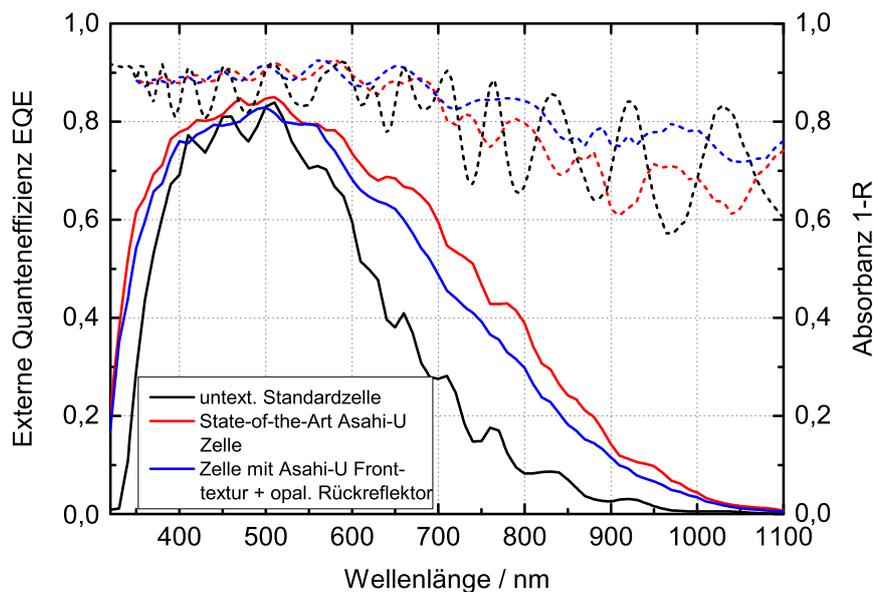


**Abb. 5.5:** FIB-Querschnitt durch einen invertierten Opal (mit der ersten, 25 nm dicken, Schicht Al:ZnO und nach 10 Tagen im THF-Bad) auf  $\mu\text{c-Si:H}$  mit Jülicher Textur.

In Abb. 5.5 ist ein Querschnitt durch einen invertierten Opal auf der Jülicher Textur zu sehen (mit der ersten, ca. 25 nm dicken, Schicht Al:ZnO und nach dem THF-Bad). Anhand dieser Aufnahme kann die interne Struktur der gesamten Probe sehr gut aufgelöst werden. Das Glassubstrat (1.) ist die Grundlage für den aufgesputterten TCO-Frontkontakt (2.) der Solarzelle. Im Fall der Jülicher Textur wird dieser Frontkontakt durch einen 40 s langen Ätzschritt in 0,5%-iger HCl texturiert. Diese Textur bildet wiederum die Grundlage für die  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorberschicht (3.), die mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens konformal aufgebracht wird. Auf die Rückseite der daher ebenfalls texturierten Absorberschicht schließt sich der opaline Rückreflektor (4.) an. Es ist gut zu erkennen, wie die Kugeln in den ersten Lagen dem Höhenverlauf der Textur folgen. Zur Oberfläche hin bildet sich jedoch die gewünschte fcc-Struktur aus und das Höhenprofil der Textur wird komplett ausgeglichen. An der Oberfläche des Opals ist zudem die mittels Ätzen geöffnete Al:ZnO-Schicht zu erkennen, die dafür sorgt, dass das THF besser in die Struktur eindringen kann. Trotz der langen Invertierungsdauer von 10 Tagen ist das PMMA der Kolloide (wie in Abschnitt 4.1.2.3 beschrieben) noch zum Teil in der Struktur enthalten und kann nicht komplett entfernt werden. Aufgrund der direkten Aufbringung auf die  $\mu\text{c-Si:H}$  Schichten musste jedoch auf eine vollständige Entfernung mittels Kalzination verzichtet werden. Nach der Invertierung des Opals wurde im Forschungszentrum Jülich darauf flächig ein Rückseitenkontakt abgeschieden und dann selektiv mit dem invertierten Opal weggeätzt um einzelne Solarzellen mit einer Größe von  $1,1 \times 1,1 \text{ cm}^2$  kontaktieren und charakterisieren zu können.

Für die Solarzelle mit Asahi-U Vorderseitentextur und integriertem invertierten Opal auf

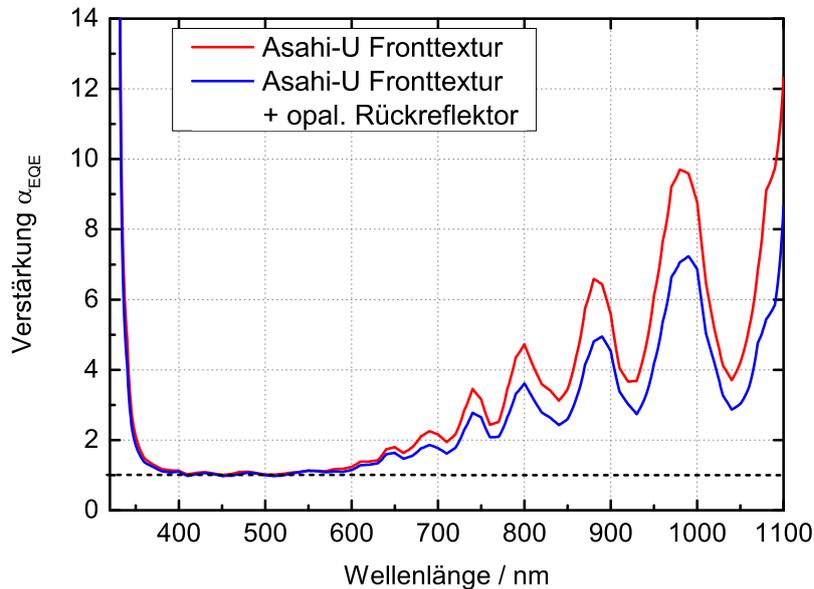
der Rückseite wurde zunächst ein einfacher, ca. 250 nm dicker, Silber-Rückseitenkontakt aufgebracht. Für die Referenz-Solarzellen mit Asahi-U Vorderseitentextur und ohne Textur (jeweils ohne Opal auf der Rückseite) wurde ein Rückseitenkontakt bestehend aus einem hoch reflektiven ZnO/Ag-Schichtsystem verwendet. Bei diesem ZnO/Ag-Schichtsystem handelt es sich um einen hoch optimierten und konformal texturierten Rückkontakt, welcher den State-of-the-Art Rückkontakt für mikrokristalline Silizium-Solarzellen darstellt [98]. Bei der Referenzzelle mit Asahi-U Fronttextur handelt es sich somit um eine texturierte  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzelle gemäß dem derzeitigen Stand der Technik.



**Abb. 5.6:** Externe Quanteneffizienz EQE (durchgezogene Kurven) und Absorbanz 1-R (gestrichelte Kurven) einer untexturierten  $\mu\text{c-Si:H}$  Standardsolarzelle (schwarz), einer State-of-the-Art Zelle mit Asahi-U Fronttextur (rot) und einer Zelle mit der Kombination aus Asahi-U Vorderseitentextur und opalinem Rückreflektor (blau).

Im Anschluss daran wurde am Forschungszentrum Jülich die externe Quanteneffizienz (EQE) der fertiggestellten Solarzellen vermessen. In Abb. 5.6 ist die EQE der Zelle mit Asahi-U Fronttextur, opalinem Rückreflektor und Silber-Rückkontakt dargestellt. Zusätzlich sind sowohl eine untexturierte Standardzelle als auch die State-of-the-Art Asahi-U Zelle, jeweils ohne Opal auf der Rückseite, dargestellt. Im Vergleich zur untexturierten Zelle wird eine Steigerung der EQE im gesamten Wellenlängenbereich erreicht. Im Wellenlängenbereich kleiner 600 nm zeigt sich die verbesserte Lichteinkopplung in die Solarzelle durch die Asahi-U Fronttextur, während im Wellenlängenbereich größer 600 nm der Einfluss des Lichteinfangs deutlich wird. Die EQE der integrierten Zelle mit opalinem Rückreflektor kommt fast an die EQE der State-of-the-Art Asahi-U Zelle heran. Für Wellenlängen kleiner 600 nm kann die EQE der Asahi-U Zelle erreicht werden. Erst für Wellenlängen größer 600 nm liegt die EQE der Zelle

mit opalinem Rückreflektor geringfügig unterhalb derjenigen der Asahi-U Zelle.



**Abb. 5.7:** Spektral aufgelöste Verstärkung der EQE  $\alpha_{EQE}(\lambda)$  durch die Asahi-U Fronttextur (rote Kurve) und die Kombination aus Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blaue Kurve).

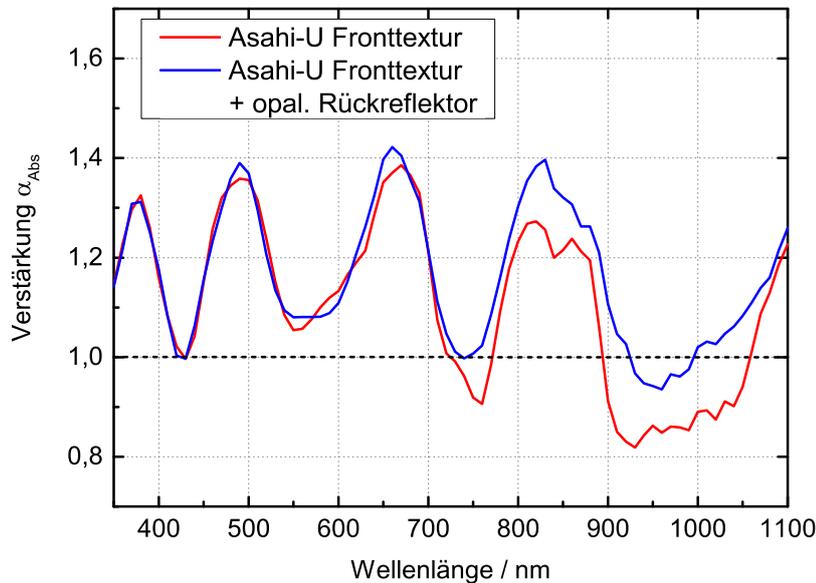
Eine Kennzahl für die Bewertung der Photonmanagement-Strukturen stellt die spektral aufgelöste Verstärkung der externen Quanteneffizienz  $\alpha_{EQE}(\lambda)$  dar. Diese ist definiert als:

$$\alpha_{EQE}(\lambda) = \frac{EQE_w(\lambda)}{EQE_{w/o}(\lambda)}.$$

Dabei markieren die Indizes  $w$  und  $w/o$  jeweils die EQE mit bzw. ohne Photonmanagement-Strukturen. Ist  $\alpha_{EQE} = 2$ , ist dies gleichbedeutend mit einer Verdopplung der Weglänge in der Solarzelle. In Abb. 5.7 sind die experimentell erreichten Verstärkungen der EQE der Asahi-U Fronttextur (rote Kurve) und der Kombination aus Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blaue Kurve) im Vergleich zur untexturierten Standardzelle dargestellt. Durch die Asahi-U Fronttextur und die dadurch verbesserte Einkopplung des Lichtes in die Solarzelle nimmt die Verstärkung der EQE im kurzwelligen Spektralbereich besonders hohe Werte an. Im langwelligen Spektralbereich wird mit der Asahi-U Fronttextur und dem aufgebracht ZnO/Ag-Rückkontakt eine maximale Verstärkung von  $\alpha_{EQE} \approx 12$  erreicht. Die maximale Verstärkung durch die Kombination aus Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor (mit Silber-Rückkontakt) liegt mit  $\alpha_{EQE} \approx 9$  nur knapp unter diesem Wert eines State-of-the-Art Photonmanagement-Ansatzes.

In Abb. 5.6 ist neben der EQE in gestrichelten Linien auch die gemessene Absorbanz der

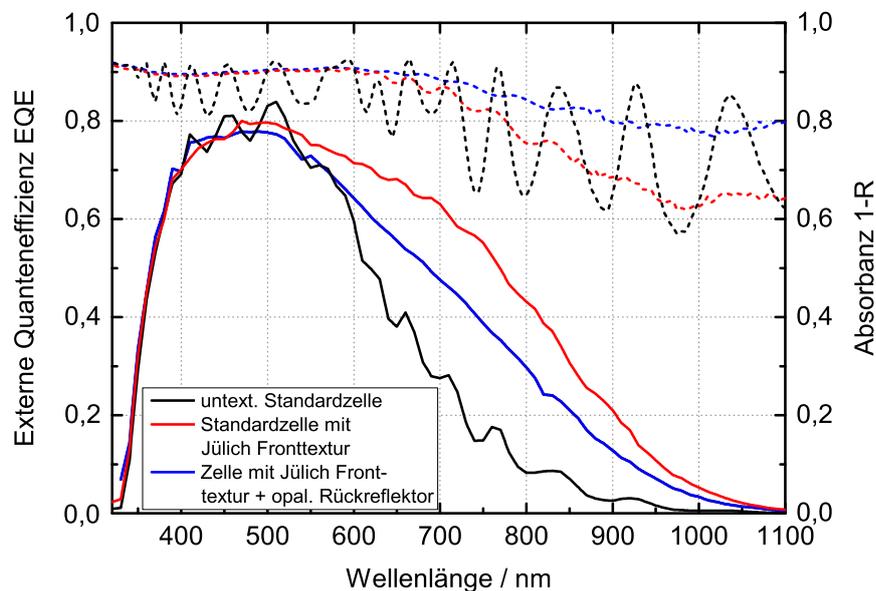
untersuchten Zellen dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Absorbanz der Zelle mit opalinem Rückreflektor gerade im Wellenlängenbereich größer 600 nm oberhalb der State-of-the-Art Zelle liegt. Die erhöhte Absorbanz schlägt sich jedoch in diesem Wellenlängenbereich nicht in einer erhöhten EQE nieder und auch die Verstärkung der EQE ist in diesem Bereich geringer.



**Abb. 5.8:** Spektral aufgelöste Verstärkung der Absorbanz  $\alpha_{\text{Abs}}(\lambda)$  durch die Asahi-U Fronttextur (rote Kurve) und die Kombination aus Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blaue Kurve).

Analog zur Verstärkung der EQE kann auch die spektral aufgelöste Verstärkung der Absorbanz  $\alpha_{\text{Abs}}(\lambda)$  bestimmt werden. In Abb. 5.8 sind die experimentell erreichten Verstärkungen der Absorbanz der Asahi-U Fronttextur (rote Kurve) und der Kombination aus Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blaue Kurve) wieder im Vergleich zur untexturierten Standardzelle dargestellt. Im Wellenlängenbereich kleiner 600 nm erreicht die Kombination aus Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor die gleiche Verstärkung der Absorbanz und damit eine ebenso wirksame Lichteinkopplung wie der State-of-the-Art Photonmanagement-Ansatz. Im Wellenlängenbereich größer 600 nm liegt die Verstärkung der Absorbanz für die Kombination aus Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor oberhalb derjenigen der State-of-the-Art Zelle. Die Integration des opalinen Rückreflektors führt optisch also wie beabsichtigt zu einer Steigerung des Lichteinfangs in der Solarzelle. Wie bereits beschrieben, führen die zusätzlich absorbierten Photonen jedoch nicht zur Erzeugung von nutzbaren Ladungsträgern. Es könnte sich daher um parasitär in der Solarzelle absorbiertes Licht handeln.

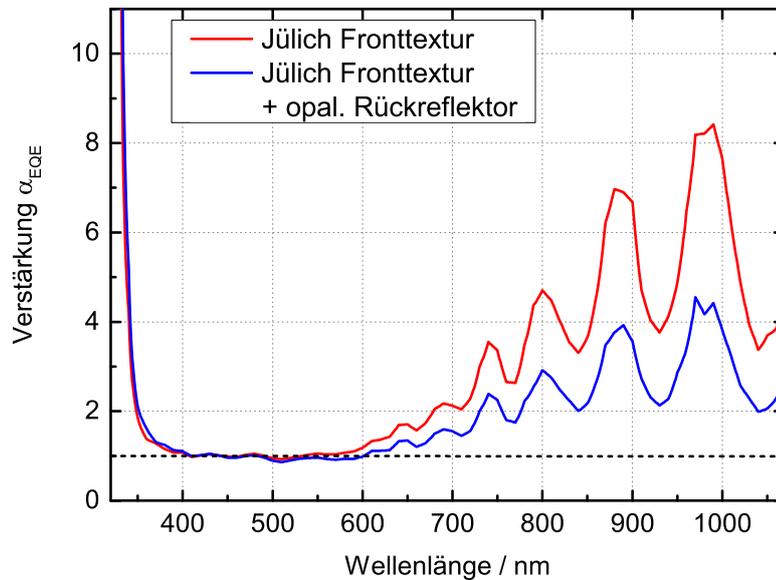
Ein Grund für die erhöhte Absorbanz könnte eine Diffusion des aufgebracht Silber-Rückkontakts in die geöffnete Opalstruktur (vgl. Abb. 5.5) sein. Es entsteht eine stark strukturierte Silberschicht mit vielen Spitzen, in der lokalisierte Plasmonen angeregt werden können. Dadurch kann es zu einer parasitären Absorption von Licht im Silber-Rückkontakt kommen. Um die Diffusion des Materials in die Opalstruktur zu verhindern, wurde für die Solarzellen mit der Jülicher Vorderseitentextur eine ZnO-Pufferschicht zwischen dem invertierten Opal und dem Rückkontakt aufgebracht. Zudem wurde für diese Zellen der hoch optimierte ZnO/Ag-Rückkontakt des FZ Jülich verwendet (der bei den zuvor beschriebenen Zellen nur für die Referenzzellen genutzt wurde), um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten. Das Ergebnis der EQE-Messungen ist in Abb. 5.9 dargestellt. Wieder ist neben der EQE der Zelle mit invertiertem Opal auf der Rückseite auch die EQE einer untexturierten Standardzelle und einer Referenzzelle mit Jülicher Vorderseitentextur dargestellt.



**Abb. 5.9:** Externe Quanteneffizienz EQE (durchgezogene Kurven) und Absorbanz 1-R (gestrichelte Kurven) einer untexturierten  $\mu\text{c-Si:H}$  Standardsolarzelle (schwarz), einer Standardzelle mit Jülicher Fronttextur (rot) und einer Zelle mit Jülicher Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blau).

Auch für die Jülicher Fronttextur ergibt sich aus der Kombination mit einem opalinen Rückreflektor eine deutliche Steigerung der EQE im Vergleich zur untexturierten Standardzelle. Diese Steigerung wird insbesondere im langwelligen Spektralbereich ab einer Wellenlänge von 600 nm deutlich. Dies belegt, dass das Photonmanagement der Jülicher Textur insbesondere bei höheren Wellenlängen wirkungsvoll ist. Während die EQE aller Zellen im kurzwelligen Spektralbereich fast identisch ist, erreicht die EQE der Zelle mit opalinem Rückreflektor im langwelligen Spektralbereich nicht an die EQE der Standardzelle mit Jülicher Fronttextur

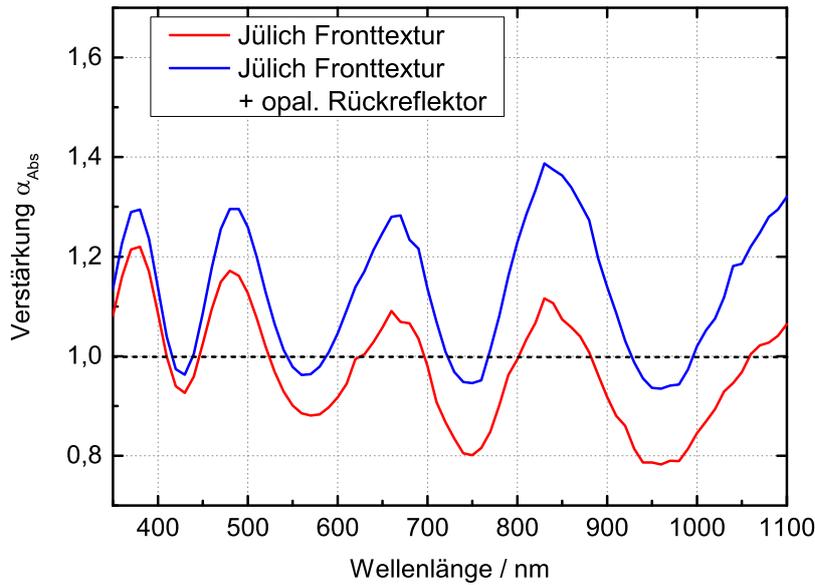
heran. In gestrichelten Linien ist in Abb. 5.9 zudem die gemessene Absorbanz der Zellen dargestellt. Wieder liegt die Absorbanz der Zelle mit opalinem Rückreflektor im Wellenlängenbereich größer 600 nm oberhalb der Absorbanz der Standardzelle mit Jülicher Fronttextur, dies spiegelt sich jedoch nicht in der EQE wider. Auch bei diesem Zelldesign kann daher eine parasitäre Absorption durch den opalinen Rückreflektor nicht ausgeschlossen werden.



**Abb. 5.10:** Spektral aufgelöste Verstärkung der EQE  $\alpha_{\text{EQE}}(\lambda)$  durch die Jülicher Fronttextur (rote Kurve) und die Kombination aus Jülicher Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blaue Kurve).

In Abb. 5.10 sind die experimentell erreichten Verstärkungen der EQE der Jülicher Fronttextur (rote Kurve) und der Kombination aus Jülicher Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blaue Kurve) wieder im Vergleich zur untexturierten Standardzelle gezeigt. Im langwelligen Spektralbereich wird durch die Jülicher Textur und den aufgebrauchten ZnO/Ag-Rückkontakt eine maximale Verstärkung von  $\alpha_{\text{EQE}} \approx 8$  erreicht. Die maximale Verstärkung der EQE durch die Kombination aus Jülicher Fronttextur und opalinem Rückreflektor (mit dem gleichen hochoptimierten Rückkontakt) liegt mit  $\alpha_{\text{EQE}} \approx 5$  wieder nur geringfügig unterhalb des Wertes dieses weiteren State-of-the-Art Photonmanagement-Ansatzes.

Analog ist in Abb. 5.11 die spektral aufgelöste Verstärkung der Absorbanz  $\alpha_{\text{Abs}}(\lambda)$  durch die Jülicher Fronttextur (rote Kurve) und die Kombination aus Jülicher Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blaue Kurve) im Vergleich zur untexturierten Standardzelle dargestellt. Die Absorbanz der Zelle mit Jülicher Fronttextur liegt in einigen Wellenlängenbereichen unterhalb derjenigen der untexturierten Standardzelle. Daraus wird deutlich, wie groß der Lichtfallen-Effekt durch eine einfache stehende Welle im Absorbermaterial ist, die bei einem glatten, spiegelnden Rückseitenreflektor entsteht. Durch die Integration eines opalinen

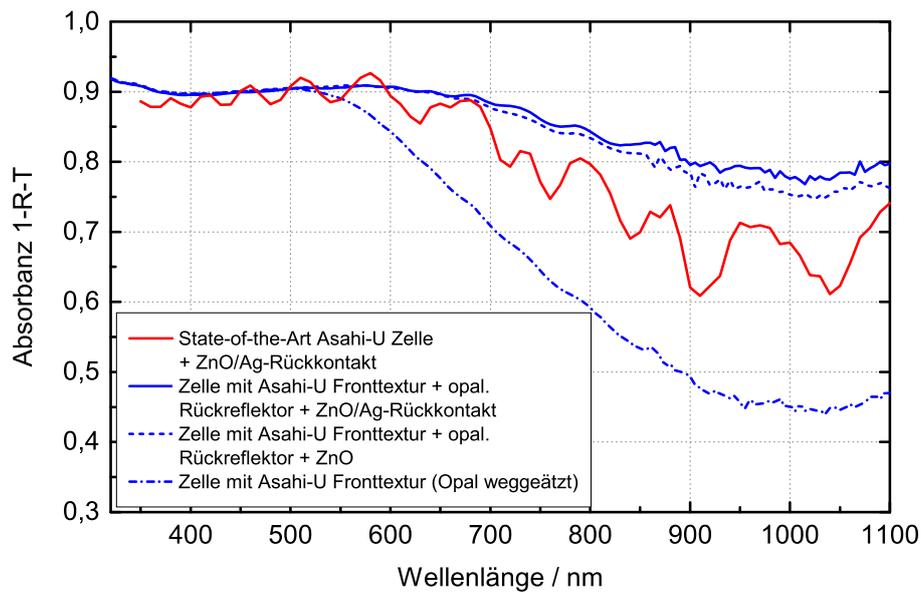


**Abb. 5.11:** Spektral aufgelöste Verstärkung der Absorbanz  $\alpha_{Abs}(\lambda)$  durch die Jülicher Fronttextur (rote Kurve) und die Kombination aus Jülicher Fronttextur und opalinem Rückreflektor (blaue Kurve).

Rückseitenreflektors wird die Absorbanz fast im gesamten Wellenlängenbereich gesteigert und liegt oberhalb derjenigen der untexturierten Zelle. Zudem übertrifft die Verstärkung der Absorbanz durch die Kombination aus Jülicher Fronttextur und opalinem Rückreflektor im gesamten Wellenlängenbereich diejenige der Jülicher Fronttextur. Rein optisch kann also durch die Integration des opalinen Rückreflektors der Lichteinfang dieses State-of-the-Art Photonmanagement-Ansatzes übertroffen werden.

Da die Steigerung der Absorbanz, trotz Unterdrückung der parasitären Anregung von Plasmonen, jedoch nicht zu einer Erhöhung der EQE führt, wurde eine Verlustanalyse der Absorbanzen in einer Zelle mit und ohne opalinen Rückreflektor durchgeführt. Diese ist in Abb. 5.12 dargestellt. Die rote Kurve zeigt die Absorbanz der State-of-the-Art Zelle mit Vorderseitentextur und ZnO/Ag-Rückseitenkontakt. Die Absorbanz einer Zelle mit zusätzlichem integrierten opalinen Rückreflektor (blaue Kurve) liegt 10,7% über dieser. Durch den invertierten Opal wird also eine deutliche Steigerung der Absorbanz, insbesondere im Wellenlängenbereich größer 600 nm, erreicht.

Vergleicht man die Absorbanz der Zelle mit opalinem Rückreflektor und ZnO/Ag-Rückkontakt (blaue Kurve) mit der Absorbanz einer identischen Zelle ohne Rückkontakt, also nur mit der ZnO-Pufferschicht (blaue, gepunktete Kurve), so ergibt sich nur eine geringfügige Abweichung. Dies zeigt, dass die Steigerung der Absorbanz tatsächlich alleine vom opalinen



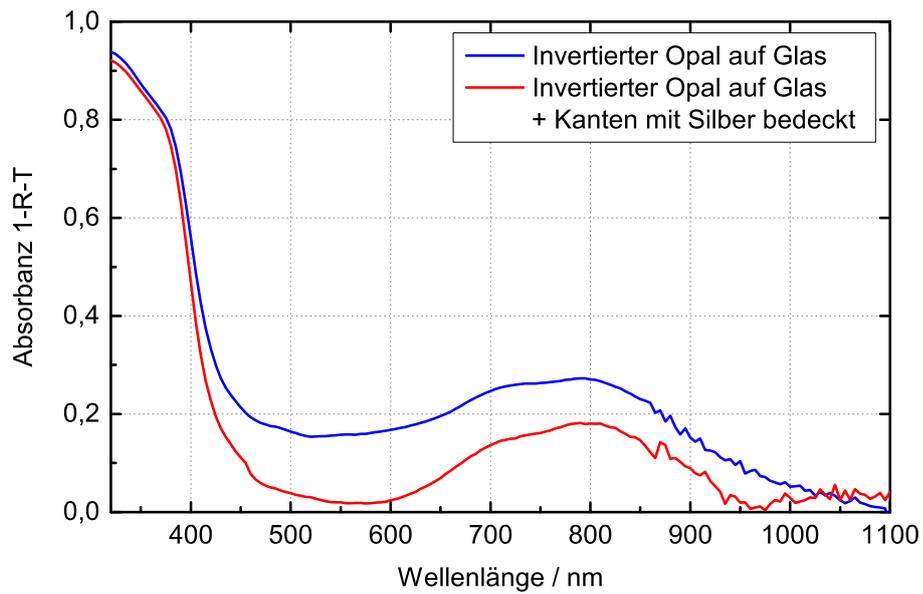
**Abb. 5.12:** Analyse der Absorbanzen in einer Asahi-U texturierten Solarzelle mit und ohne opalinen Rückreflektor.

Rückreflektor ausgeht und vom Rückkontakt nur wenig beeinflusst wird. Wird der invertierte Opal nachträglich weggeätzt, so zeigt sich eine deutlich geringere Absorbanz (blaue, gestrichpunktete Kurve). Durch den opalinen Rückreflektor (und den ZnO/Ag-Rückkontakt) kann die Absorbanz des Systems um insgesamt 19,5% gesteigert werden.

Fraglich bleibt jedoch, warum die deutlich höhere Absorbanz in Zellsystemen mit opalinen Rückreflektor keine größeren positiven Auswirkungen auf die EQE der Zellen hat. Möglich wäre, dass es aufgrund der unvollständigen Invertierung der Opale zu parasitären Absorptionen im Opal selber kommen kann. Weiterhin könnte das Licht durch den Opal aus dem Zellbereich herausgeleitet werden und somit nicht mehr vom Absorbermaterial im Messbereich absorbiert werden können.

Der Vergleich der Absorbanz eines invertierten Opals auf Glas mit der Absorbanz einer Probe mit versilberten Kanten (siehe Abb. 5.13) zeigt, dass durch die Versilberung der Kanten die Absorbanz 1-R-T um 33,7% abfällt. Hieraus lässt sich schließen, dass ein Großteil des Lichts durch den Opal an den Seiten der Probe aus dem Messbereich herausgeleitet wird und daher weder in der Transmissions- noch in der Reflexionsmessung erfasst wird. Im Fall der Solarzelle kann dieses aus dem Messbereich herausgeleitete Licht keinen Einfluss mehr auf die Performance der Zelle haben. Insbesondere bei sehr kleinen Zellgeometrien schlägt sich dieser Effekt negativ auf die gemessene EQE nieder.

Aufgrund der besseren Invertierungsergebnisse mit dem Lösungsmittel Dichlormethan (siehe



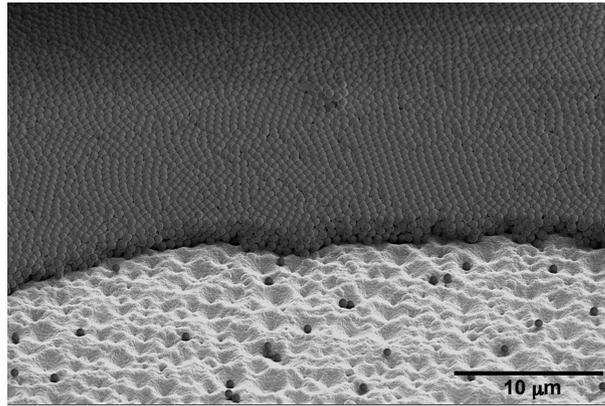
**Abb. 5.13:** Vergleich der gemessenen Absorbanz 1-R-T eines invertierten Opals auf Glas mit einer Probe mit versilberten Kanten.

Abschnitt 4.1.2.3) wurde eine weitere Zellserie mit opalinen Rückreflektoren angefertigt, bei der die Invertierung der Opale mittels Dichlormethan erfolgte. So konnte auch die Öffnung des Al:ZnO zur Auslösung des PMMA umgangen werden. Als Substrate für die invertierten Opale wurden wieder Proben des FZ Jülich verwendet. Es handelt sich um 1,2  $\mu\text{m}$  dicke  $\mu\text{c-Si:H}$  Schichten auf untexturiertem TCO und zusätzlich mit der Jülicher Fronttextur. Zudem wurden die Proben mit einer  $\text{SiO}_x$ -Schutzschicht versehen (analog zur ZnO-Schutzschicht bei der vorherigen Probenserie). Diese musste vor der Aufbringung der Opale nicht entfernt werden. Auch auf der (strukturierten)  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche ergeben sich qualitativ hochwertige großflächige Opale, die eine hexagonale Oberflächenstruktur aufweisen (siehe Abb. 5.14).

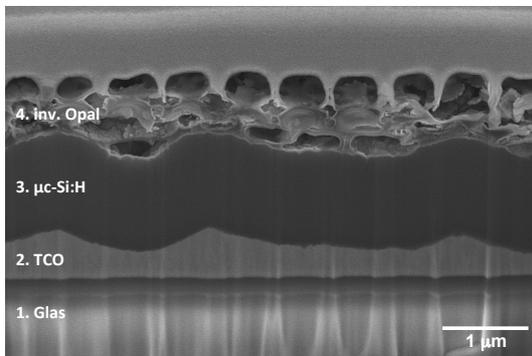
Nach der Beschichtung mit 25 nm Al:ZnO wurden die Proben für 3 Tage unter Rühren in einem Dichlormethan-Bad invertiert. Im Anschluss wurden die Proben zurück an das FZ Jülich geschickt, dort weiterprozessiert und die EQE der Zellen vermessen.

Selbst für einen Reverse bias von bis zu  $-12\text{ V}$  konnte für keine der Zellen eine EQE gemessen werden. Durch die Opale schien eine erhebliche Barriere in die Zelle implementiert worden zu sein. Eine Schädigung des Absorbermaterials und der  $\text{SiO}_x$ -Schutzschicht durch Transport oder Lagerung können ausgeschlossen werden, da eine voll prozessierte Referenzzelle völlig funktionsfähig war und einen Wirkungsgrad von  $\eta = 8\%$  zeigte.

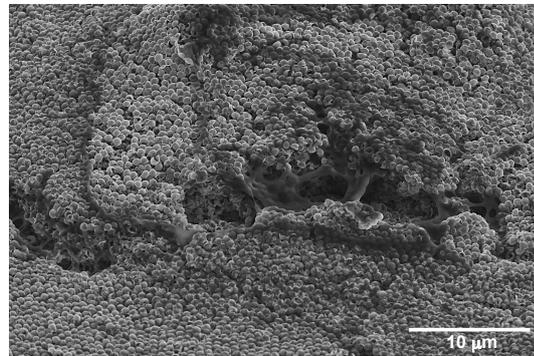
Die in Abb. 5.15 dargestellten FIB-Aufnahmen zeigen jedoch einen möglichen Grund für das Versagen der Zellen. In Abb. 5.15 (a) ist erkennbar, dass die gesamte opaline Struktur



**Abb. 5.14:** REM-Aufnahme eines großflächigen künstlichen Opals auf  $\mu\text{c-Si:H}$  mit einer  $\text{SiO}_x$ -Schutzschicht und Jülicher Textur.



(a) Querschnitt durch einen mittels Dichlormethan invertierten Opal auf  $\mu\text{c-Si:H}$  mit Jülicher Textur.



(b) Oberflächenstruktur eines mit Dichlormethan invertierten Opals auf  $\mu\text{c-Si:H}$  mit Jülicher Textur.

**Abb. 5.15:** FIB-Querschnitt und REM-Aufnahme der Oberflächenstruktur eines mittels Dichlormethan invertierten Opals auf  $\mu\text{c-Si:H}$  mit Jülicher Textur.

nach der Invertierung kollabiert ist. Dies könnte daran liegen, dass die Struktur des Opals durch die Invertierung mit Dichlormethan zu stark geschwächt wurde (vgl. Abschnitt 4.1.2.3). Eine veränderte Struktur des invertierten Opals ist auch anhand einer REM-Aufnahme der Oberfläche (ohne aufgetragenen Rückkontakt) zu erkennen (siehe Abb. 5.15 (b)). Zu sehen ist eine Oberflächenstruktur, die stark von der glatten hexagonalen Struktur der künstlichen Opale vor der Invertierung abweicht (vgl. Abb. 5.14). Zudem ist eine Art Verklebung der Struktur zu erkennen. Bei der in den Spalten sichtbaren Masse könnte es sich um PMMA handeln welches nicht komplett aus der Struktur gelöst werden konnte oder um Rückstände des Dichlormethans.

Durch die Verklebungen und die kollabierte Struktur des opalinen Rückreflektors wird ein parasitärer Widerstand in die Solarzelle eingebracht, so dass eine elektrooptische Charakterisierung der Zellen nicht mehr möglich ist.

### 5.1.3 Abschlussbetrachtung der Kombination von Fronttextur und opalinem Rückreflektor

Im Rahmen dieser Arbeit führte die Kombination aus kommerzieller Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor zu der größten Steigerung der EQE im Vergleich zu einer untexturierten  $\mu\text{c-Si:H}$  Standardzelle. Für die Verstärkung der EQE wurden Werte von bis zu  $\alpha_{\text{EQE}} \approx 9$  erreicht. Dies korrespondiert mit einer hervorragenden Steigerung der Kurzschlussstromdichte um 30% von  $14,0 \text{ mA/cm}^2$  auf  $20,1 \text{ mA/cm}^2$ . Der Wert der Kurzschlussstromdichte für den Prototypen mit der Kombination aus Fronttextur und opalinem Rückreflektor reicht damit bis auf 6,0% an den Wert der hoch optimierten State-of-the-Art  $\mu\text{c-Si:H}$ -Zelle mit Asahi-U Textur (Kurzschlussstromdichte von  $22,2 \text{ mA/cm}^2$ ) heran.

Für die mittels nasschemischer Methoden invertierten Opale konnte jedoch keine Konfiguration erreicht werden, bei der die optischen Möglichkeiten des opalinen Rückreflektors vollständig ausgenutzt werden konnten. Aufgrund der unvollständigen Invertierung wurde die mögliche diffraktive Reflektivität der Opale für keine der untersuchten Zellkonfigurationen erreicht (vgl. Abschnitt 4.2.1). Hier ist eine weitere Prozessoptimierung notwendig, um das volle Potential der opalinen Rückreflektoren auszuschöpfen.

Zudem kommt es durch die Integration des opalinen Rückreflektors zu einer parasitären Absorption oder einem Herausleiten des Lichtes aus dem Messbereich. Hier muss geklärt werden, warum sich die erhöhte Absorbanz der Zellprototypen mit opalinem Rückreflektor nicht in der EQE niederschlägt.

## 5.2 Opaliner Rückreflektor als Substrat für Silizium-Abscheidung

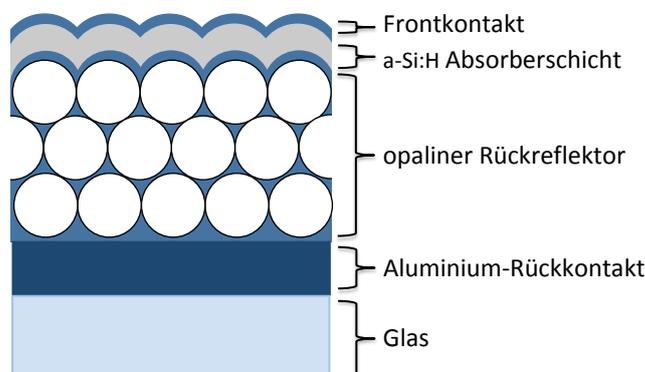
In diesem zweiten Teil des Kapitels wird ein Photonmanagement-Konzept für a-Si:H Dünnschichtsolarzellen vorgestellt, welches ebenfalls eine texturierte Absorberschicht mit einem 3D-PhK-Rückreflektor kombiniert. Die konformale Texturierung der Absorberschicht ist hierbei kein Prozess gemäß dem Stand der Technik, sondern entsteht durch die Abscheidung des Siliziums auf die regelmäßige Oberfläche des opalinen Rückreflektors.

### 5.2.1 Aufbau der Solarzelle

Aufgrund von Bulk-Rekombinationen ist die Dicke von a-Si:H Absorberschichten auf etwa 300 nm limitiert [99]. Daher steht auch bei diesem Photonmanagement-Konzept die Verlängerung des optischen Wegs des Lichts im Absorbermaterial im Vordergrund. Analog zu Abschnitt 5.1 wird dafür eine texturierte Absorberschicht mit einem invertierten Opal auf der Rückseite kombiniert.

In n-i-p-Konfiguration (Substrat-Konfiguration) dient der opaline Rückreflektor auf einen Aluminium-Rückkontakt jedoch auch als Substrat für die Deposition der a-Si:H Absorberschicht und des Frontkontakts der Solarzelle (siehe Abb. 5.16). Die Absorberschicht erhält dadurch eine periodische, konformale Texturierung, die im Rahmen dieser Arbeit als opaline

Textur bezeichnet wird. Amorphes Silizium eignet sich hier besonders gut als Absorbermaterial, da es in Vorversuchen ein sehr gutes konformales Wachstum auf texturierten Oberflächen zeigte.

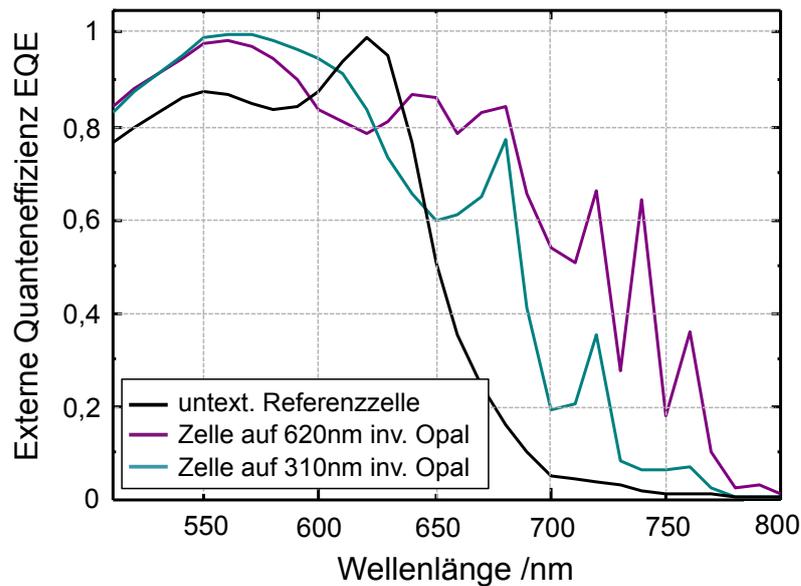


**Abb. 5.16:** Schematische Darstellung des Aufbaus der a-Si:H Dünnschichtsolarzelle in n-i-p-Konfiguration mit integriertem opalinen Rückreflektor und daraus resultierender Texturierung der Absorberschicht.

In n-i-p-Konfiguration ist es aufgrund der vorgelagerten Herstellung des invertierten Opals auf dem Aluminium-Substrat möglich, den Opal mittels Kalzination zu invertieren und damit eine vollständige Invertierung zu erreichen (vgl. Abschnitt 4.1.2.3). Die optischen Eigenschaften des opalinen Rückreflektors können somit, im Gegensatz zur p-i-n-Konfiguration in Abschnitt 5.1, vollständig ausgenutzt werden. Zudem kann es bei der Integration der invertierten Opale in die Solarzelle nicht mehr zu einer Schädigung des Absorbermaterials kommen. Die berechnete Steigerung der externen Quanteneffizienz (EQE) einer Solarzelle in n-i-p-Konfiguration (mit einer untexturierten, 250 nm dicken, a-Si:H Absorberschicht auf einem Aluminium-Rückkontakt und einem 70 nm dicken Wasserstoff dotiertem Indiumoxid-Frontkontakt ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ ; kurz: IOH)) durch die Integration eines opalinen Rückreflektors und der opalinen Texturierung der Absorberschicht ist in Abb. 5.17 dargestellt. Der Einfluss des opalinen Rückreflektors und der opalinen Textur wurde für zwei verschiedene Strukturgrößen des Opals berechnet. Einmal für eine Kolloidgröße von  $d = 620$  nm (violette Linie) und für eine Kolloidgröße von  $d = 310$  nm (blaue Linie).

Durch die Integration eines invertierten Opals mit einer Kolloidgröße von  $d = 310$  nm in die Solarzelle (blaue Linie in Abb. 5.17) wird im Vergleich zur untexturierten Referenzzelle (schwarze Linie) eine verbesserte Lichteinkopplung (Wellenlängenbereich bis 600 nm) erreicht, da die opaline Texturierung der Absorberschicht zu einer guten Einkopplung von Beugungsordnungen in das amorphe Silizium führt. Auch im Wellenlängenbereich größer 650 nm zeigt sich aufgrund des Zusammenspiels von opalinen Rückreflektor und opaliner Textur eine deutliche Steigerung der EQE. Der opaline Rückreflektor agiert hier im Stopgap-Regime, da für diese Kolloidgröße das Stopgap (bei einer Wellenlänge von etwa 690 nm) im Bereich der kleiner werdenden Absorption der a-Si:H Schicht liegt.

Die Integration eines opalinen Rückreflektors mit einer Kolloidgröße von  $d = 620$  nm birgt



**Abb. 5.17:** Berechnete externe Quanteneffizienz EQE einer untexturierten a-Si:H Referenzzelle in n-i-p-Konfiguration (schwarz) und von zwei Zellen mit integriertem opalinen Rückreflektor. Die opalinen Rückreflektoren wurden mit zwei verschiedenen Strukturgrößen berechnet. Mit einer Kolloidgröße von  $d = 620$  nm (violett) und einer Kolloidgröße von  $d = 310$  nm (blau).

im Vergleich dazu ein deutlich höheres Potential für den Lichteinfang im langwelligen Spektralbereich. Hier liegt das diffraktive Reflexionsregime des Opals bei einer Wellenlänge von etwa 620 nm und fällt damit spektral mit der Absorptionskante der a-Si:H Absorberschicht zusammen, so dass eine größere Anzahl von Beugungsordnungen angeregt werden kann (vergleiche Abschnitt 5.1.1). Dies trägt zu einer großen effektiven Verlängerung des optischen Weges im Absorbermaterial bei und zeigt sich in einer deutlichen Steigerung der EQE im Wellenlängenbereich größer 650 nm (violette Linie in Abb. 5.17). Die Einkopplung des Lichts (Wellenlängenbereich bis 600 nm) durch die bei dieser Strukturgröße des Opals resultierenden opaline Textur der Vorderseite ist nicht so gut wie bei der kleineren Strukturgröße (blaue Linie), da sich kleine Strukturen mit einem Durchmesser von etwa 400 nm auf der Vorderseite der Solarzelle besser für die Lichteinkopplung eignen als größere Strukturen im Bereich von etwa 700 nm bis 900 nm [100].

Weil durch den opalinen Rückreflektor mit der Kolloidgröße von  $d = 620$  nm und die dadurch resultierende opaline Textur jedoch ein effizienter Lichteinfang für das komplette Absorptionsspektrum des amorphen Siliziums erreicht wird, werden im Folgenden invertierte Al:ZnO-Opale mit dieser optimierten Strukturgröße in die Solarzelle integriert.

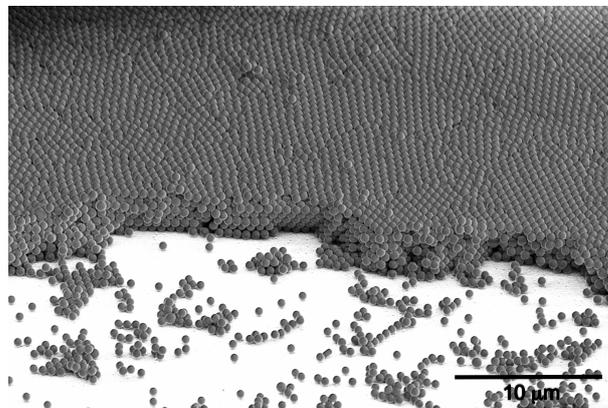
Diese Betrachtung verdeutlicht, dass die Kombination aus einem opalinen Rückreflektor und opaliner Textur eine vielversprechende Möglichkeit für das Photonmanagement in a-Si:H

Dünnschichtsolarzellen in n-i-p-Konfiguration darstellt.

### 5.2.2 Integration des Systems

Für den Einsatz der invertierten Opale als Substrat bei der Abscheidung von Silizium-Dünnschichtsolarzellen wurde zunächst die Kristallisation von Opalen auf Aluminium untersucht. Die Herstellungsparameter der Opale aus Abschnitt 5.1.2 wurden beibehalten (Kolloidgröße:  $d = 617$  nm, Schichtdicke: unter 10 Monolagen, Matrixmaterial: Al:ZnO mit einem Pulsverhältnis von 1 : 20). Die Invertierung der Opale konnte aufgrund der gewählten Zellkonfiguration jedoch mittels Kalzination erfolgen.

Als Substrat für die Opalherstellung dienten 500 nm dicke Aluminiumschichten auf Glas, die vom FZ Jülich bereitgestellt wurden. Zur Hydrophilisierung der Oberflächen wurden alle Substrate, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, in einem Sauerstoffplasma vorbehandelt. Das Kristallisationsergebnis der Opale nach der Sprühbeschichtung mit der Kolloiddispersion ist in Abb. 5.18 dargestellt.



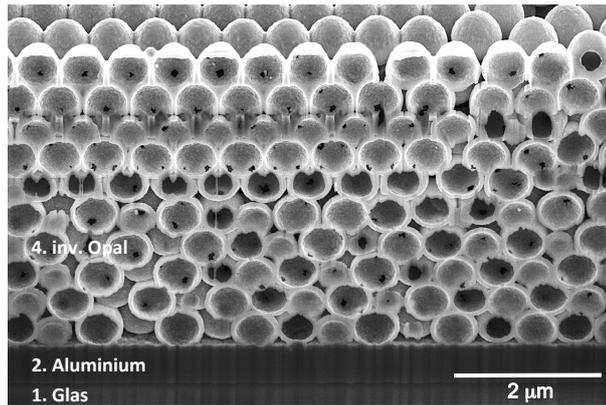
**Abb. 5.18:** REM-Aufnahme eines künstlichen Opals auf Aluminium. Es bilden sich hochqualitative, großflächige Opale mit einer hexagonalen Oberflächenstruktur.

Auch auf den Aluminiumsubstraten bildeten sich hochqualitative, großflächige Opale aus, die eine hexagonale Oberflächenstruktur aufweisen. Erneut ist an der gezeigten Abbruchkante des Opals zu erkennen, dass nicht nur die oberste Kugellage die  $\Gamma$ -L-Richtung darstellt, sondern diese sich auch in der internen Struktur widerspiegelt.

Anschließend wurden die Opale auf Aluminiumsubstrat, wie in Kapitel 4 beschrieben, in zwei Schritten mit Al:ZnO beschichtet. Zur Entfernung des PMMA mittels Kalzination zwischen den beiden Beschichtungsschritten wurde die Probe für 6 Stunden bei 450°C in einem Ofen erhitzt. Nach dieser Prozedur können die Strukturen mittels FIB untersucht werden.

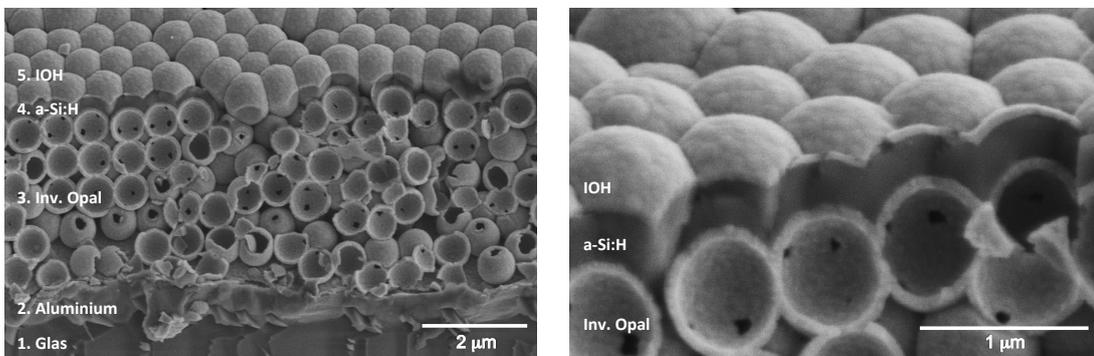
In Abb. 5.19 ist ein Querschnitt durch einen invertierten Opal auf dem Aluminiumsubstrat zu sehen. Die vollständige Entfernung des PMMA ist deutlich an den Al:ZnO-Hohlkugeln zu erkennen.

Nach der Invertierung der Opale wurde im FZ Jülich eine 250 nm dicke a-Si:H Absorberschicht abgeschieden und ein 70 nm dicker IOH-Frontkontakt aufgebracht. Ein Querschnitt durch



**Abb. 5.19:** FIB-Querschnitt durch einen invertierten Opal auf Aluminiumsubstrat.

diese a-Si:H Dünnschichtsolarzelle in n-i-p-Konfiguration auf dem opalinen Rückreflektor ist in Abb. 5.20 dargestellt.



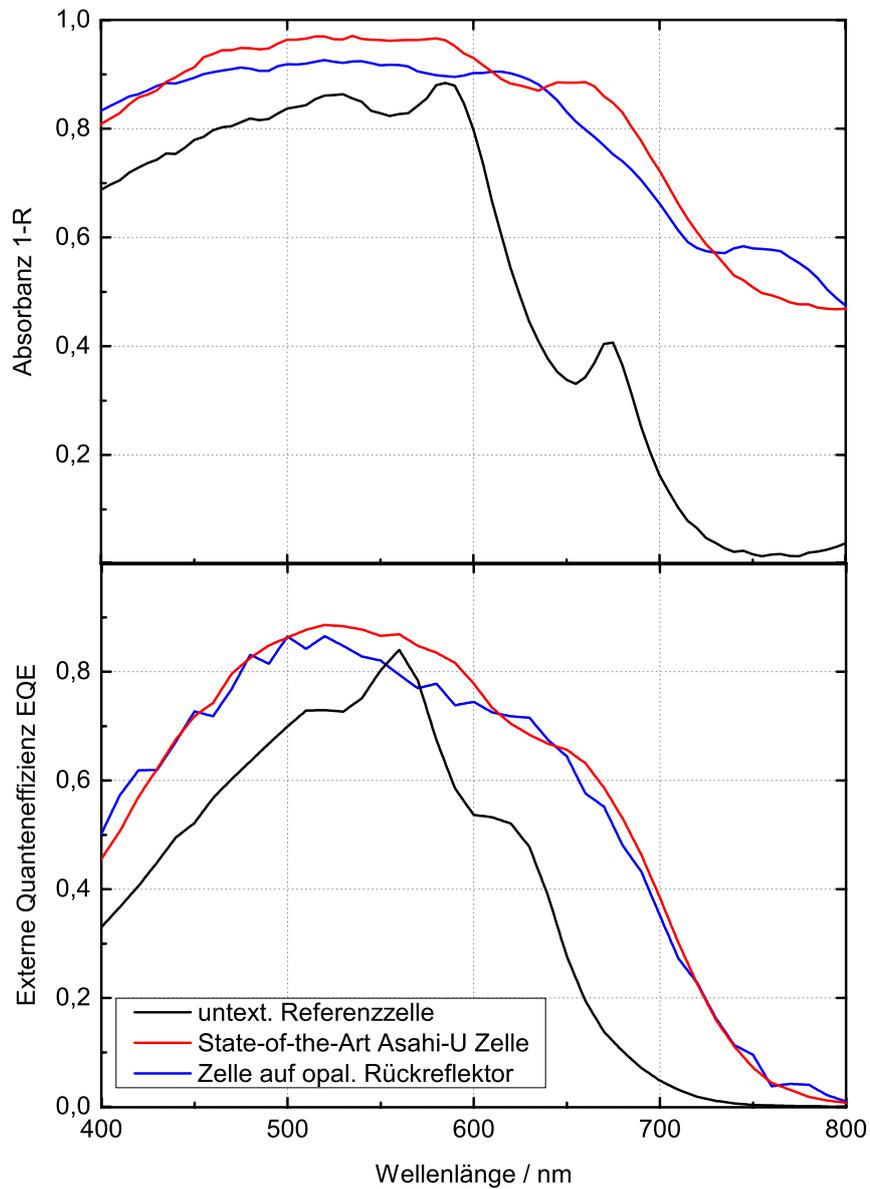
(a) Querschnitt durch die komplette Zelle an einer natürlichen Bruchkante.

(b) Vergrößerung der Grenzflächen zwischen Opal, a-Si:H und IOH.

**Abb. 5.20:** FIB-Querschnitt durch die a-Si:H Solarzelle auf opalinem Rückreflektor. Zu erkennen sind die 500 nm dicke Aluminiumschicht auf einem Glassubstrat, der darauf aufgebraute invertierte Opal, die 250 nm dicke a-Si:H Absorberschicht und der 70 nm dicke IOH-Frontkontakt.

Als Referenzsolarzellen wurden eine untexturierte Zelle, bei der die Absorberschicht direkt auf den glatten Aluminium-Rückkontakt aufgebracht wurde, und eine Zelle mit Asahi-U Textur gewählt. Für a-Si:H Dünnschichtsolarzellen in p-i-n-Konfiguration stellt die Asahi-U Textur den Maßstab für die Vorderseitentexturierung dar [101]. Die gleiche Textur kann auch für die Strukturierung des Rückkontakts in der n-i-p-Konfiguration angewandt werden. Dafür wird der Aluminium-Rückkontakt zunächst auf einer Asahi-U Textur abgeschieden und anschließend das amorphe Silizium aufgebracht. Die so texturierte Zelle dient im Rahmen dieser Arbeit als State-of-the-Art Referenz für die Zellen mit opalinem Rückkontakt und opaliner Textur.

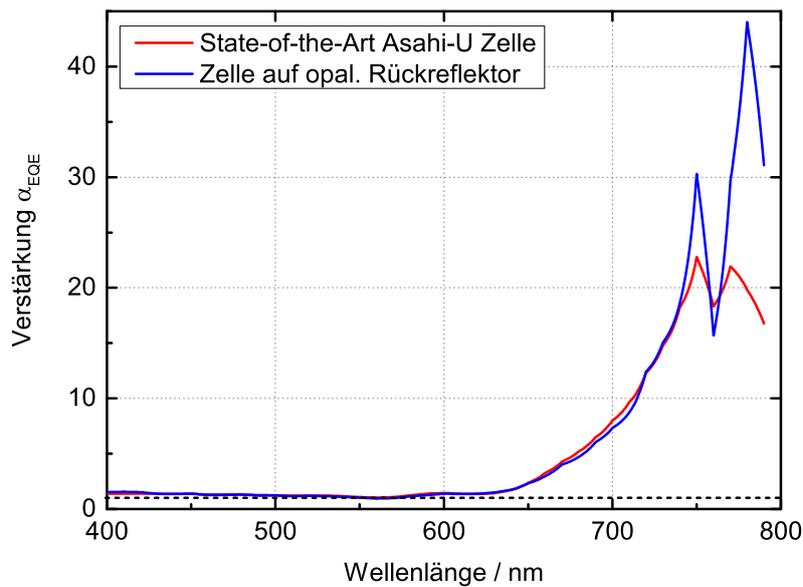
Im Anschluss wurde am FZ Jülich die EQE der fertiggestellten Solarzellen vermessen. In Abb. 5.21 ist die EQE sowie die Absorbanz der untexturierten Referenzzelle, der Zelle mit Asahi-U Textur und der Zelle auf dem opalinen Rückreflektor dargestellt.



**Abb. 5.21:** Externe Quanteneffizienz EQE und Absorbanz 1-R einer untexturierten a-Si:H Referenzzelle (schwarz), einer State-of-the-Art Zelle mit Asahi-U Textur (rot) und einer Zelle auf opalinen Rückreflektor (blau).

Im Vergleich zur untexturierten Referenzzelle wird die Absorbanz durch die Kombination aus opalinem Rückreflektor und opaliner Texturierung im gesamten Wellenlängenbereich deutlich erhöht (siehe obere Hälfte in Abb. 5.21). Die Absorbanz der Asahi-U texturierten Zelle wird über den gesamten Wellenlängenbereich fast erreicht, nur die Einkopplung des Lichts im Wellenlängenbereich kleiner 600 nm erfolgt nicht so effizient wie bei der State-of-the-Art Referenzzelle.

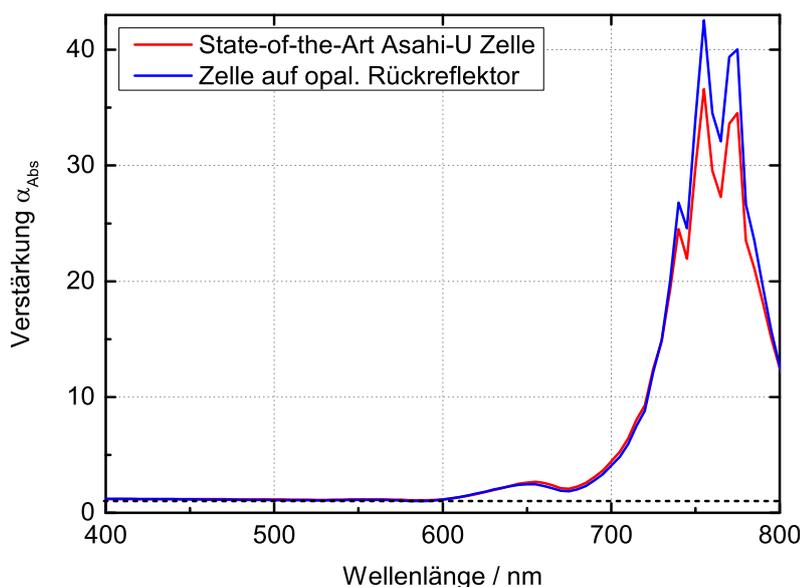
Bei der gemessenen EQE (siehe untere Hälfte in Abb. 5.21) zeigt sich das große Potential der Kombination aus opalinem Rückreflektor und opaliner Textur für a-Si:H Dünnschichtsolarzellen. Die EQE der untexturierten Referenzzelle wird im gesamten Wellenlängenbereich übertroffen. Im Vergleich zur Asahi-U Referenzzelle kann insbesondere im für den Licht-einfang relevanten Wellenlängenbereich größer 600 nm die EQE der Referenzzelle erreicht werden und übertrifft sie in einzelnen Wellenlängenbereichen sogar. Im Vergleich zu einer State-of-the-Art a-Si:H Zelle mit optimiertem Photonmanagement erweist sich das Photonmanagement durch opalinen Rückreflektor und opaline Textur also als sehr wirkungsvoll. Im Bereich der Einkopplung des Lichts (Wellenlängenbereich kleiner 600 nm) liegt die EQE der Zelle mit opaliner Textur geringfügig unterhalb derjenigen der Asahi-U Referenzzelle.



**Abb. 5.22:** Spektral aufgelöste Verstärkung der EQE  $\alpha_{EQE}(\lambda)$  durch die Asahi-U Textur (rote Kurve) und die opaline Textur (blaue Kurve).

Auch für diese Zellkonfigurationen kann die spektral aufgelöste Verstärkung der externen Quanteneffizienz  $\alpha_{EQE}(\lambda)$  errechnet werden. In Abb. 5.22 sind die experimentell erreichten Verstärkungen der EQE durch die Asahi-U Textur (rote Kurve) und die Kombination aus opalinem Rückreflektor und opaliner Textur (blaue Kurve) im Vergleich zur untexturierten Re-

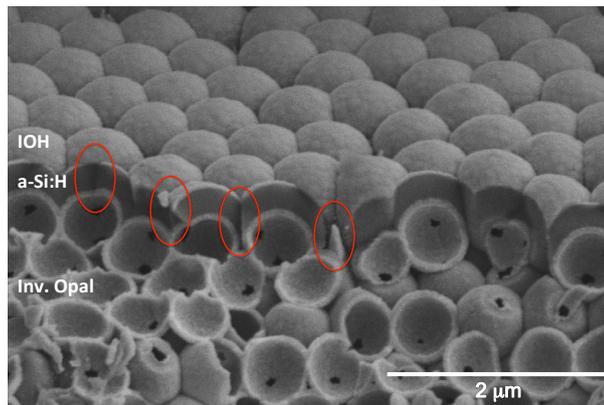
ferenzzelle dargestellt. Durch die opaline Texturierung kann im langwelligen Spektralbereich eine maximale Verstärkung der EQE von  $\alpha_{\text{EQE}} \approx 44$  erreicht werden. Im Wellenlängenbereich zwischen 730 nm und 800 nm übertrifft die Verstärkung der EQE durch die opaline Textur sogar diejenige der State-of-the-Art Textur. Dies ist der Wellenlängenbereich, in dem die EQE der untexturierten Referenzzelle fast auf 0 abgefallen ist. Im Wellenlängenbereich kleiner 600 nm werden durch beide Texturen nur Verstärkungen der EQE von  $\alpha_{\text{EQE}} \approx 1 - 2$  erreicht. Dabei liegt die Verstärkung der EQE durch die opaline Textur geringfügig unterhalb derjenigen der Asahi-U Textur.



**Abb. 5.23:** Spektral aufgelöste Verstärkung der Absorbanz  $\alpha_{\text{Abs}}(\lambda)$  durch die Asahi-U Textur (rote Kurve) und die opaline Textur (blaue Kurve).

In Abb. 5.23 ist analog die spektral aufgelöste Verstärkung der Absorbanz  $\alpha_{\text{Abs}}(\lambda)$  durch die Asahi-U Textur (rote Kurve) und die Kombination aus opalinem Rückreflektor und opaliner Textur (blaue Kurve) im Vergleich zu einer untexturierten Referenzzelle dargestellt. Die Verstärkung der Absorbanz durch die opaline Texturierung übertrifft im langwelligen Spektralbereich diejenige der State-of-the-Art Textur. Der opaline Rückreflektor führt also zu einem sehr effektiven Lichteinfang in der Solarzelle. Im gleichen Wellenlängenbereich (zwischen 730 nm und 800 nm) übertrifft auch die Verstärkung der EQE durch die opaline Texturierung diejenige der Asahi-U Textur (vgl. Abb. 5.22). In dieser Konfiguration führen also die zusätzlich absorbierten Photonen auch zur Erzeugung von Ladungsträgern. Durch die vollständige Invertierung des Opals können somit die optischen Eigenschaften des opalinen Rückreflektors vollständig ausgenutzt und parasitäre Absorptionen verhindert werden. Im Wellenlängenbereich kleiner 600 nm liegt die Verstärkung der Absorbanz durch die opaline

Textur geringfügig unterhalb derjenigen der Asahi-U Textur. Die Einkopplung des Lichts in die Solarzelle durch die opaline Textur ist also nicht so wirkungsvoll wie durch die Asahi-U Textur. Dies liegt an den verschiedenen Strukturgrößen der texturierten Oberflächen der a-Si:H Absorberschicht. Die auf dem opalinen Rückreflektor abgeschiedene a-Si:H Schicht weist eine nahezu ebene Oberfläche mit großen Strukturen im Bereich von etwa 700 nm bis 800 nm im Durchmesser auf (siehe Abb. 5.20). Dies führt zu einer schlechteren Einkopplung des Lichts in die Solarzelle [100]. Die Asahi-U Textur hingegen weist deutlich kleinere Strukturen mit einem Durchmesser von etwa 200 nm auf [57]. Durch die dadurch entstehenden Strukturen auf der Vorderseite des Absorbermaterials wird eine sehr wirkungsvolle Einkopplung des Lichts in die Solarzelle erreicht. Deswegen wird die Asahi-U Textur standardmäßig für das Photonmanagement in a-Si:H Dünnschichtsolarzellen eingesetzt [101].



**Abb. 5.24:** FIB-Querschnitt durch die a-Si:H Solarzelle auf opalinem Rückreflektor. Im direkt auf dem opalinen Rückreflektor abgeschiedenen Absorbermaterial zeigen sich strukturelle Fehlstellen (rote Markierungen), die zu Shunts in der Solarzelle führen.

Ein Problem dieser Probenreihe war die schlechte elektrische Qualität der Zellen. Aufgrund von Kurzschlüssen (engl. shunts) konnten nur wenige Zellen mit opalinen Rückreflektor elektrooptisch vermessen werden. Aus Abb. 5.24 wird deutlich, dass die schlechte elektrische Qualität durch strukturelle Fehlstellen im Absorbermaterial a-Si:H (rote Markierungen) bedingt wird. Die Abscheidung von amorphem Silizium direkt auf dem opalinen Rückreflektor muss daher noch weiter optimiert werden, um eine konstante und gute elektrische Qualität der Zellen erreichen zu können.

### 5.2.3 Abschlussbetrachtung des opalinen Rückreflektors als Substrat für Silizium-Abscheidung

Es zeigt sich ein großes Potential für die Verwendung des opalinen Rückreflektors als Substrat für die Abscheidung des Absorbermaterials a-Si:H. Durch die Kombination der resultierenden Textur der Absorberschicht mit dem opalinen Rückreflektor konnte die EQE einer untextu-

rierten a-Si:H Referenzzelle im gesamten Wellenlängenbereich übertroffen werden. Für die Verstärkung der EQE wurden Werte von bis zu  $\alpha_{\text{EQE}} \approx 44$  erreicht. Dies korrespondiert mit einer hervorragenden Steigerung der Kurzschlussstromdichte um 42% von  $10,4 \text{ mA/cm}^2$  auf  $14,8 \text{ mA/cm}^2$ .

Auch das optimierte Photonmanagement einer State-of-the-Art a-Si:H Zelle mit Asahi-U Textur (Kurzschlussstromdichte von  $15,2 \text{ mA/cm}^2$ ) wird nur geringfügig unterschritten. Die Kurzschlussstromdichte der Zelle mit opalinem Rückreflektor reicht bis auf 3% an den Wert der State-of-the-Art Zelle heran. Wird die EQE unter einer Sperrvorspannung (engl. reverse bias) von  $-1 \text{ V}$  gemessen, so übersteigt die Kurzschlussstromdichte der Zelle mit opalinem Rückreflektor mit einem Wert von  $15,8 \text{ mA/cm}^2$  sogar diejenige der Asahi-U Referenzzelle ( $15,3 \text{ mA/cm}^2$ ) um 3%.

Die bei dieser Zellkonfiguration mögliche vollständige Invertierung der Opale mittels Kalzination führt nicht nur dazu, dass der opaline Rückreflektor strukturgebend für die Absorberschicht ist, sondern auch dass die optischen Eigenschaften des opalinen Rückreflektors voll ausgenutzt werden können.

Nur im Bereich der Lichteinkopplung kann die opaline Textur in der Solarzelle nicht ganz das Potential der Asahi-U Textur erreichen, da die Oberfläche der abgeschiedenen amorphen Siliziumschicht zu große und flache Strukturen aufweist.



# 3D-photonischer Kristall Rückseitenfolie

Die Integration von neuen Konzepten, wie das Photonmanagement durch opaline Rückreflektoren, direkt in existierende Photovoltaik-Produktionslinien wäre mit großen Risiken verbunden. So führt die Herstellung der Opale zu einem zusätzlichen Prozessschritt, was mit einer erhöhten Komplexität der Produktion, höheren Kosten und einer längeren Produktionsdauer einhergeht. Zudem kann es durch thermische und mechanische Belastungen möglicherweise auch zu Schädigungen des Absorbermaterials der Solarzelle kommen, was letztendlich ebenfalls zu höheren Kosten bzw. niedrigeren Effizienzen führt.

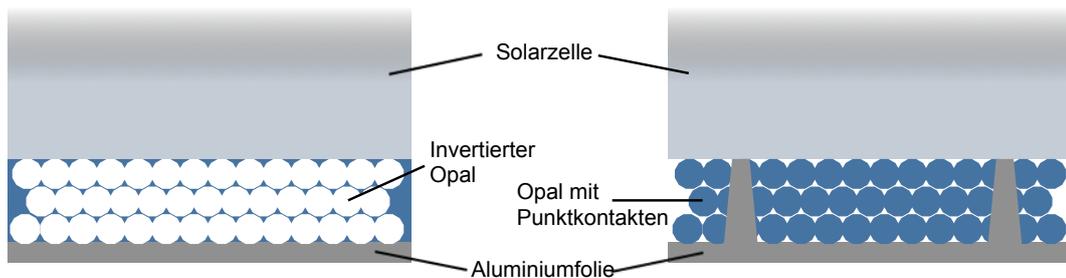
Diese Nachteile können umgangen werden, indem die opalinen 3D-PhK-Rückseitenreflektoren separat von der Solarzelle als flexible Folie produziert und erst nach der Herstellung der Solarzelle auf deren Rückseite befestigt werden [7]. Die getrennte Produktion verhindert eine mögliche Schädigung des Absorbermaterials und erprobte Zellfertigungslinien müssen nicht verändert werden. Lediglich in der Modulherstellung werden Anpassungen vorgenommen. Im Rahmen dieses Kapitels wird das Konzept für eine solche opaline Rückseitenfolie vorgestellt. Zudem wird die Produktion und Charakterisierung von Folienprototypen beschrieben und erste Ergebnisse der Kopplung mit kristallinen Silizium-Solarzellen präsentiert.

### 6.1 Aufbau der opalinen Rückseitenfolie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Herstellungsmethoden für Opale derart optimiert, dass mittels automatisierter Sprühbeschichtung großflächig und schnell hochqualitative, künstliche Opale hergestellt werden können (vgl. Kapitel 4). Die zuverlässige Produktion der Opale auf diversen Materialien und Oberflächenbeschaffenheiten wurde gezeigt (vgl. Kapitel 5). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass sich die künstlichen Opale auch für die Anwendung als optische Elemente in großflächigen opalinen Rückseitenfolien eignen.

In Abbildung 6.1 sind zwei mögliche Ausführungsformen der bereits in dem Patent DE 10 2011 112 696 B4 vorgeschlagenen Rückseitenfolie dargestellt [102]. In beiden Fällen besteht die Folie aus einem photonischen Kristall auf einem flexiblen Substrat und kann in geeigneter Weise mit einer Solarzelle verbunden werden. Der photonische Kristall kann ein direkter oder ein invertierter Opal sein, der Licht, welches beim Durchgang durch die Absor-

berschicht der Solarzelle nicht vollständig absorbiert wurde, reflektiert und in große Winkel beugt. Im Absorbermaterial kommt es so zur gewünschten optischen Wegverlängerung. Der photonische Kristall wird auf einem flexiblen leitfähigen Material, wie beispielsweise einer Aluminiumfolie, aufgebracht. Um die opaline Rückseitenfolie auch als Rückkontakt für die Solarzelle nutzen zu können wird entweder ein leitfähiger, invertierter Opal verwendet und so ein großflächiger elektrischer Rückkontakt erzeugt (siehe links in Abb. 6.1). Oder durch einen direkten Opal werden lokale elektrische Punktkontakte laser-gefeuert (siehe rechts in Abb. 6.1) [103].



**Abb. 6.1:** Schematische Darstellung von zwei möglichen Ausführungsformen der opalinen Rückseitenfolie: Mit einem invertiertem leitfähigen Opal auf einem Aluminiumfoliensubstrat, um einen großflächigen elektrischen Rückkontakt zu erzeugen (links), oder mit einem direkten Opal, durch den lokale elektrische Punktkontakte laser-gefeuert werden (rechts).

Die Nutzung von Aluminiumfolie hat diverse Vorteile. Es ist ein sehr günstiges Material und agiert in der Rückseitenfolie nicht nur als Substrat und potentieller Rückkontakt, sondern auch als Rückseitenreflektor für Licht, das weder in der Absorberschicht absorbiert, noch vom Opal reflektiert oder gebeugt wurde. Im Vergleich zu gängigen Folien zur Rückseitenkontaktierung von Solarzellen können durch die Verwendung von Aluminium anstelle von Kupfer die Kosten um eine Größenordnung verringert werden [52].

Durch die Implementierung der opalinen Rückseitenfolie in bestehende Solarzellenkonzepte wird sowohl ein optisches Element für das Photonmanagement, als auch eine Rückseitenkontaktierung, und eine Barrierschicht zum Schutz vor eindringender Feuchtigkeit integriert (vgl. Abschnitt 2.3.3).

Für die Integration der beschriebenen Rückseitenfolie in eine Solarzelle wird ein geeigneter Prozess zum elektrisch-leitfähigen Fügen von Zelle und Folie benötigt. Da ein solcher Prozess im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnte, wurden zunächst Voruntersuchungen für eine opaline Rückseitenfolie mit rein optischer Funktion durchgeführt. Auch die rein optische Kopplung der opalinen Rückseitenfolie mit Solarzellen in einem Modul stellt aufgrund der separaten Herstellung und der schnellen Produktion der Folie mittels Sprühbeschichtung eine vielversprechende Innovation dar.

Die rein optische Kopplung der opalinen Rückseitenfolie kann sowohl für Solarzellen die keinen flächigen Rückkontakt besitzen, als auch für Solarzellen die eine vollmetallisierte

Rückseite (flächigen Rückkontakt) besitzen, genutzt werden.

Für Solarzellen mit einem nicht-flächigen Rückkontakt kann durch Kopplung mit einer opalinen Rückseitenfolie eine größere Effizienzsteigerung erwartet werden. In dieser Konfiguration wird Licht, das beim Durchgang durch die Absorberschicht der Solarzelle nicht vollständig absorbiert wurde, am opalinen Rückreflektor reflektiert und in große Winkel wieder ins Absorbermaterial gebeugt. Zusätzlich kann auch Licht, das in dem Bereich neben der Solarzelle auf die opaline Rückseitenfolie trifft, seitlich in die Zelle hineingestreut werden.

Für eine Solarzelle mit vollmetallisierter Rückseite hingegen gelangt nur Licht, das neben der Solarzelle auftritt, bis zur opalinen Rückseitenfolie. Ohne den Einsatz einer Rückseitenfolie, z.B. in Modulen, würde dieses Licht ungenutzt bleiben. Durch die Rückseitenfolie kann jedoch ein Teil des Lichts seitlich wieder in die Solarzelle hineingestreut werden und zu einer Effizienzsteigerung beitragen.

## 6.2 Herstellung und Eigenschaften von Folienprototypen

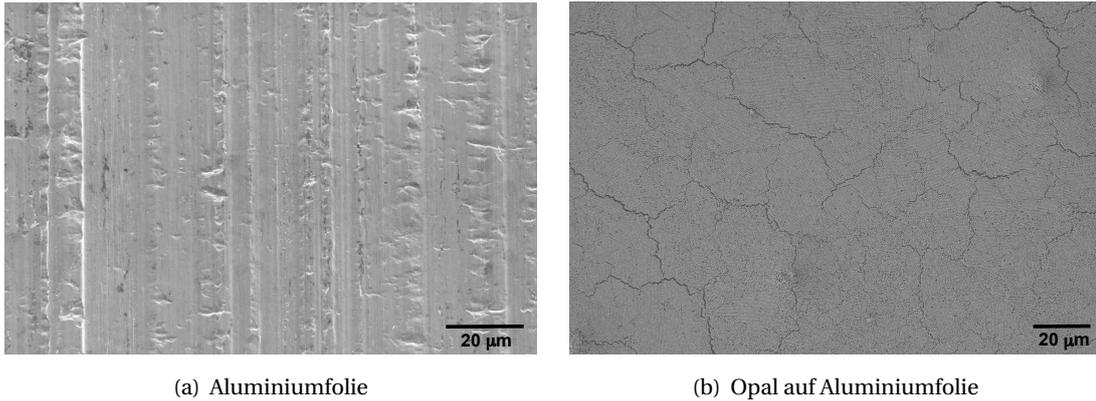
In diesem Kapitel wird die Herstellung und Charakterisierung einer opalinen Rückseitenfolie auf Basis von invertierten Opalen auf einem Substrat aus Aluminiumfolie beschrieben. Die Opalstrukturen auf der Aluminiumfolie wurden zunächst strukturell, optisch und mechanisch auf ihre Eignung für den Einsatz in einer Rückseitenfolie hin untersucht. Dann wurden die Folien mit herkömmlichen Verkapselungsmaterialien laminiert und die resultierenden Strukturen in Hinblick auf ihre Eignung für den Einsatz in Solarzellen untersucht.

### 6.2.1 Opaline Strukturen auf Aluminiumfolie

Zunächst wurden opaline Strukturen auf Aluminiumsubstraten hergestellt. Die Herstellungsparameter der invertierten Opale aus den vorherigen Kapiteln wurden beibehalten (Kolloidgröße:  $d = 617$  nm, Schichtdicke: unter 10 Monolagen, Matrixmaterial: Al:ZnO mit einem Pulsverhältnis von 1 : 20). Als Substrat wurde eine kommerzielle Aluminiumfolie mit einer Stärke von  $30 \mu\text{m}$  verwendet. Wie bei den Glassubstraten ist eine Hydrophilisierung der Substratoberfläche nötig, um während der automatisierten Sprühbeschichtung eine homogene Verteilung der Kolloiddispersion zu erhalten. Auch bei der Aluminiumfolie konnten mit Hilfe der Plasmabehandlung gute Ergebnisse erzielt werden (vgl. Abschnitt 4.1.1.1).

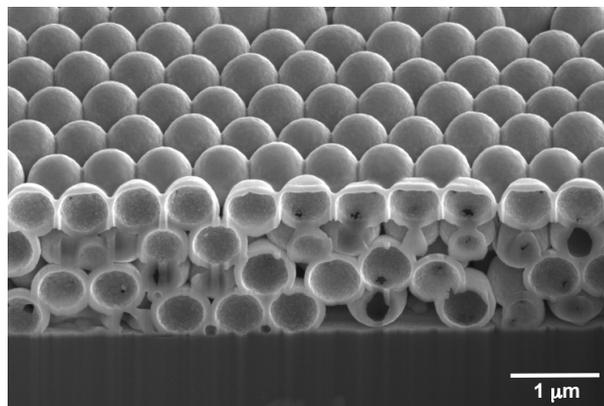
Im Gegensatz zu den Glassubstraten weist die Aluminiumfolie aufgrund des Herstellungsprozesses eine gewisse Oberflächenrauigkeit auf (siehe Abb. 6.2 a)). Der aufgebraute Opal gleicht diese Unebenheiten jedoch aus, so dass in der Aufsicht keine Höhenunterschiede zu erkennen sind (siehe Abb. 6.2 b)).

Aufgrund der Beständigkeit von Aluminium gegenüber hohen Temperaturen kann für die Opale auf Aluminiumfolien-Substraten die Invertierung mittels Kalzination vorgenommen werden. In Abhängigkeit von der Anwendung kann die Beschichtung mit Al:ZnO in einem oder in zwei Schritten durchgeführt werden. Soll die Rückseitenfolie rein optisch genutzt werden, so kann der Opal bei einer Abscheidetemperatur von  $100^\circ\text{C}$  direkt mit ca. 60 nm Al:ZnO beschichtet werden und die Invertierung mittels Kalzination im Anschluss durchge-



**Abb. 6.2:** REM-Aufnahmen der Oberfläche der Aluminiumfolie (a) und der darauf hergestellten künstlichen Opale (b). Die Unebenheiten der Aluminiumfolie werden durch den Opal ausgeglichen.

führt werden. Auf die Dotierung des Zinkoxids mit Aluminium könnte in diesem Fall auch komplett verzichtet werden. Das Material wurde nur der besseren Vergleichbarkeit halber, analog zu den anderen Proben, Aluminium dotiert abgeschieden. Soll die Folie zugleich als Rückkontakt fungieren, so muss der invertierte Opal eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen, um eine Abführung der generierten Ladungsträger gewährleisten zu können. In diesem Fall ist, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, eine zweischrittige Beschichtung mit Al:ZnO vonnöten, bei der der zweite Beschichtungsschritt bei einer höheren Temperatur durchgeführt wird. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Opale mit Hilfe des zweischrittigen Verfahrens invertiert.



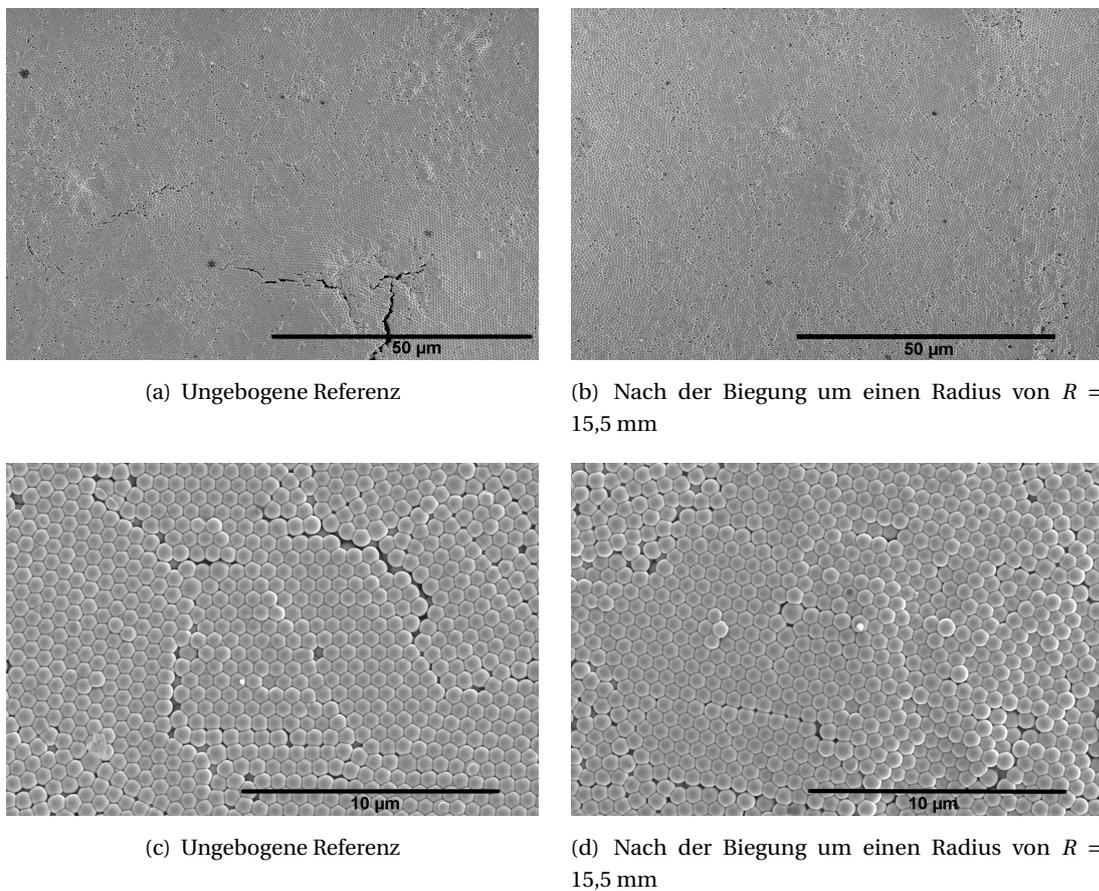
**Abb. 6.3:** FIB-Querschnitt durch einen invertierten Opal auf Aluminiumfolie.

Für einen invertierten Opal auf Aluminiumfolie ist dieses Ergebnis in der REM-Aufnahme in Abb. 6.3 zu sehen. Die hohe Kristallinität des Opals bei einer Dicke von 3 – 4 Monolagen ist deutlich zu erkennen. Aufgrund der Invertierung mittels Kalzination konnte das PMMA komplett aus der Struktur entfernt werden. Die gesamte Dicke der Al:ZnO-Schicht beträgt ca.

60 nm. Bei dieser Beschichtungsdicke sind nahezu alle Verbindungsstege zwischen den sich berührenden Hohlkugeln bereits geschlossen (vgl. Abschnitt 4.1.2.4).

### 6.2.1.1 Mechanische Stabilität

Von besonderer Wichtigkeit für die Implementierung der opalinen Strukturen in eine Rückseitenfolie ist ihre mechanische Stabilität. Mit Hinblick auf einen möglichen Einsatz in flexiblen Solarzellen wird auch von der Rückseitenfolie eine gewisse Flexibilität gefordert, insbesondere ohne dass bei einer Biegung die opalinen Strukturen vom Substrat abplatzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde insbesondere die Dehnung der Strukturen, die durch eine zylindrische Biegung hervorgerufen wird, untersucht (vgl. Abschnitt 3.2.1). Diese ist unter dem Aspekt einer denkbaren späteren Roll-to-Roll-Herstellung der Rückseitenfolien von besonderem Interesse.



**Abb. 6.4:** SEM-Aufnahmen von invertierten Opalen auf Aluminiumfolie in zwei verschiedenen Vergrößerungen vor und nach dem Biegetest. Weder makroskopisch noch mikroskopisch kommt es zu einer Veränderung der opalinen Strukturen bei der Biegung des Aluminiumsubstrats um einen Radius von bis zu  $R = 15,5$  mm.

Schon direkte Opale auf Aluminiumfolie zeigen eine hervorragende Stabilität unter einer

zylindrischen Biegung mit einem Radius von bis zu  $R = 15,5$  mm. Da die direkten Opale jedoch bereits durch einen leichten mechanischen Druckkontakt beschädigt werden können und sie zudem nicht die gewünschten optischen und elektrischen Eigenschaften für eine Implementierung in die Solarzelle aufweisen, werden in Abb. 6.4 nur die Ergebnisse der Biegetests invertierter Opale auf Alufolie gezeigt. Diese sind unter mechanischem Kontakt stabil. Die SEM-Aufnahmen zeigen die Proben in zwei verschiedenen Vergrößerungen vor und nach dem Biegetest (siehe Abb. 6.4). Bei einer Biegung der Aluminiumsubstrate um einen Radius von bis zu  $R = 15,5$  mm sind die invertierten Opale auf dem Substrat stabil. Es zeigt sich weder ein Abplatzen noch ein Reißen der Strukturen aufgrund der durch die Dehnung hervorgerufenen Spannung. Zudem wird das Aluminiumfoliensubstrat durch diese Dehnung nicht irreversibel verformt.

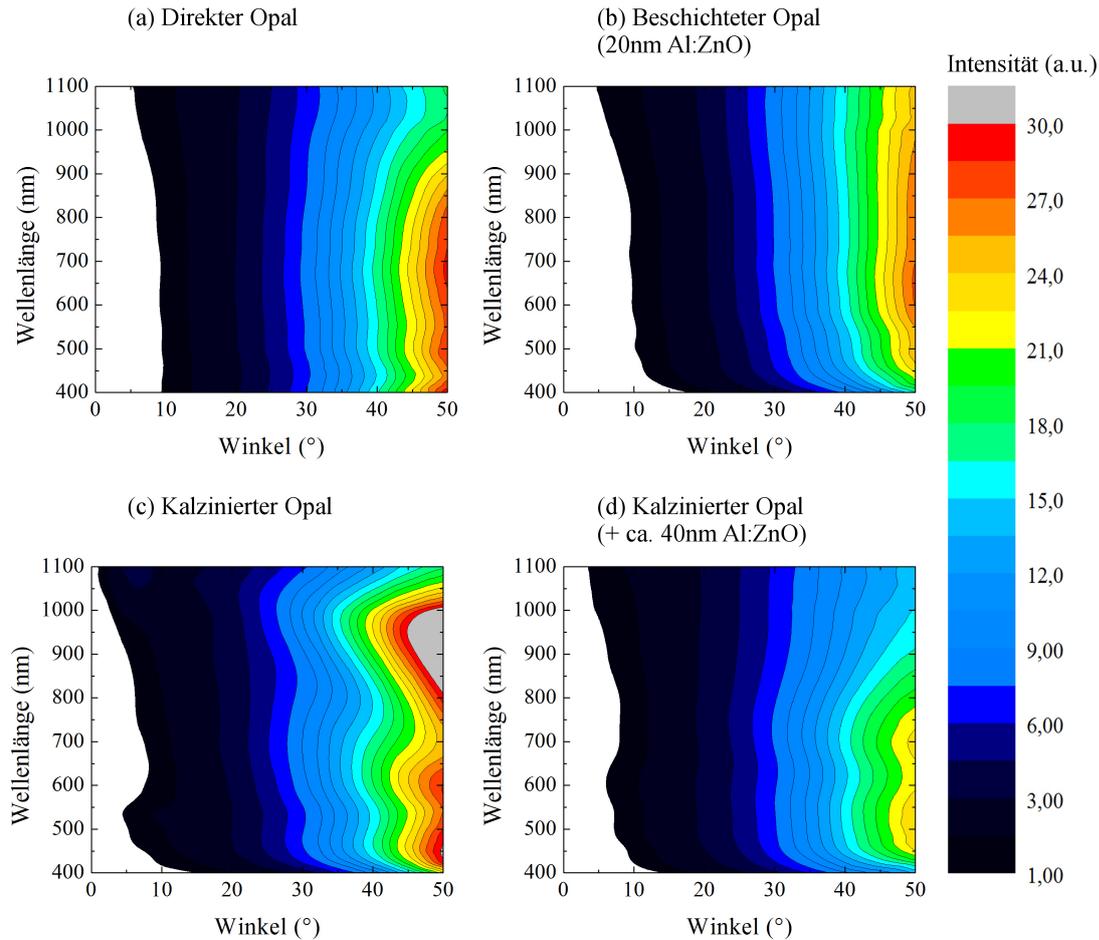
### 6.2.1.2 Optische Eigenschaften

Um die optischen Eigenschaften der opalinen Strukturen auf Aluminiumfolien-Substraten zu überprüfen, wurde die winkelh abhängige Reflexion von direkten, beschichteten und kalzinierten Opalen (mit und ohne zweite Schicht Al:ZnO) auf Aluminiumfolie vermessen.

Die Reflexionseigenschaften wurden in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1100 nm bei konstantem Einfallswinkel von  $\alpha = 15^\circ$  untersucht und auf die Reflexion des reinen Aluminiumsubstrats normiert. Die spektrale Auflösung der Messung beträgt 5 nm und die räumliche Auflösung im Winkel  $2,5^\circ$ . Der Detektionswinkel  $\varphi$  ist relativ zum direkten Ausfallswinkel (von  $15^\circ$ ) angegeben.

In Abb. 6.5 ist die relative Reflexionsintensität der opalinen Strukturen auf Aluminiumfolie im Verhältnis zur Intensität des Substrats dargestellt. Bereiche in denen der Opal eine schlechtere Reflexionsintensität aufweist als das reine Substrat (und daher einen Wert unter 1 besitzt) sind in weiß dargestellt. Dies ist nur bei Detektionswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $10^\circ$  der Fall, da sich dort die Aluminiumfolie wie ein Spiegel mit kleinen Anteilen diffuser Reflexion verhält. Für alle Detektionswinkel größer als  $10^\circ$  ist die Intensität der Reflexion durch die opalinen Strukturen stets größer als die des Substrats. Bei Winkeln größer als  $30^\circ$  liegt die Intensität mehr als eine Größenordnung über der Referenz. Der kalzinierte Opal zeigt eine besonders hohe Reflexionsintensität. Hier zeigt sich insbesondere im infraroten Spektralbereich ein Reflexionsmaximum, das für hohe Winkel zum sichtbaren Spektralbereich hin schiebt. Für den beschichteten Opal ist, wie zu erwarten, kein wellenlängenabhängiges Verhalten der Reflexion zu erkennen (siehe Abb. 6.5 b)). Der invertierte Opal, der nach der Kalzinierung mit einer zusätzlichen Al:ZnO-Schicht beschichtet wurde, zeigt im Vergleich zum kalzinierten Opal ohne diese Schicht eine geringere Intensität über alle Wellenlängen und Winkel. Qualitativ stimmen die Spektren jedoch, insbesondere im kurzwelligen Spektralbereich, überein. Im langwelligen Bereich um 1000 nm ist beim nachbeschichteten Opal auch unter größeren Detektionswinkeln kein Maximum zu erkennen.

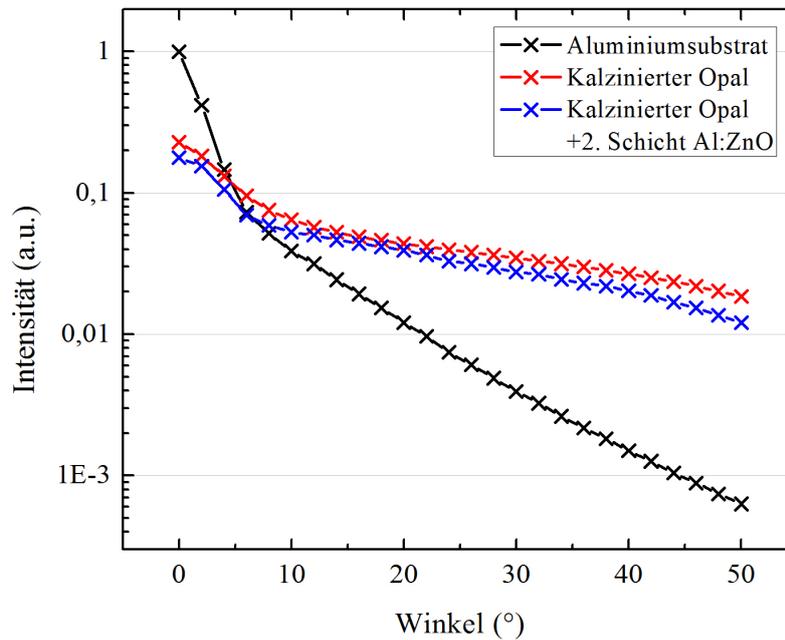
Die über alle Wellenlängen aufsummierte, winkelh abhängige Reflexion des Aluminiumsubstrats, des kalzinierten Opals und des nachbeschichteten Opals ist in Abb. 6.6 dargestellt. Die Werte sind auf die maximale Intensität der Reflexion des Aluminiumfoliensubstrats bei



**Abb. 6.5:** Winkelabhängige Reflexion der verschiedenen Herstellungsstufen der opalinen Strukturen auf Aluminiumfolie im Verhältnis zur Reflexionsintensität des Aluminiumsubstrats.

gleichem Einfallswinkel normiert. Bereits bei einem Detektionswinkel von  $\varphi = 5^\circ$  ist die Intensität des scharfen Reflexionsmaximums des reinen Aluminiumsubstrats auf 1% des Maximalwerts abgefallen (siehe schwarze Linie in Abb. 6.6). Die opalinen Strukturen streuen hingegen einen Großteil des Lichts in große Winkel. Für den kalzinierten Opal (rote Linie) ist erst bei einem Detektionswinkel von  $\varphi = 45^\circ$  die Intensität auf 1% des Maximalwerts abgefallen. Der nachbeschichtete Opal (blaue Linie) zeigt qualitativ einen sehr ähnlichen Verlauf, jedoch mit einer geringeren Gesamtintensität. Die gesamte, über alle Winkel integrierte Reflexionsintensität des nachbeschichteten Opals ist ca. 30% geringer als diejenige des kalzinierten Opals. Aufgrund des erhöhten Materialanteils von Al:ZnO in der Struktur könnte es also zu parasitären Absorptionen im Opal kommen.

Für die Anwendung der opalinen Rückseitenfolie in Modulen mit Solarzellen mit vollmetallisierten Rückseiten ist es von Vorteil, dass die opalinen Strukturen einen Großteil des Lichts



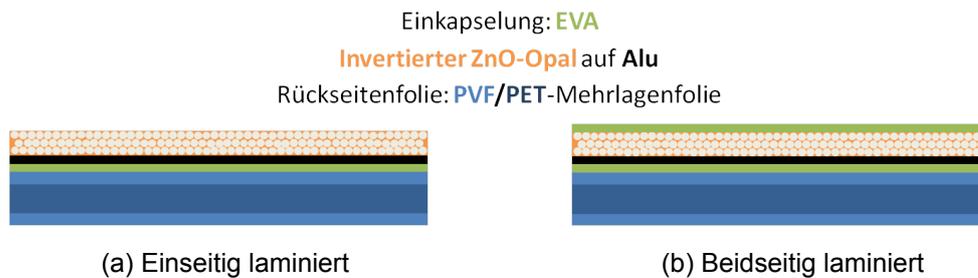
**Abb. 6.6:** Über alle Wellenlängen aufsummierte, winkelabhängige Reflexion des Aluminiumsubstrats (schwarz), des kalzinierten Opals (rot) und des nachbeschichteten Opals (blau).

(aller Wellenlängen) in große Winkel streuen. So kann mehr Licht, das weiter entfernt von der Solarzelle auf die opaline Rückseitenfolie trifft, seitlich in die Solarzelle hineingestreut werden.

Von besonderer Bedeutung für die Anwendung der Strukturen für das Photonmanagement in Solarzellen ohne flächigen Rückkontakt ist jedoch die Streuung von langwelligem Licht (im Bereich der Bandlücke des Absorbermaterials) in große Winkel. Dies kann zur Totalreflexion des reflektierten Lichts an der Vorderseite des Absorbermaterials und damit zu einer enormen Lichtwegverlängerung in der Solarzelle führen. Für eine ebene Grenzfläche zwischen dem Absorbermaterial Silizium und Luft an der Vorderseite der Solarzelle beträgt der Totalreflexionswinkel  $\alpha_{\text{total}} = 17^\circ$ . Der von einem reinen Aluminiumsubstrat in Winkel größer als  $17^\circ$  gestreute Anteil des Lichts über alle Wellenlängen beträgt ca. 5%, für den kalzinierten Opal ca. 38% und für den nachbeschichteten Opal ca. 37%. Im Vergleich zu einem planaren Aluminiumspiegel auf der Rückseite der Solarzelle kann durch die Verwendung der opalinen Strukturen also der Anteil des totalreflektierten Lichts in etwa verachtfacht werden. Dies führt zur einer enormen Steigerung des Lichtweges im Absorbermaterial und damit zu einer erhöhten Absorption.

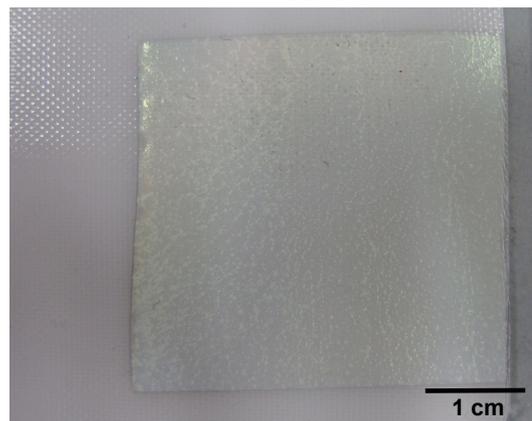
## 6.2.2 Lamination von opalinen Strukturen

Zum Schutz der opalinen Strukturen vor mechanischen Einflüssen und zur späteren Koppelung mit der Solarzelle müssen die hergestellten Strukturen laminiert werden. Die opaline Rückseitenfolie muss dabei mit der herkömmlichen Verkapselung von Solarzellen bzw. Solarmodulen kompatibel sein. Daher wurden die in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten Zellverkapselungsmaterialien auch für die Lamination der opalinen Strukturen auf Aluminiumfolie verwendet.



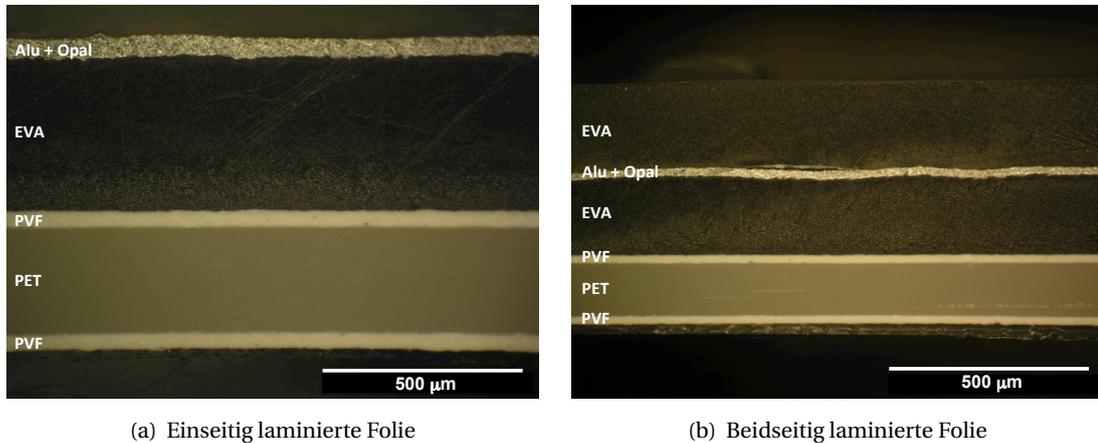
**Abb. 6.7:** Schematische Darstellung des Aufbaus der mittels Vakuumlamination hergestellten opalinen Rückseitenfolien. Hergestellt wurden eine nur auf der Rückseite laminierte Folie (a) und eine beidseitig laminierte Folie (b).

Die Lamination wurde mit Hilfe der in Abschnitt 3.1.5 vorgestellten Technik vorgenommen. Die hergestellten Folienprototypen sind in Abb. 6.7 dargestellt. Auf der Rückseite der Aluminiumfolie wurde diese durch die Vernetzung von Ethylvinylacetat (EVA) mit einer konventionellen Rückseitenfolie, bestehend aus Polyvinylfluorid (PVF) und Polyethylenterephthalat (PET), verbunden. Bei der beidseitig laminierte Folie wurde der Opal komplett versiegelt, indem die Vorderseite des Opals mit einer weiteren Schicht EVA verbunden wurde (siehe Abb. 6.7 b)). Bei der einseitig laminierte Folie wurde die Vorderseite des Opals freigelassen (siehe Abb. 6.7 a)).



**Abb. 6.8:** Aufnahme einer einseitig laminierten opalinen Rückseitenfolie. Als weißer Rand sind die PVF/PET-Rückseitenfolie und das EVA zu erkennen.

Die Aufnahme einer einseitig laminierten Folie ist in Abb. 6.8 zu sehen. Die Fläche des invertierten Opals auf Aluminiumfolie beträgt ca. 5 x 5 cm<sup>2</sup>, während die Abmessungen der Rückseitenfolie und des EVAs etwas größer gewählt wurden und auf dem Bild als weißer Rand erkennbar sind. Auf der gesamten laminierten Fläche kommt es zu keinerlei sichtbarer Blasenbildung oder Verzerrung der Strukturen durch die thermischen Prozessschritte.



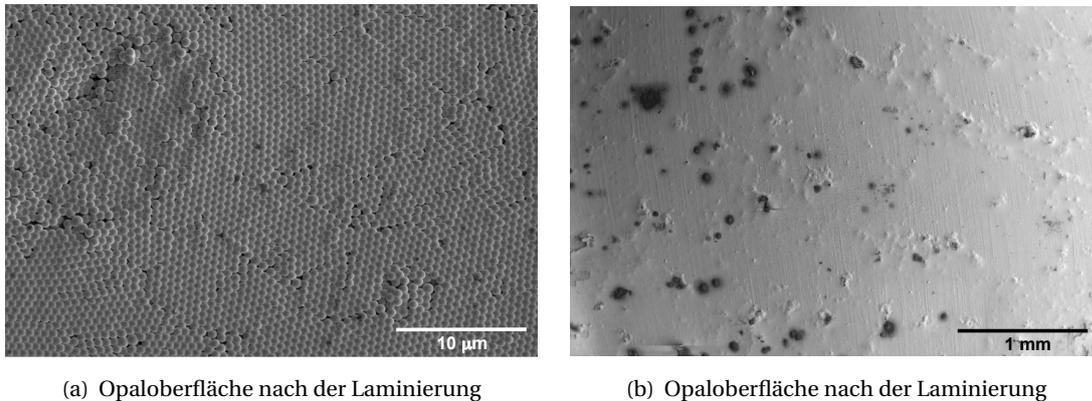
**Abb. 6.9:** Lichtmikroskopieaufnahmen von Querschnitten einer einseitig laminierten opalinen Rückseitenfolie (a) und einer beidseitig laminierten Folie (b).

Lichtmikroskopieaufnahmen von Querschnitten der hergestellten Lamine sind in Abb. 6.9 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die durchgeführte Lamination von konventionellen Rückseitenfolien mit opalinen Strukturen auf Alufolie zu einer homogenen Verbindung der Strukturen führt. Bei der beidseitig laminierten Folie ist an der Grenzfläche zwischen Opal und EVA an der Vorderseite eine Stelle von ca. 600 µm Breite zu erkennen, wo eine unvollständige Verbindung zwischen Opal und EVA vorliegt (siehe Abb. 6.9 b)). Diese Inhomogenität kann jedoch auch auf den Präparationsprozess der Querschnitte zurückzuführen sein, da hierbei die Proben auf einem Glasobjektträger fixiert und senkrecht zur Probenoberseite mit der Poliermaschine *Logitech CL50* geschliffen wurden.

	Einseitig laminiert	Beidseitig laminiert
EVA	–	440 ± 7 µm
Alufolie mit inv. Opal	50 ± 2 µm	45 ± 3 µm
EVA	380 ± 7 µm	390 ± 3 µm
PVF	40 ± 7 µm	40 ± 4 µm
PET	270 ± 2 µm	270 ± 5 µm
PVF	40 ± 1 µm	45 ± 5 µm
	780 ± 10 µm	1240 ± 15 µm

**Tabelle 6.1:** Aus den Lichtmikroskopieaufnahmen bestimmter Schichtaufbau der opalinen Rückseitenfolien.

Die aus den Lichtmikroskopieaufnahmen der Querschnitte bestimmten Schichtdicken der einzelnen Komponenten der Laminare sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.



**Abb. 6.10:** REM-Aufnahmen der opalinen Oberseite einer einseitig laminierten Folie nach dem Laminationsprozess in zwei verschiedenen Vergrößerungen.

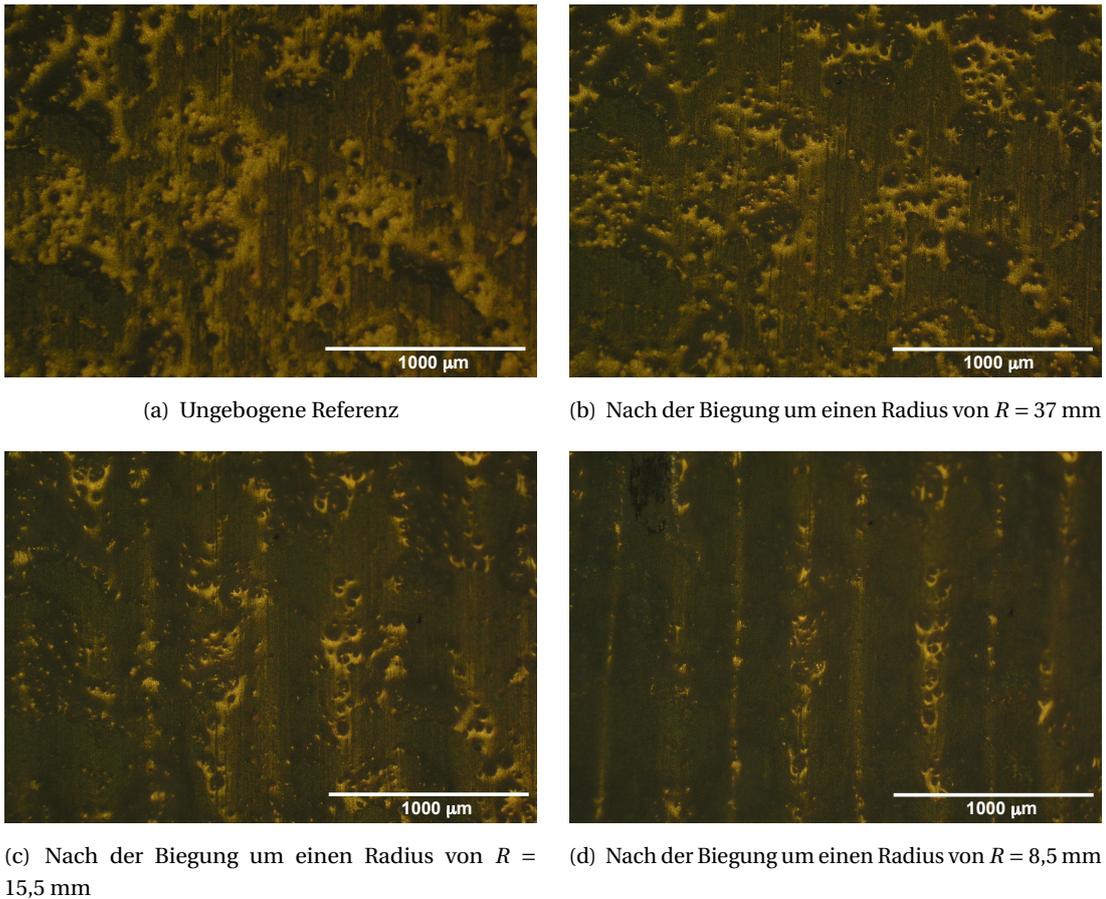
Neben der homogenen Verbindung der einzelnen Schichten ist auch der Erhalt der opalinen Struktur bei der Lamination entscheidend. Der Einfluss der einseitigen Lamination auf den invertierten Opal ist in Abb. 6.10 dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass es durch die mechanische Belastung des Laminationsprozesses nicht zu Brüchen in der Opalstruktur kommt (siehe Abb. 6.10 a)). Auf der Oberfläche des Opals sind jedoch vermehrt Verunreinigungen zu erkennen (siehe Abb. 6.10 b)). Diese Materialrückstände haben einen durchschnittlichen Durchmesser von ca.  $25 \mu\text{m}$  und werden durch den Laminationsprozess auf die Oberfläche aufgebracht. Es handelt sich dabei vermutlich um Polymerrückstände aus dem Laminationsgerät, die sich bei geeignetem Schutz der Opal-Oberfläche nicht dort ablagern würden.

### 6.2.2.1 Mechanische Eigenschaften

Auch für die hergestellten Laminare ist die mechanische Stabilität von besonderer Wichtigkeit. Erneut wurde die Stabilität der Strukturen unter einer durch eine zylindrische Biegung hervorgerufenen Dehnung analysiert. Für die invertierten Opale auf Aluminiumfolie wurden bei Biegungen bis zu einem Radius von  $R = 15,5 \text{ mm}$  keine Schädigungen der Strukturen detektiert (vgl. Abschnitt 6.2.1.1). Bei diesem Biegeradius ist für den einseitig laminierten Opal bereits eine Verformung der Aluminiumfolie zu beobachten (siehe Abb. 6.11 c)).

Die zu beobachtende Wellenbildung des Aluminiumsubstrats ist auf die plastische Verformung des Laminats aufgrund zu hoher Dehnung zurückzuführen. Eine weitere Reduzierung des Biegeradius auf  $R = 8,5 \text{ mm}$  führt zu einer Dehnung des Laminats über den linearplastischen Bereich hinaus. Beim Geradebiegen wird das plastisch verformte Laminat gestaucht, so dass sich bereits mit dem Auge deutlich sichtbare Wellen ausbilden (vgl. Abb. 6.12). Das Laminat ist somit irreversibel geschädigt.

Die durch die Biegung hervorgerufene Dehnung eines Substrats ist aus der Dicke der gebo-



**Abb. 6.11:** Lichtmikroskopieaufnahmen von einseitig laminierten opalinen Rückseitenfolien nach der Biegung um verschiedene Radien.

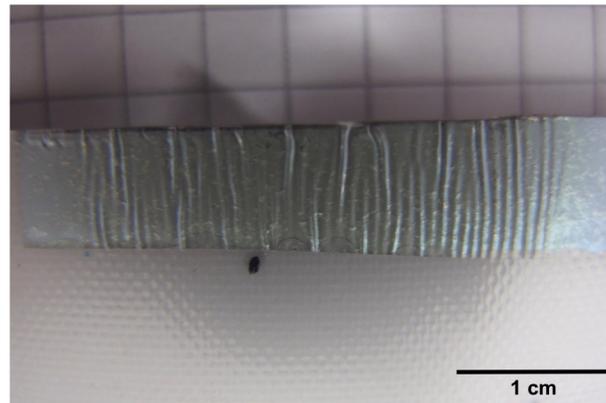
genen Schicht, dem Biegeradius, sowie den Elastizitätsmodulen  $E$  der einzelnen Schichten berechenbar. Eine homogene Schicht wird dabei gleichermaßen an der Unterseite gestaucht und an der Oberseite gestreckt. Die Dehnung bzw. Stauchung  $\epsilon$  der Schichtoberflächen ist dabei unabhängig vom Elastizitätsmodul. Sie lässt sich alleine mit der Schichtdicke  $d_{\text{Schicht}}$  und dem Biegeradius  $R$  berechnen:

$$\epsilon = \frac{d_{\text{Schicht}}}{2 \cdot R} \tag{6.1}$$

Die Dehnung an der Oberseite ändert sich, wenn die Schicht aus mehreren Teilschichten mit unterschiedlichen Elastizitätsmodulen  $E$  besteht. Die Dehnung der Oberfläche einer Schicht, bestehend aus einem Substrat (S) und einer Beschichtung (C), berechnet sich dann nach [104]:

$$\epsilon = \left( \frac{d_C + d_S}{2 \cdot R} \right) \cdot \frac{1 + 2\eta + \chi\eta^2}{(1 + \eta) \cdot (1 + \chi\eta)} \tag{6.2}$$

Dabei sind  $d_S$  und  $d_C$  die Schichtdicken von Substrat und Beschichtung und  $\eta = d_C / d_S$  sowie  $\chi = E_C / E_S$  die Verhältnisse der Schichtdicken bzw. der Elastizitätsmodule von Substrat und



**Abb. 6.12:** Aufnahme einer einseitig laminierten Rückseitenfolie nach der Biegung um einen Radius von  $R = 8,5$  mm. Deutlich zu erkennen ist die irreversible Wellenbildung des Aluminiumsubstrats.

Beschichtung.

Für den Sonderfall einer dünnen Schicht auf einem dicken Substrat kann die Spannung in der dünnen Schicht mit der Gleichung nach Stoney berechnet werden:

$$\sigma = \frac{E_S \cdot d_S^2}{1 - \nu^2} \cdot \frac{1}{R} \quad (6.3)$$

wobei  $\nu$  die Querkontraktionszahl des Substratmaterials ist.

Daraus lässt sich mit dem Hookschen Gesetz die Dehnung  $\epsilon$  der Aluminiumfolie senkrecht zum Biegeradius bestimmen:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (6.4)$$

In Tabelle 6.2 sind die Elastizitätsmodule der für die opaline Rückseitenfolie verwendeten Materialien zusammengestellt. Gemeinsam mit den in Tabelle 6.1 angegebenen Schichtdicken ergibt sich für den gesamten Polymeranteil der Rückseitenfolie (PVE, PET und EVA) ein effektives Elastizitätsmodul von  $1267 \text{ N/mm}^2$ .

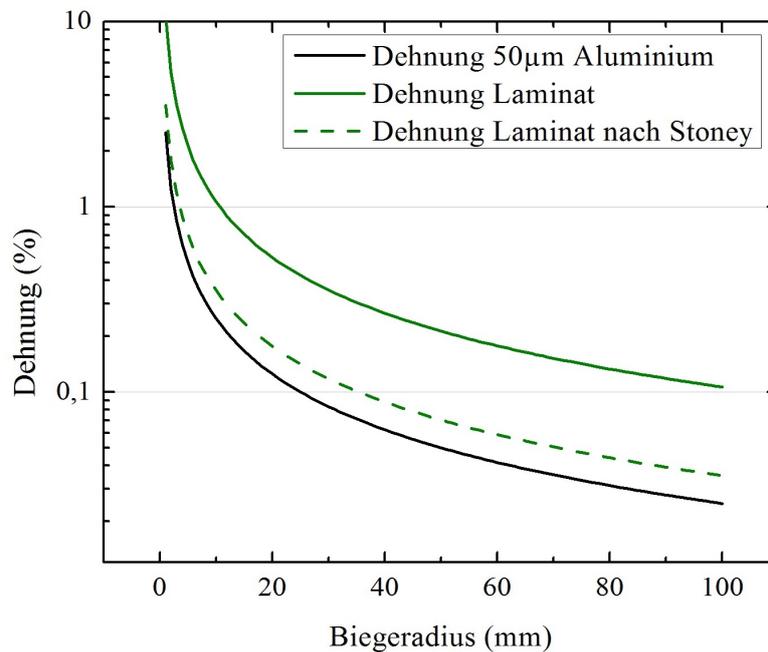
	Elastizitätsmodul ( $\text{N/mm}^2$ )	Quelle
Aluminium	70.000	[105]
ZNO	122.000	[106]
EVA	65	[107]
PVF	1.800	[71]
PET	2.800	[71]

**Tabelle 6.2:** Elastizitätsmodule der einzelnen Materialien der opalinen Rückseitenfolie.

Wird dieser gesamte Polymeranteil als Substrat (S) und die  $50 \mu\text{m}$  dicke Aluminiumfolie (mit invertiertem Opal) als Beschichtung (C) betrachtet, so kann nach Gleichung 6.2 die relative Dehnung an der Oberfläche der Aluminiumfolie bestimmt werden. Aus der Betrachtung des

Polymeranteils als effektives Medium mit einer Querkontraktionszahl von  $\nu = 0,3$  (vgl. [71]) und den angegebenen Elastizitätsmodulen kann zudem mithilfe der Stoney-Gleichung 6.3 die Spannung im Aluminium berechnet werden. Hieraus ergibt sich nach dem Hookeschen Gesetz 6.4 die theoretische Dehnung im Aluminium.

In Abb. 6.13 ist die Dehnung der Aluminiumoberfläche bei Biegung einer reinen Aluminiumfolie nach Gleichung 6.1 sowie bei Biegung des Laminats aus Aluminiumfolie und Polymeranteil nach Gleichung 6.2 dargestellt. Zudem ist die nach Stoney berechnete Dehnung des Laminats gestrichelt eingezeichnet. Diese ist deutlich kleiner als die nach Gleichung 6.2 berechnete Dehnung. Dies liegt vermutlich an der nicht erfüllten notwendigen Bedingung für die Stoney-Gleichung 6.3, wonach  $d_C \ll d_S$  sein muss.

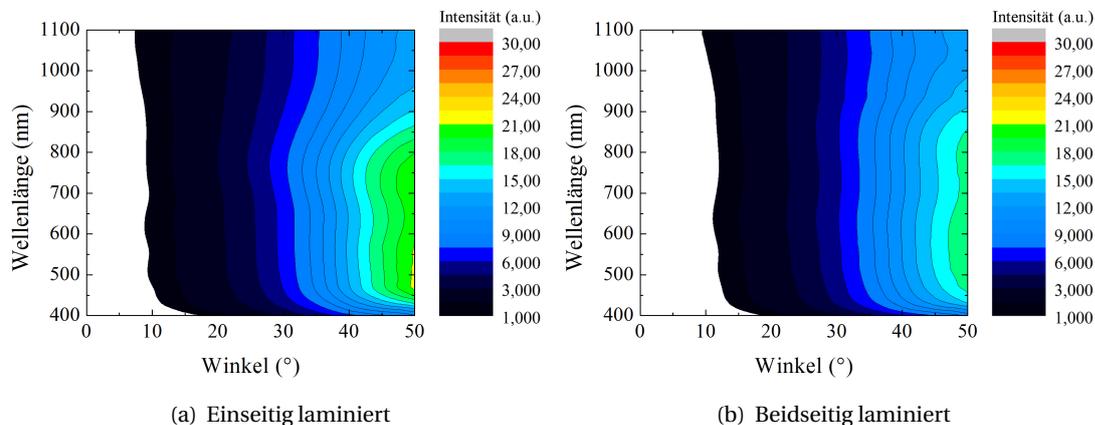


**Abb. 6.13:** Dehnung der Aluminiumoberfläche bei Biegung einer reinen Aluminiumfolie (schwarz), sowie bei Biegung des Laminats aus Aluminiumfolie und Polymeranteil (grün), jeweils in Abhängigkeit vom Biegeradius.

Die mechanische Stabilität der Laminare ist dennoch vielversprechend, da bis zu einem Biegeradius von  $R = 15,5$  mm keine irreversiblen Schädigungen des Materials auftreten. Demnach ist nach Gleichung 6.2 eine Dehnung des Laminats bis ca. 0,7% unkritisch. Dies ist von großer Bedeutung für die industrielle Fertigung und die Skalierbarkeit des Konzepts. Die hervorragende mechanische Stabilität, wie die Biegefestigkeit und die Haftung der opalinen Strukturen, lässt eine Roll-to-Roll-Produktion (Biegeradien in der Größenordnung von einigen Zentimetern) der opalinen Rückseitenfolie zu.

### 6.2.2.2 Optische Eigenschaften

Der Einfluss des Laminationsprozesses und der beidseitigen Verkapselung des invertierten Opals auf Aluminiumfolie auf die optischen Eigenschaften der opalinen Struktur ist in Abb. 6.14 dargestellt. Untersucht wurde die winkelabhängige Reflexion von einer einseitig und einer beidseitig laminierten opalinen Rückseitenfolie. Wieder sind die Bereiche in denen die opalinen Rückseitenfolien eine schlechtere Reflexionsintensität aufweisen als das reine Aluminiumsubstrat in weiß dargestellt. In allen farbigen Bereichen ist die Intensität der Reflexion durch die opalinen Strukturen größer als die des Substrats. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reflexionseigenschaften der Laminate mit denen des kalzinierten Opal mit einer weiteren Schicht Al:ZnO auf Aluminiumfolie qualitativ übereinstimmen (vgl. Abb. 6.5 d)). Eine Veränderung in der Intensität ist jedoch feststellbar. Bei einer Mittelung über alle Winkel und Wellenlängen ergibt sich für die einseitig laminierte Folie eine Abnahme der Reflexionsintensität um 14%. Dieser Abfall kann auf die festgestellte Verunreinigung der Opal-Oberfläche durch den Laminationsprozess zurückgeführt werden (vgl. Abschnitt 6.2.2).



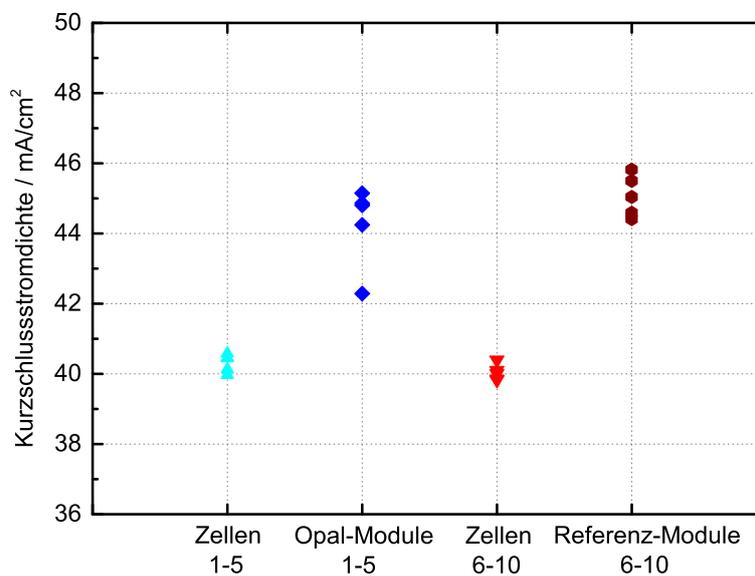
**Abb. 6.14:** Winkelabhängige Reflexion einer einseitig laminierten opalinen Rückseitenfolie (a) und einer beidseitig laminierten opalinen Rückseitenfolie (b) im Verhältnis zur Reflexionsintensität des reinen Aluminiumsubstrats.

Für die komplett verkapselte Struktur ist ein größerer Abfall in der Intensität um 27% zu beobachten, welcher auf eine Totalreflexion des Lichts an der Grenzfläche der EVA-Verkapselung mit Luft zurückgeführt werden kann. Beim Übergang von EVA mit einem Brechungsindex von ca. 1,5 [108] zu Luft findet ab einem Winkel von  $41^\circ$  Totalreflexion statt. Da die in Abb. 6.14 gezeigten Winkel relativ zum Ausfallswinkel von  $15^\circ$  angegeben sind, wird das gesamte Licht, das durch die opaline Struktur in (Relativ-)Winkel größer als  $27^\circ$  gestreut wird, totalreflektiert. Dieses Licht kann in der Messung nicht detektiert werden, es ist jedoch nicht verloren. Bei der Anwendung der opalinen Rückseitenfolie in einem Modul mit Solarzellen mit flächigem Rückkontakt wird das totalreflektierte Licht entweder an der Vorderseite des Moduls (Grenzfläche Glas/Luft) zurückreflektiert oder in das Absorbermaterial gelenkt, was zu einer Effizienzsteigerung des Moduls beiträgt. Bei der Anwendung in einem Modul mit Solarzellen

ohne flächigen Rückkontakt grenzt die EVA-Schicht hingegen an das optisch dichtere Absorbermaterial. Somit kann an diesem Übergang keine Totalreflexion mehr stattfinden, sondern das Licht wird in das Absorbermaterial hineingebrochen.

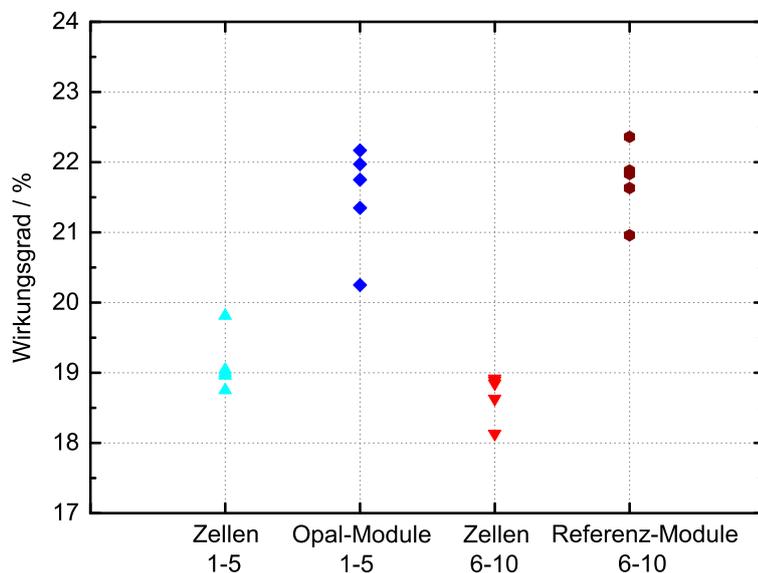
### 6.3 Integration in kristalline Silizium-Minimodule

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik (CSP) in Halle wurde die opaline Rückseitenfolie ohne weitere Anpassungen in Silizium-Minimodule integriert. Analog zu dem in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Modulaufbau bestehen die hergestellten Minimodule jeweils aus einer 180  $\mu\text{m}$  dicken und 4 x 4  $\text{cm}^2$  großen monokristallinen Silizium-Solarzelle mit einem flächigen Rückkontakt, die auf Vorder- und Rückseite in eine transparente Polymermatrix aus EVA eingefasst und mit einem 3 mm dicken Frontglas und einer Rückseitenfolie laminiert wurde. Als opaline Rückseitenfolie wurde der in Abschnitt 6.2 beschriebene, einfach laminierte Folienprototyp verwendet. Als Referenz dienen Minimodule, bei denen nur die konventionelle PVF/PET-Mehrlagenfolie als Rückseitenfolie verwendet wurde. Die zwei verschiedenen Rückseitenfolien wurden mit einer Größe von 6 x 6  $\text{cm}^2$  jeweils etwas größer gewählt als die Zellen, so dass Licht, das neben der Solarzelle auftrifft, durch die Rückseitenfolien seitlich in die Zelle hineingestreuert werden kann. Es wurden jeweils fünf Module mit opaliner Rückseitenfolie und fünf Referenz-Module hergestellt.



**Abb. 6.15:** Kurzschlussstromdichte der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie im Vergleich zu der der Referenz-Module. Zusätzlich ist die Kurzschlussstromdichte der jeweiligen Zellen vor der Verkapselung dargestellt.

Am Fraunhofer CSP wurden die Silizium-Solarzellen (vor der Verkapselung) sowie die Minimodule (nach der Verkapselung) charakterisiert, indem die Strom-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung aufgenommen wurden. Durch den Vergleich der gemessenen Parameter vor und nach der Verkapselung kann der Einfluss der zwei verschiedenen Rückseitenfolien untersucht werden. In Abb. 6.15 ist die Kurzschlussstromdichte der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie (dunkelblaue Punkte) im Vergleich zu derjenigen der Referenz-Module (dunkelrote Punkte), sowie die Kurzschlussstromdichte jeweils vor der Verkapselung der jeweiligen Solarzellen (hellblaue bzw. hellrote Punkte) dargestellt. Gemittelt wird für die Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie eine Kurzschlussstromdichte von  $44,27 \pm 0,52 \text{ mA/cm}^2$  erreicht. Der Wert der Referenz-Module liegt mit  $45,07 \pm 0,27 \text{ mA/cm}^2$  leicht darüber. Bis auf den abweichenden Messwert eines Moduls mit opalinem Rückseitenreflektor stimmen die erreichten Kurzschlussstromdichten im Rahmen ihrer Messunsicherheiten miteinander überein.

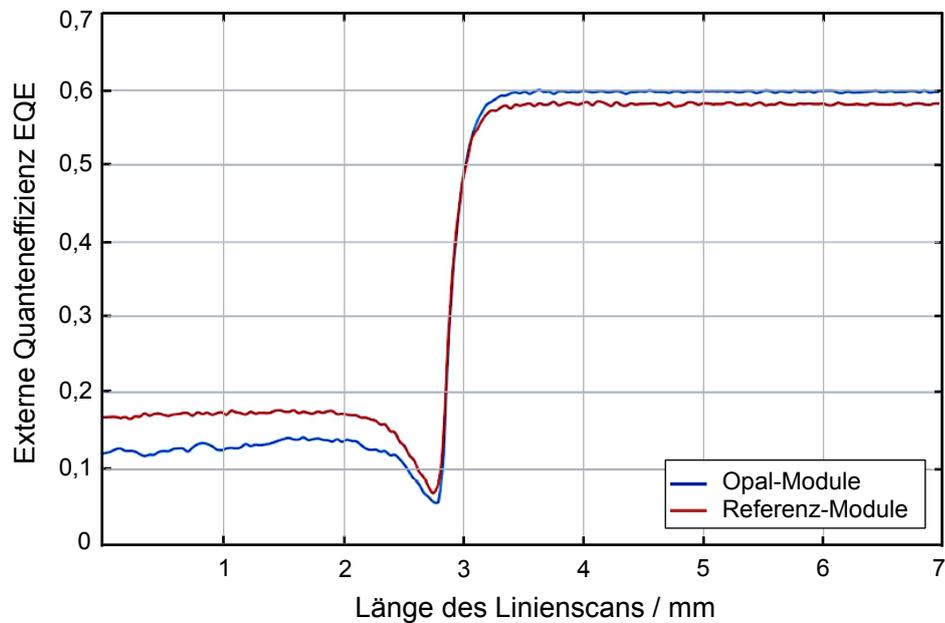


**Abb. 6.16:** Berechneter Wirkungsgrad der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie im Vergleich zu dem der Referenz-Module. Zusätzlich ist der Wirkungsgrad der jeweiligen Zellen vor der Verkapselung dargestellt.

In Abb. 6.16 ist der aus den gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien berechnete Wirkungsgrad der Minimodule bzw. der Zellen dargestellt. Der Wirkungsgrad der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie (dunkelblaue Punkte) liegt mit  $21,50 \pm 0,34 \%$  nur geringfügig unterhalb desjenigen der Referenz-Module (dunkelrote Punkte) mit  $21,73 \pm 0,23 \%$ . Im Rahmen ihrer Messunsicherheiten stimmen diese Werte miteinander überein. Im Vergleich zu den unverkapselten Zellen (hellblaue bzw. hellrote Punkte) kann der Wirkungsgrad durch die konventionelle Rückseitenfolie um etwa 16% gesteigert werden. Die Steigerung durch die opaline

Rückseitenfolie beträgt etwa 14%. Damit kommt die opaline Rückseitenfolie ohne eine weitere Anpassung der Strukturgröße oder des Invertierungsmaterials an diesen Solarzellentyp nahezu an die Effizienz der konventionellen Rückseitenfolie heran. Der invertierte Opal auf Aluminiumfolie streut das Licht also in etwa genauso effizient seitlich in die Solarzelle hinein wie der optimierte Industriestandard (PVF/PET-Mehrlagenfolie).

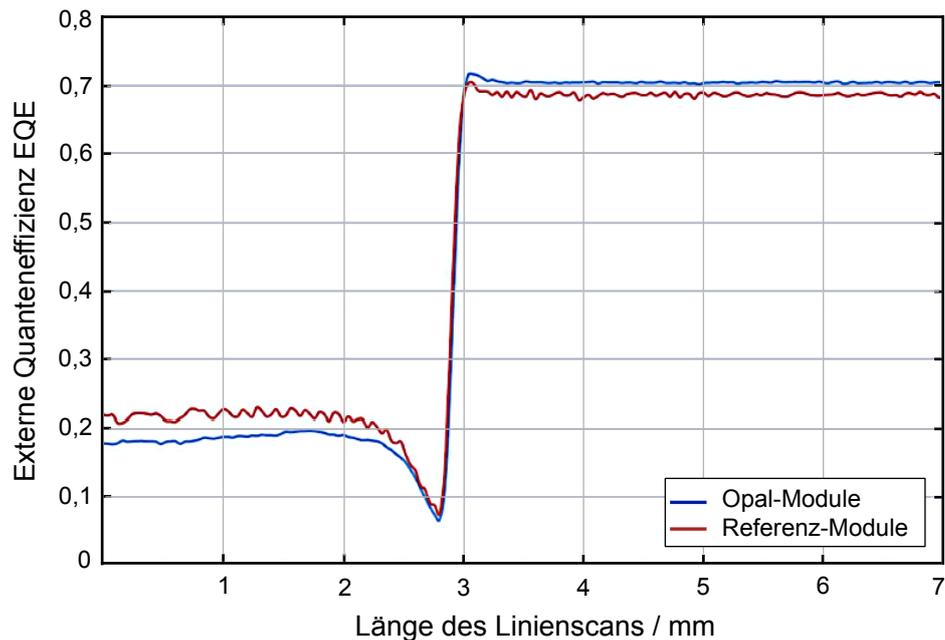
Um den Einfluss der beiden verschiedenen Rückseitenfolien im Bereich neben der Solarzelle genauer untersuchen zu können, wurden am Fraunhofer CSP LBIC-Linienscans (engl. Light Beam Induced Current) an den Übergängen zwischen Rückseitenfolie und Solarzelle durchgeführt. Bei dieser orts aufgelösten Methode wird das Modul zeilenweise mit einem Lichtpunkt (Laserlicht einer festen Wellenlänge) abgetastet und gleichzeitig der erzeugte Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  gemessen. Aus dem gemessenen Kurzschlussstrom kann dann die Externe Quanteneffizienz (EQE) bestimmt werden. Bei allen Proben wurden 7 mm lange Linienscans durchgeführt, die etwa 3 mm neben der Zelle auf der Rückseitenfolie starten. In diesem Bereich kann am Modul nur dann ein Kurzschlussstrom gemessen werden, wenn die Rückseitenfolie das auftreffende Licht seitlich in die Solarzelle hineinstreut.



**Abb. 6.17:** Gemittelte EQE der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie und der Referenz-Module bei einem LBIC-Linienscan mit einer Laserwellenlänge von 980 nm.

In Abb. 6.17 ist das Ergebnis einer solchen Messung bei einer Laserwellenlänge von 980 nm dargestellt. Zu sehen sind die orts aufgelösten Werte der EQE, jeweils gemittelt für alle Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie (blaue Linie) und für alle Referenz-Minimodule mit konventioneller Rückseitenfolie (rote Linie). Deutlich zu erkennen ist der starke Anstieg der EQE sobald der Laser im Bereich der Solarzelle auf das Modul trifft. Trifft der Laser neben

der Solarzelle auf die Rückseitenfolie, so ergibt sich eine deutlich niedrigere EQE. Doch auch das von den Rückseitenfolien seitlich in die Solarzelle hineingestreuete Licht kann genutzt werden, was daran zu erkennen ist, dass die EQE nicht vollständig bis auf 0 absinkt. Die opaline Rückseitenfolie streut hier das auftreffende Licht nicht ganz so effizient seitlich in die Solarzelle wie die konventionelle Rückseitenfolie. In den ersten 2 mm des Linienscans liegt die EQE des Moduls mit opaliner Rückseitenfolie daher gemittelt etwa 22% unterhalb der EQE des Referenz-Moduls. Ab etwa 0,6 mm vor der Kante der Solarzelle zeigt sich ein deutlicher Abfall der EQE. In diesem Bereich wird der Großteil des auf die Rückseitenfolie auftreffenden Lichts nicht seitlich in die Solarzelle, sondern in die etwa 0,4 mm dicke EVA-Schicht (vgl. Tabelle 6.1) unter der Solarzelle gestreut.

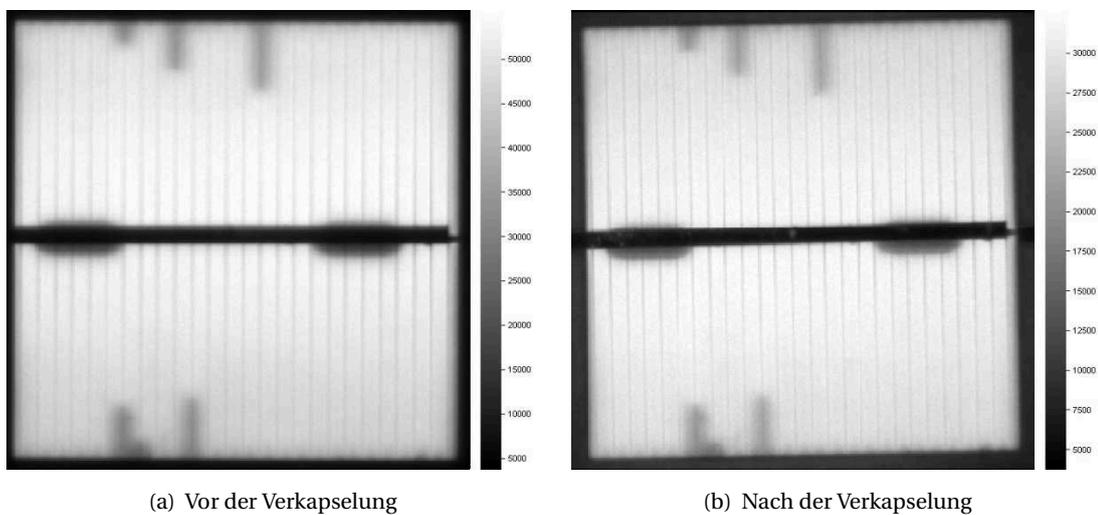


**Abb. 6.18:** Gemittelte EQE der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie und der Referenz-Module bei einem LBIC-Linienscan mit einer Laserwellenlänge von 658 nm.

Wird der Linienscan mit einem Laser der Wellenlänge 658 nm durchgeführt (vgl. Abb. 6.18) so ergibt sich der gleiche charakteristische Verlauf der EQE. Im Bereich neben der Solarzelle (die ersten 2 mm des Linienscans) liegt die gemittelte EQE der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie (blaue Linie) jedoch nur etwa 14% unterhalb der der Referenz-Module (rote Linie), da bei dieser Wellenlänge durch die opalinen Strukturen mehr Licht in größere Winkel gestreut wird als bei einer Wellenlänge von 980 nm (vgl. Abb. 6.14).

Bei der gewählten Strukturgröße und dem Invertierungsmaterial kann durch eine opaline Rückseitenfolie das neben der Solarzelle auftreffende Licht nicht ganz so effektiv in große Winkel und damit seitlich in die Solarzelle hineingestreuert werden, wie durch eine konventionelle Rückseitenfolie.

Um zu überprüfen, ob es durch die Prozessierung der Zellen zu mechanischen Beschädigungen kommt, wurden mittels Elektrolumineszenz-Messungen Aufnahmen der Zellen (bzw. Module) vor und nach der Verkapselung angefertigt. Bei diesem Verfahren wird der Photoeffekt der Solarzelle umgekehrt: Wird eine externe Spannung in Durchlassrichtung an die Solarzellen angelegt, so kommt es zur strahlenden Rekombination von Ladungsträgern und die Zelle luminesziert. Die Wellenlänge des abgestrahlten Lichts liegt aufgrund der Bandlückenenergie des Siliziums im Infrarotbereich und kann mit einer speziellen Kamera sichtbar gemacht werden. Weist die Solarzelle schadhafte Stellen, wie zum Beispiel Mikrorisse, auf durch die kein Strom fließt, so bleibt die Zelle an diesen Stellen dunkel.



**Abb. 6.19:** Elektrolumineszenz-Aufnahmen einer Solarzelle vor und nach der Verkapselung mit einer opalinen Rückseitenfolie.

In Abb. 6.19 ist beispielhaft eine solche Aufnahme für eine Zelle vor und nach der Verkapselung mit einer opalinen Rückseitenfolie dargestellt. Zu erkennen sind einige Bereiche schwächerer Lichtintensität, diese verändern sich durch den Laminationsprozess jedoch nicht. In keinem der hergestellten Minimodule konnten mittels Elektrolumineszenz-Verfahren mechanische Schädigungen der Zelle festgestellt werden, die auf die Verkapselung zurückzuführen sind. Durch den veränderten Laminationsprozess bei Verwendung einer opalinen Rückseitenfolie anstelle der Standardrückseitenfolie kommt es somit zu keinerlei negativen Beeinträchtigungen der Zelle. Für die Prozessierung der Solarzellen können beide Rückseitenfolien daher als gleichwertig betrachtet werden.

## 6.4 Abschlussbetrachtung der 3D-photonischer Kristall Rückseitenfolie

Im Rahmen dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass 3D-PhK-Rückseitenfolien eine innovative und vielversprechende Form des Photonmanagements darstellen. Sie können unabhängig von der Solarzelle produziert und dann auf deren Rückseite befestigt werden. So werden mögliche Schädigungen des Absorbermaterials verhindert und die Risiken für die industrielle Zellproduktion bei Integration von Photonmanagement-Konzepten auf Basis einer opalinen Rückseitenfolie deutlich gesenkt. Die hergestellten Folienprototypen weisen zudem eine hervorragende mechanische Stabilität auf, was von hoher Bedeutung für die industrielle Fertigung und Skalierbarkeit des Konzepts ist. Durch den notwendigen Laminationsprozess der Folien kommt es jedoch zu einer Verunreinigung der Opaloberflächen, die sich negativ auf die optischen Eigenschaften der Folien auswirkt. Diese negative Beeinträchtigung sollte durch eine weitere Optimierung des Laminationsprozesses minimiert werden.

Bei Integration der Folienprototypen in kristalline Silizium-Minimodule mit Solarzellen mit flächigem Rückkontakt kommt die opaline Rückseitenfolie, ohne eine Anpassung der opalinen Strukturgrößen und des Invertierungsmaterials, fast an die Effizienz einer konventionellen PVF/PET-Mehrlagen-Rückseitenfolie heran. Für die Kurzschlussstromdichte der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie ergibt sich ein Wert von  $44,27 \pm 0,52 \text{ mA/cm}^2$ . Dieser liegt nur leicht unterhalb dem Wert der Referenz-Module mit  $45,07 \pm 0,27 \text{ mA/cm}^2$ . Auch der berechnete Wirkungsgrad der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie stimmt im Rahmen der Fehler mit dem der Referenz-Module überein. Durch die opaline Rückseitenfolie wird das Licht, das neben der Solarzelle auf das Modul auftrifft, also nahezu genauso effizient seitlich in die Zelle hineingestreuert wie durch die konventionelle Rückseitenfolie.

LBIC-Linienscans am Übergang zwischen Rückseitenfolie und Solarzelle konnten ortsaufgelöst zeigen, wie Licht einer bestimmten Wellenlänge, das neben der Solarzelle auf das Modul trifft, durch die Rückseitenfolie seitlich in die Zelle hineingestreuert und in einen messbaren Kurzschlussstrom umgewandelt wird. Bei einer Anregungswellenlänge von 980 nm liegt die gemittelte EQE der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie in diesem Bereich etwa 22% unterhalb der EQE der Referenz-Module. Bei einer Anregungswellenlänge von 658 nm liegt die EQE der Opal-Module nur noch 14% unterhalb der Referenz-Module, da die opalinen Strukturen bei dieser Wellenlänge einen größeren Anteil des Lichts in große Winkel streuen. Bei der gewählten Strukturgröße und dem Invertierungsmaterial der opalinen Strukturen kann durch die opaline Rückseitenfolie das neben der Solarzelle auftreffende Licht nicht ganz so effektiv seitlich in die Solarzelle hineingestreuert werden wie durch die konventionelle Rückseitenfolie.

Durch eine weitere Anpassung der opalinen Strukturen an den Solarzellentyp bzw. das Modul-Konzept könnte hier eine weitere Verbesserung erreicht werden. Die Wahl des Invertierungsmaterials könnte für die opaline Rückseitenfolie mit rein optischer Funktion derart neu getroffen werden, dass sich ein möglichst großer Brechungsindexkontrast zu Luft ergibt. Insbesondere sollte zudem der zweite Beschichtungsschritt des kalzinierten Opals optimiert

werden, da durch diesen Schritt die Reflexivität des invertierten Opals in alle Winkel abnimmt. Ferner sollte der Laminationsprozess so angepasst werden, dass die Verunreinigung der Opaloberfläche verringert wird.

Elektrolumineszenz-Aufnahmen der Solarzellen bzw. Module konnten zeigen, dass es durch den veränderten Laminationsprozess bei Verwendung einer opalinen Rückseitenfolie zu keinerlei negativen Beeinträchtigungen der Zelle kommt. Im Rahmen der Prozessierung kann die opaline Rückseitenfolie daher als völlig gleichwertig zur konventionellen Rückseitenfolie betrachtet werden.

### Zusammenfassung

Einer der Hauptverlustmechanismen in Solarzellen ist die unvollständige Absorption von Sonnenlicht. Das Ziel der Integration von Photonmanagement-Konzepten in Solarzellen ist es daher, eben diesen Verlust zu minimieren. Durch die Manipulation des Lichtwegs kann u.a. eine Verlängerung des optischen Wegs im Absorbermaterial erreicht werden. In den spektralen Bereichen, in welchen Solarzellen nur kleine Absorptionskoeffizienten haben, wird so eine signifikante Erhöhung der Absorption erreicht. Dies ist insbesondere für Dünnschichtszellen interessant, da hier der Lichtweg intrinsisch in dem dünnen Absorbermaterial besonders kurz ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob durch die Verwendung von opalbasierten 3D-PhK-Rückreflektoren eine optische Wegverlängerung erreicht werden kann. Dafür wurden invertierte Opale als Rückreflektoren in  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtszellen in p-i-n-Konfiguration sowie in a-Si:H Dünnschichtszellen in n-i-p-Konfiguration integriert. Zudem wurde die Eignung einer separat hergestellten 3D-PhK-Rückseitenfolie für das Photonmanagement in Solarzellen untersucht.

Für die Integration in Dünnschichtszellen werden opalbasierte Strukturen in großem Maßstab benötigt. Daher wurde im ersten Schritt die Herstellung von großflächigen Opalen bzw. invertierten Opalen auf glatten Glassubstraten untersucht. Die technologische Neuerung war hierbei die automatisierte Sprühbeschichtung zum Auftragen der Kolloiddispersion auf die Substrate. Mit Hilfe der sprühinduzierten Kristallisation konnten erstmals Opalfilme auf einer Fläche von ca.  $10,5 \times 15 \text{ cm}^2$  hergestellt werden, die sowohl eine hohe makroskopische Homogenität als auch eine sehr hohe kristalline Ordnung aufweisen. Durch die Optimierung der Prozessparameter konnte die Herstellungsdauer für die Opalfilme im Vergleich zu traditionellen Verfahren zudem deutlich verkürzt werden. Die Methode der automatisierten Sprühbeschichtung ist somit aufgrund ihrer Skalierbarkeit und Schnelligkeit von entscheidender Bedeutung für eine mögliche Übertragung der Opalherstellung vom Labormaßstab auf die industrielle Fertigung. Die Invertierung der Opale stellt auf der großen Fläche eine besondere Herausforderung dar, da hierbei die herkömmlichen Methoden nicht genutzt werden können. Durch die verwendeten nasschemischen Invertierungsprozesse konnte im Rahmen dieser Arbeit keine vollständige bzw. schadensfreie Invertierung gewährleistet werden. Erst mittels Kalzination war eine vollständige Invertierung der großflächigen opalinen Strukturen möglich. Aufgrund der hierfür notwendigen hohen Temperaturen kann dieses

Verfahren jedoch nur für Opale auf Glas- bzw. Aluminiumsubstraten angewendet werden. Um die elektrische Leitfähigkeit der invertierten Opale aus Al:ZnO zu erhöhen, wurde ein zweischrittiges Beschichtungsverfahren mit steigender Abscheidetemperatur gewählt. Im Vergleich zur einfachen Beschichtung kann hierdurch der spezifische Widerstand um sechs Größenordnungen gesenkt werden. An den hergestellten Strukturen wurden winkel- und wellenlängenabhängig die optischen Eigenschaften untersucht. Dabei zeigte sich, dass sowohl der Opal als auch der invertierte Opal eine richtungsabhängige und spektralselektive Reflexion aufweisen.

Im Folgenden wurde in zwei verschiedenen Photonmanagement-Konzepten der Einsatz der invertierten Opale als Rückreflektoren in Silizium-Dünnschichtsolarzellen untersucht.

Für das erste Konzept wurden in einer  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzelle in p-i-n-Konfiguration verschiedene konformale Texturierungen der Absorberschicht mit einem 3D-PhK-Rückreflektor kombiniert. Durch die Textur wird die Einkopplungseffizienz in die Solarzelle gesteigert sowie der Einfallswinkel des Lichts im Absorber neu verteilt. Die photonische Struktur auf der Rückseite beugt dann zusätzlich das ankommende Licht in flache Winkel, so dass eine deutliche Verlängerung des Lichtwegs in der Solarzelle erzielt werden kann. Um eine theoretische Bewertung dieses Konzepts zu erhalten, wurden von S. Wiesendanger elektrooptische Simulationen durchgeführt, die das Konzept stützen und eine deutliche Steigerung der Absorption sowie der Kurzschlussstromdichte prognostizieren. Die invertierten Opale wurden strukturell derart angepasst, dass ihr diffraktiver Reflexionsmodus mit der Absorptionskante des Absorbermaterials zusammenfällt. Daraus ergab sich eine optimierte Kolloidgröße von  $d = 617 \text{ nm}$ . Um die Kompatibilität mit den texturierten Substraten zu überprüfen, wurden zunächst invertierte Opale auf randomisierten Oberflächen hergestellt und charakterisiert. Die Kristallinität der Opale zeigte sich dabei weitgehend unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit. Aufgrund der Herstellung direkt auf dem Absorbermaterial konnte die Invertierung der Opale nur mittels nasschemischer Methoden durchgeführt werden. Experimentell führte die Kombination aus kommerzieller Asahi-U Fronttextur und opalinem Rückreflektor zur größten Steigerung der EQE im Vergleich zu einer untexturierten  $\mu\text{c-Si:H}$  Standardzelle. Dies korrespondiert mit einer Steigerung der Kurzschlussstromdichte um 30%. Die Kurzschlussstromdichte einer hoch optimierten  $\mu\text{c-Si:H}$  Referenzzelle mit Asahi-U Textur wurde nur um 6% unterschritten. Insgesamt konnten die optischen Möglichkeiten des opalinen Rückreflektors jedoch nicht vollständig ausgenutzt werden, da aufgrund der unvollständigen Invertierung die theoretisch mögliche diffraktive Reflektivität der invertierten Opale nicht erreicht werden konnte. Zudem kommt es durch den opalinen Rückreflektor zu einer parasitären Absorption des Lichts. Es ist daher eine weitere Prozessoptimierung notwendig, um das volle Potential des opalinen Rückreflektors im Rahmen dieses Photonmanagement-Konzepts ausschöpfen zu können. Durch die Herstellung der komplett integrierten Prototypen konnte dennoch gezeigt werden, dass die Kombination aus konformal texturierter Absorberschicht und 3D-PhK-Rückreflektor ein vielversprechendes Photonmanagement-Konzept für  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzellen darstellt.

---

Das zweite Konzept kombiniert in einer a-Si:H Dünnschichtsolarzelle in n-i-p-Konfiguration ebenfalls eine texturierte Absorberschicht mit einem 3D-PhK-Rückreflektor. Die konformale Texturierung ist hier jedoch kein kommerzieller Prozess, sondern entsteht durch die Abscheidung des amorphen Siliziums direkt auf die Oberfläche des invertierten Opals. Ein großer Vorteil dieses Konzepts ist, dass aufgrund der vorgelagerten Herstellung des opalinen Rückreflektors der Opal mittels Kalzination invertiert werden kann, wodurch eine vollständige Invertierung erreicht wird. Durch die vollständige Invertierung können die optischen Eigenschaften des invertierten Opals in der n-i-p-Konfiguration besser ausgenutzt werden. Mittels elektrooptischer Simulation wurde gezeigt, dass durch einen opalinen Rückreflektor mit der optimierten Kolloidgröße von  $d = 617$  nm und die dadurch resultierende opaline Texturierung der Absorberschicht ein effizienter Lichteinfang für das gesamte Absorptionsspektrum des amorphen Siliziums erreicht werden kann. Wieder fällt das diffraktive Reflexionsregime des invertierten Opals mit der Absorptionskante des Absorbermaterials zusammen. Experimentell zeigte sich das enorme Potential dieses Photonmanagement-Konzepts darin, dass die EQE der komplett integrierten Prototypen im gesamten Wellenlängenbereich die EQE einer untexturierten Referenzzelle übertraf. Die Kurzschlussstromdichte konnte um 42% gesteigert werden. Die Kurzschlussstromdichte einer State-of-the-Art a-Si:H Solarzelle wurde nur geringfügig um 3% unterschritten. Das hoch optimierte Photonmanagement in einer a-Si:H Dünnschichtsolarzelle mit Asahi-U Textur wurde durch die Prototypen also fast erreicht. Nur im spektralen Bereich der Lichteinkopplung erreichte die opaline Textur nicht ganz die Effizienz der Asahi-U Textur, da hier kleinere Strukturen auf der Vorderseite der Solarzelle von Vorteil sind. Zudem muss die Abscheidung des amorphen Siliziums auf dem invertierten Opal noch weiter optimiert werden, um eine zuverlässig gute elektrische Qualität der Zellen zu erreichen. Insgesamt besitzt jedoch die Kombination aus opaliner Textur und opalinem Rückreflektor, nach weiteren Optimierungen im Herstellungsprozess, das Potential, eine Alternative zum aktuellen Standard des Photonmanagements für a-Si:H Dünnschichtsolarzellen in n-i-p-Konfiguration zu werden.

Im letzten Teil der Arbeit wurde ein Konzept für eine flexible 3D-PhK-Rückseitenfolie vorgestellt, die separat von der Solarzelle produziert und erst nach der Herstellung der Solarzelle auf deren Rückseite befestigt wird. Durch die unabhängige Produktion können mögliche Schädigungen des Absorbermaterials verhindert werden und erprobte Photovoltaik-Produktionslinien müssen nicht verändert werden. Die Integration von Photonmanagement-Konzepten in Form einer Rückseitenfolie kann also die Risiken für die industrielle Zellproduktion deutlich senken. Es wurden zwei mögliche Ausführungsformen der opalinen Rückseitenfolie vorgestellt. Prinzipiell besteht diese in beiden Fällen aus einem opalbasierten PhK auf einem Substrat aus Aluminiumfolie. Aufgrund des leitfähigen Substrats kann die Folie bei geeigneter Kopplung mit der Solarzelle auch als elektrischer Rückkontakt genutzt werden. Zunächst wurden experimentelle Voruntersuchungen zu einer opalinen Rückseitenfolie mit rein optischer Funktion durchgeführt. Dafür wurden Folienprototypen auf Basis von invertierten Al:ZnO-Opalen auf Aluminiumfolie hergestellt und mit herkömmlichen Verkapselungsmaterialien laminiert. Die Folienprototypen wurden strukturell, mechanisch

und optisch auf ihre Eignung für den Einsatz als Rückseitenfolie in Solarzellen untersucht. Aufgrund der Temperaturbeständigkeit des Substrats konnte die Invertierung der Opale mittels Kalzination vorgenommen werden, so dass auf der Aluminiumfolie großflächige und hochqualitative, vollständig invertierte Opalfolien hergestellt werden konnten. Die Lamine zeigten eine hervorragende mechanische Stabilität. Erst bei einer Biegung um Radien im Bereich weniger Millimeter kam es zu einer irreversiblen Schädigung der Folie. Dies hat große Auswirkungen auf die industrielle Relevanz und Skalierbarkeit des Konzepts, denn die Biegefestigkeit und Haftung der opalinen Strukturen würde eine Roll-to-Roll-Produktion der opalinen Rückseitenfolie zulassen. Dies ist auch mit Hinblick auf den Einsatz der Folie in flexiblen Solarzellen von besonderer Bedeutung. Durch den Laminationsprozess kam es jedoch zu einer negativen Beeinträchtigung der richtungs- und spektralselektiven Reflexion der invertierten Opale. Diese muss durch eine weitere Prozessoptimierung minimiert werden. In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer CSP wurden die hergestellten Folienprototypen in kristalline Silizium-Minimodule mit Solarzellen mit flächigen Rückkontakten integriert, ohne eine vorherige Anpassung der opalinen Strukturen durchzuführen. Die gemessene Kurzschlussstromdichte der Minimodule mit opaliner Rückseitenfolie lag nur leicht unterhalb derjenigen der Referenz-Module mit einer konventionellen PVF/PET-Mehrlagen-Rückseitenfolie. Auch der daraus berechnete Wirkungsgrad lag nur etwa 1% unterhalb des Werts der Referenz-Module. Durch die opaline Rückseitenfolie wird das Licht, das neben der Solarzelle auf das Modul auftrifft, also nahezu genauso effizient seitlich in die Zelle hineingestreut wie durch die konventionelle Rückseitenfolie. LBIC-Linienscans am Übergang zwischen Rückseitenfolie und Solarzelle konnten orts aufgelöst zeigen, wie Licht einer bestimmten Wellenlänge, das neben der Solarzelle auf das Modul trifft, durch die Rückseitenfolie seitlich in die Zelle hineingestreut und in einen messbaren Kurzschlussstrom umgewandelt wird. Bei beiden gewählten Anregungswellenlängen konnte die opaline Rückseitenfolie das neben der Solarzelle auftreffende Licht nicht ganz so effektiv seitlich in die Solarzelle hineinstreuen, wie die konventionelle Rückseitenfolie. Durch eine Anpassung der opalinen Strukturen an den Solarzellentyp bzw. an das Modul-Konzept sowie durch eine Optimierung der Prozessierung der Opale und Folien sollte jedoch eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit der opalinen Rückseitenfolie erreicht werden können. Insbesondere kann bei einer opalinen Rückseitenfolie mit rein optischer Funktion, unabhängig von der Leitfähigkeit ein Invertierungsmaterial gewählt werden, welches einen möglichst großen Brechungsindexkontrast zu Luft aufweist. Auch der zweite Beschichtungsschritt des kalzinierten Opals, der zu einer Verringerung der Reflexivität des Opals in alle Winkel führt, wird so überflüssig. Durch eine Optimierung des Laminationsprozesses können weiterhin Verunreinigungen der Opaloberfläche verringert werden. Elektrolumineszenz-Aufnahmen der Solarzellen bzw. Module konnten zeigen, dass es durch den veränderten Laminationsprozess bei Verwendung einer opalinen Rückseitenfolie zu keinerlei negativen Beeinträchtigungen der Zelle kam. Im Rahmen der Prozessierung kann die opaline Rückseitenfolie daher als völlig gleichwertig zur konventionellen Rückseitenfolie betrachtet werden. Insgesamt stellen die opalinen Rückseitenfolien also eine innovative und vielversprechende Form des Photonmanagements dar und weisen ein hohes Potential für die industrielle Anwendung auf.

### Ausblick

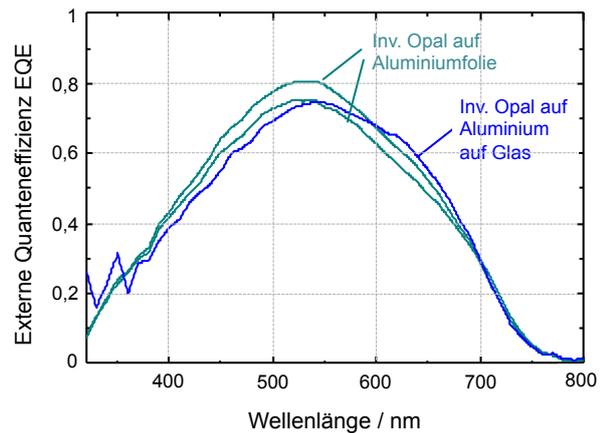
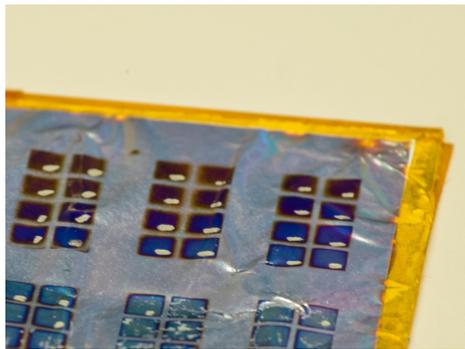
Nach der ersten erfolgreichen Integration von opalinen Rückreflektoren in Silizium-Dünnschichtszellen müssen bis zu einer tatsächlichen Wirkungsgraderhöhung noch einige Aspekte angepasst werden.

Einen kritischen Punkt stellt hierbei die Qualität der Opalfilme und insbesondere ihre großflächige Invertierung dar. Um die optischen Eigenschaften der opalinen Rückreflektoren auch für Solarzellen in p-i-n-Konfiguration voll ausnutzen zu können, muss die nasschemische Invertierung der Opale weiter optimiert werden. Die Öffnung der Al:ZnO-Schicht an der Oberfläche hat sich hier als sehr vorteilhaft erwiesen, um das Eindringen des Lösungsmittels in die Opalstruktur über die gesamte Oberfläche hinweg zu ermöglichen und damit die Invertierung zu beschleunigen. Auch eine leicht erhöhte Temperatur des Lösungsmittelbads wirkt sich aufgrund der verringerten Viskosität des Lösungsmittels positiv aus. Um den Fluss des Lösungsmittels in die Tiefen der verzweigten Struktur weiter zu erhöhen, muss die Temperaturbehandlung der direkten Opale nach der Kristallisation optimiert werden (vgl. Abschnitt 4.1.2.1). Eine deutliche Erhöhung der Behandlungsdauer auf 120 min bei gleichzeitiger Reduzierung der Temperatur auf 120°C führte im Rahmen der Arbeiten von P. Piechulla (Arbeitsgruppe  $\mu$ MD an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) zu einer weiter optimierten Breite der Verbindungsstege im Durchmesser. Das Lösungsmittel kann so sehr effizient in die Struktur eindringen und das gesamte PMMA lösen sowie heraustransportieren. Der komplette Invertierungsprozess kann auf diese Weise auf etwa 24 Stunden reduziert werden. Einer weiteren Hochskalierung der Opalproduktion mittels automatisierter Sprühbeschichtung bis hin zu Flächen von einigen Quadratmetern steht somit nichts mehr entgegen.

Ferner müssen die auftretenden parasitären Absorptionen im opalinen Rückreflektor noch weiter untersucht und minimiert werden. Hier könnten sich andere Materialien zur Invertierung, wie z.B.  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ , als aussichtsreich erweisen. Dieses Material besitzt sowohl eine hohe Leitfähigkeit (unter 1 m $\Omega$ cm) als auch eine geringe Absorption im sichtbaren Spektralbereich [109].

Für die a-Si:H Dünnschichtszellen in n-i-p-Konfiguration konnte das große Potential der Kombination aus opalinem Rückreflektor und der daraus resultierenden opalinen Textur

bereits gezeigt werden (vgl. Abschnitt 5.2). Hier steht für weitere Arbeiten zunächst eine Optimierung des Abscheideprozesses der a-Si:H Absorberschicht auf der Opaloberfläche im Vordergrund. Aufgrund der sehr dünnen Absorberdicke von 250 nm und der hervorragenden mechanischen Stabilität der invertierten Opale bei Biegung (vgl. Abschnitt 6.2.1.1) eröffnet sich für dieses Photonmanagement-Konzept jedoch noch eine weitere vielversprechende Anwendungsmöglichkeit: Wird anstatt des Aluminiumrückkontakts auf Glas eine Aluminiumfolie als Substrat für den invertierten Opal verwendet, so kann bei geeigneter Verkapselung eine Solarzelle hergestellt werden, die in ihrer Gesamtheit flexibel ist.



(a) Aufnahme der a-Si:H Dünnschichtsolarzellen auf Aluminiumfolie.

(b) EQE der flexiblen Zellen im Vergleich zu einer steifen Referenzzelle, jeweils mit opalinem Rückreflektor.

**Abb. 8.1:** Ergebnisse der ersten a-Si:H Zellserie in n-i-p-Konfiguration mit opalinem Rückreflektor auf Aluminiumfolie.

In Vorversuchen konnte eine erste Zellserie auf Aluminiumfolie realisiert werden, die in Abb. 8.1 a) zu sehen ist. Für diese Zellen wurden invertierte Opale mit einer Kolloidgröße von  $d = 310$  nm verwendet (alle weiteren Herstellungsparameter der Opale aus Kapitel 5 wurden beibehalten). Am FZ Jülich wurde auf den opalinen Rückreflektor auf Aluminiumfolie eine 250 nm dicke a-Si:H Absorberschicht sowie ein ZnO-Frontkontakt abgeschieden und anschließend die EQE der Solarzellen vermessen. Aufgrund von Halterungsproblemen kam es während der a-Si:H bzw. ZnO Abscheidung zu einer Wölbung der Aluminiumfolie. Dies führte dazu, dass die Schichten teilweise sehr inhomogen abgeschieden wurden. So deutet die variierende Farbe der einzelnen Zellen in Abb. 8.1 a) auf unterschiedliche Dicken des ZnO-Frontkontakts hin. Aufgrund der Probleme während der Abscheidung war auch die elektrische Qualität der Zellen nicht hinreichend gut, so dass infolge von Shunts nur zwei Zellen elektrooptisch charakterisiert werden konnten. Diese ersten Zellen funktionieren jedoch bemerkenswerterweise gut (vgl. Abb. 8.1 b)): Die EQE der flexiblen Zellen (hellblaue Linien) kommt im gesamten Spektralbereich direkt an die EQE einer steifen Referenzzelle (dunkelblaue Linie: Aluminiumschicht auf Glas als Substrat für Opal) heran und übertrifft sie in einzelnen Wellenlängenbereichen sogar.

---

Nach einer Optimierung des a-Si:H Abscheideprozesses steht einer Übertragung dieses Photonmanagement-Konzeptes auf flexible Solarzellen daher nichts entgegen. Dies ist insbesondere interessant, da die State-of-the-Art Textur für a-Si:H Dünnschichtsolarzellen (Asahi-U) für flexible Zellen nicht genutzt werden kann. Die opaline Textur für flexible Solarzellen stellt somit eine innovative Alternative zur Nanoimprint-Methode dar, mit der Texturen auf flexiblen Plastiksubstraten reproduziert werden können [110, 111]. Mittels Roll-to-Roll-Produktion könnte sich hier zudem die Möglichkeit eines hohen Produktionsdurchsatzes auch für großflächige Module ergeben.

Die vorgestellte Methode der automatisierten Sprühbeschichtung von Kolloiddispersionen bietet neben der Herstellung von opalinen Strukturen noch weitere Möglichkeiten. Durch das Sprühen von Kolloiden mit einer bestimmten Größenverteilung und anschließender Beschichtung der entstehenden Strukturen können beispielsweise verschiedene kugelbasierte Oberflächenprofile erzeugt werden, die sich als Substrat für Dünnschichtsolarzellen eignen. Für Solarzellen in n-i-p-Konfiguration wird auf die texturierte Oberfläche ein metallischer Rückkontakt abgeschieden und dieser als Substrat für das Absorbermaterial genutzt. Dieser Ansatz ist sehr vielseitig, da er durch eine numerische Optimierung der Größenverteilung der Kolloide an verschiedene Solarzellen-Konzepte, bzw. Absorbermaterialien und -dicken, angepasst werden kann. So können für unterschiedliche Anwendungen jeweils Substrate mit einer maßgeschneiderten Unordnung (engl. tailored disorder) hergestellt werden [58, 112, 113]. Die Simulationen von S. Wiesendanger in Ref. [58] zeigen, dass die sich durch die Größenverteilung der Kolloide ergebende Vorderseitentextur der Absorberschicht zu einem sehr effizienten Lichteinfang in  $\mu\text{c-Si:H}$  Dünnschichtsolarzellen führen kann. Da die kugelbasierten Substrate mittels automatisierter Sprühbeschichtung zudem günstig, großflächig und schnell hergestellt werden können, könnten sie für das Photonmanagement in Dünnschichtsolarzellen zu einer Alternative zu herkömmlichen, zufällig texturierten Substraten, wie Asahi-U oder der Jülicher Textur, werden.



---

# Literaturverzeichnis

- [1] JOHN, S.: Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. In: *Physical review letters* 58 (1987), Nr. 23, S. 2486–2489 [1](#), [5](#)
- [2] YABLONOVITCH, E.: Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. In: *Physical review letters* 58 (1987), Nr. 20, S. 2059–2062 [1](#), [5](#)
- [3] YABLONOVITCH, E.: Halbleiter für Lichtstrahlen. In: *Spektrum der Wissenschaft* 4 (2002), S. 66–73 [1](#), [2](#)
- [4] DIMITROV, A. S. ; NAGAYAMA, K.: Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. In: *Langmuir* 12 (1996), Nr. 5, S. 1303–1311 [2](#), [12](#)
- [5] MIHI, A. ; OCAÑA, M. ; MÍGUEZ, H.: Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media. In: *Advanced Materials* 18 (2006), Nr. 17, S. 2244–2249 [2](#), [12](#)
- [6] ALLARD, D. ; LANGE, B. ; FLEISCHHAKER, F. ; ZENTEL, R. ; WULF, M.: Opaline effect pigments by spray induced self-assembly on porous substrates. In: *Soft Materials* 3 (2005), Nr. 2-3, S. 121–131 [2](#), [9](#)
- [7] SPRAFKE, A. N. ; SCHNEEVOIGT, D. ; SEIDEL, S. ; SCHWEIZER, S. L. ; WEHRSPHON, R. B.: Automated spray coating process for the fabrication of large-area artificial opals on textured substrates. In: *Optics express* 21 (2013), Nr. 103, S. A528–A538 [2](#), [42](#), [45](#), [46](#), [97](#)
- [8] PETERS, M. ; BIELAWNY, A. ; BLÄSI, B. ; CARIUS, R. ; GLUNZ, S. W. ; GOLDSCHMIDT, J. C. ; HAUSER, H. ; HERMLE, M. ; KIRCHARTZ, T. ; LÖPER, P. ; ÜPPING, J. ; WEHRSPHON, R. B. ; WILLEKE, G.: Photonic concepts for solar cells. In: BADESCU, V. (Hrsg.) ; PAULESCU, M. (Hrsg.): *Physics of Nanostructured Solar Cells*. Nova Science Pub, Inc., 2009, S. 1 – 42 [2](#)
- [9] SPRAFKE, A. N. ; WEHRSPHON, R. B.: Light trapping concepts for photon management in solar cells. In: *Green* 2 (2012), Nr. 4, S. 177–187 [2](#), [25](#)
- [10] CHOPRA, K. L. ; PAULSON, P. D. ; DUTTA, V.: Thin-film solar cells: an overview. In: *Progress in Photovoltaics: Research and applications* 12 (2004), Nr. 2-3, S. 69–92 [2](#)

- [11] VETTERL, O. ; FINGER, F. ; CARIUS, R. ; HAPKE, P. ; HOUBEN, L. ; KLUTH, O. ; LAMBERTZ, A. ; MÜCK, A. ; RECH, B. ; WAGNER, H.: Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62 (2000), Nr. 1, S. 97–108  
2, 69
- [12] JOANNOPOULOS, J. D. ; MEADE, R. D. ; WINN, J. N.: *Photonic Crystals - Molding the flow of light*. 2. Edition. Princeton University Press, 2008 5, 8
- [13] SAKODA, K.: *Springer series in optical sciences*. Bd. 80: *Optical properties of photonic crystals*. 2. Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005 5
- [14] NIKLASSON, G. A. ; GRANQVIST, C. G. ; HUNDERI, O.: Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. In: *Applied Optics* 20 (1981), Nr. 1, S. 26–30 6
- [15] JACKSON, J. D.: *Klassische Elektrodynamik*. 4. Auflage. Walter de Gruyter Verlag, 1999 6
- [16] ZHANG, X. ; LIU, Z.: Superlenses to overcome the diffraction limit. In: *Nature materials* 7 (2008), Nr. 6, S. 435–441 8
- [17] KOSAKA, H. ; KAWASHIMA, T. ; TOMITA, A. ; NOTOMI, M. ; TAMAMURA, T. ; SATO, T. ; KAWAKAMI, S.: Superprism phenomena in photonic crystals. In: *Physical Review B* 58 (1998), Nr. 16, S. R10096 8
- [18] BIELAWNY, A.: *Photonic crystal intermediate reflective layer for micromorph tandem solar cells*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2009 8, 18, 29, 42, 43, 54, 55
- [19] ÜPPING, J.: *3D-photonische Kristalle für photovoltaische Anwendungen*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2011 9, 13, 14, 23, 24, 29, 42, 54, 55, 57, 65
- [20] BUSCH, K. ; JOHN, S.: Photonic band gap formation in certain self-organizing systems. In: *Physical Review E* 58 (1998), Nr. 3, S. 3896 10, 14, 31
- [21] ACCIARRI, M. ; BARBERINI, R. ; CANEVALI, C. ; MATTONI, M. ; MARI, C. M. ; MORAZZONI, F. ; NODARI, L. ; POLIZZI, S. ; RUFFO, R. ; RUSSO, U. u. a.: Ruthenium (platinum)-doped tin dioxide inverted opals for gas sensors: Synthesis, electron paramagnetic resonance, Mössbauer, and electrical investigation. In: *Chemistry of materials* 17 (2005), Nr. 24, S. 6167–6171 10
- [22] GATES, B. ; YIN, Y. ; XIA, Y.: Fabrication and characterization of porous membranes with highly ordered three-dimensional periodic structures. In: *Chemistry of Materials* 11 (1999), Nr. 10, S. 2827–2836 10
- [23] GUAN, G. ; ZAPF, R. ; KOLB, G. ; MEN, Y. ; HESSEL, V. ; LOEWE, H. ; YE, J. ; ZENTEL, R.: Low temperature catalytic combustion of propane over Pt-based catalyst with inverse opal

- microstructure in a microchannel reactor. In: *Chemical communications* (2007), Nr. 3, S. 260–262 [10](#)
- [24] WOODCOCK, L. V.: Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures. In: *Nature* 385 (1997), Nr. 6612, S. 141 [10](#)
- [25] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 3. Auflage. Springer-Verlag, 2005 [10](#)
- [26] FOX, M.: *Optical Properties of Solids*. 2. Edition. Oxford University Press, New York, 2010 (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics) [11](#)
- [27] YAMAKI, M. ; HIGO, J. ; NAGAYAMA, K.: Size-dependent separation of colloidal particles in two-dimensional convective self-assembly. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 8, S. 2975–2978 [12](#)
- [28] FREYMANN, G. von ; KITAEV, V. ; LOTSCH, B. V. ; OZIN, G. A.: Bottom-up assembly of photonic crystals. In: *Chemical Society Reviews* 42 (2013), Nr. 7, S. 2528–2554 [12](#)
- [29] GRZYBOWSKI, B. A. ; WILMER, C. E. ; KIM, J. ; BROWNE, K. P. ; BISHOP, K. J. M.: Self-assembly: From crystals to cells. In: *Soft Matter* 5 (2009), Nr. 6, S. 1110–1128 [12](#)
- [30] CHABANOV, A. A. ; JUN, Y. ; NORRIS, D. J.: Avoiding cracks in self-assembled photonic band-gap crystals. In: *Applied physics letters* 84 (2004), Nr. 18, S. 3573–3575 [12](#), [46](#)
- [31] HILTNER, P. A. ; KRIEGER, I. M.: Diffraction of light by ordered suspensions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969), Nr. 7, S. 2386–2389 [13](#)
- [32] FUDOUZI, H.: Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area. In: *Journal of colloid and interface science* 275 (2004), Nr. 1, S. 277–283 [14](#)
- [33] WÜRFEL, P.: *Physik der Solarzellen*. 2. Auflage. Spektrum, Akademischer Verlag, 2000 [15](#), [17](#)
- [34] ZHAO, J. ; WANG, A. ; GREEN, M. A. ; FERRAZZA, F.: 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), Nr. 14, S. 1991–1993 [16](#), [17](#), [18](#)
- [35] SHOCKLEY, W. ; QUEISSER, H. J.: Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. In: *Journal of applied physics* 32 (1961), Nr. 3, S. 510–519 [18](#)
- [36] KERR, M. J. ; CUEVAS, A. ; CAMPBELL, P.: Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003), Nr. 2, S. 97–104 [18](#)
- [37] SMITH, Z. E. ; WAGNER, S.: Band tails, entropy, and equilibrium defects in hydrogenated amorphous silicon. In: *Physical review letters* 59 (1987), Nr. 6, S. 688 [19](#)

- [38] STAEBLER, D. L. ; WRONSKI, C. R.: Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. In: *Applied physics letters* 31 (1977), Nr. 4, S. 292–294 20
- [39] LUQUE, A. ; HEGEDUS, S.: *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley Sons, 2011 20
- [40] FUHS, W. ; STIEBIG, H. ; REBER, S.: Dünnschicht-Solarzellen aus Silicium. In: *FVS Themen* (2003) 20
- [41] SHAH, A. V. ; SCHADE, H. ; VANECEK, M. ; MEIER, J. ; VALLAT-SAUVAIN, E. ; WYRSCH, N. ; KROLL, U. ; DROZ, C. ; BAILAT, J.: Thin-film silicon solar cell technology. In: *Progress in photovoltaics: Research and applications* 12 (2004), Nr. 2-3, S. 113–142 21
- [42] MEIER, J. ; SPITZNAGEL, J. ; KROLL, U. ; BUCHER, C. ; FAY, S. ; MORIARTY, T. ; SHAH, A.: Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. In: *Thin Solid Films* 451 (2004), S. 518–524 21
- [43] *pro solar Solarstrom GmbH Co. KG*. <http://www.pro-solar.com/uploads/pics/Modulaufbau.gif>. Version: November 2016 21
- [44] *DuPont*. <http://www.dupont.com/products-and-services/solar-photovoltaic-materials/what-makes-up-solar-panel.html>. Version: November 2016 21, 22
- [45] LANGOWSKI, H.-C.: Flexible Materialien mit ultrahohen Barriereigenschaften. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 14 (2002), Nr. 5, S. 297–302 21
- [46] LEWIS, J.: Material challenge for flexible organic devices. In: *Materials today* 9 (2006), Nr. 4, S. 38–45 21
- [47] ISOVOLTAIC: *Icosolar Rückseitenfolien*. <http://www.isovoltaic.com/produkte.php>. Version: November 2016 22
- [48] COVEME: *dyMat PYE Rückseitenfolie*. <http://www.coveme.com/dymat-pye-backsheet>. Version: November 2016 22
- [49] RUMMENS, F.: *Photovoltaic modules with polypropylene based backsheet*. Patent US 2012/111 407 A1, 2012 22
- [50] ISOVOLTAIC: *Markt Trends*. [http://www.isovoltaic.com/die\\_zukunft.php](http://www.isovoltaic.com/die_zukunft.php). Version: November 2016 22
- [51] ISOVOLTAIC: *Rückseitenfolie Icosolar APA 3G ALU*. [http://www.isovoltaic.com/icosolar\\_apa\\_3g\\_alu.php](http://www.isovoltaic.com/icosolar_apa_3g_alu.php). Version: November 2016 22
- [52] BENNETT, I. J. ; GORIS, M. J. A. A. ; EERENSTEIN, W.: Reducing the cost of MWT module technology based on conductive back-sheet foils. In: *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* Bd. 30, 2013 22, 98

- [53] YABLONOVITCH, E. ; CODY, G. D.: Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 29 (1982), Nr. 2, S. 300–305 [24](#), [70](#)
- [54] YABLONOVITCH, E.: Statistical ray optics. In: *JOSA* 72 (1982), Nr. 7, S. 899–907 [24](#)
- [55] CAMPBELL, P.: Enhancement of light absorption from randomizing and geometric textures. In: *JOSA B* 10 (1993), Nr. 12, S. 2410–2415 [24](#)
- [56] ZHAO, J. ; WANG, A. ; ALTERMATT, P. ; GREEN, M. A.: Twenty-four percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), Nr. 26, S. 3636–3638 [24](#)
- [57] MÜLLER, J. ; RECH, B. ; SPRINGER, J. ; VANECEK, M.: TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. In: *Solar energy* 77 (2004), Nr. 6, S. 917–930 [24](#), [94](#)
- [58] WIESENDANGER, S. ; ZILK, M. ; PERTSCH, T. ; LEDERER, E. ; ROCKSTUHL, C.: A path to implement optimized randomly textured surfaces for solar cells. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), Nr. 13, S. 131115 [24](#), [125](#)
- [59] HEINE, C. ; MORF, R. H.: Submicrometer gratings for solar energy applications. In: *Applied Optics* 34 (1995), Nr. 14, S. 2476–2482 [24](#), [25](#)
- [60] VINCENT, P. ; PETIT, R.: Electromagnetic theory of gratings. In: *Topics in Current Physics* 22 (1980), S. 101–121 [25](#)
- [61] STRUTT, J. W.: Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14 (1907), Nr. 79, S. 60–65 [25](#)
- [62] BERMEL, P. ; LUO, C. ; ZENG, L. ; KIMERLING, L. C. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals. In: *Optics express* 15 (2007), Nr. 25, S. 16986–17000 [25](#), [70](#)
- [63] ROCKSTUHL, C. ; FAHR, S. ; LEDERER, E.: Absorption enhancement in solar cells by localized plasmon polaritons. In: *Journal of applied physics* 104 (2008), Nr. 12, S. 123102 [25](#)
- [64] FERRY, V. E. ; VERSCHUUREN, M. A. ; LI, H. B. T. ; VERHAGEN, E. ; WALTERS, R. J. ; SCHROPP, R. E. ; ATWATER, H. A. ; POLMAN, A.: Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells. In: *Optics express* 18 (2010), Nr. 102, S. A237–A245 [25](#)
- [65] MORFA, A. J. ; ROWLEN, K. L. ; REILLY III, T. H. ; ROMERO, M. J. ; LAGEMAAT, J. van d.: Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 1, S. 013504 [25](#)
- [66] YU, Z. ; RAMAN, A. ; FAN, S.: Fundamental limit of nanophotonic light trapping in solar cells. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010), Nr. 41, S. 17491–17496 [25](#)

- [67] LI, H. ; BELKIND, A. ; JANSEN, F. ; ORBAN, Z.: An in situ XPS study of oxygen plasma cleaning of aluminum surfaces. In: *Surface and Coatings Technology* 92 (1997), Nr. 3, S. 171–177 [28](#)
- [68] PUURUNEN, R. L.: Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. In: *Journal of applied physics* 97 (2005), Nr. 12, S. 121301 [32](#)
- [69] KLUTH, O. ; RECH, B. ; HOUBEN, L. ; WIEDER, S. ; SCHÖPE, G. ; BENEKING, C. ; WAGNER, H. ; LÖFFL, A. ; SCHOCK, H. W.: Texture etched ZnO: Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. In: *Thin solid films* 351 (1999), Nr. 1, S. 247–253 [32](#), [74](#)
- [70] OTTO, M. ; KROLL, M. ; KÄSEBIER, T. ; LEE, S.-M. ; PUTKONEN, M. ; SALZER, R. ; MICLEA, P. T. ; WEHRSPHORN, R. B.: Conformal transparent conducting oxides on black silicon. In: *Advanced Materials* 22 (2010), Nr. 44, S. 5035–5038 [32](#), [53](#), [57](#), [64](#), [65](#), [66](#)
- [71] DOMININGHAUS, H. ; ELSNER, P. ; EYERER, P. ; HIRTH, T.: *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen; mit 275 Tabellen*. Springer, 2012 [32](#), [64](#), [109](#), [110](#)
- [72] BOND, W. L.: Measurement of the refractive indices of several crystals. In: *Journal of Applied Physics* 36 (1965), Nr. 5, S. 1674–1677 [32](#)
- [73] KAISER, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*. 3. Auflage. Carl Hanser, München, Germany, 2011 [32](#)
- [74] ZENG, W. R. ; LI, S. F. ; CHOW, W. K.: Preliminary studies on burning behavior of polymethylmethacrylate (PMMA). In: *Journal of fire sciences* 20 (2002), Nr. 4, S. 297–317 [33](#), [56](#)
- [75] EGEN, M. ; ZENTEL, R.: Surfactant-free emulsion polymerization of various methacrylates: Towards monodisperse colloids for polymer opals. In: *Macromolecular chemistry and physics* 205 (2004), Nr. 11, S. 1479–1488 [41](#)
- [76] STEIDL, L.: *Kolloide und ihre Überstrukturen als Bausteine zur Herstellung funktioneller Materialien*, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Dissertation, 2011 [41](#)
- [77] NORRIS, D. J. ; ARLINGHAUS, E. G. ; MENG, L. ; HEINY, R. ; SCRIVEN, L. E.: Opaline photonic crystals: How does self-assembly work? In: *Advanced Materials* 16 (2004), Nr. 16, S. 1393–1399 [46](#)
- [78] BLANCO, A. ; CHOMSKI, E. ; GRABTCHAK, S. ; IBISATE, M. ; JOHN, S. ; LEONARD, S. W. ; LOPEZ, C. ; MESEGUER, F. ; MIGUEZ, H. ; MONDIA, J. P. u. a.: Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres. In: *Nature* 405 (2000), Nr. 6785, S. 437–440 [46](#)
- [79] EGEN, M. ; VOSS, R. ; GRIESEBOCK, B. ; ZENTEL, R. ; ROMANOV, S. ; TORRES, C. S.: Heterostructures of polymer photonic crystal films. In: *Chemistry of materials* 15 (2003), Nr. 20, S. 3786–3792 [46](#)

- [80] BITTKAU, K. ; CARIUS, R. ; BIELAWNY, A. ; WEHRSPHON, R. B.: Influence of defects in opal photonic crystals on the optical transmission imaged by near-field scanning optical microscopy. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 19 (2008), Nr. 1, S. 203–207 46
- [81] ÜPPING, J. ; BIELAWNY, A. ; WEHRSPHON, R. B. ; BECKERS, T. ; CARIUS, R. ; RAU, U. ; FAHR, S. ; ROCKSTUHL, C. ; LEDERER, F. ; KROLL, M. u. a.: Three-dimensional photonic crystal intermediate reflectors for enhanced light-trapping in tandem solar cells. In: *Advanced materials* 23 (2011), Nr. 34, S. 3896–3900 46
- [82] HOOGENBOOM, R. ; BECER, C. R. ; GUERRERO-SANCHEZ, C. ; HOEPPENER, S. ; SCHUBERT, U. S.: Solubility and thermoresponsiveness of PMMA in alcohol-water solvent mixtures. In: *Australian journal of chemistry* 63 (2010), Nr. 8, S. 1173–1178 48
- [83] EZRIN, M.: *Plastics Failure: Cause and Prevention*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2013 54
- [84] AG, Kunststofftechnologie H.: *Die chemische Beständigkeit der Kunststoffe*. [http://www.heratech.ch/pdf/chemische\\_Bestaendigkeit\\_der\\_Kunststoffe.pdf](http://www.heratech.ch/pdf/chemische_Bestaendigkeit_der_Kunststoffe.pdf). Version: Januar 2016 55
- [85] GUPTA, V. ; MANSINGH, A.: Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), Nr. 2, S. 1063–1073 64
- [86] SHAN, F. K. ; YU, Y. S.: Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), Nr. 6, S. 1869–1872 64
- [87] KLINGSHIRN, C.: ZnO: material, physics and applications. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), Nr. 6, S. 782–803 64, 65
- [88] STINY, L.: *Passive elektronische Bauelemente*. Springer, 2015 65
- [89] DEWAN, R. ; OWEN, J. I. ; MADZHAROV, D. ; JOVANOV, V. ; HÜPKES, J. ; KNIPP, D.: Analyzing nanotextured transparent conductive oxides for efficient light trapping in silicon thin film solar cells. In: *Applied Physics Letters* 101 (2012), Nr. 10, S. 103903 70
- [90] BIELAWNY, A. ; ROCKSTUHL, C. ; LEDERER, F. ; WEHRSPHON, R. B.: Intermediate reflectors for enhanced top cell performance in photovoltaic thin-film tandem cells. In: *Optics express* 17 (2009), Nr. 10, S. 8439–8446 70
- [91] MALLICK, S. B. ; AGRAWAL, M. ; WANGPERAWONG, A. ; BARNARD, E. S. ; SINGH, K. K. ; VISSER, R. J. ; BRONGERSMA, M. L. ; PEUMANS, P.: Ultrathin crystalline-silicon solar cells with embedded photonic crystals. In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), Nr. 5, S. 053113 70

- [92] WEHRSPHORN, R. B. ; ÜPPING, J.: 3D photonic crystals for photon management in solar cells. In: *Journal of Optics* 14 (2012), Nr. 2, S. 024003 70
- [93] BERGINSKI, M. ; HÜPKES, J. ; SCHULTE, M. ; SCHÖPE, G. ; STIEBIG, H. ; RECH, B. ; WUTTIG, M.: The effect of front ZnO: Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells. In: *Journal of applied physics* 101 (2007), Nr. 7, S. 074903 70
- [94] WIESENDANGER, S. ; ZILK, M. ; PERTSCH, T. ; ROCKSTUHL, C. ; LEDERER, F.: Combining randomly textured surfaces and photonic crystals for the photon management in thin film microcrystalline silicon solar cells. In: *Optics express* 21 (2013), Nr. 103, S. A450–A459 70, 71
- [95] WIESENDANGER, S.: *Photonenmanagement in Dünnschicht-Solarzellen*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation, 2015 71, 73
- [96] SCHICHO, S.: *Reihe Energie und Umwelt*. Bd. 99: *Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells*. Forschungszentrum Jülich, 2011 75, 76
- [97] ÜPPING, J. ; SALZER, R. ; OTTO, M. ; BECKERS, T. ; STEIDL, L. ; ZENTEL, R. ; CARIUS, R. ; WEHRSPHORN, R. B.: Transparent conductive oxide photonic crystals on textured substrates. In: *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications* 9 (2011), Nr. 1, S. 31–34 75
- [98] MOULIN, E. ; PAETZOLD, U. W. ; SIEKMANN, H. ; WORBS, J. ; BAUER, A. ; CARIUS, R.: Study of thin-film silicon solar cell back reflectors and potential of detached reflectors. In: *Energy Procedia* 10 (2011), S. 106–110 77
- [99] KONAGAI, M.: Present status and future prospects of silicon thin-film solar cells. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011), Nr. 3R, S. 030001 86
- [100] JOST, G. C. E.: *Analyse der Lichtstreuung zur Textur-Optimierung von Zinkoxid-Frontkontakten für Silizium-Dünnschicht-Solarzellen*, Forschungszentrum Jülich, Dissertation, 2014 88, 94
- [101] VAN AKEN, B. B. ; HEIJNA, M. C. R. ; LÖFFLER, J. ; SOPPE, W. J.: Dynamically deposited thin-film silicon solar cells on imprinted foil. In: *Energy Procedia* 10 (2011), S. 88–93 90, 94
- [102] ÜPPING, J. ; WEHRSPHORN, R. B.: *Solarzelle mit Folie zur Rückseitenkontaktierung*. Patent DE 10 2011 112 696 B4, 2016 97
- [103] SCHNEIDERLÖCHNER, E. ; PREU, R. ; LÜDEMANN, R. ; GLUNZ, S. W.: Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 10 (2002), Nr. 1, S. 29–34 98

- [104] SUO, Z. ; MA, E. Y. ; GLESKOVA, H. ; WAGNER, S.: Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 8, S. 1177–1179 108
- [105] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. 21. aktualisierte Auflage. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014 109
- [106] CEBULLA, R. ; WENDT, R. ; ELLMER, K.: Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 2, S. 1087–1095 109
- [107] KUNSTSTOFFWERKE, Kern G.: *Material Selector. Die dynamische Richtwerttabelle*. <http://www.kern.de/de/richtwerttabelle>. Version: Februar 2016 109
- [108] MCINTOSH, K. R. ; COTSELL, J. ; CUMPSTON, J. ; NORRIS, A. ; POWELL, N. ; KETOLA, B.: An optical comparison of silicone and EVA encapsulants for conventional silicon PV modules: A ray-tracing study. In: *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Philadelphia, 2009, S. 544–549 111
- [109] MACCO, B. ; WU, Y. ; VANHEMEL, D. ; KESSELS, W. M. M.: High mobility In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: H transparent conductive oxides prepared by atomic layer deposition and solid phase crystallization. In: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 8 (2014), Nr. 12, S. 987–990 123
- [110] WILKEN, K. ; PAETZOLD, U. W. ; MEIER, M. ; PRAGER, N. ; FAHLAND, M. ; FINGER, F. ; SMIRNOV, V.: Nanoimprint texturing of transparent flexible substrates for improved light management in thin-film solar cells. In: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 9 (2015), Nr. 4, S. 215–219 125
- [111] WILKEN, K. ; PAETZOLD, U. W. ; MEIER, M. ; SMEETS, M. ; PRAGER, N. ; FAHLAND, M. ; FINGER, F. ; SMIRNOV, V.: Light management in flexible thin-film solar cells—the role of nanoimprinted textures and tilted surfaces. In: *IEEE journal of photovoltaics* 5 (2015), Nr. 6, S. 1646–1653 125
- [112] NANZ, S. ; ABASS, A. ; PIECHULLA, P. M. ; SPRAFKE, A. ; WEHRSPHON, R. B. ; ROCKSTUHL, C.: Light-trapping front textures for solar cells from tailored mixtures of nanospheres: A numerical study. In: *physica status solidi (a)* 215 (2018), Nr. 24, S. 1800699 125
- [113] PIECHULLA, P. M. ; MUEHLENBEIN, L. ; WEHRSPHON, R. B. ; NANZ, S. ; ABASS, A. ; ROCKSTUHL, C. ; SPRAFKE, A.: Fabrication of nearly-hyperuniform substrates by tailored disorder for photonic applications. In: *Advanced Optical Materials* 6 (2018), Nr. 7, S. 1701272 125

Die blauen Zahlen hinter den einzelnen Literaturangaben geben an, auf welchen Seiten dieser Arbeit auf die entsprechende Literaturangabe verwiesen wird.



---

# A Danksagung

Ich möchte mich gerne bei allen Menschen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben und durch die diese Arbeit erst möglich geworden ist.

Prof. Ralf B. Wehrspohn danke ich dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat in seiner Arbeitsgruppe an diesem interessanten Thema zu arbeiten. Das gute Arbeitsklima in seiner Gruppe hat entscheidend dazu beigetragen, dass ich meine Zeit in Halle in guter Erinnerung behalten werde.

Mein besonderer Dank gilt Alexander Sprafke für die freundschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Alex, ich bin dir sehr dankbar für die vielen konstruktiven Diskussionen und auch die Zeit, die du dir für die Vorkorrektur dieser Arbeit genommen hast. Danke, dass du immer ein offenes Ohr für meine Fragen hattest und dass ich so enorm viel von dir lernen durfte.

Bei Prof. Jörg Schilling und Prof. Norbert Bernhard bedanke ich mich sehr herzlich für die Übernahme der Gutachten dieser Arbeit.

Herzlichen Dank für die schöne und produktive Zeit an die gesamte Arbeitsgruppe  $\mu$ MD mit ihren derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern: Frederik Bub, Agnes Fischer, Maria Gaudig, Benjamin Gesemann, Sandra Gesemann, Klemens Ilse, Yong-Tae Kim, Gibeak Lee, Xiaopeng Li, Paul-Tiberiu Miclea, Romy Oleynik, Martin Otto, Peter Piechulla, Katrin Pulze, Doreen Rawald, Anja Richter, Sandra Seil, Thomas Schneider, Stefan Schweizer, Alexander Sprafke, Claudia Stehr, Junna, Wang, Susanne Wille, Johannes Ziegler.

Danke! In besonderer Weise an Claudia Stehr, nicht nur für ihre Unterstützung der praktischen Arbeit im Labor, sondern vor allem für ihr offenes Ohr in jeder Lebenslage. Stefan Schweizer für seine offene und herzliche Art, sowie seine sowohl theoretische als auch praktische Unterstützung dieser Arbeit. Frederik Bub für die freundschaftliche Zusammenarbeit während seiner Masterandenzeit (Danke für den gemeinsamen Weg, der nicht zu Ende ist, wenn das Ziel explodiert...). Paul-Tiberiu Miclea für die Unterstützung bei den optischen Messungen dieser Arbeit, das Korrekturlesen und das sanfte in-den-Hintern-treten, wann immer es nötig war. Susanne Wille für die praktische Hilfe bei der Optimierung des Aufbaus für die automatisierte Sprühbeschichtung und Johannes Ziegler für die Hilfe an der ALD.

Ganz besonders möchte ich mich bei allen Kollegen aus den BMBF-Projekten Infravolt und Struktursolar bedanken. Vor allem bei André Hoffmann für die (Weiter-)Prozessierung und Messung meiner Proben am FZ Jülich und die vielen hilfreichen Diskussionen per Telefon, und bei Samuel Wiesendanger für die Hilfe beim Verständnis der theoretischen Grundlagen.

Vielen Dank den Arbeitsgruppen Polymermaterialien und Diagnostik am Fraunhofer CSP, insbesondere Stefan Schulze und Marko Turek, für die Zusammenarbeit bei der Herstellung der opalinen Rückseitenfolien und ihrer Integration in die Minimodule.

Dankeschön an Lorenz Steidl und Richard Rix aus der Arbeitsgruppe von Prof. Rudolf Zentel an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz für die Herstellung der monodispersen PMMA-Kolloide, die für die Optimierung der automatisierten Sprühbeschichtung verwendet wurden.

Besonders bedanken möchte ich mich aber auch bei allen meinen „neuen“ Arbeitskollegen am Deutschen Museum, ohne deren Unterstützung die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Vielen Dank an Sabine Gerber für den Rückhalt und das Vertrauen, die sie mich stets spüren lässt. Silke Berdux danke ich für die vielen guten Ratschläge und das Mut-Zusprechen. Annekathrin Baumann, Anja Kölzsch, Kristina Pitzschel und Karen Wolter, danke dafür, dass ihr nicht nur meinen Arbeitsalltag verschönert, sondern auch zu Freundinnen geworden seid, die ich nicht mehr missen möchte. Danke euch allen für die aufmunternden und ermutigenden Gespräche, unser einzigartiges Optik-Büro, das Treibenlassen am Wochenende und sogar das Binden dieser Arbeit.

Meinen Freunden Anne Belting, Johannes Brägelmann, Ronja Brögger, Lena Busson, Jan Dauber, Tina Forberg, Michaela Jäcker, Katharina Kahrman, Eike Köster, Anna Schiffer, Lotte Schnögger und Astrid Walther danke ich für die vielen schönen Stunden, die gemeinsamen Urlaube, die Wein-Abende, Care-Pakete und die Motivations-Playlist. Ohne euren Rückhalt und eure Freundschaft wäre meine Promotionszeit um einen entscheidenden Faktor ärmer und auch schwieriger gewesen.

Ein ganz besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern und meiner Schwester. Ohne eure bedingungslose Unterstützung und euren Glauben an mich wären weder mein Studium noch die Promotion jemals möglich gewesen.

Die Person, der ich gar nicht genug danken kann, ist mein Partner Falko Brögger. Falko, ohne deinen Rückhalt, deine liebevolle Unterstützung und deinen stetigen Glauben in mich wäre ich niemals dort angekommen wo ich jetzt bin. Danke, dass du immer für mich da bist.

---

## B Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

Name Daniela Schneevoigt  
Geburtsdaten 6. September 1986 in Aachen  
Familienstand verheiratet

---

### Ausbildung

08/2008 - 06/2005 **St. Ursula Gymnasium**, Aachen.  
Allgemeine Hochschulreife  
09/2005 - 04/2012 **Studium der Physik**, RWTH Aachen.  
Diplom  
08/2008 - 02/2009 **Auslandsstudium**, KTH Stockholm.  
08/2012 - 06/2020 **Promotion**, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

---

### Berufserfahrung

04/2009 - 04/2012 **Studentische Hilfskraft**, RWTH Aachen.  
Betreuung des Physikpraktikums für Nebenfächler  
08/2012 - 12/2015 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**, Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg.  
Forschung im Rahmen der Promotion  
09/2015 - 10/2016 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**, Deutsches Museum München.  
Mitarbeit an der neuen Dauerausstellung „Optik“  
Seit 11/2016 **Kuratorin**, Deutsches Museum München.  
Fachbereiche: Physik, Geophysik, Geodäsie, Maß und Gewicht



---

# C Publikationen und Vorträge

## — Publikationen

- 2013 A. N. Sprafke, D. Schneevoigt, S. Seidel, S. L. Schweizer, R. B. Wehrspohn.  
*Automated spray coating process for the fabrication of large-area artificial opals on textured substrates.*  
Optics Express, Vol. 21, Issue S3, pp. A528-A538.
- 2014 A. Sprafke, D. Schneevoigt, R. B. Wehrspohn.  
*Innovative 3D-photonic crystal backside foil for thin-film solar cells.*  
European Energy Innovation, Spring 2014, pp. 78-79.
- 2015 A. Sprafke, D. Schneevoigt, F. Bub, R. B. Wehrspohn, A. Hoffmann, K. Bittkau, R. Carius, S. Wiesendanger, C. Rockstuhl.  
*Opaline backside structures for photon management in solar cells.*  
Light, Energy and the Environment, 2015, OSA Technical Digest (online), paper PTu2B.4.
- 2016 A. Sprafke, P. Piechulla, D. Schneevoigt, F. Bub, R. B. Wehrspohn, M. Smeets, A. Hoffmann, K. Bittkau, R. Carius, S. Wiesendanger, C. Rockstuhl.  
*Photon crystal backside structures for PV applications.*  
Light, Energy and the Environment, 2016, OSA Technical Digest (online), paper PTh2A.4.
- 2020 D. Schneevoigt, F. Bub, S. Schulze, M. Turek, R. B. Wehrspohn, A. Sprafke.  
*3D-photonic crystal backsheet for photon management in solar modules.*  
In Vorbereitung.

## — Vorträge und Poster

- 2013 77. Frühjahrstagung der DPG, 10.-15. März, Regensburg.  
Poster: *Spraycoating of extensive artificial opals for light management in thin film solar cells*
- NEXTGEN NANO PV Spring School, 1.-6. April, Cargèse, Korsika.  
Poster: *Automated spray coating process for the synthesis of extensive artificial opals*

- 2014 78. Frühjahrstagung der DPG, 30. März - 4. April, Dresden.  
Poster: *Automated spray coating process for the fabrication of large-area opaline structures on textured substrates*
29. EU PVSEC, 22.-26. September, Amsterdam.  
Poster: *Innovative 3D-photonic crystal backside structure for thin-film silicon solar cells*
- 2015 79. Frühjahrstagung der DPG, 15.-20. März, Berlin.  
Vortrag: *Opaline photonic crystals as back side reflectors for thin film silicon solar cells*
- NEXTGEN NANO PV Spring School, 20.-24. April, Maó, Menorca.  
Vortrag: *Opaline photonic crystals as back side reflectors for thin film silicon solar cells*

---

# **D Eidstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

München, den 20. September 2020

---

Daniela Schneevoigt

