

3D-photonische Kristalle für photovoltaische Anwendungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftliche Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn M. Sc. Johannes Üpping
geboren am 28.5.1982 in Steinheim

Gutachter

- 1: Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 2: Prof. Dr. Wolfram Hergert, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 3: Prof. Dr. Christoph Pflaum, Universität Erlangen

Eingereicht: 21.2.2011

Verteidigt: 15.7.2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Physikalische Grundlagen	4
2.1	Photonische Kristalle	4
2.1.1	Theoretische Beschreibung	5
2.1.2	Eigenschaften photonischer Kristalle	6
2.2	Opalbasierte photonische Kristalle	8
2.2.1	Struktur	8
2.2.2	Kristallisation	9
2.2.3	Photonische Eigenschaften	10
2.3	Photovoltaik	11
2.3.1	Energiekonversion in der Solarzelle	11
2.3.2	Mikromorphe Tandemsolarzelle	13
3	Experimentelle und theoretische Methoden	15
3.1	Kristallherstellung	15
3.1.1	Substratvorbehandlungen	15
3.1.2	Opalherstellung	16
3.1.3	3D-Beschichtung von Opalen	17
3.1.4	Invertierung von Opalen	18
3.2	Charakterisierung	19
3.2.1	Strukturaufklärung	19
3.2.2	Optische Charakterisierung	19
3.2.3	Elektrische Charakterisierung	21
3.2.4	Elektrooptische Charakterisierung	22
3.3	Simulationsmethoden	23
3.3.1	Eigenwertsimulationen	23
3.3.2	Spektrensimulationen mit der Streumatrix Methode	24
3.3.3	Absorptionssimulationen	25
3.3.4	Semi-empirische Simulationen	26
4	Konzepte zur Wirkungsgradsteigerung	28
4.1	Yablonovitch-limitierte Strukturen	29
4.2	Resonante Lichtfallen-Strukturen	29
4.3	Richtungs-selektive Lichtfallen-Strukturen	30
4.4	Spektral-selektive photonische Strukturen	33
5	Optische und elektrische Eigenschaften von invertierten Opalen	37
5.1	Opalbasierte 3D-photonische Kristalle	37
5.1.1	Spektrale Entwicklung des Stopgaps	39

5.2	Herstellung von Opalen gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung	46
5.3	Invertierte Opale auf texturierten Oberflächen	52
5.3.1	Experimentelle Ergebnisse	52
5.3.2	Numerische Rekonstruktion der Opalschicht	56
5.4	Leitfähigkeit von invertierten Opalen	56
5.4.1	Leitfähigkeit von ZnO-Schichten	57
5.4.2	Elektrische Leitfähigkeit invertierter Opale	59
5.4.3	Veränderte optische Eigenschaften der ZnO-Schichten durch Dotierung	60
5.5	Defekte in Kristallschichten und deren Auswirkungen	61
5.5.1	Trocknungsrisse	61
6	Opale als richtungs-selektive Filter für Solarzellen	65
6.1	Design von invertierten Opalschichten als richtungs-selektive Filter	65
6.1.1	Filteranpassung an den Absorber	68
6.1.2	Bewertungskriterien für richtungs-selektiven Filter	69
6.2	Experimentelle Verifizierung der Richtungs-selektivität	70
6.3	Diskussion der Effizienzänderung des invertierten Opals	73
6.4	Abschlussbetrachtung des invertierten Opals als richtungs-selektiver Filter	75
7	Invertierte Opale als Zwischenreflektoren für Tandemsolarzellen	77
7.1	Design des invertierten Opals	78
7.1.1	Wahl eines Arbeitspunktes	80
7.2	Tandemzellen-Prototypen mit integrierter IRL	81
7.2.1	Vorbehandlung der Topzelle	81
7.2.2	Integration eines invertierten Opals zwischen die Einzelzellen	81
7.2.3	Quanteneffizienzmessungen	83
7.3	Ergebnisse und Diskussion der invertierten Opale als Zwischenreflektoren	84
7.4	Abschlussbetrachtung des invertierten Opals als Zwischenreflektor	89
8	Zusammenfassung	90
9	Ausblick	92
	Literaturverzeichnis	94
A	Abkürzungsverzeichnis	102
B	Danksagung	103
C	Lebenslauf	104
D	Eigene Veröffentlichungen und Vorträge	105
E	Eidesstattliche Erklärung	109

1 Einführung

Photonischen Kristalle (PhK) haben nach ihrer Entdeckung 1987 [1, 2] eine Reihe von Anwendungen gefunden. So werden eindimensionale PhK beispielsweise als Reflektoren in Halbleitern genutzt [3], während zweidimensionale Kristalle mit Defekten auch als Lichtwellenleiter benutzt werden [4]. Opale (Abbildung 1.1 a)), deren Name aus dem altgriechischen stammt und „einen Farbwechsel sehen“ bedeutet, fallen ebenfalls in diese Materialklasse. Sie erhalten ihre schillernden Farben nicht durch Pigmente, sondern durch ihre spezielle Nanostrukturierung (Abbildung 1.1 b)). In der Natur entstehen Opale durch einen komplexen Prozess: Wasser reichert

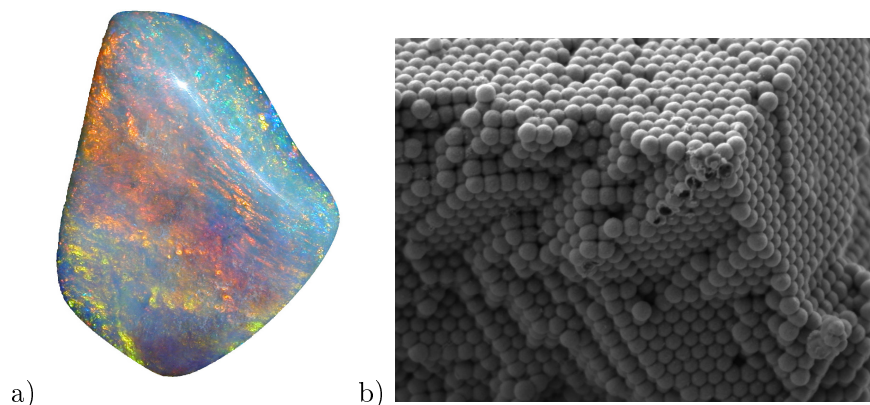


Abbildung 1.1: a) Natürlicher polierter Edelopal mit vielen verschiedenfarbigen Reflexen. b) Nanostruktur eines künstlichen invertierten Opals, der ebenfalls aus dichtgepackten Nanokugeln besteht.

sich beim Durchgang durch Sedimentgesteine mit Kieselsäure an und sammelt sich im Laufe der Zeit auf wasserundurchlässigen Schichten. Durch die Verdunstung des Wassers erhöht sich der Anteil der Kieselsäure und es entsteht ein amorphes Gel ($SiO_2 + n \cdot H_2O$) mit einem Wassergehalt von ca. 6 – 18%. Bei weiterer Trocknung entstehen Tridymit- oder Cristobalit-Nanokugeln mit einem Durchmesser zwischen 150 nm und 350 nm, die sich in der Konfiguration der dichtesten Kugelpackung anordnen und einen Edelopal bilden.

Künstliche Opale haben ebenfalls spezielle optische Eigenschaften und lassen sich durch selbstorganisierende Prozesse großflächig und günstig herstellen [5]. Damit haben sie das Potential in bestimmten Anwendungen auch industriell Fuß zu fassen. Diese künstlich hergestellten PhK haben optische Eigenschaften, die man teilweise frei designen kann. So können die Transmission, Reflektion und Dispersionseigenschaften durch Art und Materialien beeinflusst werden. Das Design solcher PhK durch die modernen Möglichkeiten der Nanostrukturierung, z.B. durch die Verwendung optischer Nanostrukturen, ist eine Entwicklung, die in den letzten zehn Jahren maßgeblich die Optoelektronik beeinflusst hat [6]. Diese Innovation ist jedoch an der Photovoltaik vorbeigegangen, obwohl gerade dieses Teilgebiet der Optoelektronik nach neuen, praktikablen Konzepten für die Vergrößerung des verfügbaren Spielraums für die Energiewandlungswirkungsgrade sucht. Eine Reduzierung der Kosten der Stromerzeugung in der Photovoltaik gilt als Durchbruch für eine beschleunigte Verbreitung dieser zukunftsweisenden Schlüsseltechnologie. Für eine wesentliche Kostensenkung ist allerdings eine signifikante Erhöhung des Wirkungsgrades der So-

larzellen und Module oder eine signifikante Reduzierung der Herstellungskosten erforderlich. Hier gehen die Forschungs- und Entwicklungsthemen in alle Richtungen:

- Materialverbesserungen der Halbleiterabsorber [7] zur Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauern,
- Optische Konzepte zur verbesserten Lichtausbeute [8–10],
- Neue Solarzellkonzepte zur besseren Ausnutzung des Sonnenspektrums [11, 12],
- Verbesserte Kontaktierungsmöglichkeiten, um Oberflächenrekombination zu unterdrücken [13],
- Verringerung der Absorberschichtdicke, um die Materialausbeute zu erhöhen [14],
- Neue Vereinzlungstechniken für Wafer,
- Effizienteres Handling während der Produktion.

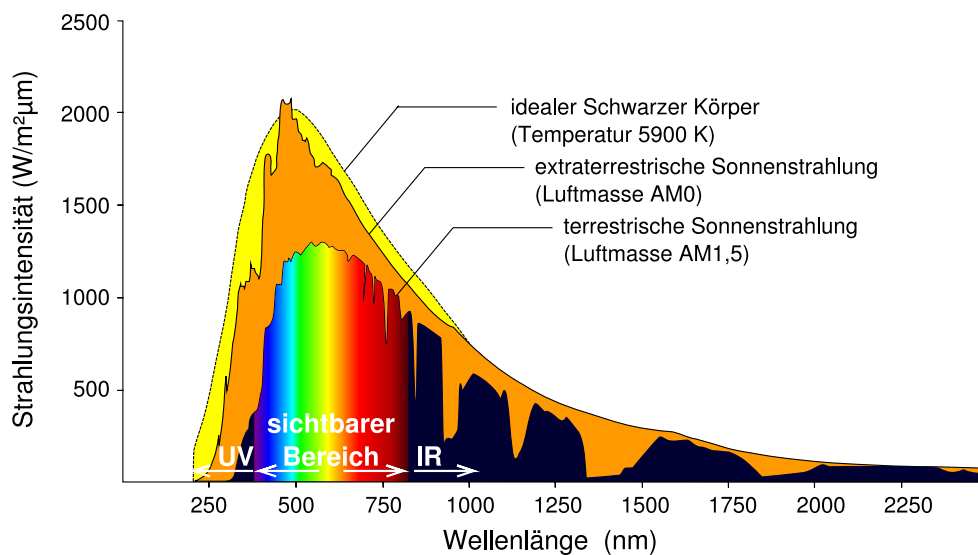


Abbildung 1.2: Das Sonnenspektrum hat eine sehr große Bandbreite und reicht von ≈ 250 nm bis über $2.5 \mu\text{m}$. Die spektrale Verteilung wird durch die eines schwarzen Strahlers bei $T \approx 5900$ K angenähert. Beim Durchgang durch die Atmosphäre (hier AM1.5; 1.5-facher Atmosphärendurchgang) wird die Strahlungsintensität deutlich vermindert und es entstehen Absorptionslinien durch die enthaltenen Atmosphärgase.

Besonders Dünnschichtsolarzellen, die nur 1% des Materials von waferbasierten Solarzellen benötigen [15], haben aktuell die besten Preis-Leistungsverhältnisse ($\frac{\$}{W_{peak}}$) (zur Zeit Cadmium-Tellurit), aber noch einen vergleichsweise geringen Wirkungsgrad (5% bis 10% im Modul).

Die besondere Herausforderung für die Optik für Solarzellen ist das breite Spektrum des Sonnenlichtes (Abbildung 1.2) das vom UV-Bereich bis weit in den IR-Bereich Leistung liefert.

Gerade bei Dünnschichtsolarzellen können optische Konzepte die Absorption und den Wirkungsgrad deutlich erhöhen. Die Kombination der Photovoltaik mit den PhK, im speziellen den opalbasierten Kristallen, bietet die Möglichkeit kostengünstig innovative Konzepte des Photonmanagements umzusetzen.

Ziele dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden zwei potentielle Anwendungen von opalbasierten PhK im Photonmanagement für Solarzellen näher behandelt. Konzepte des Photonmanagements fokussieren sich primär auf die Effizienz der Absorption des Lichtes in der Solarzelle ohne deren Halbleitereigenschaften zu verändern. Um der Kopplung mit der Solarzelle Rechnung zu tragen, müssen die optischen Eigenschaften der PhK auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle abgestimmt werden.

Das erste Konzept ist ein universell einsetzbarer, richtungs- und energie-selektiver Filter, der prinzipiell als Zusatzschicht auf allen Solarzellen eine Effizienzsteigerung bewirken kann. Dieser richtungs-selektive Filter ist eine Konzentration der Sonnenstrahlung, die theoretisch den maximalen Wirkungsgrad von $\eta = 31\%$ auf $\eta = 41\%$ (im Shockley-Queisser-Limit [16]) erhöhen kann. Dieses Konzept der richtungs-selektiven Filter soll vom ersten Entwurf mit 3D-PhK bis zur theoretischen Modellierung des Gesamtsystems aus Filter und Solarzelle und der potentiellen Integration in eine Solarzelle bearbeitet werden.

Des Weiteren wird das Konzept eines Zwischenreflektors (Intermediate Reflector Layer (IRL)) in Tandem-Dünnschicht-Solarzellen untersucht. Dieser arbeitet zwischen den einzelnen Zellen einer Tandemsolarzelle und teilt das Sonnenlicht effektiver zwischen den Einzelzellen auf. Die Aufteilung des Sonnenspektrums resultiert in einer Umverteilung der absorbierten Photonen und erhöht die Effizienz der elektrischen Anpassung der einzelnen Teilzellen in der gesamten Tandem-Zelle und damit auch den gesamten Wirkungsgrad. Dieser zweite Teil der Arbeit schließt sich thematisch an die Dissertation von A. Bielawny [17] an, in der das Konzept des 3D-photonischen Zwischenreflektors bis zu einem Prototypen auf einer Modellsolarzelle bearbeitet wurde. In dieser Arbeit wird dieses Konzept konsequent weiterentwickelt und in einem vollintegrierten Prototyp zur Demonstrationsreife gebracht.

Die Hauptziele dieser Arbeit sind die experimentelle und theoretische Abschätzung der Einsatzfähigkeit von invertierten Opalen als richtungs-selektive Filter auf Solarzellen sowie die vollständige experimentelle Integration eines invertierten Opals in eine Tandemsolarzelle, deren Charakterisierung und Bewertung.

Gliederung der Arbeit

In dieser Dissertation werden zunächst die physikalischen Grundlagen beschrieben (Kapitel 2), die die Physik der PhK, der genutzten optischen Filter und die elementare Solarzellenphysik umfasst. Die experimentellen Techniken, von der Herstellung bis zur Charakterisierung, und die theoretischen Simulationsmethoden zeigen die Bandbreite dieses Themas (Kapitel 3). Dies alles ist notwendig, um eine detaillierte Einführung in die Konzepte der Konzentratorenfolien und der Zwischenreflektoren zu geben (Kapitel 4). Dabei werden zunächst die generalisierten Methoden beschrieben und im Folgenden die Konzepte der richtungs- und der spektral-selektiven Filter mit opalähnlichen Kristallen vorgestellt. Im Anschluß (Kapitel 5) werden die optischen und elektrischen Eigenschaften von Opalen und invertierten Opalen untersucht und diskutiert. Der Einsatz dieser 3D-Strukturen als richtungs-selektive Filter auf Solarzellen (Kapitel 6) und als Zwischenreflektoren in Tandemsolarzellen (Kapitel 7) sind hier neue Ansätze des Photonmanagements. Abschließend wird die gesamte Arbeit zusammengefasst (Kapitel 8) und das Potential der Konzepte im Ausblick beleuchtet (Kapitel 9).

2 Physikalische Grundlagen

Photonmanagement für Solarzellen mit opalbasierten 3D-PhK ist ein interdisziplinäres Forschungsgebiet, das Teilgebiete der Optik, den PhK, Teile der Festkörperphysik und der Photovoltaik umfasst.

Nach einer Einführung in die photonischen Kristalle, die die theoretische Beschreibung und einige Eigenschaften erläutert, werden die opalbasierten Strukturen vorgestellt. Hier wird der Fokus auf die Struktur, die photonischen Eigenschaften und die Grundlagen der Kristallisation gelegt. Die Funktionsweise von Solarzellen wird an dieser Stelle nur kurz beschrieben, da das Photonmanagement die Solarzelle prinzipiell als „Black-Box“ mit definierten optischen Eigenschaften behandelt und keinen großen Einfluss auf die grundlegende Funktion der Zelle hat.

2.1 Photonische Kristalle

Als PhK bezeichnet man laut Definition periodische Strukturen aus Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes $n(\vec{r})$ und damit unterschiedlichen dielektrischen Konstanten $\epsilon(\vec{r})$ [1, 2, 18, 19],

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

hier ist \vec{r} der Ortsvektor und \vec{R} ein Gittervektor der periodischen Struktur. PhK sind teilweise vergleichbar mit Halbleitern für Licht, viele Eigenschaften lassen sich direkt aus der Halbleiterphysik übertragen. Dem Coulomb-Potential, welches bei klassischen Kristallen durch die periodisch angeordneten Atomrümpfe gegeben wird, entspricht bei photonischen Kristallen der periodisch modulierte Brechungsindex $n(\vec{r}) = \sqrt{\epsilon^2(\vec{r})}$. Entsprechend der Anzahl der Raumrichtungen, in der der Brechungsindex moduliert ist, unterteilt man die PhK auch in 1D-, 2D- und 3D-Kristalle (Abbildung 2.1). Im Gegensatz zum Atompotential, ist der Brechungsindex stets positiv, kann jedoch für absorbierende Materialien komplex werden. Auch in PhK kann es, wie in Halbleiterkristallen, Bandlücken geben. Für Wellenlängen innerhalb der Bandlücke kann kein Licht im PhK propagieren. Da in dieser Arbeit 3D-Opale und invertierte Opale betrachtet werden, sind die folgenden Betrachtungen auf diese Art von Kristallstruktur zugeschnitten.

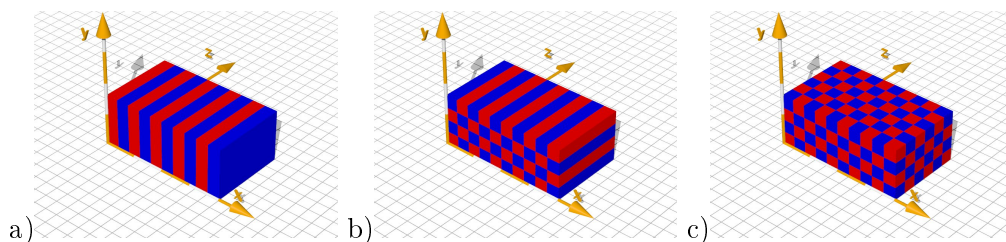


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von 1D- (a)), 2D- (b)) und 3D- (c)) photonischen Kristallen. Die unterschiedlichen Farben symbolisieren unterschiedliche Brechungsindizes.

2.1.1 Theoretische Beschreibung

Elektromagnetische Strahlung verschiedener Wellenlängen reagiert unterschiedlich auf eine periodische Variation des Brechungsindex. Ist die Wellenlänge λ sehr viel kleiner als die Gitterkonstante a ($\lambda \ll a$) der Periodizität der dielektrischen Konstante, so verhält sich die Strahlung entsprechend den Gesetzen der geometrischen Optik [20]. Ist im anderen Extremfall die Wellenlänge sehr viel größer als die Gitterkonstante ($\lambda \gg a$), so mittelt die Strahlung über die Materialeigenschaften und verhält sich gemäß der effektiv Mediumtheorie [21].

Bei vergleichbarer Größe von Gitterstruktur und Wellenlänge ($\lambda \approx a$) kommen die Kristalleigenschaften der Struktur zum Tragen und die Strahlung wird durch die periodische Struktur auf besondere Weise beeinflusst. Die grundlegende Physik wird durch die Maxwellgleichungen [22] beschrieben.

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho \quad (2.3)$$

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

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

Dabei ist \vec{B} die magnetische Flussdichte, \vec{E} das elektrische Feld, \vec{H} das magnetische Feld, \vec{D} der elektrische Verschiebungsstrom und t die Zeit. Diese gekoppelten Differentialgleichungen werden ergänzt durch zwei Materialgleichungen, die die Felder untereinander in Beziehung setzen:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon \vec{E}(\vec{r}, t) + O(E^2) \quad (2.6)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu \vec{H}(\vec{r}, t) + O(H^2) \quad (2.7)$$

Dabei sind ϵ , die dielektrische Konstante, und μ , die magnetische Suszeptibilität, im PhK gegeben durch die geometrische Struktur des Gitters und der Basis des Kristalls. Die Basis können Nanokugeln oder Luftporen sein oder auch beliebige andere Objekte, die jedoch einen Brechungsindex aufweisen, der sie von der Umgebung in der sie eingebettet sind, unterscheiden. Die Maxwellgleichungen entkoppeln für den linearen, homogenen Fall ohne Ladungen ($\rho = 0$) und Ströme ($\vec{j} = 0$), also für dielektrische PhK, in die zwei Hauptgleichungen für das elektrische und das magnetische Feld. Diese beschreiben die Wellenausbreitung im Medium.

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.8)$$

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\epsilon(\vec{r})}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.9)$$

Die gesamte Essenz des PhK steckt dabei komplett in der Verteilung der dielektrischen Konstante $\epsilon(\vec{r})$, die sich mit Hilfe eines Gitters beschreiben lässt. Alle existenten Gitter lassen sich in die 14 Bravaisgitter unterteilen [23]. Das Gitter wird dabei beschrieben durch drei Translationsvektoren $\vec{a}_1; \vec{a}_2; \vec{a}_3$, mit diesen ist jeder Gitterpunkt erreichbar durch eine Translation der Form,

$$\vec{R} = n\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3 \quad (2.10)$$

hierbei sind $n, k, l \in \mathbb{N}$ Skalare, die die Position im Gitter beschreiben. Ein Kristall selbst besteht aus einem Objekt (Basis) an jedem Gitterpunkt (Gitter). Eine Einheitszelle ist ein solches Volumen, das periodisch fortgesetzt den Kristall ergibt. Die primitive Einheitszelle entspricht einer

Einheitszelle, die genau einen Gitterpunkt enthält und eine spezielle primitive Einheitszelle ist die Wigner Seitz Zelle (WSC). Sie ist um den Gitterpunkt \vec{r}_0 implizit gegeben durch:

$$\bigcup_{i \in \vec{R}} V_{WSC} := \{ \vec{v} \mid |\vec{v} - \vec{r}_0| < |\vec{v} - \vec{r}_i| \} \quad (2.11)$$

Die Periodizität des Kristalls bietet einen Übergang in den reziproken Raum (Frequenzraum) an. Der Übergang der Gittervektoren im Realraum \vec{a}_i zu den reziproken Gittervektoren \vec{b}_i wird beschrieben durch:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die WSC des reziproken Raums wird auch Brillouin-Zone (BZ) genannt, in ihr sind die reziproken Raumrichtungen definiert. Ähnlich den konventionellen Kristallen kann man durch einen Ebenen-Wellen-Ansatz $\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t}$ (E-Feld analog) die Hauptgleichungen 2.8 und 2.9 in Eigenwertprobleme überführen.

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

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r}) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Weiterhin kann für gitterperiodische Systeme angenommen werden, dass sich die zu suchende Feldverteilung periodisch wiederholt und sich nur um einen Phasenfaktor $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ vom ursprünglichen Feld unterscheidet. Dies beschreibt der Blochansatz (hier für das magnetische Feld),

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{u}_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.15)$$

dabei ist $\vec{u}_{n,\vec{k}}$ eine gitterperiodische Blochfunktion, die invariant gegen eine Translationsverschiebung des Gitters um den Vektor \vec{R} ist. Durch diesen Ansatz vereinfacht sich die Wellengleichung zu:

$$\left(\nabla + i\vec{k} \right) \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \left(\nabla + i\vec{k} \right) \times \vec{u}_{n,\vec{k}} \right) = \omega_{n,\vec{k}}^2 \vec{u}_{n,\vec{k}} \quad (2.16)$$

Diese Gleichung beschreibt direkt die Dispersionsrelation $f(\vec{k})$, die die Eigenfrequenzen der Struktur in Abhängigkeit des k-Vektors zeigt und für PhK, in Analogie zu Halbleitermaterialien, auch Bandstruktur genannt wird. Numerische Simulationen werden oftmals mit dieser Hauptgleichung des magnetischen Feldes durchgeführt, denn der Operator ist für dielektrische Materialien hermitesch und vereinfacht daher die Rechnungen. Seine Eigenwerte sind stets positiv und reell und die Eigenvektoren bilden ein vollständiges, orthogonales System.

2.1.2 Eigenschaften photonischer Kristalle

PhK können je nach Struktur und Brechungsindexkontrast photonische Bandlücken in eine oder mehrere Raumrichtungen und besondere Dispersionseigenschaften aufweisen. Eine omnidirektionale Bandlücke nennt man „vollständig“ während eine Bandlücke in eine Raumrichtung „Stopgap“ genannt wird. Elektromagnetische Wellen mit Frequenzen innerhalb einer Bandlücke können sich

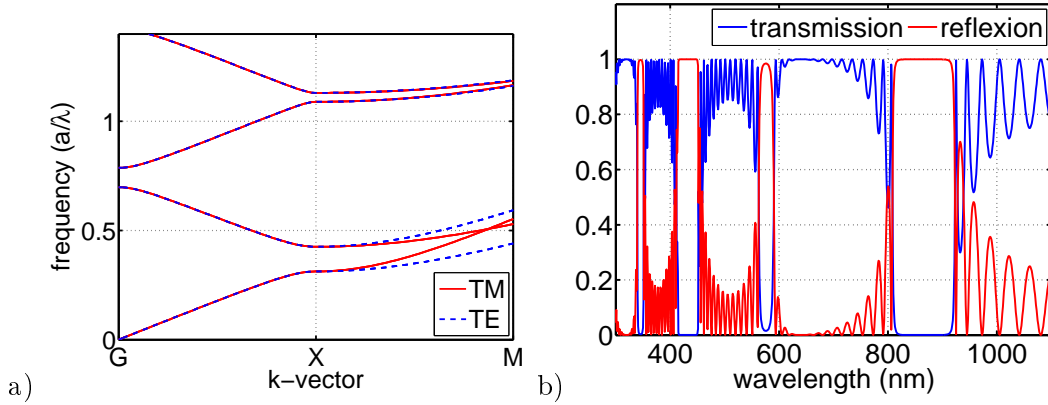


Abbildung 2.2: a) Bandstruktur eines Braggstapels ($\epsilon_1 = 1$; $\epsilon_2 = 2.89$) bei einer gleichmufigen Schichtdicke von $d = 320$ nm. Es gibt eine Bandlücke, die sich für schrägen Einfall ins Blaue verschiebt. b) Transmission und Reflexion für senkrechten Einfall durch einen 1D-PhK mit 15 Gitterkonstanten, berechnet mit der Transfermatrixmethode. Die Bandlücken prägen sich umso stärker aus, je größer der Kristall ist. Für einen unendlich ausgedehnten Kristall würde sich ein Binarprofil ergeben.

nicht im Kristall ausbreiten, sie werden von der Oberfläche des Kristalls reflektiert und können ihn nicht transmittieren.

Die räumliche Verteilung der photonischen Zustände wird durch Isodispersionsflächen beschrieben, diese zeigen die \vec{k} -Vektoren für eine bestimmte Frequenz $f = \text{const}$. Stopgaps manifestieren sich hier als Löcher in den Isodispersionsflächen, während in einer kompletten Bandlücke die Isodispersionsfläche nicht existiert. Der Ausbreitungsvektor der Strahlung und der Energieflussvektor stehen senkrecht auf diesen Isodispersionsflächen. Dadurch wird es möglich, Licht innerhalb einer Struktur zu fokussieren oder zu lenken [24, 25].

Die Entstehung der Bandlücke und die Winkelabhängigkeit derselben wird an dieser Stelle an einem 1D-photonischen Kristall, auch Braggstapel genannt, dargestellt. Sowohl die Einheitszelle als auch die Brillouinzone sind kubisch und die Struktur selbst besteht aus zwei Schichten. Typische Materialien für die Schichten eines Braggstapels für eine Antireflectionsschicht auf Solarzellen sind TiO_2 ($n = 2.5$) und SiO_2 ($n = 1.5$) [26]. Trotzdem werden an dieser Stelle aufgrund der besseren Vergleichbarkeit zum invertierten Opal Luft ($n = 1$) und Zinkoxid ($n = 1.7$) als Materialien modelliert. An jeder Grenzfläche wird entsprechend den Fresnelschen Gesetzen ein Teil des Lichtes reflektiert und ein Teil transmittiert. Diese Teilstrahlen können für passende Wellenlängen nun destruktiv oder konstruktiv interferieren und es entstehen Wellenlangengebiete in denen es keine Transmission durch den Braggstapel gibt und andere, in denen es keine Reflexion vom Braggstapel gibt. Berechnet man für diesen Braggstapel die Bandstruktur und die Transmission (Abbildung 2.2) so gibt es multiple Bandlücken.

Eine wesentliche Eigenschaft der PhK, die auf die Hauptgleichungen 2.8 und 2.9 zurückgeht, ist die freie Skalierbarkeit, die die Einführung von normalisierten Frequenzen $f = \frac{a}{\lambda}$ ermöglicht. Deshalb können Eigenschaften der Strukturen in einer zugänglichen Größenordnung untersucht werden und mit Gleichung 2.17 und 2.18 in kleinere oder größere Wellenlängen skaliert werden.

$$a' \rightarrow sa \Rightarrow \omega' \rightarrow \frac{\omega}{s} \quad (2.17)$$

$$\epsilon' \rightarrow s\epsilon \Rightarrow \omega' \rightarrow \frac{\omega}{\sqrt{s}} \quad (2.18)$$

Hierbei sind die gestrichelten Parameter a' und ω' die durch den Skalar s veränderten Ursprungswerte der Gitterkonstante a und der Eigenfrequenz ω des PhKs.

2.2 Opalbasierte photonische Kristalle

Opale sind 3D-PhK, die aus dichtgepackten dielektrischen Nanokugeln mit einem Durchmesser im Submikrometerbereich (in einer Luftumgebung) bestehen (Abbildung 2.3 a)). Als opalbasierete PhK versteht man Opale selbst und solche Kristalle, die durch weitere Prozesse aus Opalen entstehen. Einer dieser Prozesse ist beispielsweise eine Invertierung eines Opals. Ein invertierter Opal ist ein Opal aus Luftkugeln in einer dielektrischen Umgebung (Abbildung 2.3 b)), er hat einen Füllfaktor von $F_{inv.Opal} = 1 - F_{Opal} = 26\%$. Ein konformal invertierter Opal (Abbildung 2.3 c)), der durch die geometrische Umstände (siehe Abschnitt 3.1.3) nicht vollständig invertiert ist, hat einen Füllgrad von $F_{kon.inv.Opal} = 24\%$.

Seit der ersten Vorhersage einer vollständigen Bandlücke für invertierte Opale [27], wurden diese

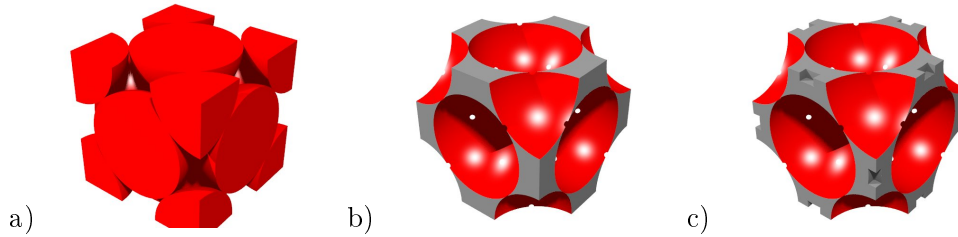


Abbildung 2.3: Gebräuchliche Einheitszellen im Realraum eines fcc Kristalls: a) Opal mit einem Füllfaktor von 74%; b) invertierter Opal (26%); c) konformal beschichteter Opal (24%)

intensiv untersucht [28, 29]. Allerdings ist es kaum möglich diese Bandlücke unter experimentellen Bedingungen zu beobachten [30]. Die notwendige Kohärenzlänge, um die Bandlücke zu beobachten, ist limitiert durch die Fluktuationen des Kugeldurchmessers und durch Unordnung im Kristall. Die Qualität der Nanokugeln hat sich allerdings immer weiter verbessert [29, 31] und die künstlichen Opale bekommen mehr und mehr Anwendungen in Sensoren [32, 33] als Membranen und Reaktionsunterstützer [34, 35].

2.2.1 Struktur

Opale kristallisieren in der Regel in einer dichten Kugelpackung mit einer hexagonalen Oberflächenstruktur. Die Stapelfolge der einzelnen hexagonal strukturierten Monolagen bestimmt die Art des Gitters. Beim hexagonal dicht-gepackten Gitter (hexagonal closed packed (hcp)) alternieren zwei Monolagen und die Stapelfolge ist ABABAB. Das kubisch flächenzentrierte Gitter (face centered cubic (fcc)) hat drei alternierende Monolagen mit der Stapelfolge ABCABC. In beiden Gittern ist allerdings der Netzebenenabstand d_{netz} zwischen zwei Monolagen gleich groß.

$$d_{Netz} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{Kugel} \approx 0.816 d_{Kugel} \quad (2.19)$$

Während der Opalkristallisation wird das fcc-Gitter (Abbildung 2.3 a) bevorzugt, denn es ist wegen der geringeren freien Energie gegenüber dem hcp-Gitter energetisch günstiger [36]. Daher werden in dieser Arbeit die Opale durch das fcc-Gitter beschrieben. Die primitiven Einheitsvektoren \vec{a}_i des fcc-Gitters

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2} \vec{y} + \vec{z} \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2} \vec{x} + \vec{z} \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2} \vec{x} + \vec{y} \end{aligned} \quad (2.20)$$

führen auf die WSC, die ein regelmäßiger rhombischer Dodekaeder ist (Abbildung 2.4 a)). Beim

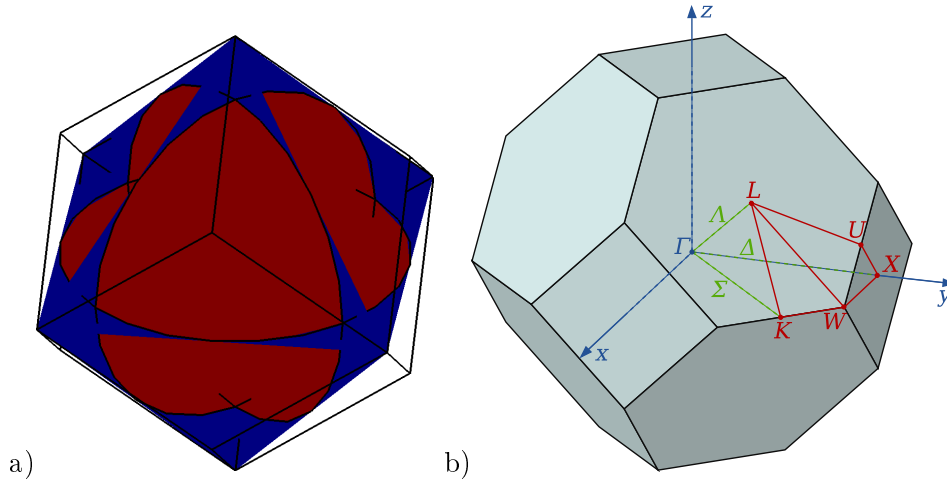


Abbildung 2.4: Wigner-Seitz-Zelle a) und erste Brillouin-Zone b) des fcc Gitters

Übergang in den reziproken Raum wird aus dem fcc-Gitter im Realraum ein raumzentriertes Gitter (body centered cubic (bcc)) im Reziprokraum:

$$\begin{aligned}
 \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}) \\
 \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) \\
 \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z})
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Die BZ mit ihren Hochsymmetrierichtungen z.B. $\Gamma - L$ (111) und $\Gamma - X$ (100) ist in Abbildung 2.4 b) dargestellt.

2.2.2 Kristallisation

Die Kristallisation von Opalen aus einer kolloidalen Lösung ist ein komplexes Zusammenspiel aus Massentransport, Verdunstung und Kapillarkräften, das sich selbst organisiert [37]. Dabei treten verschiedene ortsabhängige Flüsse und Verdunstungsraten während der Kristallisation auf. Eine Monolage Kugeln auf einem Substrat erhöht durch die vergrößerte Oberfläche den Verdunstungsfluss j_{evap} im Vergleich zur Substratoberfläche. Dadurch wird ein Fluss des Lösemittels induziert, der weitere Nanokugeln zur Kristallisationsgrenze transportiert und der Kristallisationsprozess wird so in Gang gehalten. Da die Trocknungsgrenze einen wesentlichen Einfluss hat, ist die Beschichtungsgeschwindigkeit v_c , mit der das Substrat bewegt wird, festgelegt für einen Dünnschichtkristall mit k Lagen Nanokugeln nach [38].

$$v_c^{(k)} = \frac{\beta l j_{\text{evap}} \psi}{(1 - c) k d (1 - \psi)} \tag{2.22}$$

Die Beschichtungsgeschwindigkeit hängt dabei von der Anzahl der Lagen, dem Verdunstungsfluss j_{evap} , der Miniskuslänge l , der Konzentration c , der Porosität ψ , dem Kugeldurchmesser d und dem Partikelgeschwindigkeitsfaktor β ab. Formal bringt der Lösemittelfluss die Partikel in eine geordnete Monolage. Die treibende Kraft ist der erhöhte Verdunstungsfluss j_{evap} an der Trocknungsgrenze. Das Verhältnis zwischen der Partikelgeschwindigkeit und der Lösemittelgeschwindigkeit ist $\beta = \frac{v_p}{v_w} \approx 1$. In β sind die Unbekannten des exakten Prozesses auf mikroskopischer Ebene enthalten. Im Experiment sind einige Parameter direkt zugänglich, wie die Volumenkonzentration c , die Porosität ψ des entstehenden Opals und die Geschwindigkeit

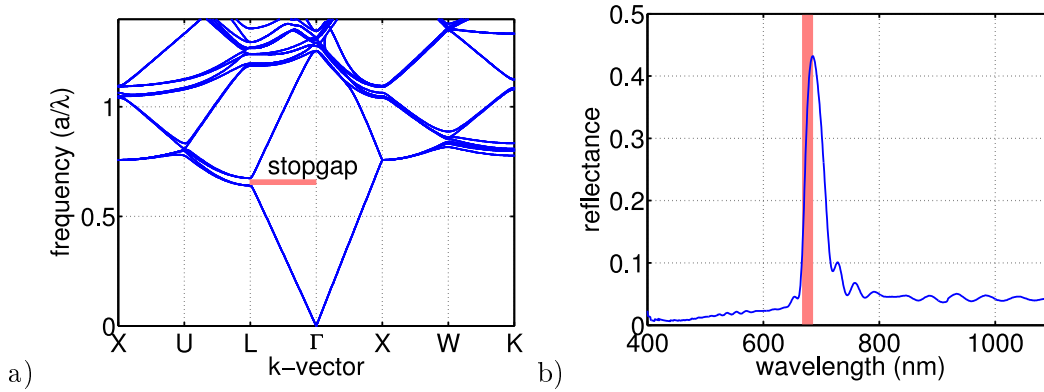


Abbildung 2.5: a) Bandstruktur eines Opals aus PMMA Nanokugeln ($\epsilon_{host} = 1; \epsilon_{sphere} = 2.05$). In $\Gamma - L$ -Richtung tritt ein Stopgap mit einer Zentralfrequenz von $f_0 = 0.658a/\lambda$ und einer relativen Größe von $\frac{\Delta f_{Gap}}{f_0} = 5.1\%$ auf. b) Reflektion eines Opal mit einem Kugeldurchmesser von $d \approx 315$ nm. Das Maximum liegt bei einer Wellenlänge von 690 nm. Die finale Position des Maximums, berechnet aus der Bandstruktur ist in Rot hinterlegt.

v_c , um die gewünschte Anzahl von Lagen einzustellen. Der geometrische Füllfaktor $1 - \psi$ liegt zwischen $(1 - \psi^{(1)}) = 0.605$ für eine Monolage und $(1 - \psi^{(\infty)}) = 0.74$ für einen unendlich dichten gepackten Kristall. Dabei nimmt der Einfluss der Randlagen immer weiter ab. Die Dicke h eines Opals ist dabei gegeben durch:

$$h^{(k)} = \left(1 + \sqrt{\frac{2}{3}}(k-1) \right) d \quad (2.23)$$

Obwohl die Opale gewöhnlich in $\Gamma - L$ -Richtung kristallisieren und dann eine hexagonale Oberflächenstruktur haben, können sie durch zusätzliche äußere Kräfte auch in andere Hochsymmetrierichtungen, zum Beispiel $\Gamma - X$ -Richtung mit einer quadratischen Oberflächenstruktur, kristallisieren [39]. Durch den Trocknungsprozess selbst entstehen Trocknungsrisse, da die Nanokugeln ebenfalls Lösemittel, welches beim Trocknen entweicht, enthalten. Durch die Schrumpfung der Kugeln bilden sich getrennte Bereiche mit Opalstücken, den sogenannten „Flakes“, die durch die Trocknungsrisse separiert sind. Durch spezielle Maßnahmen bei der Vorbehandlung der Kugeln (zum Beispiel Vakuumtrocken) oder durch spezielle Bedingungen beim Kristallisationsprozess [40] lassen sie diese Trocknungsrisse reduzieren, jedoch nicht vermeiden.

2.2.3 Photonische Eigenschaften

Die photonische Bandstruktur des Opals (Abbildung 2.5 a)) hat ein Stopgap in $\Gamma - L$ -Richtung (111) zwischen dem dritten und vierten Band bei der normierten Frequenz $f_0 = 0.658$ mit einer spektralen Breite von $\Delta f = 0.034$, was circa 5.1% entspricht. Für gegen die $\Gamma - L$ -Richtung verkippten Lichteinfall um den Winkel Θ schiebt das Stopgap ins Blaue. Die Reflektion für senkrechten Einfall liegt für einen Opal mit Kugeln mit einem Durchmesser von 315 nm bei einer Wellenlänge von 690 nm (Abbildung 2.5 b)). Die Verschiebung ins Blaue lässt sich beschreiben durch die Bragggleichung [23], die kombiniert mit dem Brechungsgesetz [41] das spektrale Verhalten beschreibt:

$$\lambda_{\text{Bragg}} = 2d_{\text{netz}} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \Theta} \quad (2.24)$$

Dabei ist d_{netz} der Netzebenenabstand und n_{eff} der effektive Brechungsindex der Struktur. Diese Gleichung gilt jedoch nur bis zu Winkeln Θ , bei denen noch keine weiteren Netzebenen angesprochen werden. Die Bandstruktur für einen Opal mit einem anderen Brechungsindexkontrast ist

strukturell sehr ähnlich, denn die Zentren der Streuer befinden sich an den gleichen Positionen im Kristall. Dies ist auch für den invertierten und konformal beschichteten Opal der Fall. Für einen größeren Brechungsindexkontrast öffnet sich das Stopgap weiter, wobei sich die Blauverschiebung etwas reduziert. So öffnet sich für einen invertierten Opal mit einer Siliziummatrix ($\epsilon = 11.9$) eine vollständige Bandlücke (4.25%) zwischen dem achten und neunten Band [27]. Die markanten Eigenschaften der oben beschriebenen PhK sind in der Tabelle 5.1 in Kapitel 5 dargestellt.

Neben diesem spektralen Reflex beugt der Opal durch seine Oberfläche das einfallende Licht. Damit jedoch ein Lichtreflex entsteht, muss die Beugungsbedingung

$$\vec{k}_{\parallel,inc.} = \vec{k}_{\parallel,diff.} + m \cdot \vec{R} \quad (2.25)$$

erfüllt werden. Hier ist m ein ganzzahliger Wert und \vec{R} ein Gittervektor. Die parallele Komponente des k-Vektors muss hierbei erhalten bleiben

2.3 Photovoltaik

Photovoltaik bezeichnet die „direkte“ Energieumwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie. Diese Energieumwandlung ist die Umwandlung einer entropiehaltigen Energie in eine entropiefreie Energie. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise ist in verschiedenen Lehrbüchern [42, 43] beschrieben. An dieser Stelle wird nur sehr grundlegend die Funktionsweise einer Solarzelle beschrieben. Weil das später vorgestellte Konzept des Zwischenreflektors speziell auf eine mikromorphe Tandemzelle zugeschnitten ist, wird diese Art Zelle im Einzelnen beschrieben. Der eigentliche Energieumwandlungsprozess von den Elektronenlochpaaren über die Ladungstrennung bis zur Auskopplung der Ladungsträger wird an dieser Stelle nicht detailliert beschrieben, da er im Wesentlichen durch die Halbleitereigenschaften definiert ist.

2.3.1 Energiekonversion in der Solarzelle

Eine Solarzelle besteht im Allgemeinen aus einem Halbleitermaterial mit einem eingebetteten pn-Übergang. An diesem entsteht eine Raumladungszone mit einem internen elektrischen Feld, da aus dem n-Gebiet Elektronen in das p-Gebiet und aus dem p-Gebiet Löcher in n-Gebiet diffundieren. In diesem Material werden Photonen absorbiert und erzeugen dabei Elektronen-Loch-Paare im dotierten Halbleitermaterial. Die Ladungsträger, die innerhalb einer Diffusionslänge um den pn-Übergang erzeugt werden, können in die Raumladungszone diffundieren, werden dort durch das elektrische Feld getrennt und in ihr jeweiliges Majoritätsladungsträgergebiet geführt. Dort haben sie hohe Lebensdauern und können am Kontakt abgegriffen werden.

Der Gesamtwirkungsgrad η einer Solarzelle kann in unterschiedliche Teilwirkungsgrade aufgespalten werden.

$$\eta = \eta_{\text{Thermodynamik}} \eta_{\text{Absorp}} \eta_{\text{Thermalisierung}} \eta_{\text{FF}} (\eta_{\text{Stromanpassung}}) \quad (2.26)$$

Dabei ist der Stromanpassungswirkungsgrad nur für Tandemzellen (siehe unten) von Belang, alle einfachen Solarzellen haben an dieser Stelle einen Teilwirkungsgrad von 100%. Um den gesamten Wirkungsgrad der Solarzelle zu erhöhen, kann an jedem Term separat angesetzt werden, um ihn zu erhöhen. Allerdings koppeln die einzelnen Terme mehr oder weniger stark untereinander und sollten daher immer zusammenhängend betrachtet werden. In dieser Arbeit werden die Einzelwirkungsgrade η_{Absorp} ; $\eta_{\text{Thermalisierung}}$; $\eta_{\text{Stromanpassung}}$ untersucht und optimiert. Im Folgenden werden die Einzelwirkungsgrade und deren Limitierungen kurz beschrieben. Einige Korrelationen und deren Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad werden dabei aufgezeigt.

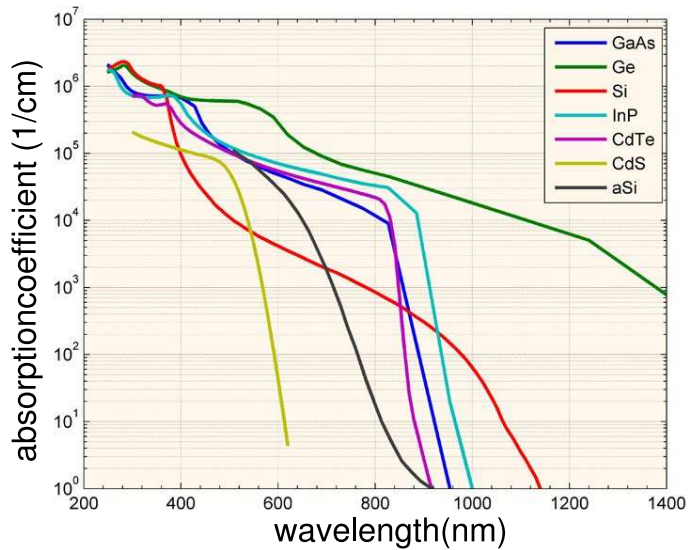


Abbildung 2.6: Absorptionskoeffizienten von gängigen Halbleitern, die in der Photovoltaik Einsatz finden. Deutlich ist der Unterschied zwischen direkten und indirekten Halbleitern, wie Galliumarsenid und Silizium, sichtbar. (pvcetrom.pveducation.org)

$\eta_{\text{Thermodynamik}}$

Thermodynamisch gesehen ist die Energiekonversion der Sonnenstrahlung in elektrische Energie eine Umwandlung einer entropiehaltigen in eine entropiefreie Energie. Dazu braucht es eine Carnotmaschine mit einem Wirkungsgrad von $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_A}{T_S} = 95\%$ für die Sonnentemperatur $T_S = 5800 \text{ K}$ und einer Absorbertemperatur $T_A = 300 \text{ K}$. Allerdings strahlt auch der Absorber seinerseits wieder Energie ab. Dies führt auf einen reduzierten Wirkungsgrad, den Landsbergwirkungsgrad, der maximal bei $\eta_{\text{Thermodynamik}} = 85\%$ liegen kann [42].

η_{Absorp}

Die Absorption A in der Solarzelle (im HL-Material) wird beschrieben durch das Beersche Gesetz,

$$A(d) = e^{-\alpha d} \quad (2.27)$$

wobei α der Absorptionskoeffizient des Absorbermaterials und d der optische Weg in der Solarzelle ist. Durch Oberflächenstrukturierung kann der Weg in der Zelle um den Faktor k verlängert werden und es gilt $d = kd_0$. Dies nennt man „Light-trapping“, wobei k der Light-trapping-Faktor ist. Der Absorptionskoeffizient α ist im Gegensatz zu k eine rein materialabhängige Größe. In ihn geht beispielsweise die Art der Bandlücke, direkt oder indirekt, ein. Im Idealfall eines perfekten Halbleiters mit der Bandlücke E_g werden Photonen gemäß

$$\alpha(\hbar\omega) = \begin{cases} 0 & \text{für } \hbar\omega < E_g \\ 1 & \text{für } \hbar\omega \geq E_g \end{cases} \quad (2.28)$$

absorbiert und definieren α so als Stufenfunktion. Im realen Halbleiter ist die Flanke nicht steil und auch im Kürzerwelligen nimmt die Absorbanz wieder ab (Abbildung 2.6).

Alle Photonen, die nicht absorbiert werden, sei es weil sie eine zu geringe Energie haben oder der optische Weg in der Solarzelle zu gering ist, tragen nicht zur Energieumwandlung bei und verringern den Teilwirkungsgrad η_{Absorp} . Durch ein anderes Material mit einer kleineren Bandlücke kann dieser Teilwirkungsgrad erhöht werden, jedoch direkt auf Kosten des Teilwirkungsgrad

$\eta_{\text{Thermalisierung}}$.

$\eta_{\text{Thermalisierung}}$

Die absorbierten Photonen erzeugen im Halbleiter heiße Elektronen und Löcher, die innerhalb von Pikosekunden zu den Bandkanten thermalisieren. Der Energieübertrag findet dabei durch Phononen statt und die Energie wird in Wärme umgesetzt. Diese Energie ist verloren und kann nicht genutzt werden. Je mehr Energie durch das Thermalisieren verloren geht, desto geringer ist der Teilwirkungsgrad $\eta_{\text{Thermalisierung}}$. Durch ein anderes Material mit einer größeren Bandlücke kann dieser Teilwirkungsgrad erhöht werden, jedoch direkt auf Kosten des Teilwirkungsgrad η_{Absorb} .

 η_{FF}

Der Füllfaktor (FF), der den Teilwirkungsgrad η_{FF} beschreibt, ist der Verlust, den man durch die Arbeitspunktwahl in der exponentiellen Diodenkennlinie erhält. Die maximal entnehmbare Leistung am Punkt maximaler Leistung (maximum power point (mpp)) $L_{\text{mpp}} = I_{\text{mpp}}U_{\text{mpp}}$ aus der Zelle ist das größtmögliche Produkt aus Strom und Spannung. Für eine Standard-Siliziumsolarzelle liegt dieser Teilwirkungsgrad ungefähr bei $\eta_{\text{FF}} \approx 80\%$.

Das Effizienzlimit η_{max} der Energieumwandlung für eine einfache Solarzelle ist gegeben durch $\eta_{\text{max}} = 31\%$, hergeleitet durch Shockley und Queisser [16]. Wenn zusätzlich noch nichtstrahlende Rekombinationsprozesse, wie zum Beispiel Auger Rekombination, einbezogen werden, reduziert sich das Limit zu $\eta_{\text{max}} = 28\%$ für Siliziumsolarzellen [44].

Das Verhältnis aus eingestrahlt Photonen und der extrahierten Elektron-Loch-Paaren wird als externe Quanteneffizienz (EQE) bezeichnet, während die interne Quanteneffizienz (IQE) das Verhältnis aus eingestrahlt Photonen und erzeugten Elektron-Loch-Paaren ist.

2.3.2 Mikromorphe Tandemsolarzelle

Bietet man Solarzellen nur Photonen in einem kleinen spektralen Intervall $\varepsilon_G < \hbar\omega < \varepsilon_G + \Delta\varepsilon$, also quasi monochromatisch, an und verarbeitet man die anderen Photonen mit Solarzellen mit anderen Bandabständen, so nennt man die zusammenarbeitenden Solarzellen „Tandemzellen“. Mit ihrer Hilfe sollen die Thermalisierungsverluste verringert und der Absorptionswirkungsgrad gesteigert werden [45].

Auf die Arbeitsweise eines solchen Tandemsystems soll im Folgenden eingegangen werden. Jede Zelle im Tandemsystem hat eine andere Bandlücke und eine dadurch definierte Zellspannung U_{oc} an den offenen Klemmen. Jedes absorbierte Photon, mit $\hbar\omega > E_{\text{gap}}$, soll ein Elektron-Loch-Paar erzeugen. Bei einem Tandemzellensystem aus zwei Zellen, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, soll für die Bandlücken folgendes gelten: $E_{2,\text{gap}} < E_{1,\text{gap}}$. Aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften absorbiert Zelle I das hochenergetische Licht und die Zelle II das niederenergetische Licht, für das Zelle I transparent ist. Durch die Tandemzelle werden die Wirkungsgrade η_{Absorb} und $\eta_{\text{Thermalisierung}}$ verbessert. Wenn man nur eine Zelle vom Typ I hätte, würden die gesamten Photonen mit einer kleineren Energie als die Bandlücke der Zelle I völlig ungenutzt bleiben und durch die Zelle transmittiert werden. Hätte man nur eine Zelle vom Typ II würden die Photonen mit einer höheren Energie als die Bandlücke der Zelle I ihre erhebliche Überschussenergie durch Thermalisierung abgeben. Diese Verluste werden durch ein Tandem aus zwei Zellen zwar nicht verschwinden, aber sie werden merklich sinken. Ein Tandem mit unendlichvielen Einzelzellen, das das komplette Spektrum ohne Absorptions- und Thermalisierungsverluste ausnutzen kann hat einen Grenzwirkungsgrad von $\eta_{\text{max}} = 85\%$, dies entspricht genau dem Landsbergwirkungsgrad.

Die mikromorphe Tandemsolarzelle ist eine Dünnschichtsolarzelle, die aus zwei Zellen mit unterschiedlichen elektronischen Bandlücken aufgebaut ist. Die mikromorphe Tandemsolarzelle besteht aus einer sehr dünnen (< 300 nm) amorphen Silizium Topzelle (a-Si:H) (der Sonne

zugewandt), bei der die einzelnen Atome keine Fernordnung mehr aufweisen, und einer mikrokristallinen Silizium Bottomzelle ($\mu\text{c-Si:H}$) (hinter der Topzelle; der Sonne abgewandt). Beide

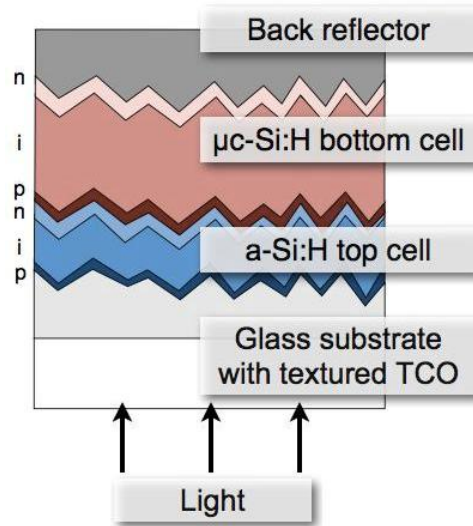


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der Tandemzelle bestehend aus der a-Si:H Topzelle und der $\mu\text{c-Si}$ Bottomzelle. Zur Kontaktierung ist an der sonnenzugewandten Seite ein transparentes leitfähiges Oxid (TCO) und unter der Bottomzelle ein Metallkontakt mit Rückseitenreflektor abgeschieden.

Zellen liegen übereinander, sind serienverschaltet und werden durch eine transparentes leitfähiges Oxid (TCO) und einen Rückseiten-Metall kontaktiert (Abbildung 2.7). Eine Tandemsolarzelle muss immer im System mit der Strahlungsquelle gesehen werden, denn die optimale Aufteilung der Bandlücken hängt direkt vom eingestrahlt Spektrum ab [42]. Repräsentative Ströme der beiden Zellen wurden mit $j_{\text{a-Si}} = 10.7 \text{ mA/cm}^2$ und $j_{\mu\text{c-Si}} = 12.5 \text{ mA/cm}^2$ im Tandem gemessen [46]. Diese Stromdifferenz zwischen den beiden Teilzellen resultiert aus den individuellen Absorptionsprofilen und der spektralen Verteilung der Sonnenstrahlung.

Die amorphe Topzelle produziert einen kleineren Strom als die Bottomzelle, weil sie viel dünner ist als diese und legt durch die Serienverschaltung den Strom des gesamten Tandems fest. Dadurch limitiert sie den obenerwähnten Teilwirkungsgrad $\eta_{\text{Stromanpassung}}$. Eine dickere a-Si:H Schicht als 300 nm für die Topzelle ist nicht möglich wegen den kurzen Diffusionslängen der Löcher.

Im Unterschied zum kristallinen Silizium fehlt im amorphen Silizium die Fernordnung. Durch die vielen Defekte entstehen freie Zustände in der Bandlücke und die Fluktuationen der Bindungslängen und -winkel führt zu Valenz- und Leitungsbandausläufern. Daher lässt sich keine eindeutige Bandlückenenergie bestimmen. Typischerweise liegt diese im Energiebereich von $E_{T_{\text{auc}}} \approx 1.7 \text{ eV}$ bis $E_{T_{\text{auc}}} \approx 1.9 \text{ eV}$. Die eigentliche Solarzelle ist eine pin Struktur, bei der eine sehr dünne, stark p-dotierte Schicht (10 – 30 nm) gefolgt wird von einer intrinsisch gewachsenen Schicht und einer stark n-dotierten Schicht (10 – 30 nm). In einer solchen Zelle werden die Ladungsträger durch das eingebaute Potential, welches ein elektrisches Feld induziert, getrennt.

Der ersten Zelle folgt eine $\mu\text{c-Si}$ pin Zelle, die im Regelfall zwischen 1 μm und 2 μm dick ist. Dieser folgt ein Rückseiten TCO und einem metallischen Rückkontakt.

3 Experimentelle und theoretische Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen und theoretischen Methoden vorgestellt, die nötig sind, um die in dieser Arbeit verwendeten opalbasierten photonische Kristalle herzustellen, sie zu charakterisieren und ihre Eigenschaften zu simulieren.

3.1 Kristallherstellung

Die Herstellung von künstlichen invertierten Opalen verläuft in fünf Schritten (Abbildung 3.1). Der Reinigung und Vorbehandlung des Substrates (a)) folgt die Kristallisation eines Opals (b)), der später als Templat dient. Anschließend wird der Opal zur Stabilisierung im Ofen leicht erhitzt (c)). Die Invertierung des Opals erfolgt durch eine konformale Beschichtung von Zinkoxid mittels atomarer Schichtdeposition (ALD) (d)) und schlussendlich wird der ursprüngliche Opal durch naßchemische Methoden entfernt (e)). Im Folgenden werden die Einzelheiten dieses Verfahrens beschrieben.

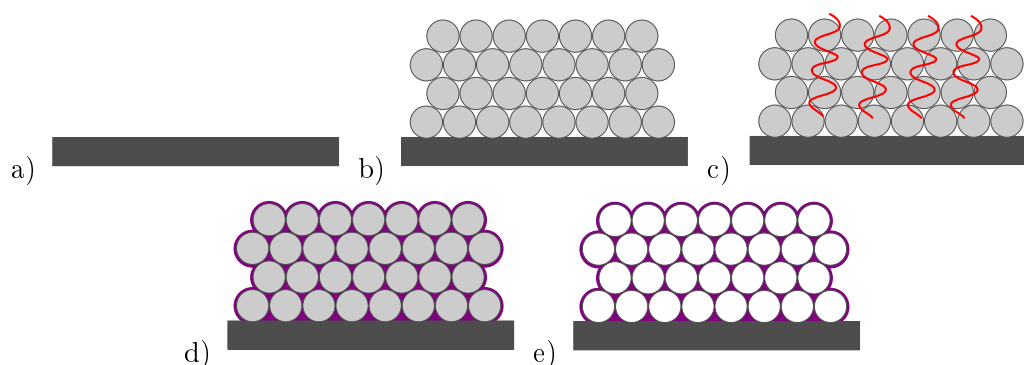


Abbildung 3.1: Schematische Herstellung eines konformal beschichteten Opals. a) Vorbehandlung des Substrates, um die Oberfläche zu hydrophilisieren, b) Wachstum eines Opals, c) Erhöhung der Stabilität durch kurzes Erhitzen im Ofen, d) konformales Invertieren mittels ALD und e) Entfernen des Templates durch organisches Lösemittel.

Das Wachstum kann prinzipiell in alle Hochsymmetrierichtungen erfolgen, allerdings ist es auf glatten Substraten in $\Gamma-L$ -Richtung energetisch bevorzugt [36, 47]. Die Oberfläche hat dann eine hexagonale Symmetrie (C_6) und das Stopgap bildet sich in Wachstumsrichtung aus. Zusätzlich wird in dieser Arbeit auch das erzwungene Wachstum in $\Gamma-X$ -Richtung untersucht. Für diese Richtung hat die Oberfläche eine quadratische Symmetrie (C_4). Das Stopgap ist hierbei vierfach entartet und bildet sich unter einem Winkel von 54.7° , gemessen zur Wachstumsrichtung, aus.

3.1.1 Substratvorbehandlungen

Vor der eigentlichen Opalherstellung werden die Substrate vorbehandelt, um einen Meniskus für den Kristallisationsprozess zu gewährleisten. Für das Wachstum in $\Gamma-L$ -Richtung werden als Substrate Standardobjektträger aus Glas, polierte Siliziumwafer sowie flache und texturierte

a-Si:H Schichten verwendet. Für das Wachstum in $\Gamma - X$ -Richtung werden ebenfalls Standardobjektträger, Si-Solarzellen mit und ohne invertierten Pyramiden-Oberflächen und vorstrukturierte Glas- und Si-Wafer benutzt. Die kolloidalen Nanokugeln sind in Wasser gelöst und müssen kontrolliert trocknen, um in einem homogenen Film zu kristallisieren (siehe Abschnitt 3.1.2). Dazu ist die Ausbildung eines Meniskus unerlässlich. Eine notwendige Bedingung für die Existenz des Meniskus ist ein Kontaktwinkel von $\alpha_{Cont} < 90^\circ$, was einer hydrophilen Oberfläche entspricht. Um die Kontaktwinkel des Lösungsmittels gegenüber der Oberfläche zu verändern, werden die Substrate materialabhängig vorbehandelt. Glassubstrate werden mit einer 7-molaren Natriumhydroxidlösung ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$) vorbehandelt. Glatte und texturierte Siliziumoberflächen werden mit einer Piranha-Lösung, einer Mischung aus Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure ($1/3\text{vol. H}_2\text{O}_2 + 2/3\text{vol. H}_2\text{SO}_4$), für 15 min behandelt. Eine weniger aggressive Vorbehandlung stellt die Anwendung eines Sauerstoff-Plasmas dar, dies hydrophilisiert die Oberfläche ebenfalls; hierbei reichen Behandlungszeiträume von ca. einer Minute aus. Dieses Verfahren ist sowohl auf Glas- als auch auf Siliziumoberflächen anwendbar.

3.1.2 Opalherstellung

Die Opale werden aus monodispersen PMMA-Nanokugeln mit verschiedenen Kugeldurchmessern kristallisiert. Die Herstellung der dünnen Opalfilme kann durch verschiedene Techniken geschehen. Die qualitativ hochwertigsten Opale werden in dieser Arbeit mit vertikalem Tauchziehverfahren produziert. Hierbei wird das Substrat in die kolloidale Lösung getaucht und sehr langsam wieder herausgezogen (Geschwindigkeiten bis zu 3.25 mm/h). Direkt an der Oberfläche der Lösung bildet sich der Meniskus und an dessen Spitze die Trocknungsgrenze (siehe Schema in Abbildung 3.2 a)). Im Experiment wird dabei das Substrat mit einer Geschwindigkeit im Bereich von Millimetern pro Stunde aus der Kugellösung gezogen. Dazu wird ein mit 1:250000 unteretzter Elektromotor benutzt, der die Probe, die an einem 50 μm dicken Invar-Faden hängt, bewegt. Zum Schutz vor der Umwelt ist der gesamte Aufbau eingehaust. Durch die extrem geringe Zuggeschwindigkeit kann ein Herstellungsvorgang bis zu 24 Stunden dauern. Bei solchen Zeiträumen werden die Nanokugeln während des Ziehvorgangs kontinuierlich bewegt (z. B. durch Rühren), um dem Sedimentieren der Kugeln entgegenzuwirken und eine gleichmäßige Partikelkonzentration während der Kristallisation zu gewährleisten. Diese Art der Opalherstellung hängt hauptsächlich von der Konzentration c der Nanopartikel in der Lösung, von der Zuggeschwindigkeit v_{dip} und der Umgebungstemperatur ab. Wesentlich schneller ist die Rakelmethode, bei der ein Kolloidreservoir mit einem Rakel mit einer Geschwindigkeit im Bereich von bis zu 12.5 Millimetern pro Sekunde über das Substrat gezogen wird (siehe Schema in Abbildung 3.2 b)). Die eigentliche Kristallisation, sprich die Trocknung, geschieht dann losgelöst vom Auftragen der Kolloidlösung. Da hierbei kein unerschöpflicher Kugelvorrat vorhanden ist und die Trocknung ein hoch dynamischer Vorgang ist, ist die Dicke des Kristalls ortsabhängig.

Neben Opalwachstum in $\Gamma - L$ -Richtung ist es auch möglich, durch strukturierte Substrate die erste Schicht des Opals vorzugeben und so beispielsweise das Wachstum in $\Gamma - X$ -Richtung zu favorisieren [48]. Der Effekt der Vorstrukturierung lässt jedoch nach einigen Kugellagen nach und der Opal wächst in $\Gamma - L$ -Richtung weiter. Nach ungefähr 5-6 Monolagen hat sich der Effekt des ebenen strukturierten Substrates völlig herausgewachsen [47].

Anders als beim vertikalen Tauchziehen oder der Rakelmethode wird bei der Rotationsbeschichtung (siehe Schema in Abbildung 3.2 c)) eine äußere Scherkraft in das System eingebracht um einen Opal zu kristallisieren. Hierbei wird Kolloidlösung auf dem Substrat verteilt und unter konstanter Rotation getrocknet. Die dabei auftretenden Scherkräfte ermöglichen es, ein Wachstum in $\Gamma - X$ -Richtung zu erzielen [39].

Nach der Trocknung der Opale ist die Stabilität der sich berührenden Nanokugeln aufgrund fehlender anziehender Kräfte sehr begrenzt. Durch eine Erhitzung der Opale für wenige Minuten

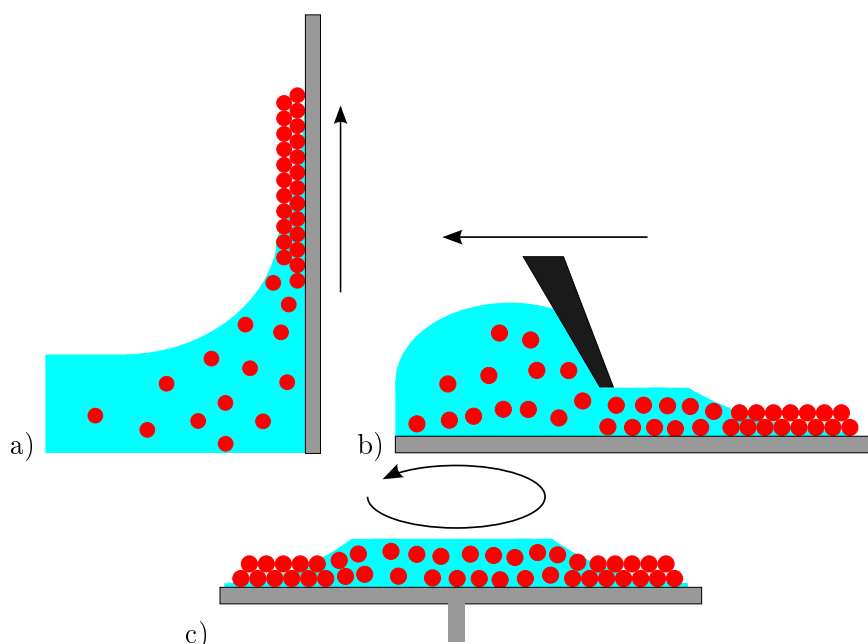
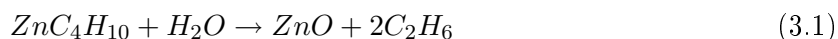


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Methoden zur Kristallisation von Opalen. a) Vertikales Tauchziehen, bei dem das Substrat langsam aus einem Kolloidreservoir gezogen wird. b) Rakelverfahren, bei dem die Kugellösung mit einem Rakel über das Substrat gezogen wird und der Kristall anschließend trocknet. c) Rotationsbeschichtung, bei der die Kugellösung per Hand in einer dünnen Schicht aufgetragen wird und während der Rotation trocknet.

leicht unterhalb der Glastemperatur der Nanokugeln (3 min bei 95°C) bilden sich zwischen den Kugeln Verbindungsstege, die den Opal zu einem Objekt verbinden und so die Stabilität erhöhen.

3.1.3 3D-Beschichtung von Opalen

Das Einbringen einer dielektrischen Matrix in die Lücken des Opals kann durch Infiltration geschehen. Dabei wird der komplette Luftraum des Opals mit Material aufgefüllt (26% Volumenanteil) [27]. Eine konformale Beschichtung, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, invertiert den Opal nur unvollständig (24% Volumenanteil). Als Beschichtungsmethode wird in dieser Arbeit eine spezielle Form der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), die atomare Schichtabscheidung (atomic layer deposition (ALD)), verwendet. Diese nutzt die chemische Reaktion von gasförmigem Diethylzink (DEZ) ($\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$) mit gasförmigem Wasser (H_2O), um schichtweise Zinkoxid (ZnO) abzuscheiden [49].



Es werden hier nur die dem Gas zugänglichen Oberflächen beschichtet. Sobald die kleinsten Lücken in der Opaloberfläche geschlossen sind, dringt kein Material mehr ins Innere der Struktur, so dass die Invertierung beendet ist. Im Gegensatz zur CVD, bei der die Reaktanten gleichzeitig in die Reaktionskammer geleitet werden, werden sie bei der ALD zyklisch nacheinander in die Reaktionskammer eingelassen (Abbildung 3.3). Der ALD Prozess ist ausschließlich reaktionslimitiert und erlaubt daher eine sehr genaue Kontrolle der abgeschiedenen Schichtdicken. Die eigentliche Reaktion in der Reaktionskammer wird in 4 Schritte unterteilt. Im ersten Schritt wird ein Gaspuls (typischerweise 200 ms) Wasserdampf in die Kammer eingeleitet. Das Wasser adsorbiert auf der gesamten Oberfläche und damit auch auf den Kugeln des Opals. Im zweiten Schritt wird das nicht adsorbierte Wasser durch einen Stickstoffgaspuls (typischerweise 3 s) ausgeblasen. Der dritte Schritt ist die Einleitung eines Gaspulses DEZ (typischerweise 200 ms).

Dieser reagiert mit dem an der Oberfläche adsorbierten Wasser und bildet Zinkoxid. Die Nebenreaktionsprodukte und das überschüssige Diethylzink werden im vierten Schritt mit einem Stickstoffpuls ausgeblasen. Dieser Zyklus (Schritte 1-4) wird nun solange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Die Wachstumsrate (Dicke pro Zyklus) hängt dabei stark von

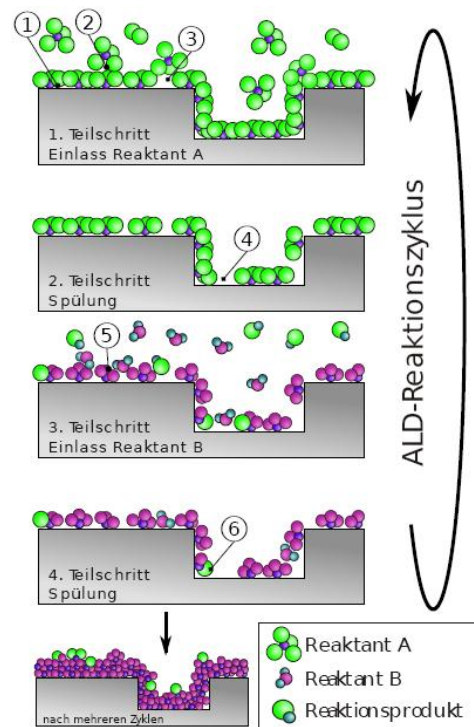


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Schichtwachstums während eines Zyklus in der ALD. Der Zyklus besteht aus der Adsorption der ersten Vorläufersubstanz (hier: Wasser), einem Spülvorgang der die nicht adsorbierten Reste des Vorläufers entfernt, der Reaktion mit der zweiten Vorläufersubstanz (hier: DEZ) und der finalen Entfernung von Reaktionsprodukten und Reaktionsresten.

den Prozessparametern, wie der Temperatur oder den Drücken in der Reaktionskammer, ab und liegt typischerweise im Bereich von $0.7 - 1.2 \text{ \AA}$ pro Zyklus bei einer Beschichtungstemperatur von ca. 85°C . Diese vergleichsweise niedrige Temperatur verhindert die Zersetzung des Opals, der eine Glasatemperatur von ungefähr 105°C hat.

Mittels ALD ist auch die Abscheidung von aluminiumdotiertem ZnO (ZnO:Al) möglich, dazu wird alle n Zyklen ein Zyklus mit Trimethylaluminium (TMA) ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Al}$) statt DEZ gefahren. Aufgrund des inselartigen Wachstums entsteht bei einem Zyklus keine geschlossene Lage aus Aluminiumdioxid und daher kann dies als Dotierung angesehen werden [50]. Diese Dotierung beeinflusst ebenso wie die Abscheidetemperatur die Leitfähigkeit des ZnO [51].

In dieser Arbeit wurden die Proben mit einer BENEQ TFS 200¹ prozessiert oder durch die ALD (Cambridge Savannah) am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in der Arbeitsgruppe von M. Knez.

3.1.4 Invertierung von Opalen

Das Entfernen der Opalschablone erfolgt mit dem organischen Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF). Dieses Lösungsmittel löst die PMMA Nanokugeln auf und greift das Matrixmaterial (ZnO) nicht an. Durch die sehr gute konformale Beschichtung mittels ALD muss das THF aktiv

¹Spezifikationen: www.beneq.com

bewegt werden, andernfalls wird das gelöste Material nicht aus dem PhK abtransportiert. Dazu kann eine Extraktionsanlage benutzt werden, in der das THF bei einer Temperatur von $T = 85^\circ C$ zirkuliert. Alternativ kann dies auch durch einen Extraktionsvorgang, bestehend aus einem THF-Bad und anschließendem Spülen mit Wasser, geschehen. Dieser wird wiederholt bis sich durch optische Messung die Invertierung zeigen lässt. Je nach Probenart kommen beide Möglichkeiten zum Einsatz.

3.2 Charakterisierung

Der praktische Einsatz der opalbasierten PhK verlangt nach bestimmten optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften, die teilweise untereinander verknüpft sind. Daher werden vielfältige Methoden eingesetzt: für die Strukturaufklärung Rasterelektronenmikroskopie (REM), fokussierte Ionenstrahlen (FIB) sowie Lichtmikroskopie. Die optische Charakterisierung erfolgt mittels Transmissions-, Reflektions-, Beugungsspektroskopie und die elektrische mit Kennlinienmessungen und elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie (EIS). Neben diesen experimentellen Techniken wurden auch Simulationen durchgeführt, die Bandstrukturechnungen, Absorptionssimulationen und Spektrensimulationen einschließen.

3.2.1 Strukturaufklärung

Rasterelektronenmikroskop (REM): Hochvergrößerte Aufnahmen der Probenoberfläche werden mit dem REM realisiert. Dabei werden die Materiewelleneigenschaften von hochenergetischen Elektronen benutzt, um die Auflösung im Vergleich zum optischen Mikroskop zu vergrößern. Die Elektronen schlagen detektierbare Sekundärelektronen aus der Probenoberfläche woraus sich eine Abbildung der Oberfläche ergibt. Im Besonderen können Defekte im invertierten Opal und Oberflächenbeschaffenheiten dargestellt werden. In dieser Arbeit wurden die REM-Bilder mit dem Jeol 6700F aufgenommen, für Längenmessungen aus Bildern wurde nachträglich die Pixelanzahl der Struktur mit der Pixelanzahl der Skala verglichen.

Fokussierte Ionenstrahl Präparation (FIB): In dieser Arbeit wird die FIB für die Strukturaufklärung in Kombination mit einer Strukturbearbeitung eingesetzt. Dazu werden prinzipiell zwei verschiedene Geräte benutzt: ein Bearbeitungsgerät, das mittels hochenergetischen Galliumionen Material abtragen kann und ein Rasterelektronenmikroskop für die entsprechende Visualisierung. Eine besondere Technik ist das so genannte „slicing“, bei dem die Probe Scheibe für Scheibe (ca. 25 nm Scheibendicke) abgetragen und jeweils ein REM Bild der Struktur gemacht wird. So werden zum Teil mehrere hundert Bilder aufgenommen, um die 3D-Struktur der Probe aufzuklären. Die FIB-Schnitte in dieser Arbeit wurden mit der Zeiss NVision 40 und der Zeiss Crossbeam 1540 erstellt.

Optische Mikroskopie: Die optische Mikroskopie wird eingesetzt um größere Strukturen, wie Trocknungsrisse in den Opalen oder makroskopische Oberflächenstrukturierungen zu beobachten. Die benutzten Mikroskope sind das Olympus BX51 und BX61 mit einer bis zu 1000fachen Vergrößerung. Für die Darstellung von Rauigkeiten und Streuung kann das Mikroskop auch im Dunkelfeldmodus betrieben werden.

3.2.2 Optische Charakterisierung

Die optische Charakterisierung in dieser Arbeit umfasst im Wesentlichen die Spektroskopie in verschiedenen Wellenlängenbereichen. Die Opale und invertierten Opale aus Nanokugeln wurden

bei Wellenlängen von 300 nm - 1500 nm untersucht. Aufgrund der Skalierbarkeit der Maxwellgleichungen können auch optische Messungen bei größeren Wellenlängen gemacht werden. So wurden einige invertierte Opale für den Mikrowellenbereich hergestellt und entsprechend dort untersucht.

Optische Spektroskopie: Durch optische Spektroskopie werden Eigenschaften wie Transmission und Reflektion einer Probe bestimmt. Der spektroskopische Aufbau besteht aus einer breitbandigen Lichtquelle, einer fokussierenden Optik, einem Probenhalter auf einem Goniometer, einem Monochromator und einem Detektor (Abbildung 3.4). Die Probe und eine optische Faser sind auf einem Goniometer montiert und deren Drehwinkel können unabhängig voneinander variiert werden. Dadurch sind winkelabhängige Transmissions-, Reflektions- und Beugungsmessungen möglich. Durch den Aufbau kann die $\Theta - 2\Theta$ -Bedingung bei den Reflektionsmessung für Reflektionswinkel größer als 10° eingehalten werden. Für Halbraumintegrationsmessungen kann dem Detektor eine 2-Zoll-Integrationskugel vorgeschaltet werden. Mit dieser sind ebenfalls winkelintegrierende Transmissions- und Reflektionsmessungen möglich. Weil die Lichtquelle nicht absolut kalibriert ist, besteht eine Messung immer aus einer Referenzmessung und einer Probenmessung. Die Messung durch ein unprozessiertes Substrat oder an einem Spiegel bildet die Referenz $T_0, (R_0)$. In Kombination mit der Messung an der Probe $T_S, (R_S)$, ergeben sich die Transmission $T = \frac{T_S}{T_0}$ und die Reflektion $R = \frac{R_S}{R_0}$. Durch die Integrationskugel ergeben sich

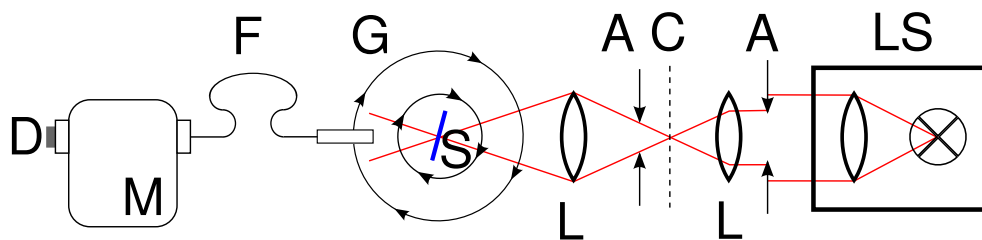


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des spektroskopischen Aufbaus: Halogen/ Xenon-Lichtquelle (LS) mit Kollimatorlinse; Irisblenden (A), Linsen (L), Chopper (C), Goniometer (G), Probe (S), Faser mit Einkoppeloptik (F), Monochromator (M), Detektor (D). Im Schema nicht abgebildet ist der Lock-In-Verstärker, die Mikrocontrollersteuerung des Goniometers und der Messcomputer.

weitere Optionen für Transmission- und Reflektionsmessungen von Beugungs- und Streulicht. Wird beispielsweise die Probe auf den Eingang der Integrationskugel gebracht und der zentralen Ordnung der Transmission das Verlassen der Kugel ermöglicht, so lässt sich (auch spektral aufgelöst) der Anteil des gebeugten und gestreuten Lichtes bestimmen. Auch hier besteht die Messung auf einer Referenz- und einer Probenmessung $S = \frac{S_S}{S_0}$. Wird die Probe an den Ausgang der Kugel gebracht, so lässt sich auf analoge Weise die Rückbeugungs- und Rückstreuungseffizienz bestimmen. Eine winkelaufgelöste Messung, bei der nur der Detektor bewegt wird, liefert spektral aufgelöst die Beugung in verschiedene Winkel. Dazu wird die Probe so montiert, dass ihre Reflexe in der Detektorebene liegen.

Zusätzlich dazu können mittels am BX51-Mikroskop (beschrieben unter Strukturaufklärung) angebrachten Spektrometers unter normalem Einfall Transmission und Reflektion eines lokal begrenzten Gebiets ($1 \mu\text{m}^2$) im Wellenlängenbereich von $\lambda = 380 \text{ nm} - 720 \text{ nm}$ aufgenommen werden.

Mikrowellenmessplatz: Phk mit Gitterkonstanten im Bereich von wenigen Zentimetern bilden ihre photonischen Eigenschaften im Mikrowellenbereich aus. Am Mikrowellenmessplatz kann die winkelabhängige Transmission mit Hilfe von Mikrowellen ($\lambda = 1.5 \text{ cm} - 3 \text{ cm}$) gemessen werden. Als Quelle der Mikrowellen dient ein Frequenzgenerator in Kombination mit einer Hornan-

tenne (Abbildung 3.5). Die Probe ist auf einem Rotationstisch montiert, so dass man den Einfallswinkel der Strahlung variieren kann. Ein Parabolspiegel sammelt die transmittierte Strahlung und reflektiert sie in eine Hornantenne, die als Detektor fungiert. Das aufgenommene Signal wird mit einem Leistungsmesser mit Vorverstärker gemessen und vom Computer aufgenommen. Der gesamte Aufbau ist geschützt durch einen mit mikrowellenabsorbierendem Material ausgekleideten Kasten [52].

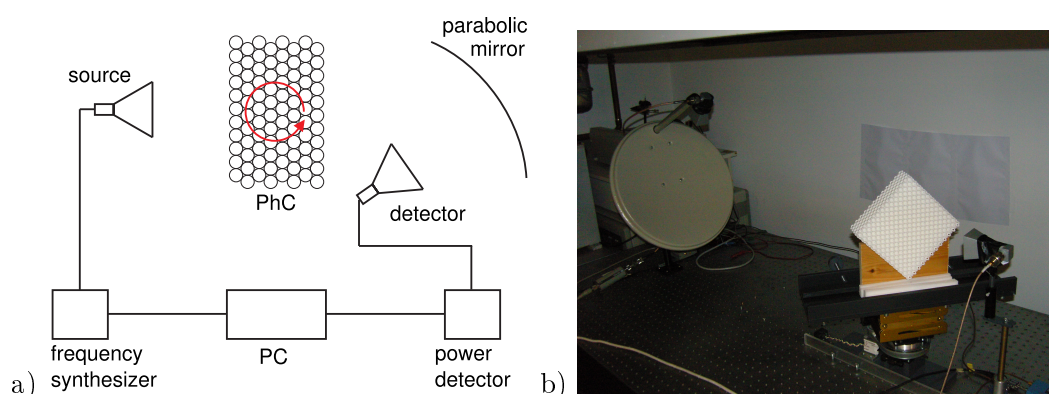


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau a) und Fotografie b) des Mikrowellenmessplatzes in Transmission: Der Kristall steht auf einem Goniometer zwischen einer Hornantenne, die als Mikrowellenquelle dient, und einem Parabolspiegel, der die transmittierte Strahlung in eine weitere Hornantenne, die als Detektor fungiert, reflektiert.

Ellipsometrie: Mit Hilfe der Ellipsometrie läßt sich im Allgemeinen die komplexe dielektrische Funktion eines Materials bestimmen. Hier wird sie dazu genutzt, um mit gegebener dielektrischer Funktion die Schichtdicke sehr exakt zu bestimmen. Dazu wird die dielektrische Funktion mit einem Cauchy-Modell oder mit einem generalisierten Oszillatormodell beschrieben und an eine Referenzmessung angepasst. Die so bestimmte dielektrische Funktion wird zur Beschreibung des Materials benutzt und durch die Variation der Schichtdicken an verschiedenen Messpunkten an die gemessene dielektrische Funktion angepasst [53].

3.2.3 Elektrische Charakterisierung

Neben den optischen Eigenschaften der invertierten Opale sind auch die elektrischen Eigenschaften für den Einsatz in der Photovoltaik wichtig. In Solarzellen kann ein Widerstand einen zusätzlichen Ohmschen Verbraucher darstellen und die Effizienz der Zelle verringern oder die Zelle unbrauchbar machen.

Leitfähigkeitsmessungen: Im Gleichstrom-Modus werden mittels einer Strommessung in Abhängigkeit einer angelegten Spannung durchgeführt und anschließend mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes umgerechnet. Der Leitwert G berechnet sich nach:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad (3.2)$$

wobei R der Widerstand, I der Strom und U die Spannung ist. Durch die Messung der Kennlinie lassen sich Aussagen des elektrischen Verhaltens machen. Bei einem rein Ohmschen Verhalten ergibt sich eine lineare Kennlinie, während ein diodisches Verhalten zu einer exponentiellen Kennlinie führt.

Die Leitfähigkeit der invertierten Opale wird in Oberflächenleitfähigkeit und Volumenleitfähigkeit unterteilt. Bei diesen Messungen der hochporösen invertierten Opale ist es nicht trivial, diese Leitfähigkeiten unabhängig voneinander zu messen.

Das dynamische elektrische Verhalten bis zu einer Frequenz von 10^5 Hz kann mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt werden. Da das elektrochemische System bei diesem Verfahren nur geringfügig aus dem stationären Zustand ausgelenkt wird, kommt es nicht zu irreversiblen Systemveränderungen. Es können parallele und mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufende Teilprozesse erfasst und ausgewertet werden.

Das Messprinzip beruht auf einer sinusförmigen Potentialanregung U mit der Frequenz ω und einer Messung der Stromantwort I des Bauteils. Daraus berechnet sich der Wechselstromwiderstand Z zu:

$$Z(i\omega) = \frac{\Delta U e^{i\omega t}}{\Delta I e^{i\omega t + \varphi}} \quad (3.3)$$

wobei φ die Phasenverschiebung der Stromantwort ist. Der Realteil von Z entspricht dann dem Wirkwiderstand und der Imaginärteil dem Blindwiderstand. Bei einer sinusförmigen Anregung liefert ein Ohmscher Widerstand keine Phasenverschiebung, wohingegen ein kapazitiver Widerstand eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ erzeugt.

Um reproduzierbare Messbedingungen bei diesen Messungen zu erhalten, wurde eine Schattenmaske hergestellt und diese durch Sputtern mit Gold auf die Probe übertragen. Durch die Meanderform der Maske ist die effektive Kantenlänge $W = 36$ mm und die Distanz zwischen den Kontakten $L = 1$ mm. Die Maske (Abbildung 3.6) hat damit ein Verhältnis von $W/L = 36$. Dabei wurden Sputterdicken von ca. 30 nm genutzt. Die größeren Flächen an den vier Ecken dienen zum Aufsetzen der Messspitzen auf die Probe.

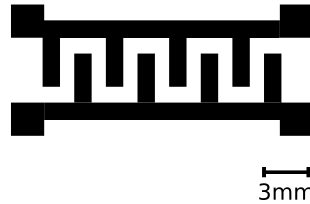


Abbildung 3.6: Schattenmaske mit einem Verhältnis von $W/L = 36$ die durch Sputtern auf die Probe übertragen wird. Eine weitere Maske, die speziell für kleinere Proben angefertigt wurde, hat die gleichen Spezifikationen ist jedoch nur ein Drittel so groß (Messbalken hat dort 1 mm).

3.2.4 Elektrooptische Charakterisierung

Zur finalen Charakterisierung von Solarzellprototypen dient die Messung der externen Quanteneffizienz (EQE). Dazu wird das gesamte Tandem mit Hilfe eines Kantenfilters mit rotem Licht beleuchtet, welches nur von der Bottomzelle absorbiert wird, um die Bottomzelle mit Ladungsträgern abzusättigen. Dann wird das Tandem mit spektral aufgelöstem monochromatischem Licht bestrahlt. Der dann zusätzlich gemessene Strom kann der Topzelle zugeordnet werden und liefert die Daten für die Topzelle. Wird umgekehrt die Topzelle abgesättigt so bestimmt man die Daten der Bottomzelle. Insgesamt ist dies eine spektral aufgelöste Strommessung einer Solarzelle unter einer definierten Beleuchtung. Die EQE wird dann aus dem Verhältnis aus eingestrahltene Photonen und extrahierten Ladungsträgern bestimmt. Die EQE kann schlussendlich zur Abschätzung des Kurzschlussstroms j_{sc} verwendet werden,

$$j_{sc} = \frac{e}{hc} \int_0^\infty \lambda \cdot EQE(\lambda) \cdot P(\lambda) d\lambda \quad (3.4)$$

wobei e die Elementarladung, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge und P die spektrale Strahlungsverteilung ist. Legt man während der Messung zusätzlich eine Spannung an die Solarzelle an, um die Ladungsträger zu extrahieren, so spricht man von einer „reversed bias“ Messung. Dies ist notwendig, wenn eine Zelle beispielsweise einen zu hohen Innenwiderstand hat. Diese Messungen verlangen nach einer leistungskalibrierten Lichtquelle und wurden daher am Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung durchgeführt.

3.3 Simulationsmethoden

Neben den experimentellen Techniken werden auch Simulationen zum Design und zur Konzeptentwicklung benutzt. Die Methode der „Ebenen Wellen“ (plane wave method (PWM)) wird zur Berechnung von Bandstruktur- und Isodispersionsflächen genutzt. Dadurch können beispielsweise winkelahhängige Effekte gezeigt werden. Hierfür hat sich das freie Programm mpb [54] bewährt. Optische Transmissions- und Reflektionsspektren 3D-PhK können mit der Methode der Streumatrizen [55, 56] schnell berechnet werden. Der verwendete Code wurde ursprünglich von A.v.Rhein geschrieben [57], jedoch im Rahmen dieser Arbeit mehrfach umgewandelt und um neue Geometrien ergänzt. Simulationen der Photonenaabsorption im Silizium einer Solarzelle mit einer photonischen Struktur, also dem gesamten Zellsystem, werden mit der Finite-Difference-Time-Domain-Methode (FDTD) durchgeführt. Mit dieser Methode werden der absorbierte Photonenstrom und Feldverteilungen im Material bestimmt.

Eine weitere Simulationsmethode ist eine semiempirische Simulation, in der gemessene Daten die Grundlage der Rechnungen bilden. Sie sind in diesem Fall direkt für ein bestimmtes Problem geschrieben und können daher direkte Aussagen und Empfehlungen machen. Diese Simulation wurde im Rahmen dieser Arbeit und der Dissertation von A. Bielawny entwickelt und programmiert [58].

3.3.1 Eigenwertsimulationen

Die Simulationen der Eigenwerte von photonischen Strukturen werden mit der PWM durchgeführt. Der Ausgangspunkt ist Gleichung 2.16, die die Bandstruktur beschreibt. Dies ist ein Eigenwertproblem, dessen Eigenwerte real und positiv sind, wenn alle Materialien dielektrisch sind. Die entsprechenden Eigenfunktionen sind orthogonal und repräsentieren ein vollständiges System. Aus diesem Grund wird nur das magnetische Feld berechnet und das elektrische Feld im Nachhinein durch einsetzen in die Maxwellgleichungen bestimmt. Da die Funktionen $\epsilon(\vec{r})$ und $u_{n,\vec{k}}^E(\vec{r})$ gitterperiodisch sind, können sie in Fourierreihen entwickelt werden.

$$u_{n,\vec{k}}^E = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} = \sum_{\vec{G}} \zeta_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.6)$$

Dabei ist \vec{G} ein Gittervektor, $u_{\vec{G}}$ die Fourierkoeffizienten der Blochfunktion und $\zeta_{\vec{G}}$ die Fourierkoeffizienten der inversen dielektrischen Funktion. Idealerweise haben Fourierreihen eine unendliche Anzahl von Termen, dies ist allerdings numerisch nicht möglich. Vor allem um die Sprünge in der Brechungsindexverteilung korrekt zu beschreiben, wird in der Regel eine große Anzahl von Termen zu ihrer Beschreibung benötigt. Die vereinfachte Eigenwertgleichung (2.16), in die die Reihen eingesetzt werden, ist zur Vollständigkeit noch einmal dargestellt.

$$\left(\nabla + i\vec{k}\right) \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \left(\nabla + i\vec{k}\right) \times \vec{u}_{n,\vec{k}}\right) = \omega_{n,\vec{k}}^2 \vec{u}_{n,\vec{k}} \quad (3.7)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 3.5 und 3.6 in Gleichung 3.7 und einen Koeffizientenvergleich erhält man ein homogenes Gleichungssystem mit n Gleichungen. Die Eigenfrequenzen können aus der Determinante in Abhängigkeit des gewählten k -Vektors der Blochfunktion bestimmt werden. Für einen geschlossenen k -Vektorpfad mit allen Hochsymmetrierichtungen in der BZ ergibt sich die Bandstruktur des PhK [54].

3.3.2 Spektrensimulationen mit der Streumatrix Methode

Die Streumatrix-Simulation (SMM) ist eine nicht-rigorese, matrixbasierte Simulationsmethode, die die einlaufenden Moden mit den auslaufenden Moden über die Streumatrix \underline{S} verknüpft. Die Streumatrix selbst verbindet die komplexen Amplituden von eingestrahlenen und auslaufenden Moden am streuenden Objekt (Abbildung 3.7) [55].

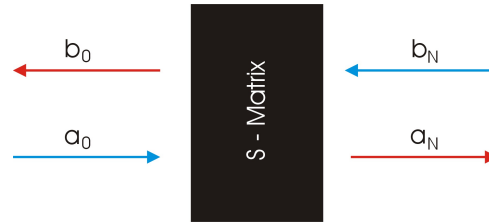


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Streumatrix, die die einlaufenden Moden a_0 und b_N mit den auslaufenden Moden a_N und b_0 verknüpft.

Die obigen Amplituden erlauben die Berechnung der Transmissions- und Reflektionskoeffizienten der Struktur. Die Streumatrix ist definiert als die Matrix, die die Amplituden der einlaufenden Moden (vorne und hinten) (a_0, b_N) mit den auslaufenden Moden (vorne und hinten) (b_0, a_N) verbindet.

$$\begin{pmatrix} a_N \\ b_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_N \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Die Streumatrix enthält alle Informationen über das streuende Objekt. Die Simulation mit dieser Methode kann in vier Schritte aufgespalten werden:

- Zerlegung der Struktur in Schichten, die homogen in z -Richtung und periodisch in x - und y -Richtung sind.
- Berechnung der Eigenmoden der einzelnen Schicht (2D-PhK Problem).
- Berechnung der Grenzflächenmatrix für aneinandergrenzende Schichten.
- Konstruktion der Streumatrix des gesamten Kristalls aus den Transfer- und Grenzflächenmatrizen durch ein iteratives Verfahren.

Um die Transmission zu berechnen, wird das finite Objekt in einzelne Schichten geteilt. Diese sind durch kontinuierliche Randbedingungen verbunden. Für jede einzelne Schicht wird nun die Streumatrix berechnet und dann kann im Anschluss die gesamte S-Matrix durch eine rekursive Vorschrift bestimmt werden. Dazu ist allerdings noch die Grenzflächenmatrix \underline{I} notwendig. Diese Matrix verbindet die Amplituden der einzelnen Schichten. Die Rekursionsformeln für die S-Matrix sind gegeben durch:

$$S_{11}(l, m + 1) = [I_{11} - S_{12}(l, m)I_{21}]^{-1}S_{11}(l, m) \quad (3.9)$$

$$S_{12}(l, m + 1) = [I_{11} - S_{12}(l, m)I_{21}]^{-1}[S_{12}(l, m)I_{22} - I_{21}] \quad (3.10)$$

$$S_{21}(l, m + 1) = S_{21}(l, m) + S_{22}(l, m)I_{21}S_{11}(l, m + 1) \quad (3.11)$$

$$S_{22}(l, m + 1) = S_{22}(l, m)I_{22} + S_{22}(l, m)I_{21}S_{12}(l, m + 1) \quad (3.12)$$

Um die Eigenmoden der einzelnen Schichten zu bestimmen, wird das magnetische Feld als ebene Welle in z-Richtung e^{iqz} angenommen. Das Feld wird aufgespannt in divergenzfreie Basisfunktionen, um $\nabla \cdot \vec{H} = 0$ zu garantieren:

$$\vec{H}(\vec{r}, z) = \sum_{\vec{G}} \left(\Phi_x(\vec{G}) \left[\vec{x} - \frac{1}{q}(k_x + G_x)\vec{z} \right] + \Phi_y(\vec{G}) \left[\vec{y} - \frac{1}{q}(k_y + G_y)\vec{z} \right] \right) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r} + iqz} \quad (3.13)$$

Hier sind \vec{x} , \vec{y} und \vec{z} die Einheitsvektoren der Koordinatenachsen, $\Phi_x(\vec{G})$ und $\Phi_y(\vec{G})$ sind die entsprechenden Koeffizienten. Setzt man dies in die zeitunabhängigen Maxwellgleichungen ein, so erhält man ein Eigenwertproblem [55]. Durch die Lösung werden die Eigenmoden einer einzelnen Schicht bestimmt. Die Grenzflächenmatrix zwischen zwei Schichten kann mit Hilfe des kontinuierlichen Feldübergangs an der Grenzfläche konstruiert werden. Die Amplituden in der Schicht hängen durch die Grenzflächenmatrix $I(l, l + 1)$ zusammen.

$$\begin{pmatrix} f_l a_l \\ b_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} \\ I_{21} & I_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{l+1} \\ f_{l+1} b_{l+1} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Hier ist l der Index der Schicht und f_l ist die Phasenmatrix, die die Phase der Wellenbewegung in z-Richtung beisteuert. Diese hängt vom Eigenwert und der Dicke der einzelnen Schicht ab. Mit all diesen Informationen lässt sich die gesamte Streumatrix für den Kristall berechnen und die Transmissions- und Reflektionskoeffizienten lassen sich über die z-Komponente des Poyntingvektors bestimmen.

In dieser Arbeit wurden mit dieser Methode die Transmissionen und Reflektionen von in z-Richtung endlichen Opalen und invertierten Opalen berechnet. Durch eine Variation der Parallelkomponente des k-Vektors kann schräger Lichteinfall eingeführt werden. In den Code können verschiedene PhK integriert werden. Aktuell sind Opale, beschichtete Opale und invertierte Opale (jeweils konformal und komplett), gewachsen in $\Gamma - L$ -Richtung und $\Gamma - X$ -Richtung integriert.

3.3.3 Absorptionssimulationen

Die Simulation der Photonabsorption in der Tandemzelle nutzt die rigorose FDTD-Methode [59–61], um die Maxwellgleichung zu lösen. Die Simulationen mit dieser Methode wurden mit dem frei verfügbaren Programm meep² und in Zusammenarbeit mit der Universität Jena von S. Fahr durchgeführt.

Die Maxwellgleichungen werden bei dieser Methode auf einem diskreten Gitter, dem sogenannten Yee-Grid, gelöst und deren Zeit- und Ortsableitungen als zentrale Differenzen genähert [62]. Am Beispiel des magnetischen Feldes $\vec{H}(\vec{r}, t)$ wird das Berechnungsschema verdeutlicht: die Zeitableitung wird mit den aus den Grundlagen bekannten Symbolbezeichnungen als Differenzenquotient geschrieben.

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\mu_0 \frac{\vec{H}(\vec{r}, t + \Delta t) - \vec{H}(\vec{r}, t)}{\Delta t} \right) \quad (3.15)$$

Eine Umstellung liefert das Feld zum folgenden Zeitschritt, dabei wird der Limes auf die gesamte Gleichung erweitert:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\vec{H}(\vec{r}, t + \Delta t) = -\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) \frac{\Delta t}{\mu_0} + \vec{H}(\vec{r}, t) \right) \quad (3.16)$$

²<http://ab-initio.mit.edu/meep/>

Auf dem diskreten Gitter erfolgt die Grenzwertbildung durch eine Verkleinerung der Zeitschritte Δt . Um dabei die Stabilität der Rechnung zu gewährleisten, ist der Zeitschritt korreliert mit der Maschenweite Δg .

$$\Delta t = 0.99 \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{\Delta g}{n_{max} c_0} \quad (3.17)$$

Für die Lichtgeschwindigkeit im Material $c = n_{max} c_0$ ist immer das Material mit der höchsten Brechzahl maßgeblich. Bei einer typischen Ortsauflösung von $\Delta g = 30$ nm entspricht ein Zeitschritt ca. 50 Attosekunden. So werden die elektromagnetischen Felder des zukünftigen Zeitpunkts berechnet aus den Feldern des aktuellen Zeitpunktes. Dazu müssen jedoch alle Felder und Materialeigenschaften zu diesem Zeitpunkt bekannt sein. Dies bedeutet, dass zu Beginn der Simulation das gesamte Rechengebiet initialisiert und die Quellen zeitabhängig in die Simulation integriert werden müssen.

Die Materialeigenschaften werden durch die komplexe dielektrische Funktion beschrieben. Opale und ZnO werden als absorptionsfreie Dielektrika modelliert; die Siliziumschichten werden durch eine künstliche Leitfähigkeit absorbierend. Die entsprechenden Materialdaten wurden für das a-Si aus der Literatur entnommen [63] und für das μc -Si mittels Ellipsometrie und photothermischer Deflektionsspektroskopie [64] am Forschungszentrum Jülich gemessen. Durch eine hinreichend große Laufzeit der Simulation wird näherungsweise ein Gleichgewichtszustand erreicht. Die lokale Dissipation des einfallenden Lichtes kann mit Hilfe der lokalen Permittivität und der Divergenz des ortsaufgelösten Poynting-Vektors bestimmt werden. In diesen gehen die komplexen ortsaufgelösten Feldamplituden ein. Eine Integration der lokalen Dissipation über das Raumgebiet eines Absorbermaterial ergibt die Absorption für die gewählte Wellenlänge. Iterieren über den spektralen Bereich liefert mit dem Sonnenspektrum gewichtet die Anzahl an absorbierten Photonen und so den Kurzschlussstrom. Dabei wird angenommen, dass jedes absorbierte Photon ein Elektron-Loch-Paar generiert. Das Licht wird als ebene Welle unter senkrechtem Einfall modelliert. Das Rechengebiet ist in die x- und y- Richtung periodisch fortgesetzt; für eine nicht periodische Geometrie wird hier ein Superzellenansatz genutzt, dazu wird das Rechengebiet so groß gewählt, dass die Felder an den periodischen Rändern nicht untereinander koppeln. In z-Richtung wird die Simulation durch perfekt absorbierende Ränder abgegrenzt (perfectly matched layer (PML)) [65].

3.3.4 Semi-empirische Simulationen

Diese Simulationen zielen auf die Berechnung des Kurzschlussstroms einer Solarzelle aus einer gegebenen externen Quanteneffizienz nach Gleichung (3.4). Die Zelle selbst wird durch ihre gemessene EQE repräsentiert. Die spektrale Leistungsverteilung $P(\lambda)$ ist das AM1.5 Sonnenspektrum (ASTMG173 von NREL), das noch in einen spektralen Photonenfluss $\Phi(\lambda) = \dot{n}(\lambda)$ umgerechnet werden muss,

$$\Phi(\lambda) = \dot{n}(\lambda) = P(\lambda) \frac{\lambda}{hc} \quad (3.18)$$

Durch eine Veränderung dieses Photonenflusses können nun weitere optische Schichten, wie zum Beispiel ein Zwischenreflektor, in die Simulation integriert werden. Die Schichten S werden beschrieben durch Transmission T , Reflektion R , Absorption A und Emission E in Abhängigkeit des einfallenden Lichts $\Phi(\lambda)$.

$$S(\lambda) = S_{T,R,A,E}(I_{Photon}(\lambda)) \quad (3.19)$$

Eine Faltung aller Schichten ($N = \text{Anzahl}$) in der richtigen Reihenfolge mit dem Sonnenspektrum als Startpunkt und der EQE der Solarzelle als Endpunkt liefert den Kurzschlussstrom J_{sc} .

$$J_{sc} = \Phi(\lambda) \otimes \bigotimes_{i=1}^N S(\lambda)_i \otimes EQE(\lambda) \quad (3.20)$$

Diese Art der Simulation muss jedoch immer auf das aktuelle Problem angepasst werden und durch eine Optimierungsfunktion ergänzt werden. So gibt es erhebliche Unterschiede zwischen Tandemsolarzellen und einfachen Solarzellen.

4 Konzepte zur Wirkungsgradsteigerung

Die verbesserte Ausnutzung der Sonnenstrahlung durch eine erhöhte Absorption oder verringerte Verluste ist für Solarzellentwicklungen eines der wichtigsten Ziele. Besonders für Dünnschichtsolarzellen sind aufgrund der sehr dünnen Absorberschicht Lichtfallenkonzepte sehr wichtig, um möglichst viel Licht zu absorbieren. Dies ist insbesondere bei schwachen Absorptionskoeffizienten nahe der elektronischen Bandkante nötig, da die Zellen wegen den begrenzten Ladungsträgerdiffusionslängen nicht unendlich dick hergestellt werden können.

In diesem Kapitel werden verschiedene optische Konzepte des Photonmanagements vorgestellt. In dieser Arbeit werden sie in vier Kategorien eingeteilt:

- Konzepte, die durch das Yablonivitch-Limit limitiert sind;
- Konzepte, die resonante Strukturen nutzen;
- Konzepte, die richtungs-selektive Strukturen nutzen;
- Konzepte, die spektral-selektive Strukturen nutzen.

Die grundlegenden Eigenschaften der unterschiedlichen Kategorien sind in der Tabelle 4 zusammengefasst. In den ausführlichen Beschreibungen werden die richtungs- und spektral-selektiven

	Yablonovitch limitiert	Resonante Strukturen	Richtungs-selektive Strukturen	Spektral-selektive Strukturen
maximale Wegverlängerung	$4n^2$	global: $4n^2$ spektral: $> 4n^2$	24300 bis $2.2 \cdot 10^6$	2 > 2 für Kombinationen
spektrale Breite	ganzes Spektrum	schmal	breit	breit
Winkelabhängigkeit	nein	stark	stark	gering
Physikalisches Prinzip	Lambertscher Strahler	Resonanz & Interferenz	Erhaltung des Etendue	Interferenz

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der unterschiedlichen Konzepte zum Lichtfalleneffekt in Solarzellen.

Strukturen besonders hervorgehoben, da diese beiden Konzepte in dieser Arbeit mit opalbasierten 3D-PhK umgesetzt werden.

Alle diese Konzepte erhöhen die Absorption im HL-Material und damit den Kurzschlussstrom j_{sc} . Dieser höhere Strom erbringt eine Erhöhung der Leistung oder erlaubt, bei ursprünglicher Leistung, eine Reduktion der Absorberdicke, die wiederum in einer erhöhten Materialeffizienz resultiert. Eine dünnere Zelle erhöht zudem die offene Klemmspannung weil die Volumenrekombination reduziert wird. So wird durch eine erhöhte Absorption der Gesamtwirkungsgrad η der Solarzelle erhöht.

4.1 Yablonovitch-limitierte Strukturen

Ein weit verbreitetes Mittel, um die Lichtabsorption zu erhöhen, ist eine Oberflächenstrukturierung, die dafür sorgt, dass das Licht unter einem flachen Winkel ins Silizium eintritt. Damit durchläuft es die Zelle nicht senkrecht, sondern schräg. Im optimalen Fall wird das Licht, welches nur schlecht absorbiert wird, durch die totale interne Reflexion für mehrere Durchläufe in der Zelle gehalten. Eine sehr effiziente Strukturierung ist die der invertierten Pyramiden [10], mit denen der Effizienzweltrekord für Siliziumsolarzellen aufgestellt wurde.

Die einfachsten künstlichen Lichtfallen (Abbildung 4.1) beruhen auf Strahlenoptik wie z.B ein Rückseitenspiegel, der eine Wegverlängerung von $k = 2$ bewirkt. Die Ausnutzung der totalen internen Reflexion ist jedoch weitaus effizienter. Dazu muss allerdings eine Randomisierung der Ausbreitungsrichtung des Lichts an einer Grenzfläche mittels eines Lambertschen Streuers erfolgen. Ein Lambertscher Streuer ist ein optisches Element, welches das gesamte Licht unabhängig von der Einfallrichtung diffus streut. Damit wäre die Leuchtdichte eines solchen Streuers richtungsunabhängig. Nach der Randomisierung, bei der dem Licht isotrop verteilte Ausbreitungsrichtungen gegeben werden, wird durch die totale interne Reflexion (Silizium $\phi_c = \arcsin\left(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{Si}}}\right) = 17^\circ$) der Großteil des Lichts zurück in die Zelle reflektiert. Durch Lambertsche Oberflächen sind Wegverlängerungen von $k = 4n^2$ (n =Brechungsindex) möglich, das entspricht für Silizium $k \approx 50$ ($n_{\text{Si}} \approx 3.4$) und wird auch Yablonovitch-Limit genannt [66]. Solche Oberflächen können sowohl für ein- als auch für multikristallines Silizium nasschemisch direkt ins Silizium geätzt werden. Für Dünnschichtsolarzellen können sie ins TCO geätzt [51] oder als strukturiertes TCO in einem CVD Prozess aufgewachsen werden [67]. Auch designte randomisierte Strukturen können den optischen Weg in der Zelle verlängern [9].

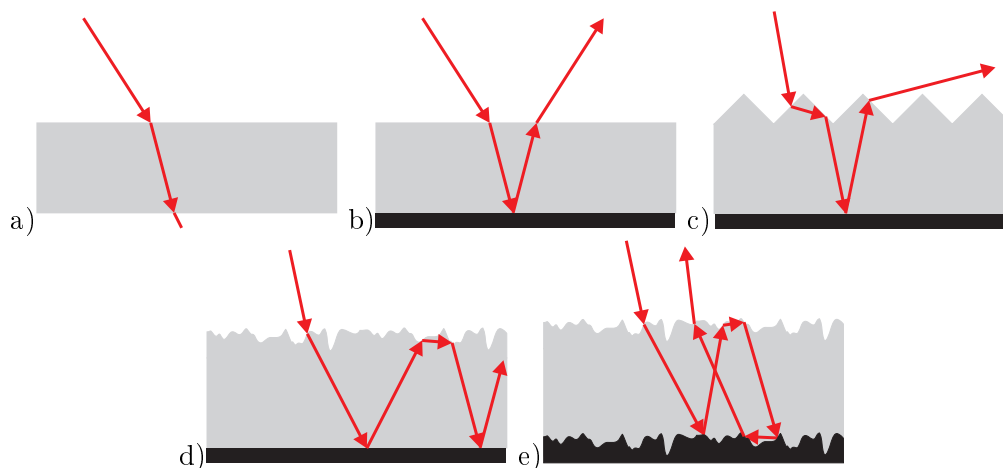


Abbildung 4.1: Heute eingesetzte Lichtfallenkonzepte: a) Absorber ohne Lichtfalle b) Rückseitenreflektor c) Invertierte Pyramiden d) Lambertscher Streuer e) Lambertsche Streuer an Vorder- und Rückseite.

4.2 Resonante Lichtfallen-Strukturen

Neben den Yablonovitch-limitierten randomisierten Strukturen können auch resonante Strukturen als Lichtfallen eingesetzt werden [8]. Beim optischen Rückseitengitter wird Licht, welches im photovoltaischen Absorber nur schwach absorbiert wird, in die erste oder höhere Ordnungen gebeugt (Abbildung 4.2a)), um eine signifikante Absorptionserhöhung zu erreichen. Diese Ordnungen propagieren möglichst parallel zur Oberfläche, um einen langen optischen Weg zu ermöglichen. Es hat sich gezeigt, dass nichtsymmetrische Gitter (sog. geblaztes Gitter) (Abbildung

4.2 b)) den symmetrischen Gittern überlegen sind [8], weil sie einen größeren Anteil des Lichtes in die erste und höhere Ordnungen beugen. Einen ähnlichen Ansatz bilden auch PhK an den

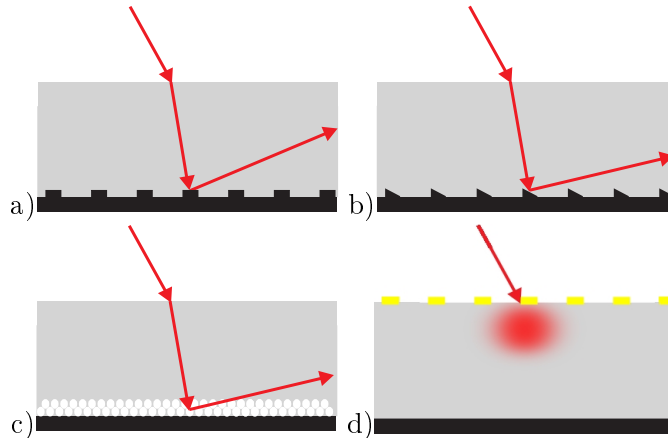


Abbildung 4.2: Lichtfallenkonzepte mit resonanten Strukturen: a) Beugungsgitter an der Rückseite b) geblazetes Rückseitengitter c) photonischer Kristall an der Rückseite d) metallisches Oberflächengitter.

Rückseiten von Solarzellen (Abbildung 4.2 c)). Diese sollen die Richtung des senkrecht einfallenden Lichts um 90° ändern, so dass es nahezu parallel zur Oberfläche verläuft, die Zelle nicht mehr verlassen kann und so einen quasi-unendlichen optischen Weg hat [68]. Damit hat der PhK auf der Rückseite der Zelle Ähnlichkeiten mit dem Rückseitengitter. Neben einfach dielektrischen Strukturen versprechen auch plasmonische Systeme mit ihren charakteristischen Resonanzen eine Absorptionserhöhung. Die Absorption dünner a-Si:H Zellen ($<100\text{nm}$) kann durch ein metallisches Streifengitter (Abbildung 4.2 d)) um bis zum 1.6-fachen erhöht werden [69]. In der Literatur wurden neben Streifengittern auch 2D metallische Gitter [70] und randomisiert aufgetragenen Partikeln [71] untersucht. Diese plasmonische Strukturen erzeugen die Absorptionserhöhungen durch Feldüberhöhungen im Nahfeld, Streuung und Beugung. Mit solchen zum Teil geometrisch sehr komplexen resonanten Strukturen kann spektral das Yablonovitchlimit übertroffen werden [72].

4.3 Richtungs-selektive Lichtfallen-Strukturen

Optische Filter mit richtungs-selektiven optischen Eigenschaften können dazu dienen, den Akzeptanzwinkel und damit auch den Reemissionswinkel der Solarzelle zu begrenzen. Denn während die Sonne die Zelle nur in einem kleinen Raumwinkel, der sich aus dem Sonnenraumwinkel und der Zirkumsolarlichtscheibe ($\approx 5^\circ$ Kegel) [73] zusammensetzt, bestrahlt, strahlt die Solarzelle selbst in den gesamten oberen Halbraum ab. Diese Raumwinkeldifferenz resultiert in einem vermeidbaren Verlustmechanismus [74]. Geometrische Konzentration der Sonnenstrahlung hat einen sehr ähnlichen Effekt, daher spricht man bei diesem Konzept auch von „nicht-geometrisch-konzentrierenden Konzentratoren“, oder auch von „konzentrierenden richtungs-selektiven Filtern“. Zur optimalen Nutzung bei starker Winkeleinschränkung muss die Zelle hierbei der Sonne nachgeführt werden.

Der grundlegende Aufbau einer Solarzelle mit richtungs-selektivem Filter (Abbildung 4.3 b)) beinhaltet neben dem richtungs-selektiven Filter selbst einen Lambertschen Streuer (einzeln dargestellt in Abbildung 4.3 a)). Im Idealfall ist dadurch die Strahlungsstärke $I(\Theta) \sim A \cos(\Theta)$, wobei A das Flächenelement und Θ der Abstrahlwinkel innerhalb der Zelle des Flächenelements ist. Ohne diesen Lambertschen Streuer würde nach einer Reflektion an der Rückseite der Solarzelle das Licht die Zelle auf Grund der Reziprozität des optischen Weges wieder verlassen. Mit

Streuer wird jedoch nach der Randomisierung und einer Reflektion an der Rückseite der Großteil des Lichts durch interne Reflektion im Absorber gehalten. Der richtungs-selektive Filter schränkt den Abstrahlkegel auf kleine Raumwinkel ein, dadurch wird der Lichtweg schwach absorbierter Photonen verlängert. Zusätzlich zur Verlängerung des optischen Weges werden Photonen, die durch strahlende Rekombination entstehen und isotrop in den vollen Raumwinkel abgestrahlt werden, durch den Filter in der Zelle gehalten. Dieser Effekt ist relevant, wenn die Solarzellen nah am strahlenden Limit arbeiten.

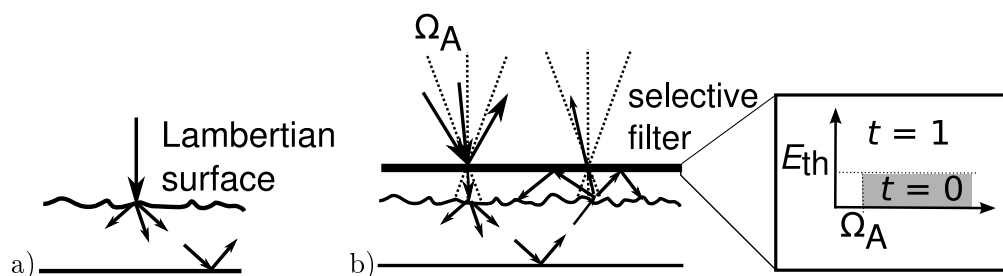


Abbildung 4.3: a) Solarzelle mit Lambertscher Oberfläche; b) Schematischer Aufbau einer Solarzelle mit einem richtungs-selektiven Filter. Das Licht (angedeutet durch die Pfeile) wird durch den Filter transmittiert und am Lambertschen Streuer randomisiert. Licht das nicht absorbiert wurde und wieder auf den Filter trifft, kann ihn nicht mehr passieren, falls es nicht im Akzeptanzwinkel Ω_A liegt. Bei maximaler Winkeleinschränkung ist eine zweiachsige Nachführung notwendig, um eine Absorptionserhöhung zu erzielen [74].

Der richtungs-selektive Filter selbst ist eine Struktur, die transparent für Strahlung in einem bestimmten Raumwinkel Ω_A und nicht transparent für Strahlung außerhalb dieses Raumelements ist. Für den Einsatz auf einem photovoltaischen System ist der minimale mögliche Raumwinkel $\Omega_A = 4.7$ mrad, wenn man nur die Sonnenscheibe als Strahlungsquelle berücksichtigt, und $\Omega_A = 44$ mrad wenn man zusätzlich die Zirkumsolarstrahlung einbezieht [73]. Ein idealisierter

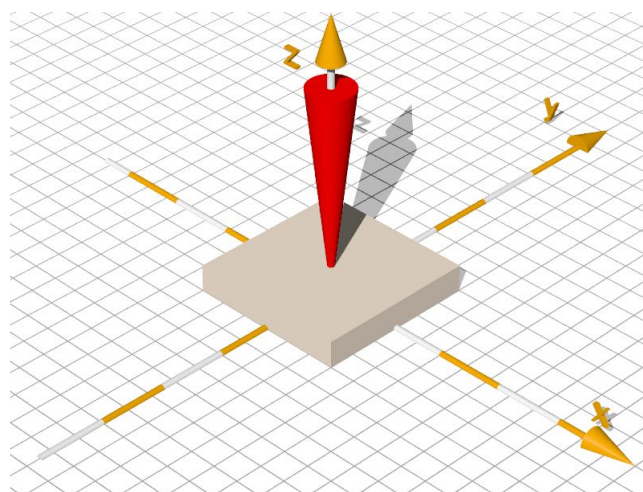


Abbildung 4.4: Öffnungswinkel eines idealisierten richtungs-selektiven Filters mit 5° , um die direkte Sonnenstrahlung effektiv zu nutzen. Alle Photonen mit einem Einfallswinkel kleiner 5° werden transmittiert (rot) während Strahlung mit einem Einfallswinkel größer als 5° reflektiert wird. Dabei ist der Öffnungswinkel durch den Raumwinkel der Zirkumsolarstrahlung festgelegt.

Filter (Abbildung 4.4) lässt die Sonnenstrahlung durch (roter Raumwinkel), während die diffuse Strahlung reflektiert wird. Für ein solches System mit einem idealisierten, richtungs-selektiven Filter (binäres Transmissionsprofil) auf der Solarzelle kombiniert mit dem Lambertschen Streuer

und einem perfekten Spiegel auf der Zellenrückseite kann die Lichtwegverlängerung berechnet werden. Sie ist gegeben durch [66]:

$$d = \frac{4n^2}{\sin^2 \Theta} \quad (4.1)$$

Für einen idealisierten Filter, der nur die direkte Sonnenstrahlung ($\Theta = 0.27^\circ$) transmittiert, ergibt sich eine Wegverlängerung von $d \approx 2.2 \cdot 10^6$, weitet man den Transmissionskegel um die Zirkumsolarstrahlung ($\Theta = 2.5^\circ$) auf, beträgt die optische Verlängerung noch $d \approx 24300$.

Für den praktischen Einsatz und die experimentelle Umsetzung muss ein richtungs-selektiver Filter für dieses Konzept zwei Voraussetzungen erfüllen:

- Der Filter muss in einem Raumwinkel Ω_A (Sonnenrichtung) für das gesamte nutzbare Sonnenspektrum (definiert durch den Absorptionskoeffizienten des photovoltaisch aktiven Materials) eine sehr hohe Transmission haben.
- Der Filter muss für einen möglichst großen Bereich des oberen Halbraums, ausgenommen der Sonnenrichtung Ω_A , eine große Reflektion im spektralen Bereich geringer Absorption im Halbleiter haben.

Wird der Raumwinkel Ω_A klein gewählt, so ist für dieses Konzept ist eine zweiachsige Sonnenachsführung nötig, damit die Sonnenstrahlung immer aus dem Raumwinkelement Ω_A auf den Filter fällt. Die Nachführung bringt zusätzlich noch den Vorteil mit sich, dass die Fläche der Solarzelle im Vergleich zu einer feststehenden Solarzelle immer voll durch die Sonne beschienen wird.

Prinzipiell ist dieses Konzept auf allen Solarzellen einsetzbar. Der Filter muß dazu auf den jeweiligen Absorber angepasst werden. Im Folgenden wird als Solarzelle immer eine dünne Zelle aus kristallinem Silizium angenommen. Für eine solche Zelle sollte der Filter im Raumwinkel Ω_A eine perfekte Transmission ($t = 1$) und außerhalb von Ω_A eine perfekte Reflektion ($t = 0$) für einen Wellenlängenbereich von ungefähr $\lambda \approx 870$ nm bis $\lambda \approx 1100$ nm haben. Dieser spektrale Bereich wird festgelegt durch die Absorptionseigenschaften des Halbleiters und damit auch durch die Dicke der Solarzelle. Der Wellenlängenbereich wird zu kleineren Wellenlänge eingeschränkt, um diffuses Sonnenlicht kleiner Wellenlänge, das die Zelle sehr gut absorbieren kann, auch zu nutzen. Eine Verlängerung der optischen Weglänge ist hier wegen der hohen Absorptionskoeffizienten nicht nötig. Für kurze Wellenlängen sollte demnach die Transmission in alle Raumrichtungen folglich so hoch wie möglich sein, $t = 1$. Dadurch wird der Akzeptanzwinkel nur im spektralen Bereich der elektronischen Bandlücke reduziert, also dort, wo die Siliziumzelle schlecht absorbiert [74] und eine optische Wegverlängerung im Absorber zu zusätzlicher Generation von Ladungsträgern führt.

Ein Beispiel für einen realistischen Filter ist der Braggstapel (siehe auch 1D-PhK), dessen Transmission unterhalb der photonischen Bandlücke hoch ist und innerhalb der Bandlücke sehr klein. Der Braggstapel wird so skaliert, dass die photonischen Bandlücke bei 2.5° Einfallswinkel energetisch auf dem Niveau der elektronischen Bandkante des Absorbers liegt. Für Wellenlängen nahe der elektronischen Bandlücke transmittiert die Struktur durch Zustände im zweiten photonischen Band. Die Isodispersionsfläche (Abbildung 4.5), die für einen idealisierten Kristall auch das Transmissionsprofil darstellt, zeigt die Winkelverteilung (siehe Abschnitt 6.1). Für schrägen Einfall gibt es den Bereich der Bandlücke (transparenter Bereich), wo das Licht reflektiert wird bevor das erste photonische Band für die erneute Transmission sorgt. Negativ hierbei wirkt sich jedoch die zweite photonische Bandlücke aus, diese tritt beim Braggstapel bei ungefähr der halben Wellenlänge der ersten Bandlücke auf. In diesem Bereich wird das Licht bei senkrechtem Einfall reflektiert. Um diesen Effekt zu vermeiden, kann man einen modifizierten Braggstapel verwenden. Dieser so genannte Rugate-Filter besteht aus dünnen Schichten unterschiedlicher

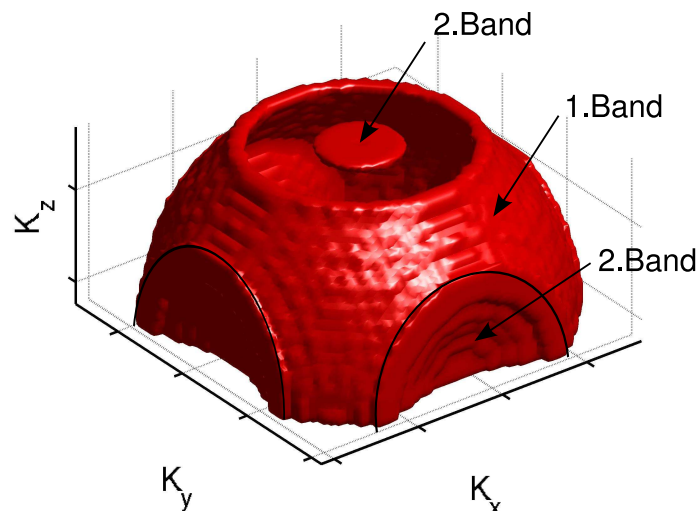


Abbildung 4.5: Isodispersionsfläche bei einer normierten Frequenz von $f = 0.42a/\lambda$ für einen Braggstapel aus gleichmäßigen Schichten ZnO ($\epsilon = 2.89$) und Luft ($\epsilon = 1$) die in z -Richtung gestapelt sind. Hier gehören die zentralen Zustände in k_z Richtung und die nach innen gewölbten Zustände in k_x und k_y Richtung zum zweiten photonischen Band.

Dicke und unterschiedlicher Brechzahl. Dadurch können höhere photonische Bandlücken unterdrückt und die Transmission bei senkrechtem Einfall deutlich erhöht werden. Für einen solchen hochoptimierten Rugate-Filter können der Wirkungsgrad der Zelle und der Jahresertrag deutlich erhöht werden [75].

Die Umsetzung des Konzeptes der richtungs-selektiven Filter mit opalbasierten PhK, die die Anpassung, die experimentelle Herstellung und eine Effizienzabschätzung umfasst, wird in den Ergebnissen (Kapitel 6) dargestellt.

4.4 Spektral-selektive photonische Strukturen

Spektral-selektive Strukturen werden unter anderem eingesetzt in Tandemsolarzellen, die aus zwei (oder mehr¹) einzelnen Zellen mit unterschiedlichen elektronischen Bandlücken bestehen.

Die grundlegendste Unterscheidung für spektral-selektive Strukturen besteht zwischen solchen für räumlich getrennten Einzelzellen, die nicht serienverschaltet sind und serienverschalteten Stapelzellen. Für räumlich getrennten Einzelzellen (Top- & Bottomzelle) können optische Systeme aus Kantenfiltern das Sonnenlicht auf die unterschiedlichen Teilzellen verteilen (Abbildung 4.6 a)) [76]. Dieser Effekt kann ebenfalls durch spektral-selektive Gitter (Abbildung 4.6 b)) erreicht werden. Diese Systeme sind stark richtungsabhängig und sind im Vergleich zu Stapelzellen mit einem Zwischenreflektor (Abbildung 4.6 c)) räumlich sehr ausgedehnt. Für Stapeltandemsolarzellen ist ein Photonmanagement zwischen den Einzelzellen sehr wichtig, um den Photonenstrom zu lenken und damit die Teilzellen an ihrem jeweiligen MPP betreiben zu können. Dies erfordert eine Anpassung an die optischen und elektrischen Eigenschaften der jeweiligen Teilzellen. In der vorliegenden Arbeit wird im Speziellen die mikromorphe Tandemsolarzelle untersucht, die am Forschungszentrum Jülich hergestellt und dort auch elektrooptisch vermessen wird. Das Tandem nutzt zufällig texturierte Oberflächen, um in der Topzelle einen guten Lichteinfall zu erreichen [45, 77–79]. Die EQEs der Teilzellen dieses speziellen Tandems, die als Charakterisierung genutzt

¹Alle Prinzipien der Zwischenreflektoren für Tandemsolarzellen können direkt auf beliebig viele Teilzellen erweitert werden.

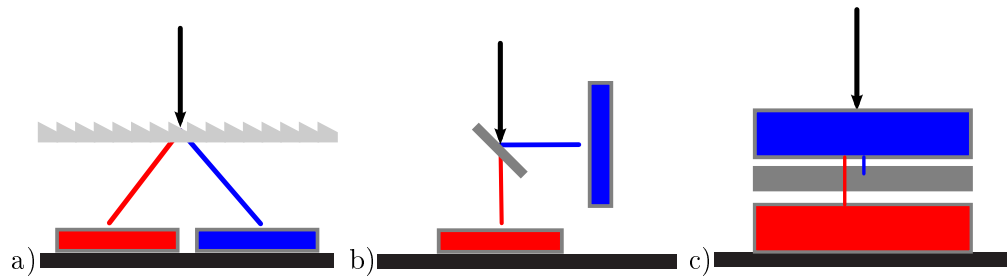


Abbildung 4.6: Übersicht der grundlegenden Einteilung von Zwischenreflektoren, hierbei stellt der blaue Kasten die Topzelle und der rote Kasten die Bottomzelle dar: a) Spektral-selektives Gitter b) dielektrisch Kantenfilter und c) Zwischenreflektor in einer Stapelzelle, der spektral-selektiv Licht zurück in die Zelle mit der größeren Bandlücke reflektiert.

werden, sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Durch die Einführung eines Zwischenreflektors zwischen den beiden Zellen eines Tandems (Intermediate Reflector Layer (IRL)) (Abbildung 4.6 c)) können im Spektralbereich von $\Delta\lambda = 550 - 700$ nm gezielt Photonen zurück in die Topzelle reflektiert werden. Dadurch wird der Photonenstrom in der Topzelle auf Kosten des Photonenstroms in der Bottomzelle erhöht (Abbildung 4.7). Als Folge davon werden mehr Elektron-Loch-Paare in der Topzelle mit einer höheren Spannung erzeugt und gleichzeitig die Stromdifferenz der Teilzellen verringert [58, 80, 81]. Zusätzlich zur nötigen Reflektion sollte die IRL möglichst transparent im langwelligen Spektralbereich sein.

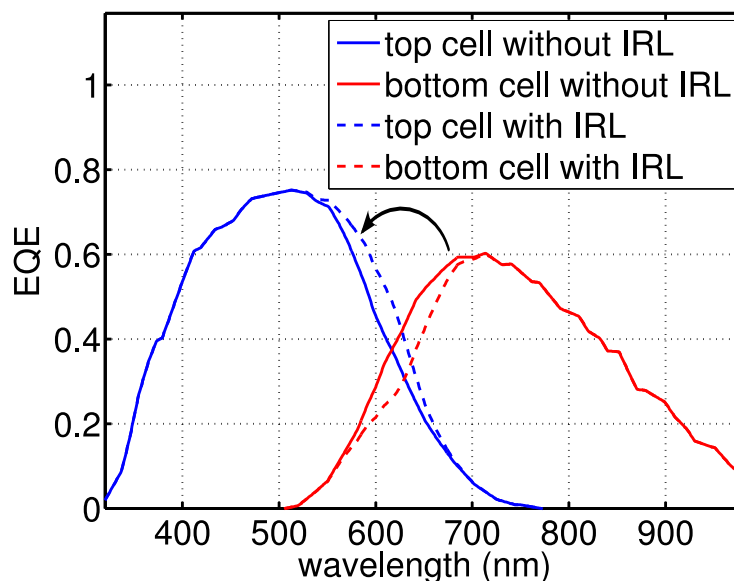


Abbildung 4.7: EQE einer mikromorphen Tandemzelle, mit dem spektralen Überlapp von 500 nm bis 700 nm, in dem beide Teilzellen Strahlung absorbieren können (durchgezogene Linien). Durch eine IRL modifizierte EQE beider Zellen (gestrichelte Linien), Deutlich ist die Verbesserung der Topzelle auf Kosten der Bottomzelle zu erkennen. An dieser Stelle wird die Veränderung der EQE durch numerisch durch eine Reflektion mit der Form eines Gauspulses erzeugt. Diese Reflektion hat eine Amplitude von $R_{\max}=0.3$ bei 620 nm und eine FWHM von 70 nm.

Generell muss ein Zwischenreflektor für dieses Konzept drei Voraussetzungen erfüllen:

- Die IRL sollte eine spektral begrenzte Reflektion im Wellenlängenbereich, in dem beide Zellen absorbieren, haben (500 nm bis 700 nm).

- Die IRL sollte eine möglichst hohe Transmission im Bereich der alleinigen Absorption der Bottomzelle haben (700 nm bis 1100 nm).
- Die IRL muss leitfähig sein, weil die Tandemzelle ein in Serie verschaltetes Bauteil ist.

Ein typischer Ansatz für eine IRL ist eine massive Zwischenschicht aus ZnO [58, 82, 83]. Auch dünne Schichten aus 3D-PhK können die Absorption in der Topzelle erhöhen [58, 78, 80]. Außerdem wurden metallische Nanopartikel, die durch Plasmon- und Polaritonresonanzen die Topzellenabsorption erhöhen, vorgeschlagen [84]. Drei potentiell mögliche Konzepte eine dielektrische Zwischenschicht zu realisieren sind in Abbildung 4.8 dargestellt: Eine dielektrische Dünnschicht a); Ein Braggstapel-IRL b) und ein invertierter Opal IRL c). Eine Dünnschicht aus TCO erzeugt Fresnel-Dünnschichtoszillationen, die abhängig von der Dicke (h_{IRL}) einen definierten Spektralbereich gut reflektieren. Damit sind in der a-Si:H Top Zelle Absorptionserhöhungen von bis zu 7.5% zu erwarten (Abbildung 4.8 a)). Ein Braggstapel als Zwischenschicht hat eine größere selektive Reflektion und erhöht die Absorption, in Abhängigkeit der Schichtdicke der einzelnen Lagen (h_{opt}), um bis zu ca. 23% (Abbildung 4.8 b)).

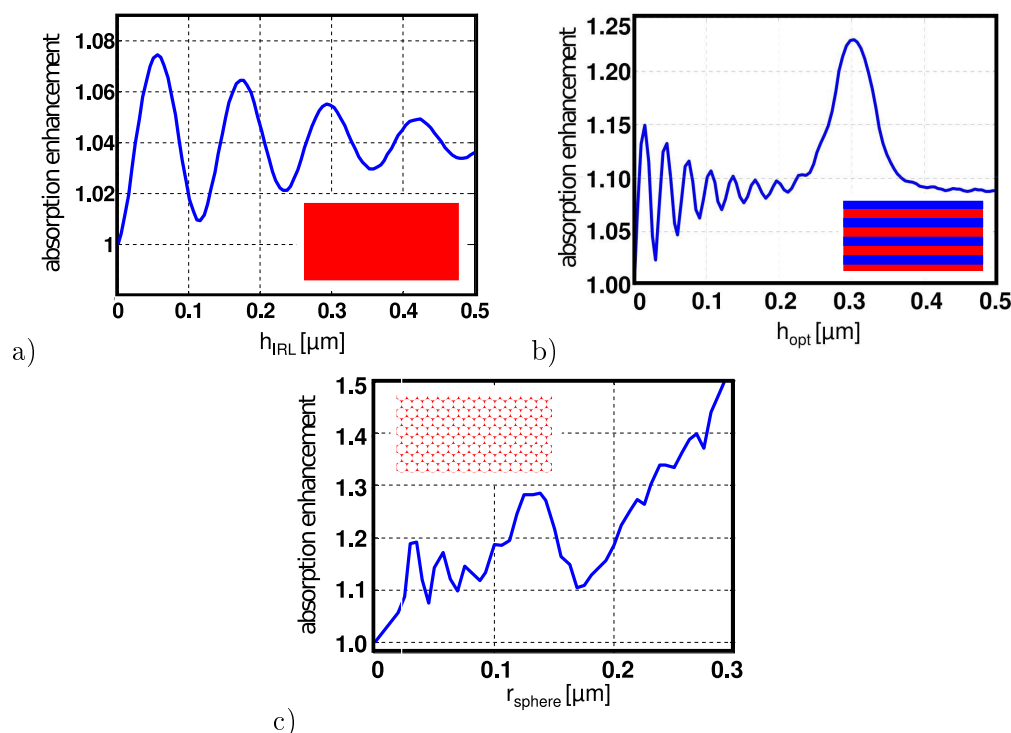


Abbildung 4.8: Absorptionserhöhung in der Topzelle durch a) die Dünnschicht-IRL in Abhängigkeit der Dicke der Schicht, b) durch einen Braggspiegel in Abhängigkeit der Schichtdicke und c) durch einen invertierten Opal in Abhängigkeit der Kugelgröße, aus [58].

Die opalbasierten PhK bieten den Kugelradius (r_{sphere}) als Parameter, mit dessen Hilfe man die IRL an verschiedenen Arbeitspunkten betreiben kann. Dabei wird das Licht durch unterschiedliche physikalische Wirkungsweisen zurück in die Topzelle transportiert. Für sehr kleine Nanokugeln verhält sich der invertierte Opal gemäß der effektiv Mediumtheorie und erzeugt wie ein massiver Zwischenreflektor Dünnschichtoszillationen, die die Absorption im a-Si erhöhen. Kugelgrößen im Bereich um 300 nm Durchmesser nutzen den Braggreflex der Struktur, der aufgrund des hohen Brechungsindexkontrast im Vergleich zum Braggstapel die Absorption in der Topzelle um ca. 28% erhöhen kann (Abbildung 4.8 c)) [58]. Der größte Anteil an dieser Erhöhung wird durch die Reflektion nullter Ordnung verursacht, also der Reflektion, die aus dem

primären Stopgap des invertierten Opal resultiert [80]. Bei invertierten Opalen mit Kugelgrößen im Bereich von 600 nm ist die Beugung an der Struktur in große Winkel der Wirkungsmechanismus für die wiederholte Lichteinkopplung in die Topzelle. Dadurch kann eine noch größere Absorptionserhöhung von über 50 % in der Topzelle erreicht werden.

Im Vergleich zur massiven Zwischenschicht hat die opalbasierte Struktur einige Vorteile. Durch die starke spektral-selektive Reflektion und den niedrigen effektiven Brechungsindex, ist die Absorptionserhöhung stärker als bei der Dünnschicht-IRL und vergleichbar mit dem Braggstapel. Allerdings ist die Herstellung eines Braggstapels teuer und auf Grund der vielen Grenzflächen ist die vertikale Leitfähigkeit nicht zwingend gewährleistet. Weiterhin stellt der invertierte Opal einen weiteren Arbeitspunkt durch Beugung mit einer deutlich erhöhten Absorptionseffizienz in der Topzelle zu Verfügung.

In dieser Arbeit wird eine IRL aus invertierten Opalen untersucht, diese nutzt die spektral-selektive Reflektion durch das primäre Stopgap. Im Kapitel 7 sind die Ergebnisse bezüglich der Integration eines invertierten Opals in eine Tandemsolarzelle dargestellt.

	Dicke	Material	α_{\max}
Dünnschicht IRL	60 nm	$n = 2.0$	7.5%
Braggstapel	3 μm	$n_1 = 1.7$ $n_2 = 2.0$	23%
inv. Opal IRL	≈ 1.4 μm	$n_1 = 1$ $n_2 = 2.5$	28% (Bragg) >50% (Diffr.)

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der unterschiedlichen Konzepte aus dielektrischen Zwischenreflektoren

5 Optische und elektrische Eigenschaften von invertierten Opalen

Für die Verwendung von opalbasierten PhK als richtungs-selektive und spektral-selektive Filter, wurden im konzeptionellen Teil der Einleitung (Kapitel 4) die Voraussetzungen festgelegt. Anhand dieser werden die Arbeitspunkte für die Untersuchungen an den Opalen und invertierten Opalen vorgegeben. Hierbei stehen die technologischen, die optischen und elektrischen Eigenschaften der PhK im Vordergrund. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Theorie, Herstellungsmethode und Eigenschaften dargestellt. Dabei werden die generellen optischen Eigenschaften von Opalen und invertierten Opalen in verschiedenen Konfigurationen betrachtet und die Richtungsabhängigkeit des Stopgaps diskutiert. Ebenso ist Leitfähigkeit der hergestellten dünnen Schichten und die der invertierten Opale für die spätere Kontaktierung der Solarzelle ein zu untersuchender Punkt. Für das Konzept des Zwischenreflektors ist es unerlässlich das Kristallisationsverhalten der Opale auf texturierten Substraten wie einer dünnen a-Si:H Zelle zu untersuchen. Zum Abschluss wird auf die Nichtperfektion der invertierten Opalschichten eingegangen und die Vorteile und Nachteile dieser strukturellen Defekte diskutiert.

5.1 Opalbasierte 3D-photonische Kristalle

Viele optische Eigenschaften der Opale und invertierten Opale lassen sich an der berechneten Bandstruktur ablesen. Die Bandstruktur einer konformal invertierten Opalstruktur ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Struktur wurde für eine konformale Beschichtung von Luftkugeln ($\epsilon_{\text{sphere}} = 1$) mit ZnO ($\epsilon_{\text{shell}} = 2.89$) simuliert. Die ZnO Schichtdicke ist begrenzt durch die konformale Abscheidung (siehe: Konformale Beschichtung). Der konformal invertierte Opal hat ein Stopgap in $\Gamma - L$ -Richtung bei $f_0 = 0.746a/\lambda$, das eine relative Größe von $\frac{\Delta f}{f_0} = 0.062$ oder 8.35% hat. In die Hochsymmetriemrichtung $\Gamma - X$ existiert ein kleineres Stopgap bei $f_0 = 0.854a/\lambda$ mit einer relativen Größe von $\frac{\Delta f}{f_0} = 0.028$ oder 3.31%. Der vollständig invertierte Opal dagegen hat nur in $\Gamma - L$ -Richtung ein Stopgap und für größere Brechungsindexkontraste öffnet sich eine vollständige Bandlücke zwischen dem 8. und 9. Band [27]. Die linearen Bänder bei niedrigen Frequenzen zeigen, dass sich die Struktur wie ein effektives Medium für große Wellenlängen verhält. Daher lässt sich ein isotropes Verhalten und eine hohe Transmission bei kleinen Frequenzen erwarten.

Im Folgenden werden verschiedene Eigenschaften der hergestellten und invertierten Opale bezüglich des Einsatzes der beiden vorgestellten Konzepte dargestellt.

Konformale Beschichtung

Die konformale Beschichtung durch die ALD (oder auch CVD) ist für Opale ein selbstbegrenzender Prozess. Durch die geometrische Struktur des Opals ist ein konformales Wachstum Schicht für Schicht nur möglich, solange es offene Pfade innerhalb der Struktur gibt. Die kleinsten Lücken, die diese Pfade begrenzen, befinden sich in der hexagonal dicht gepackten Lage ([111]-Lage) des Opals und durch geometrische Gegebenheiten ist die Schichtdicke auf $d_{\text{shell}} = (1/\sqrt{3} - 0.5) \cdot d = 0.077d$ begrenzt (Abbildung 5.2), hierbei ist d der Kugeldurchmesser des Opal. Ab dann können die

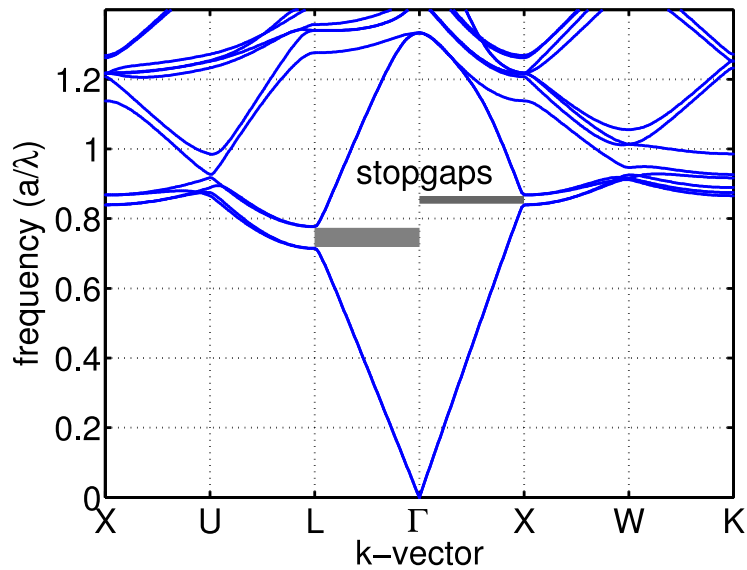


Abbildung 5.1: Bandstruktur eines konformal invertierten Opals mit ZnO ($\epsilon_{shell} = 2.89$) als Beschichtungsmaterial. Diese Konfiguration zeigt sowohl in $\Gamma-L$ -Richtung als auch in $\Gamma-X$ -Richtung ein Stopgap. Hierbei ist das Bandlücke in $\Gamma-L$ -Richtung spektral breiter als das in $\Gamma-X$ -Richtung. (k-Vektor zur Übersichtlichkeit nicht skaliert)

Vorläufersubstanzen der ALD nur noch durch die Trocknungsrisse und durch andere Defekte in die Struktur eindringen. Der Invertierungsprozess ist dann beendet und es wächst nur noch eine massive ZnO Schicht auf der Oberfläche. Die Beschichtung der Opale geschieht immer bei der festen Temperatur von $T = 85^\circ C$, da die PMMA Kugeln, und damit der Opal, Temperaturen nahe ihrer Glasübergangstemperatur über $100^\circ C$ nicht lange standhalten, ohne ihre Form zu verändern. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen (Abbildung 5.2) lässt sich kontrollieren, ob die konformale Be-

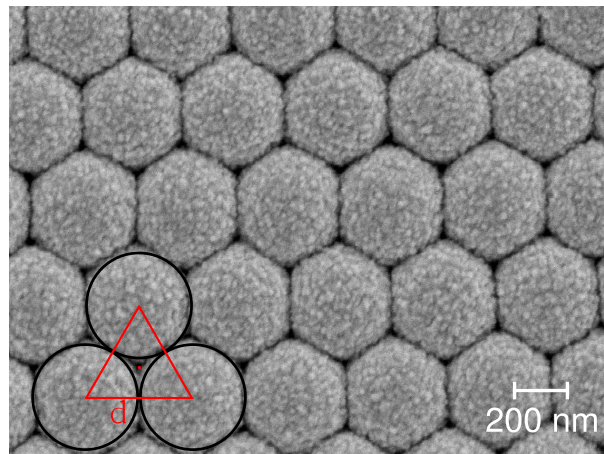


Abbildung 5.2: REM-Aufnahme eines nicht maximal invertierten Opals gewachsen in $\Gamma-L$ -Richtung und beschichtet mit ZnO:Al. Die engste Lücke im Opal liegt in der $[111]$ -Ebene und im Schwerpunkt des gleichseitigen Dreiecks, gebildet aus drei sich berührenden Nanokugeln. Die Lücken haben einen Abstand von $0.577d$ von den Kugelmittelpunkten und sind hier noch nicht ganz verschlossen. Weiterhin sind auch hier die feinen Nanokristallite, in denen das ZnO aufwächst, zu sehen.

schichtung bis zum theoretischen Limit fortgeschritten ist. Abbildung 5.2 zeigt die nicht komplett geschlossenen Lücken in der $\Gamma-L$ -Richtung; hier ist die maximale Inversion noch nicht erreicht.

Die invertierten Opale werden aufgrund des nicht komplett reproduzierbaren Wachstums in der ALD bei niedrigen Temperaturen länger beschichtet als theoretisch nötig, um die Struktur mit Sicherheit komplett zu füllen. Die dadurch oftmals entstehende massive Schicht auf der Struktur erhöht dann die Stabilität des invertierten Opals.

Das ZnO selbst wächst hierbei in Form von Nanokristalliten, deren Größe sich für die Beschichtung von Opalen aus REM-Bilder auf ungefähr $10 - 15 \text{ nm} \times 50 - 80 \text{ nm}$ bestimmen läßt. Diese Werte stimmen gut mit den Werten aus der Literatur überein [85].

5.1.1 Spektrale Entwicklung des Stopgaps

Die Vermessung des optischen Stopgaps während der Herstellung definiert die möglichen unterschiedlichen Abbruchzeitpunkte. Die beiden Konzepte, richtungs-selektive Filter (Kapitel 6) und die Zwischenreflektoren (Kapitel 7), benutzen invertierte Opale, die in $\Gamma - L$ - und $\Gamma - X$ -Richtung gewachsen sind, daher sind die optischen Eigenschaften in diese beiden Richtungen von besonderem Interesse. Die Simulation der Entwicklung der Bandkanten am L-Punkt über alle Prozessschritte (Abbildung 5.3) gibt Aufschluss über die Lage des Stopgaps (bei unendlichen ausgedehnten Kristallen).

Startpunkt ist der unbeschichtete Opal (opal in Abbildung 5.3) mit dem Stopgap in $\Gamma - L$ -Richtung ($f_0 = 0.73a/\lambda$), der per ALD konformal mit ZnO beschichtet wird. Dabei wird der effektive Brechungsindex erhöht und das Stopgap wird zu größeren Wellenlängen verschoben, gleichzeitig verringert sich aber der Indexkontrast und dadurch wird das Stopgap spektral kleiner. Bei größtmöglicher konformaler Füllung (composite in Abbildung 5.3) ist das Stopgap fast geschlossen und liegt bei einer Zentralfrequenz von $f_0 = 0.57a/\lambda$. Aus der Kompositstruktur werden die PMMA-Kugeln herausgelöst. In der Simulation wird dies durch einen immer kleiner werdenden Brechungsindex der PMMA-Kugeln modelliert. Dadurch sinkt der effektive Brechungsindex und der Indexkontrast steigt deutlich. Dadurch öffnet sich das Stopgap wieder und schiebt zu kürzeren Wellenlängen. Wenn die Kugeln ganz herausgelöst sind ist der Opal invertiert (inv. Opal in Abbildung 5.3) und das Stopgap liegt bei $f_0 = 0.746a/\lambda$. An dieser Stelle ist der Standardprozess beendet, allerdings ist es theoretisch möglich den invertierten Opal zu überfüllen (over filled in Abbildung 5.3). Die Luftkugeln im invertierten Opal sind durch Stege verbunden, wie sie aus den REM-Bildern von aufgebrochen Strukturen identifiziert werden können. Eine weitere ALD-Beschichtung kann nun die Luftkugeln von Innen auffüllen. Diese zweite Beschichtung kann allerdings nur solange funktionieren, bis die Verbindungen im invertierten Opal geschlossen sind. Durch eine REM-Aufnahme der Verbindungen zwischen zwei Kugeln im invertierten Opal kann der Durchmesser der Verbindung ausgemessen werden. Dieser läßt sich auf ca. 0.2 Gitterkonstanten bestimmen. Durch die Beschichtung von Innen wird der effektive Brechungsindex erhöht ohne den Indexkontrast zu verändern. Dann schiebt das Stopgap wieder zu größeren Wellenlängen bleibt aber spektral relativ breit. Bei einer maximalen Überfüllung liegt das Stopgap bei $f_0 = 0.62a/\lambda$.

Für das Stopgap in $\Gamma - X$ -Richtung ist die Gesamtverschiebung der Bandkanten ebenfalls korreliert mit dem effektiven Brechungsindex der gesamten Struktur und somit vergleichbar mit dem Stopgap in $\Gamma - L$ -Richtung. Die spektrale Breite des $\Gamma - X$ -Stopgaps ändert sich hierbei von geschlossen beim Opal ($f_0 = 0.73a/\lambda$), über eine relativ konstanten Breite der Kompositstruktur ($f_0 = 0.66a/\lambda$) bis zum konformal invertieren Opal ($f_0 = 0.85a/\lambda$), bis hin zu einer großen spektralen Breite bei der überfüllten Struktur ($f_0 = 0.71a/\lambda$). Der Herstellungsprozess kann praktisch an jeder Stelle auf der x-Achse unterbrochen und damit die Stopgaps in gewissem Maß kontrolliert werden können. Die Schwierigkeit bei der Überfüllungsprozedur ist die Zugänglichkeit der Struktur bei der zweiten Beschichtung für die Vorläufersubstanzen. Durch die erste Beschichtung ist die Oberfläche komplett geschlossen und müsste somit vor der zweiten ALD-

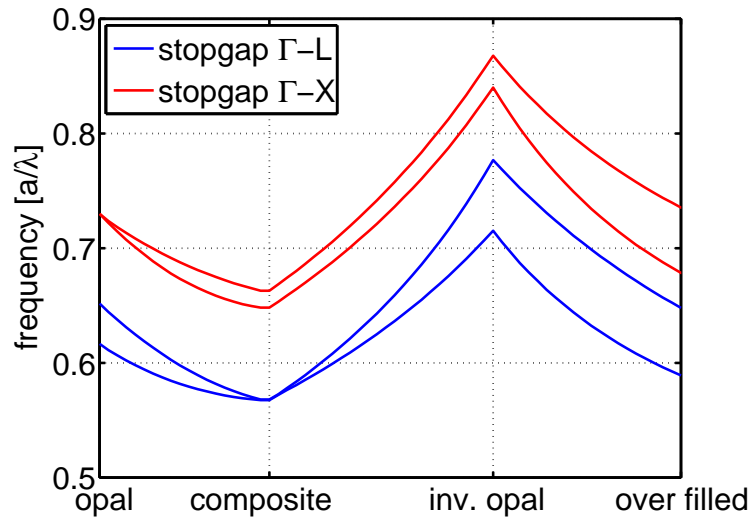


Abbildung 5.3: Entwicklung der Bandkanten der Stopgaps am L- und X-Punkt von der Opalstruktur (opal), über den unvollständig beschichteten Opal (composite), das Herauslösen der Polymerkugeln (inv. opal) bis hin zur nachträglichen Beschichtung der Luftkugelaußenwände mit ZnO (overfilled).

Beschichtung noch selektiv geöffnet werden. Die mit der Ebenen-Wellen-Methode simulierten optischen Eigenschaften der Stopgaps sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Anzahl der Monolagen

Da die benutzten Opale meist zwischen einer und 15 Monolagen dick sind und die Bandstrukturen für unendlich ausgedehnte Kristalle berechnet wurden, wurde die Lage des Reflektionsmaximums in Abhängigkeit der Anzahl der Monolagen untersucht. Dazu wurden von verschiedenen Dicken des Opals Spektren mit einem Spektrometer, welches in das Mikroskop integriert ist, aufgenommen (Abbildung 5.4 a) und b)). Zusätzlich markiert ein Spektrum einer sehr dicken Opalprobe die quasi-finale Reflektionsposition. Man sieht deutlich, dass das Maximum im Laufe der ersten Lagen schon sehr nah an die Position einer dicken Opalschicht schiebt. Durch die spektrale Verschiebung lassen in den optischen Mikroskopaufnahmen die Bereiche unterschiedlicher Lagenanzahl gut separieren.

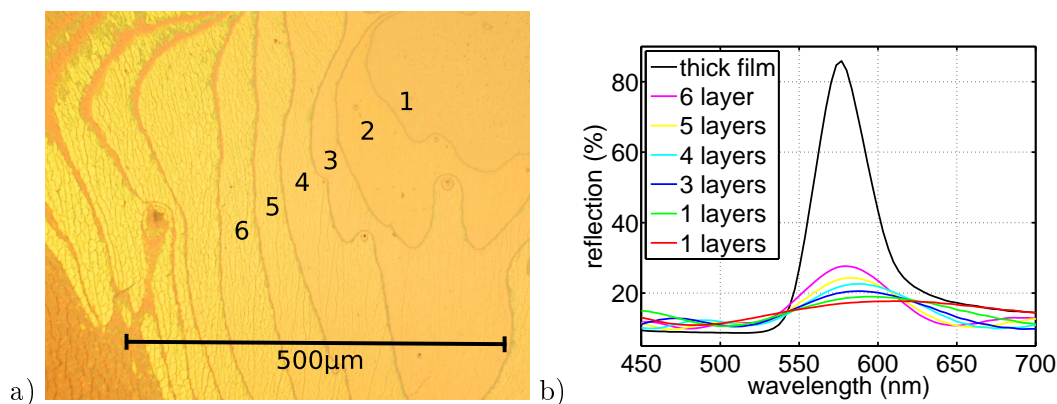


Abbildung 5.4: a) Mikroskopieaufnahme eines Opal aus 250 nm PMMA Kugeln, deutlich sind die unterschiedlichen Kugellagen zu separieren. Die Zahlen markieren die Lagen auf denen die entsprechenden Reflektionspektren, dargestellt in b), aufgenommen wurden. b) Gemessene Spektren der ersten Monolagen im Vergleich zur Lage der Reflektion an einer „dicken“ Opalschicht (>20 Monolagen).

PhK Art	Opal	Kompositstruktur	invertierter Opal	konformal inv. Opal.
ϵ_{sphere}	2.05	2.05	1	1
ϵ_{shell}	1	2.89	2.89	2.89
ϵ_{matrix}	1	1	2.89	1
$\Gamma - L$ -Richtung				
$f_{gap}[\frac{a}{\lambda}]$	0.658	0.5872	0.813	0.746
Δf	0.034	0.004	0.083	0.062
$\Delta f/f_{gap}$	5.11%	0.8 %	10.20%	8.35%
λ_{260}	559 nm	626 nm	452 nm	493 nm
λ_{300}	645 nm	723 nm	522 nm	569 nm
λ_{315}	677 nm	759 nm	548 nm	597 nm
λ_{365}	785 nm	879 nm	635 nm	692 nm
λ_{410}	881 nm	987 nm	713 nm	777 nm
λ_{540}	1161 nm	1300 nm	939 nm	1024 nm
$\Gamma - X$ -Richtung				
$f_{gap}[\frac{a}{\lambda}]$	0.758	0.678	0.830	0.854
Δf	0.001	0.017	0.001	0.028
$\Delta f/f_{gap}$	0.08 %	2.4%	0.07 %	3.31%
λ_{260}		542 nm		431 nm
λ_{300}		626 nm		497 nm
λ_{315}		657 nm		522 nm
λ_{365}		761 nm		605 nm
λ_{410}		855 nm		679 nm
λ_{540}		1126 nm		894 nm

Tabelle 5.1: Ebene-Wellen-Simulation der optischen Eigenschaften der Stopgaps in $\Gamma - L$ -Richtung und $\Gamma - X$ -Richtung für den Opal, die Kompositstruktur, den invertierten Opal und den konformal invertierten Opal. Zusätzlich sind die entsprechenden absoluten Wellenlängen für die verwendeten Kugelgrößen dargestellt. Bei einem Stopgap $< 0.1\%$ sind die Felder leer, denn hier ist das Stopgap praktisch geschlossen.

Überfüllung des invertierten Opals

Durch den niedrigen effektiven Brechungsindex der invertierten Opal-IRL wird ein Großteil der Strahlung an der Grenzfläche zur μc -Si:H Zelle reflektiert und kann dadurch nicht in der Bottomzelle absorbiert werden. Andererseits bedeutet der niedrige effektive Brechungsindex der IRL ein verbesserten Lichteinfang in der Topzelle, denn der große Kontrast erzeugt eine hohe totale interne Reflektion im a-Si:H Absorber. An dieser Stelle hat der invertierte Opal eine weitere Stellschraube, mit der dieses Problem optimiert werden könnte. Wie vorne beschrieben, kann der invertierte Opal theoretisch mit ZnO:Al überfüllt werden. Dadurch bleibt die spektrale Breite des Stopgaps nahezu erhalten, der effektive Brechungsindex steigt aber deutlich an.

Experimentell ist diese Überfüllung nicht ohne weiteres möglich, da dem gasförmigen Precursor der Zugang zu den Luftkugeln fehlt, weil auch die oberste Kugellage komplett geschlossen ist. Um diesen Zugang zu schaffen und das Überfüllen zu ermöglichen, wird nun ein zusätzlicher Ätzschritt eingeführt (Abbildung 5.5 a)). Durch das Ätzen mit niedrigkonzentrierter Salzsäure (0.5 vol.% HCl) wird das ZnO in Abhängigkeit der Wirkungszeit angegriffen (Abbildung 5.6 a) und b)). Bei der richtigen Wirkungszeit löst die Säure die oberste Schicht der konformalen Beschichtung ab und der invertierte Opal liegt frei. Durch das Ätzen der Oberfläche wird auch die Sicht auf tiefere Monolagen freigelegt und man kann deutlich die Verbindungslöcher zu den Nachbarkugeln sehen (Abbildung 5.6 b)).

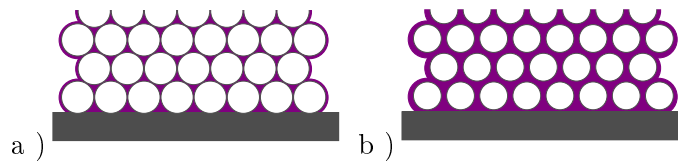


Abbildung 5.5: Schema der nötigen Prozessschritte für eine invertierten Opalüberfüllung. a) Durch Ätzen mit 0,5% Salzsäure wird der invertierten Opal an seiner Oberfläche geöffnet. b) Eine weitere Beschichtung mit der ALD füllt den invertierten Opal von innen her auf bis die Verbindungsstege der Struktur geschlossen sind.

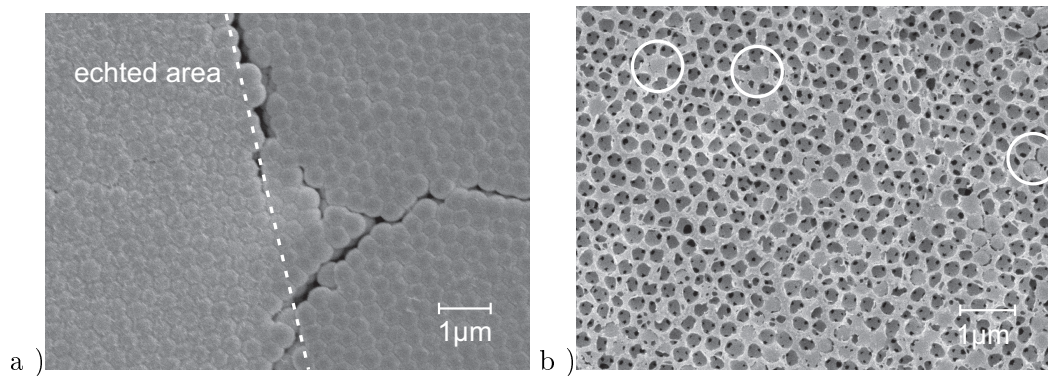


Abbildung 5.6: a) Verlauf der Ätzkante an einem Trocknungsriss nach dem Ätzen mit Salzsäure. Links im Bild ist die Oberfläche leicht angeraut, während auf der rechten Seite die Oberfläche nicht angegriffen ist. b) Geöffnete Struktur in der noch einige PMMA Kugeln und die Verbindungsstege sichtbar sind.

Die experimentelle Überprüfung der Überfüllung wurde durch die weitere Beschichtung (Abbildung 5.5 b)) eines wie oben beschriebenen, geöffneten invertierten Opals durchgeführt. Dieser Prozess ist, wie die erste Beschichtung auch, selbstterminierend, und endet wenn die Verbindungsstege zwischen den Luftkugeln geschlossen sind. Ein Profil durch einen überfüllten invertierten Opal wurde mit der FIB präpariert (Abbildung 5.7). Man kann deutlich erkennen, dass die Luft-

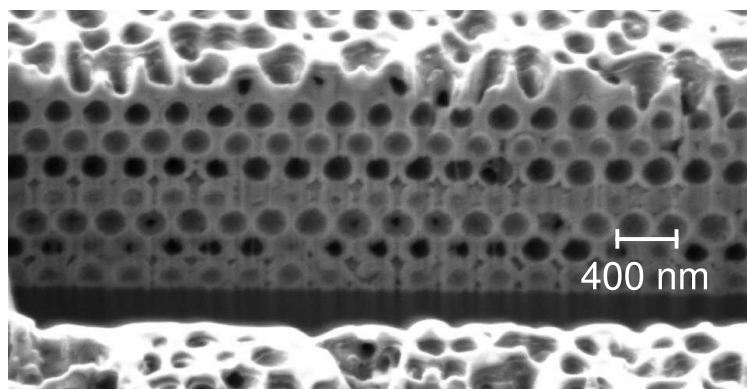


Abbildung 5.7: Profil eines überfüllten invertierten Opals, deutlich sichtbar ist die Beschichtung auf der Innenseite. Die Luftkugeln berühren sich nicht mehr. Die innere ZnO Schicht ist ≈ 50 nm dick.

kugeln sich nicht mehr direkt berühren und der Gesamtanteil des ZnO gestiegen ist. Eine genaue Bildanalyse führt auf eine zweite Beschichtungsdicke von ca. 48 nm und lässt damit wiederum einen Rückschluss auf den Durchmesser der Verbindungen zwischen den Kugeln zu. Dieser lag bei diesem invertierten Opal aus 315 nm-Kugeln bei ungefähr dem 0,15-fachen Kugeldurchmesser.

Die Überfüllung des invertierten Opals führt direkt auf ein weiteres Optimierungsproblem, denn durch die zweite Beschichtung wird der Materialanteil des ZnO, und damit die elektrische Leitfähigkeit, aber auch die parasitäre Absorption im Wellenlängenbereich von 550 nm bis 1100 nm erhöht. Weiterhin kann man an der offenen Struktur noch nicht aufgelöste PMMA Kugeln identifizieren. Eine Änderung im Herstellungsschema der invertierten Opale könnte daher die optische Qualität der PhK erhöhen. Dazu würde vor dem Kugelherauslösen ein zusätzlicher Ätzschritt eingefügt, der nur die Kappen entfernt. In die dann geöffnete Struktur kann das Lösungsmittel sehr viel effizienter eindringen und die PMMA Kugeln besser auflösen. Dies hätte einen höheren Indexkontrast, also verbesserte Reflektionen durch das Stopgap, und einen niedrigeren effektiven Brechungsindex, also eine verbesserte Transmission im Langwelligen, zur Folge.

Optische Eigenschaften des Opals in $\Gamma - L$ -Richtung

Die energetische Lage des Stopgaps hängt von der Einfallrichtung der Strahlung ab, wie man in der Bandstruktur an der Verschiebung des Stopgaps zu höheren Frequenzen auf dem Pfad von der $\Gamma - L$ - zur $\Gamma - U$ -Richtung sehen kann. Anschaulich kann man sich diesen Effekt durch den projizierten Netzebenenabstand deutlich machen, der für größer werdende Einfallswinkel immer kleiner wird. Dieser Effekt wird durch die Bragggleichung beschrieben und erklärt die Verschiebung des Stopgaps, bis weitere Netzebenen in anderen Hochsymmetrierichtungen des Kristalls angesprochen werden.

Die Transmissionseigenschaften für einen dünnen Opal, bestehend aus 10 Lagen invertiertem Material, wurden mit der Streumatrixmethode simuliert. Bei schrägem Einfall und fester Lagenanzahl schiebt das Stopgap der $\Gamma - L$ -Richtung zu kleineren Wellenlängen gemäß der Bragggleichung. Die Simulation wurde für unterschiedliche dielektrische Konstanten von $\epsilon = 1.95$ bis $\epsilon = 2.25$ durchgeführt, denn der genaue Brechungsindex ist bedingt durch Herstellungstoleranzen nicht exakt bekannt. Durch einen Vergleich der gemessenen und berechneten Spektren kann die dielektrische Konstante eingegrenzt werden. Dadurch wurde die dielektrische Konstante des Opals mit $\epsilon_{\text{Opal}} = 2.05$ bestimmt. Die berechnete Transmission und Reflektion sind in Abbildung 5.8 a) und c) dargestellt. Passend zu den Simulationen wurden die Transmission und die Reflektion winkel- und wellenlängenabhängig für einen Opal aus 320 nm PMMA-Kugeln gemessen (Abbildung 5.8 b) und d)). Für die Transmissionsmessung wurde die Probe in 2.5° -Schritten gedreht und mit einer spektralen Auflösung von $\Delta\lambda = 1$ nm vermessen. Für die Reflektionsmessung muss die Θ - 2Θ -Bedingung erfüllt werden. Dazu wurde der Probenwinkel α_{sample} in 2.5° Schritten variiert und der Detektorwinkel α_{det} leicht ($\pm 2.5^\circ$) um das Doppelte des Probenwinkels variiert. Für die Auswertung wurde jeweils das Reflektionsspektrum benutzt, das die höchste integrierte Intensität hatte. Im Gegensatz zur Simulation ist es bei der Messung nicht möglich den Kippfad eindeutig festzulegen. In der Simulation wird der Einfallswinkel von der $\Gamma - L$ -Richtung in $\Gamma - X$ -Richtung über die $\Gamma - U$ -Richtung gedreht. Dies kann in der Messung aufgrund der unbekannt kristallographischen Ausrichtung der einzelnen Flakes in der Ebene jedoch nicht genau eingestellt werden. Um die Messung trotzdem zu validieren, kann durch eine Simulation gezeigt werden, dass sich das Stopgap für alle möglichen Ausrichtungen in der Ebene bis zu einem Einfallswinkel von $\approx 35^\circ$ (Winkel zwischen $\Gamma - L$ -Richtung und $\Gamma - K$ -Richtung) gleich verhält. Dazu wird in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Drehwinkel die Lage des Stopgaps (Zentralwellenlänge) in den Spektren bestimmt und in einem Polarplot dargestellt (Abbildung 5.9).

Um den Rechenaufwand zu minimieren kann die Symmetrie der Struktur ausgenutzt werden und die Ergebnisse nachträglich auf alle Drehwinkel expandiert werden. Deutlich kann man den Unterschied der Lage des Stopgaps zwischen den Richtungen bei $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 30^\circ$ für Einfallswinkel größer als $\theta = 35^\circ$ sehen. Allerdings entwickelt sich das Stopgap bis zu diesem

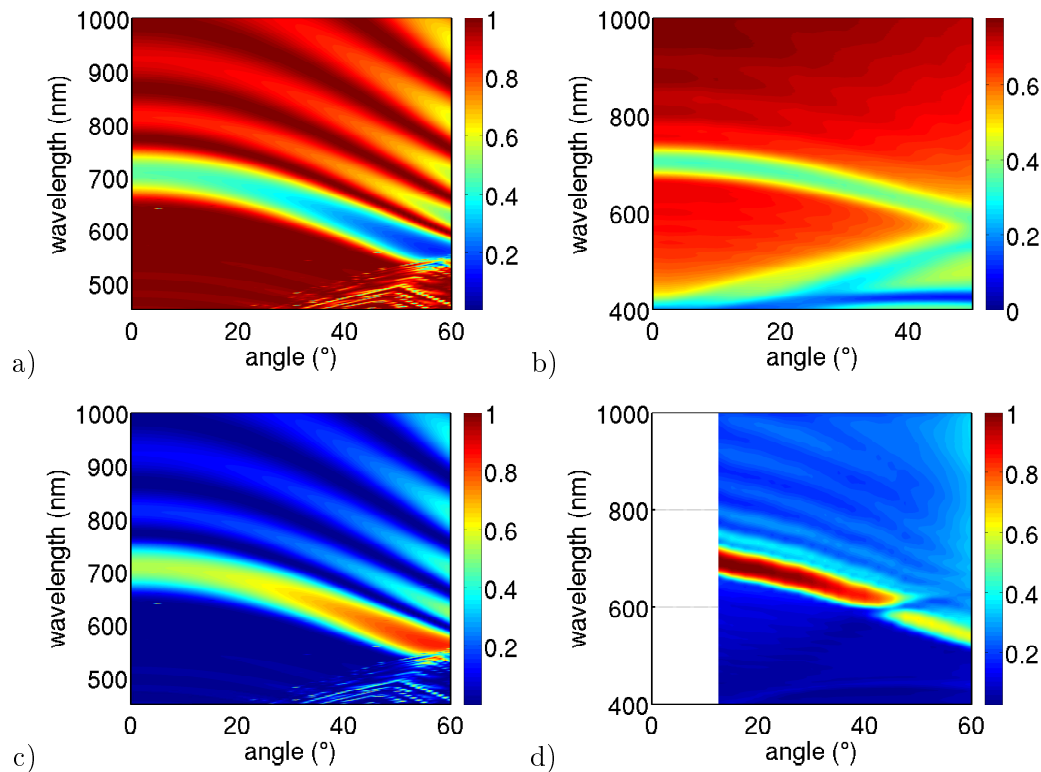


Abbildung 5.8: a) Gerechnete Transmission durch einen Opal; b) Gemessene Transmission durch einen Opal; c) Gerechnete Reflektion eines invertierten Opals bestehend aus 10 Kugellagen; d) Gemessene Reflektion eines invertierten Opals. Die Lage des Stopgaps und auch die winkelabhängige spektrale Verschiebung stimmen gut überein. Durch die Limitierung des spektroskopischen Aufbaus kann die Reflektion erst ab einem Einfallswinkel von ca. 15° gemessen werden.

Winkel für alle Richtungen gleich. Dies korrespondiert mit einem k-Vektor auf der Fläche des L-Punktes in der BZ. Somit ist ein Vergleich der simulierten mit den gemessenen Spektren bis zu diesem Winkel legitim und erst für größere Winkel müssen weitere Fallunterscheidungen beachtet werden. Wird der Kippweg weiter in Richtung des X-Punktes fortgesetzt schiebt das Stopgap weiter ins Blaue. Eine weitere Kippung über den K-Punkt hinaus läßt den k-Vektor wieder gegen einen L-Punkt streben und das Stopgap schiebt zurück ins Rote. Bei genauerer Betrachtung ist diese Rotverschiebung als leichte Erhöhung der gemessenen Reflektion ab einem Winkel von $\Phi \approx 40^\circ$ sichtbar.

Die gute Übereinstimmung bezüglich der spektralen Lage des Stopgaps zwischen den Messungen und den Simulationen zeigt, dass sich die Streumatrixmethode zur Vorhersage der spektralen Eigenschaften und für numerische Experimente eignet und damit die experimentellen Ergebnisse stützen kann.

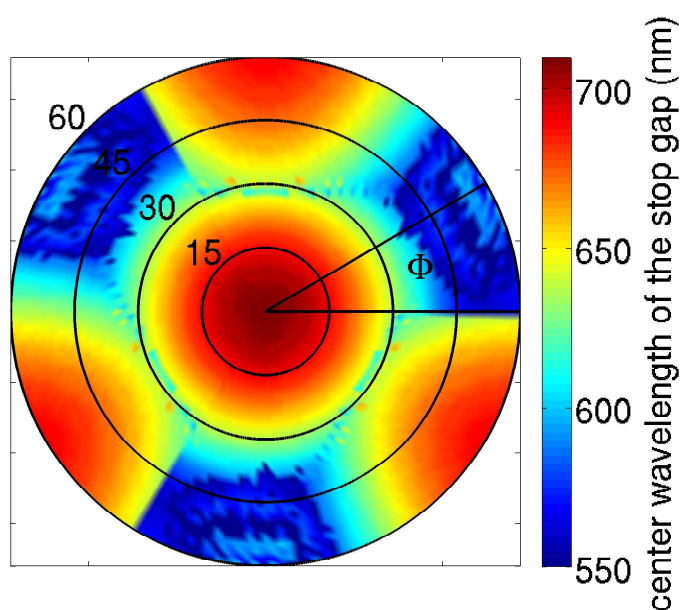


Abbildung 5.9: Jabulaniplo der spektralen Lage des simulierten Stoppgaps in Abhängigkeit des Kippwinkels Θ und des Drehwinkels ϕ . Deutlich ist hier die dreizählige Symmetrie der fcc Struktur zusehen außerdem ist die spektrale Lage des Stoppgaps bis zu einem Kippwinkel Θ von $\approx 35^\circ$ invariant vom Drehwinkel ϕ . Erst für größere Kippwinkel verändert sich das Verhalten, denn dann streben die k -Vektoren der Strahlung wieder auf die Hochsymmetriepunkte X und L zu und das Stoppgap verschiebt sich weiter in Blaue (für \vec{k} zum X-Punkt) oder strebt zurück ins Rote (für \vec{k} zum L-Punkt). Die un stetigen Übergänge dieser Darstellung resultieren aus der beschränkten Genauigkeit der Streumatrixsimulation und der Erweiterung der Rechnung von $\Delta\phi = 120^\circ$ auf den Vollkreis $\Delta\phi = 360^\circ$.

5.2 Herstellung von Opalen gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung

Kolloidale PhK, gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, sind gegenüber Opalen, gewachsen in $\Gamma - L$ -Richtung, bezüglich ihrer freien Energie höherenergetisch [36] und daher ist das Wachstum dieser Kristalle nur mit Hilfe äußerer Kräfte zu erzwingen. An dieser Stelle werden hierzu zwei Ansätze verfolgt. Erstens die Rotationsbeschichtung, die eine Möglichkeit ist gerichtete Scherkräfte in den Kristallisationsprozess einzubringen [39], damit das Kristallisationsverhalten zu ändern und so das Wachstum in $\Gamma - X$ -Richtung zu ermöglichen. Zweitens vorstrukturierte Substrate, die die Startbedingungen der Kristallisation verändern. Diese Oberflächen fixieren die erste Kugellage in $\Gamma - X$ -Richtung [47, 86–88]. Mit dieser Technik lassen sich dünne PhK in $\Gamma - X$ -Richtung wachsen. Nach einigen Kugellagen heilt der Opal diese energetisch ungünstige Richtung jedoch wieder aus und wächst in $\Gamma - L$ -Richtung weiter. Die Qualität des Kristalls ist deshalb stark von der Art des Substrats und der Gitterkonstante der Vorstrukturierung a_{substrat} abhängig.

In dieser Arbeit wurden sowohl die Rotationsbeschichtung als auch verschiedene strukturierte und unstrukturierte Substrate untersucht. Neben diesen induzierten Möglichkeiten können Opale gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung auch auf unstrukturierten flachen Substraten beschichtet mit dem Tauchziehverfahren entstehen. Hierbei sind allerdings die herstellbaren Flächen sehr klein (im Bereich von wenigen μm^2), die von großen $\Gamma - L$ Flächen umgeben sind (Abbildung 5.10). Dabei gibt es jedoch keine Möglichkeit zur Kontrolle dieser kleinen Flächen, denn sie dienen im Kristall nur dem Ausgleich von Spannungen und damit der Energieminimierung. Diese Flächen tauchen immer wieder in fast allen dünnen Opalschichten auf, können aber nicht induziert werden. Dies ist somit nicht praktikabel und wird an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

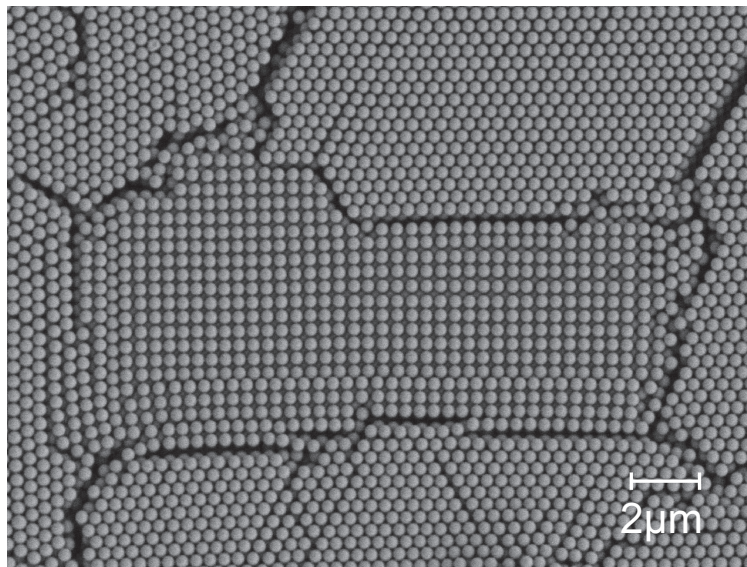


Abbildung 5.10: REM-Bild eines Opals gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung eingebettet in Flächen gewachsen in $\Gamma - L$ -Richtung. Diese $\Gamma - X$ -Flächen entstehen ohne Einfluss und dienen der Energieminimierung im Kristall. Sie sind durchgehend vergleichsweise klein und haben praktisch keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Opals.

Rotationsbeschichtung

Die in der Halbleitertechnologie oft verwendete Rotationsbeschichtung (auch „spin coating“ genannt) ist geeignet in den Kristallisationsprozess von Opalen externe Scherrkräfte einzuführen und damit signifikanten Einfluss auf die Wachstumsrichtung zuzunehmen [39]. Im Experiment

lassen sich die Rotationsgeschwindigkeit, die Kolloidkonzentration und die eingesetzte Lösungsmenge beeinflussen. Ein geeigneter Startpunkt in diesem Parameterraum wurde der Literatur [39] entnommen. Durch Variation der Parameter wurde ein Satz gefunden, mit dem Kristalle, gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, hergestellt werden konnten. Bei der Herstellung von Kristallen, gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, erwiesen sich im Vergleich zur CMOS Technologie kleine Rotationsgeschwindigkeiten mit ≈ 100 rpm als sinnvoll. Da bei dieser Beschichtungsmethode die Kraft nicht in eine feste Richtung wirkt, entstehen die Opale nicht mit einer festen Ausrichtung (Abbildung 5.11 a)). Hier sieht man die ungleiche Ausrichtung der Gitter an der obersten $\Gamma - X$ -Lage. Großflächig entsteht eine Mischung zwischen $\Gamma - X$ -Richtung und $\Gamma - L$ -Richtung (Abbildung 5.11 b)). Durch die Parameterwahl kann das Verhältnis zwischen beiden Hochsymmetrierichtungen verändert werden. Mit Hilfe eines selbstkonstruierten Spincoaters mit sehr geringen Rotations-

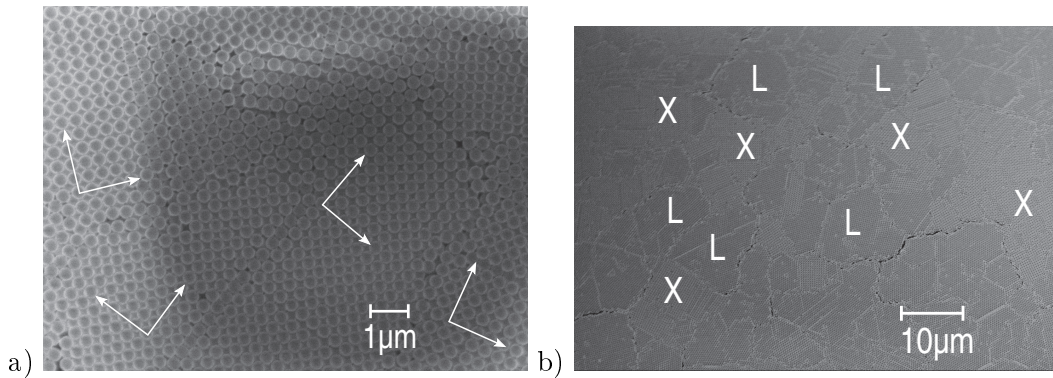


Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen von Opalen auf unstrukturiertem Glas, aufgewachsen durch Rotationsbeschichtung. a) Das Wachstum in diesem Bereich favorisiert die $\Gamma - X$ -Richtung, allerdings nicht in derselben Gitterausrichtung, wie durch die eingezeichneten Einheitsvektoren dargestellt. b) Großflächig treten $\Gamma - X$ -Richtung und $\Gamma - L$ -Richtung jedoch gleichzeitig auf. Auf einigen Flächen wächst der Opal in $\Gamma - X$ -Richtung (teilweise markiert mit X), auf Anderen in $\Gamma - L$ -Richtung (teilweise markiert mit L).

geschwindigkeiten < 50 rpm konnten vergleichsweise große Opalflächen ($\approx 5 \text{ mm}^2$), gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, hergestellt werden.

Die spektroskopische Auswertung der Transmissionseigenschaften macht die Unterschiedlichen Kristallrichtungen sichtbar. Da bei dieser Messung mit sehr kleinen Spotgrößen gearbeitet werden musste, ist das Signal-zu-Rauschverhältnis entsprechend schlecht. Trotzdem ist das Stopgap, welches theoretisch für die verwendeten 540 nm Kugeln bei $\lambda = 1200 \text{ nm}$ liegt, deutlich in $\Gamma - L$ -Richtung zu sehen, während es in der $\Gamma - X$ -Richtung nicht auftritt. So ist optisch, ohne die Bestätigung aus dem REM, ein indirekter Nachweis möglich.

Strukturierte Substrate mit Lamellenstrukturen

Vorstrukturierte Siliziumwafer mit Lamellenstrukturen (Abbildung 5.13 Inset), die durch anisotropes Ätzen hergestellt werden können, haben eine C_2 -Symmetrie und schräge Flanken mit 54.7° Neigung [89]. Dies entspricht exakt dem Winkel der $\Gamma - L$ -Richtung des Opals bei einer Wachstumsrichtung in $\Gamma - X$. Damit ist das Wachstum innerhalb der Lamellen in $\Gamma - X$ -Richtung energetisch am günstigsten. Der kritische Punkt ist die Verbindung zwischen benachbarten Lamellen, die bei diesem Substrat eine horizontale Fläche ist. Um eine möglichst gute Schicht zu erhalten, sollte die Kugelschicht an der Oberfläche möglichst spannungsfrei liegen. Durch geometrische Überlegungen ergibt sich für die jeweiligen Breiten die Bedingung,

$$n \cdot d_{\text{sphere}} = d_{\text{pyramide}} + d_{\text{between}} \quad (5.1)$$

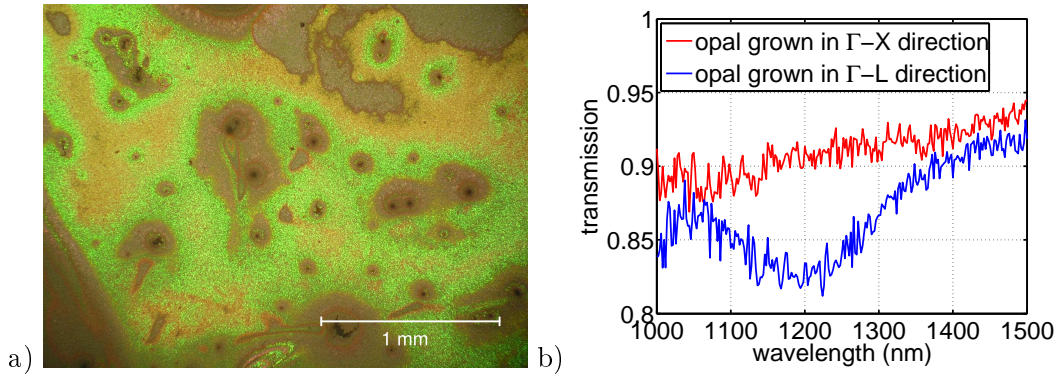


Abbildung 5.12: a) Optisches Mikroskopbild einer Probe mit großem Bereichen gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, die an der grünen Farbe im Bild eindeutig zu identifizieren sind. b) Transmissionsmessung durch den Opalkristall in $\Gamma - X$ -Richtung und $\Gamma - L$ -Richtung, das Stopgap wird in $\Gamma - X$ -Richtung deutlich unterdrückt. (Durch die geringe Lichtintensität, wegen der sehr kleinen Messfläche, ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis im Vergleich zu anderen Messungen gering.)

wobei $n \in \mathbb{N}$, d_{pyramide} die Basisbreite der Pyramide und d_{between} die Breite der Verbindungsfläche ist. Zusätzlich ist die Höhe der Pyramide durch die geometrisch herleitbare Nebenbedingung

$$h_{\text{pyramide}} = l \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} d_{\text{sphere}} - 0.5 d_{\text{sphere}} + \frac{\sqrt{3}}{6} d_{\text{sphere}} \quad (5.2)$$

festgelegt. Dabei ist der Term $l \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} d_{\text{sphere}}$ die ganzzahlige Anzahl l der Kugellagen in der

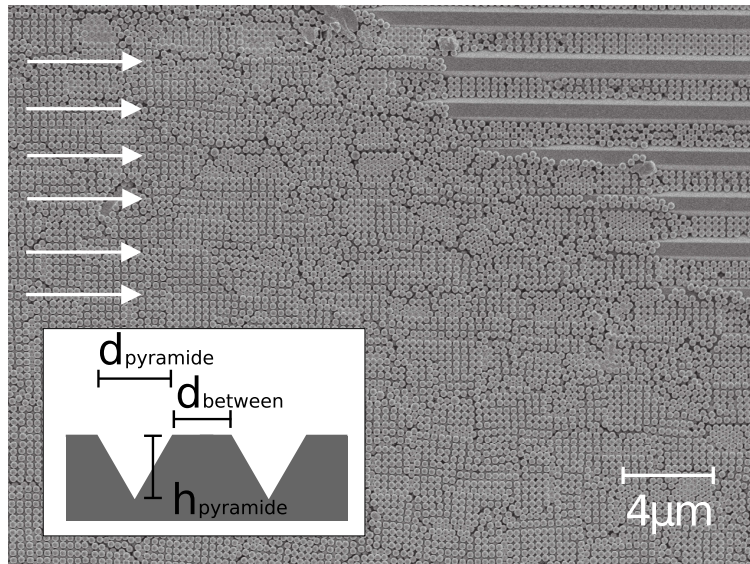


Abbildung 5.13: REM-Aufnahme eines Opalkristalls, gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, und der Übergang zum strukturierten Substrat (schematisch im Inset) oben rechts. Die nicht optimal angepasste Gitterkonstante erzeugt deutlich sichtbare Defekte im Kristall. Ebenfalls sichtbar ist das Auffüllschema in den Lamellen.

Pyramide und $\frac{\sqrt{3}}{6} d_{\text{sphere}}$ der Abstand des untersten Kugelmittelpunktes zur Spitze der Pyramide. Beim verwendeten Substrat sind diese Bedingungen nicht erfüllt, da es nicht explizit für diese Anwendung hergestellt wurde. Die Gitterkonstante der Lamellen ist $a_{\text{substrat}} = 2 \mu\text{m}$, die Tiefe ca. $1.1 \mu\text{m}$ in senkrechter Richtung.

Die durch das Tauchziehen entstandene Opalschicht (Abbildung 5.13) weist deutliche Sprünge in Richtung senkrecht zu den Lamellen auf. Diese korrelieren direkt mit den nicht exakt passenden Maßen der Verbindungsflächen. Trotzdem ist auf der gesamten sichtbaren Fläche der Opal durchgängig in $\Gamma - X$ -Richtung kristallisiert, allerdings mit einer sehr hohen Defektdichte. Insgesamt sind die benutzten Substrate nicht geeignet um gute Opale, gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, herzustellen.

Strukturierte Substrate mit invertierten Mikropyramiden

Die Erweiterung der Lamellenstrukturen mit C_2 -Symmetrie führt auf invertierte Mikropyramiden mit C_4 -Symmetrie. Zum einen hat die invertierte Pyramide selber vier schräge Flächen mit 54.7° Neigung und fixiert dadurch das Wachstum des Opals in $\Gamma - X$ -Richtung. Zum Zweiten unterstützt die quadratische Strukturierung der Mikropyramiden die Kristallisation in zwei Raumrichtungen. Daher sollte diese Struktur einen größeren Einfluss auf den Kristall haben als die C_2 -Struktur.

Um die Dynamik der Kristallisation darzustellen wurden Mikropyramiden mit einer Basisgröße von $1\mu\text{m} \cdot 1\mu\text{m}$ genutzt [87]. Diese waren allerdings nicht quadratisch, sondern hexagonal angeordnet (Gitterkonstante $4\mu\text{m}$) und hatten vergleichsweise große Abstände zueinander. Um den Füllvorgang (Abbildung 5.14) zu visualisieren wurden die invertierten Pyramiden mit dem REM analysiert. Dabei wird deutlich wie die $\Gamma - X$ -Richtung des Kristalls entsteht. So baut

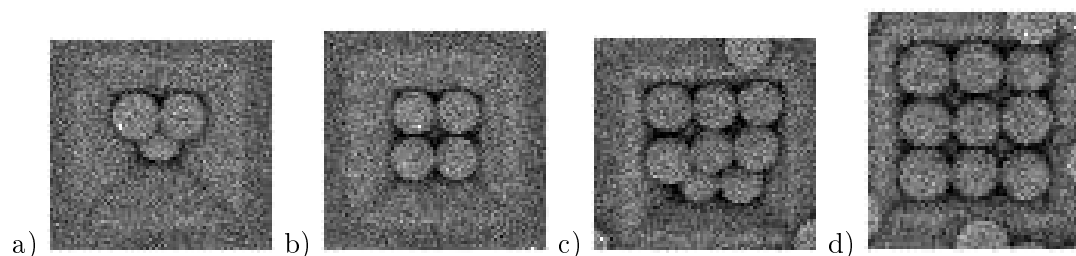


Abbildung 5.14: REM-Aufnahme vom Auffüllschema der invertierten Pyramiden. a) Die erste Kugel ist in der Pyramidenspitze. Die nächste Kugellage hat nun vier mögliche Positionen, in die sie durch die Randbedingungen der ersten Kugel und der schrägen Wände hineingezwungen wird. b) Ist die zweite Lage vollständig, ergeben sich neun Kugelpositionen für die dritte Lage c). Vollständig gefüllte Mikropyramide mit 14 PMMA-Kugeln d).

sich, induziert von den Pyramidenflächen, Kugel für Kugel die $\Gamma - X$ -Richtung im Opal auf. Um jedoch nicht nur die invertierte Pyramide, sondern auch die Gitterstrukturierung zu nutzen ist eine quadratische Strukturierung der Pyramiden vorzuziehen. Hoch effiziente Solarzellen [13] haben solche invertierten Pyramidenstrukturen mit einer Gitterkonstante von $20\mu\text{m}$ und können direkt als Substrat benutzt werden. Die durch Tauchziehen hergestellten Kristalle mit einer Kugelgröße von $d_{\text{sphere}} = 260\text{ nm}$ wachsen in den Pyramiden in $\Gamma - X$ -Richtung. Dies ist besonders sichtbar, wenn die Pyramiden grade komplett gefüllt sind (Abbildung 5.15 a)). Auf den Verbindungsflächen bildet sich dann eine Submonolage des Opals, gewachsen in $\Gamma - L$ -Richtung. In den Pyramiden ist der Opal verglichen mit den Schichten auf flachen Substraten relativ dick. Durch die Schrumpfung beim Trocknungsprozess fällt der Opal leicht in sich zusammen und es bilden sich leichte Vertiefungen, weil die Kristalldicke in der Mitte der Pyramide am größten ist. Eine lokale Reflektionsmessung mit dem Spektrometer am optischen Mikroskop zeigt hier den Unterschied zwischen den beiden Hochsymmetrierichtungen (Abbildung 5.15 b)). Dazu wurden Spektren an leeren Pyramiden, an Pyramiden mit Opal, gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, und an Pyramiden mit Opal, gewachsen in $\Gamma - L$ -Richtung, gemessen. Durch optische Spektren kann die $\Gamma - X$ -Richtung nur indirekt (und in Kombination mit dem REM) nachgewiesen werden,

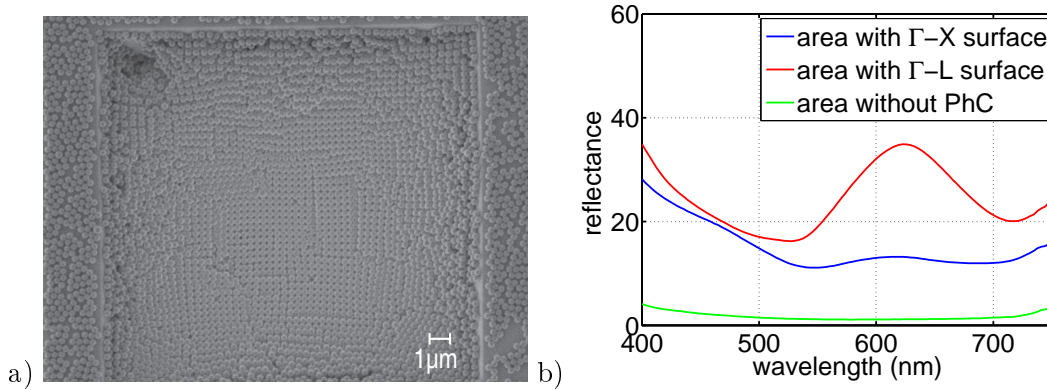


Abbildung 5.15: a) REM-Aufnahme eines Opals in einer invertierten Pyramide einer hocheffizienten Solarzelle (zur Verfügung gestellt vom Fraunhofer Institut für Solare Energieforschung). Der Kristall wächst in $\Gamma - X$ -Richtung, fällt allerdings beim Trocken etwas in sich zusammen, so dass die Oberfläche eine Art Trog bildet. b) Gemessene optische Reflektionsspektren von invertierten Pyramiden mit Wachstum in $\Gamma - X$ -Richtung, Wachstum in $\Gamma - L$ -Richtung und ohne Opal. Der Opal erhöht in beiden Fällen die Reflektion deutlich, was auf die sehr guten Absorptionseigenschaften der Zelle schließen lässt. Während das Stoppgap beim Opal in $\Gamma - L$ -Richtung deutlich an der Reflektion bei 620 nm beobachtet werden kann, ist es bei dem Opal gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung unterdrückt.

denn diese Richtung hat keinen charakteristischen Reflex wie die $\Gamma - L$ -Richtung. Vergleicht man jedoch die Spektren der Pyramiden mit $\Gamma - X$ -Richtung und $\Gamma - L$ -Richtung, so ist der unterdrückte Reflex der $\Gamma - X$ -Richtung deutlich zu sehen. Ein Reflektionsspektrum der leeren Mikropyramide zeigt allerdings, dass die Opale selbst eine hohe breitbandige Reflektion verursachen. Hier ist besonders die erhöhte Streuung, die sich durch die sehr hohe Reflektion im kurzwelligen Spektralbereich manifestiert, als Ursache zu erwähnen. Die Ursache hierfür ist eine hohe Defektdichte die hauptsächlich durch die Trocknung entsteht.

Da bei dieser Art der Vorstrukturierung die Trocknung ein nicht isotropes relaxieren des Opal zur Folge hat, und dadurch die Reflektion deutlich erhöht wird, ist auch dieses Verfahren nicht optimal geignet.

Strukturierte Substrate mit C_4 - Nanogitter

In Kooperation mit der Universität Jena wurde ein flaches strukturiertes Substrat entworfen und hergestellt. Dieses Substrat sollte ebenfalls eine C_4 -Symmetrie haben und so die erste Lage in $\Gamma - X$ -Richtung fixieren. Weiterhin sollte das Problem der Anisotropie des Trocknens minimiert werden. Das Design wird durch die Größe der PMMA-Kugeln vorgegeben und ist in diesem Fall für Kugeln mit einem Durchmesser von $d_{\text{sphere}} \approx 370$ nm hergestellt. Um Spannungen im Kristall zu vermeiden, ist folgende Bedingung beim Design der Gitterkonstante a_{substrat} des Substrates zu beachten:

$$a_{\text{substrat}} - d_{\text{sphere}} \geq \sigma \quad (5.3)$$

Dabei ist σ die Standardabweichung der Nanokugeldurchmesser d_{sphere} . Für die benutzen Kugeln mit einem Durchmesser von 367 nm wurde $a_{\text{substrat}} = 380$ nm gewählt. Das Substrat hat kleine Erhebungen, die im quadratischen Gitter angeordnet sind, so dass sie die Lücken einer Kugellage in $\Gamma - X$ -Richtung ausfüllen (Abbildung 5.16). Die Herstellung der Glassubstrate erfolgte in mehreren Schritten, die Beschichtung, Lithographie und Ätzen umfassen. Ein durch Tauchziehen hergestellter Opal (Abbildung 5.17) hat große Flächen, die in $\Gamma - X$ -Richtung wachsen. Sogar kleinere Punktdefekte werden durch das Wachstum ausgeheilt (Abbildung 5.17 linke Seite) und durch die künstliche Differenz zwischen dem Kugeldurchmesser und der Substratgitterkonstante werden Trocknungsrisse vermieden.

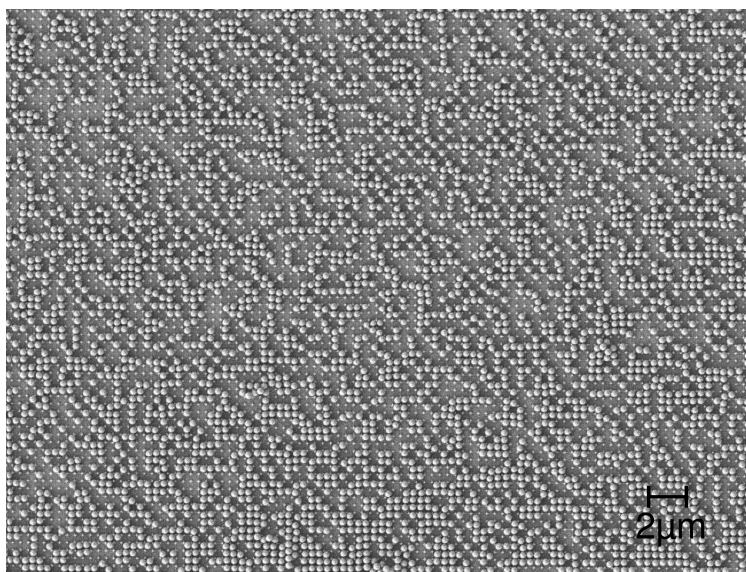


Abbildung 5.16: REM-Bild des vorstrukturierten Substrates mit C_4 -Symmetrie und einer Submonolage der PMMA-Kugeln. Die Kugeln liegen gezielt in den durch das Substrat vorgegebenen Positionen. Dadurch wird die erste Lage des Opals in $\Gamma - X$ -Richtung fixiert.

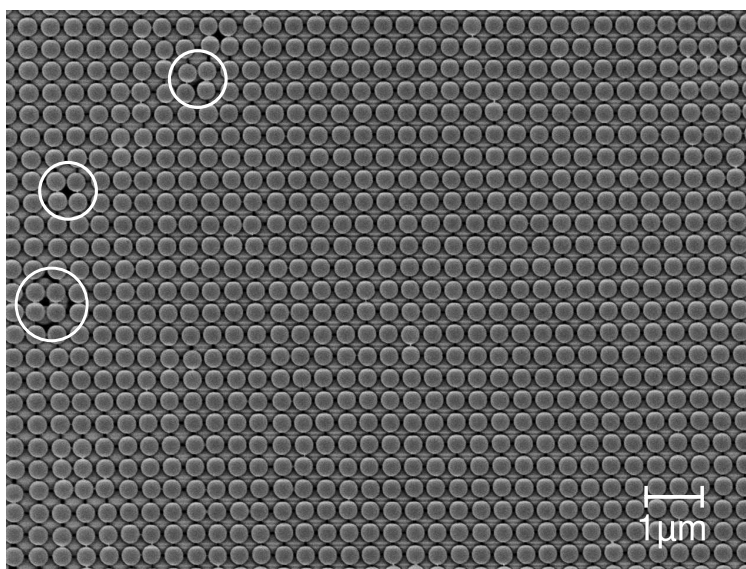


Abbildung 5.17: REM-Abbildung eines Opalkristall gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung. Das Wachstum auf dem C_4 symmetrischen Substrat erzeugt vergleichsweise große Bereiche, in denen der Opal sogar kleine Punktdefekte ausheilt (markiert durch weiße Kreise).

Da, um innere Spannungen zu vermeiden, die Gitterkonstante des Substrates etwas größer ist als der Kugeldurchmesser, wird die Gitterkonstante a etwas vergrößert und es entsteht keine dichteste Kugelpackung mehr. Die Kugeln innerhalb einer Lage berühren sich nicht mehr, daher transformiert sich das Gitter von fcc in Richtung bcc. Dies hat für den primären Reflex jedoch nur kleine Auswirkungen, wie sich aus einer entsprechenden Bandstruktur für das bcc Gitter entnehmen lässt.

Mit dieser Methode lassen sich bei geeigneten Wachstumsbedingungen qualitativ gute Opale in $\Gamma - X$ -Richtung wachsen. Auch die Herstellung des Substrats kann vergleichsweise einfach auf größere Flächen skaliert werden. Von allen Herstellungsmethoden ist diese diejenige, welche

die besten Ergebnisse produziert. Allerdings müssen auch hier die Herstellungsbedingungen sehr sorgfältig eingestellt werden, um großflächige Opale herzustellen.

Von allen Methoden lassen sich mit den C_4 -Nanogittern die qualitativ besten Opale gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung herstellen. Allerdings ist die Herstellung dieser Gitter technologisch sehr aufwendig und für den großflächigen Einsatz in Solarzellen nicht geeignet. Die größten Flächen konnte mit der Rotationsbeschichtung realisiert werden, allerdings in einer völlig unzureichenden Qualität um auf einer Solarzelle eingesetzt werden zu können. Eine Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der verschiedenen Herstellungsmethoden ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

	Qualität	Grösse	Herstellungsaufwand
Rotationsbeschichtung	schlecht	groß	gering
Lamellen	mittel	klein	groß
inv. Pyramiden	mittel	mittel	gering
Nanogitter	gut	klein	sehr groß

Tabelle 5.2: Vergleich der unterschiedlichen Herstellungsmethoden für Opale gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung.

5.3 Invertierte Opale auf texturierten Oberflächen

Sollen opalbasierte PhK auch in Dünnschichtsystemen eingesetzt werden, so müssen diese kompatibel mit zufällig texturierten Substraten sein. Diese Substrate werden bei sehr dünnen Solarzellen eingesetzt, um das Licht besser in der Zelle zu halten. Die Anpassung auf diese Substrate betrifft zu allererst die Opalkristallisation, da die anderen Schritte direkt auf ein texturiertes Substrat übertragbar sind.

5.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Ob die Kristallisation auf texturierten Substraten zu einem wohlgeordneten Opal führt, ist in der Literatur nur indirekt gezeigt worden. Wie auf glatten Substraten ist es essentiell wichtig, dass die PMMA-Kugeln eine sehr hohe Monodispersität haben [30]. Um das Opalwachstum auf texturierten Substraten zu untersuchen, wurden Opale mit unterschiedlichen Kugelgrößen auf unterschiedlichen, texturierten Substraten hergestellt und untersucht. Diese Opale wurden vorwiegend mit dem Tauchziehverfahren kristallisiert, denn um qualitative Aussagen machen zu können, sollten die Opale eine möglichst gleichbleibende und hohe Qualität aufweisen.

Anschließend wurden die Opale mit ZnO:Al (30:1) invertiert. Durch REM Aufnahmen (Abbildung 5.18) lässt sich eine hexagonale Oberflächenstruktur nachweisen und eine gute Gleichmäßigkeit der Anzahl der Monolagen beobachten. Allerdings kann man anhand der Oberfläche nicht unterscheiden, ob das Substrat texturiert oder flach ist. Um nicht nur die finale Monolage als $\Gamma - L$ -Richtung nachzuweisen sondern auch die interne 3D Struktur aufzuklären, wurde eine Präparation mit der FIB durchgeführt. Dazu wurde mit der FIB ein „Slicing“ aus mehreren einzelnen Schnitten genutzt. Für diese Art der Charakterisierung werden die PMMA Kugeln in der ZnO:Al Matrix belassen, da die gesamte Struktur für die Arbeit mit der FIB möglichst massiv sein sollte. Dies ist wichtig, um dem Ionenstrahl einen möglichst homogenen Widerstand zu bieten und damit die Schnittqualität zu erhöhen. Ein Gebiet von ca. $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ wurde Schicht für Schicht mit 25 nm Schichtdicke geschnitten und so die Lage der Kugeln sichtbar gemacht. Ein solches Profil des invertierten Opals ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Trotzdem ist es nicht

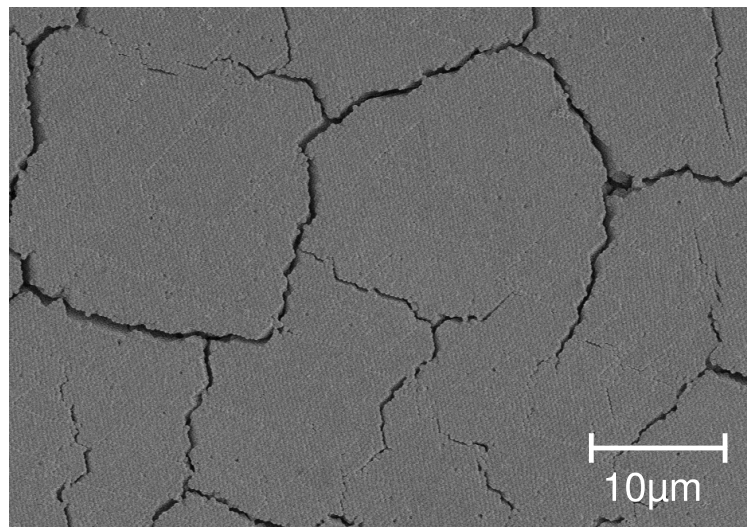


Abbildung 5.18: REM-Abbildung der Oberfläche eines invertierten Opals auf einem texturierten Substrat. Die Oberfläche hat eine hexagonale Struktur. Anhand der Oberfläche ist nicht zu unterscheiden, ob das Substrat texturiert oder flach ist.

eindeutig möglich die Anzahl der Monolagen zu determinieren, denn in der Nähe des Substrats gibt es Lufteinschlüsse und unregelmäßig verteilte PMMA-Kugeln. Daher sind die Kugeln in der Nähe des Substrats nicht eindeutig bestimmten Lagen zuzuordnen. Deutlich zu sehen ist der Unterschied zwischen den regulären Lufteinschlüssen (im Bild mit Kreisen markiert), die durch die konformale Beschichtung entstehen und denen, die entstehen um das texturierte Substrat zu kompensieren (im Bild mit einem Rechteck markiert).

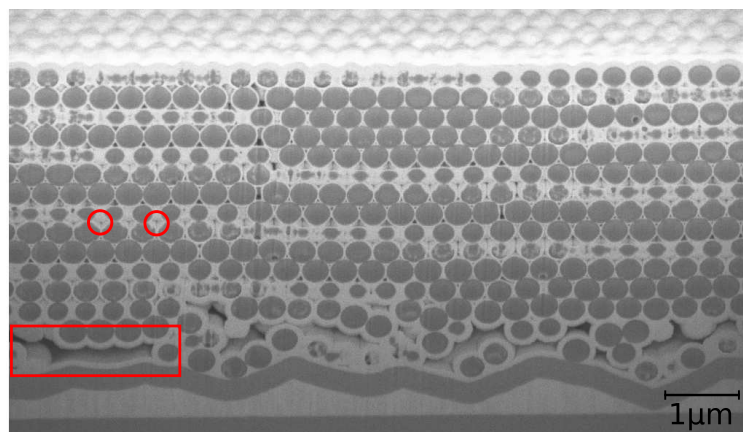


Abbildung 5.19: REM-Aufnahme eines FIB-Schnitts eines beschichteten Opals auf einer texturierten a-Si:H Zelle. Der Opal wächst nach einer ungeordneten Schicht in einem regulären fcc Gitter.

Die Kombination der zufällig strukturierten Oberfläche der a-Si:H Zelle mit den hochgeordneten PhK führt direkt zur Frage der Qualität und dem Kristallisationsverhalten des Opals. Um dies zu untersuchen, wird aus den FIB-Schnitten (Abbildung 5.19) eines Kompositopals auf einer rauhen a-Si:H der Kugelabstand zum flachen Glassubstrat bestimmt. Dazu wurden die Kugelmittelpunkte und die Grenzfläche zwischen dem Front-TCO und dem Glassubstrat bestimmt und automatisch die Abstände berechnet. Das resultierende Histogramm (Abbildung 5.20) zeigt für jede Opallage mit einem Abstand größer als $1.5 \mu\text{m}$ zum Substrat separierte Maxima. Der PhK startet auf dem Substrat mit zufällig angeordneten PMMA-Kugeln, denn nah am Substrat

ist kein geordnetes Wachstum möglich. Nach einigen Lagen wird jedoch das Substrat durch den Opal kompensiert und der Opal wächst in kristallinen Lagen weiter [92]. So kann der gewachsene

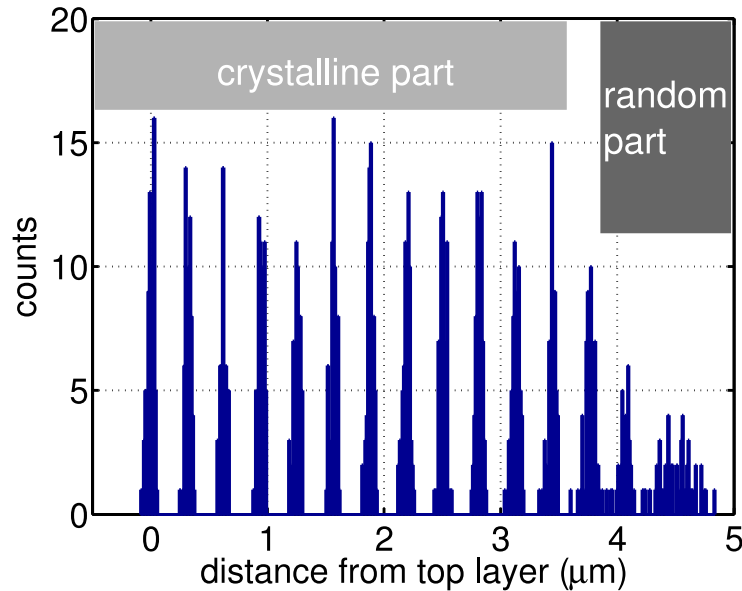


Abbildung 5.20: Distanzverteilung der PMMA-Kugeln gewachsen auf einem texturierten a-Si:H Substrat. Die separierten Lagen können eindeutig durch die einzelnen Ausschläge identifiziert werden, bis der Substrateinfluss eine kristalline Struktur nicht mehr zulässt. Das Mittel der obersten Lage wurde hier auf 0 gesetzt, damit sind die Kugeln nahe am Substrat, wo die Kristallisation beginnt, bei 4 – 5 μm zu finden.

Opal in zwei Teile aufgespalten werden, in einen amorphen Teil, der das Substrat berührt und einen kristallinen Teil mit hochgeordneten Kugeln. Der Übergang zwischen diesen beiden Bereichen ist zum Teil nur eine Monolage dick. Die Dicke des amorphen Teils hängt dabei stark von der Variationshöhe der Texturierung ab, was durch die Auswertung weiterer Proben bestätigt wird. Außerdem zeigt das Histogramm eine reduzierte Kugeldichte in der amorphen Schicht, was sich auch direkt in den REM-Bildern abzeichnet [92]. In der Schicht nahe dem Substrat gibt es große Hohlräume (horizontale Größe bis zu 2 μm), die die Textur des Substrates kompensieren und ein geordnetes Wachstum der folgenden Lagen ermöglichen.

Die optischen Eigenschaften des Systems aus amorphem Teil und PhK Teil sind essentiell für die Funktionsfähigkeit des invertierten Opals. Durch winkelabhängige Spektroskopie werden die optischen Eigenschaften des PhK überprüft. Die Transmissionsmessung (Abbildung 5.21a)) zeigt, dass deutlich das Stopgap des PhKs und die erwartete Blauverschiebung des photonischen Stopgaps bei schrägem Lichteinfall. Diese Messung zeigt damit, dass auf der amorphen Siliziumschicht ein geordneter PhK gewachsen ist. Transmissionswerte größer als Eins sind an dieser Stelle möglich, denn als Referenz wurde die Transmission durch die texturierte a-Si:H Zelle ohne PhK gewählt. Dieses Substrat selbst ist sehr stark streuend und der invertierte Opal verhält sich in diesem Fall wie eine Brechungsindexanpassung an der Grenzschicht zum Silizium. Damit wird der Streueffekt teilweise unterdrückt und mehr Licht kann transmittiert werden. Eine winkelabhängige Messung der Reflektion bestätigt die Existenz des PhK oberhalb der amorphen Schicht ein weiteres Mal (Abbildung 5.21b)). Deutlich sind die spektral-limitierte Reflektion und auch die Blauverschiebung des Stopgaps zu sehen. Die hohen absoluten Werte der Reflektion zeigen zusätzlich die Antistreuwirkung des invertierten Opals. Damit ist die optische Funktionalität des invertierten Opals, gewachsen auf texturierten Substraten, gezeigt und es gibt keine unmittelbaren Einschränkungen gegenüber den Kristallen auf flachem Substrat.

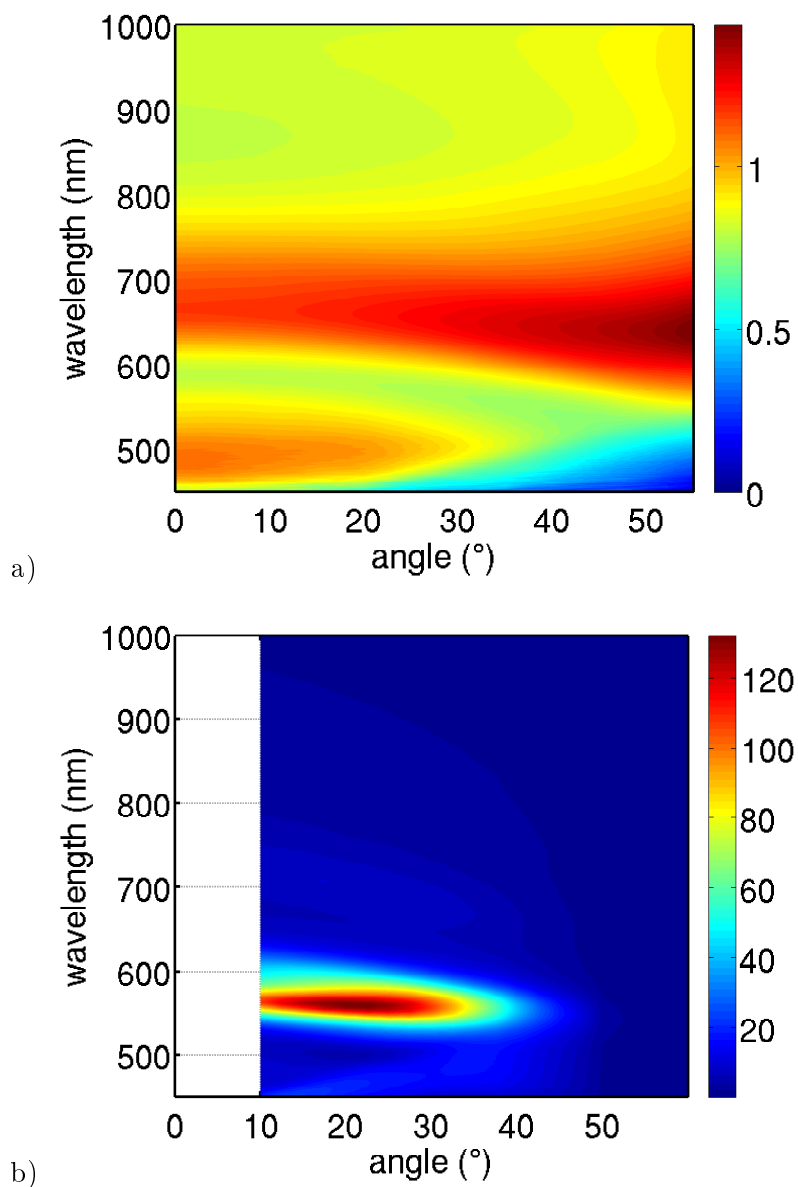


Abbildung 5.21: a) Winkelabhängige Transmission $T(\alpha) = S/S_0$ durch einen invertierten Opal auf einer texturierten a-Si:H Zelloberfläche. Als Referenz S_0 wurde die Transmission durch die texturierte a-Si:H Solarzelle ohne PhK gewählt, daher können durch fokussierende Effekte auch Werte größer als Eins auftreten. b) Winkelabhängige Reflexion gemessen in der $\Theta - 2\Theta$ -Konfiguration. Probe und Referenz wurden wie in der Transmissionsmessung gewählt.

5.3.2 Numerische Rekonstruktion der Opalschicht

Durch die Möglichkeiten der Strukturaufklärung durch die FIB kann eine vollständige Rekonstruktion eines invertierten Opals der auf einem texturierten Substrat gewachsen ist, durchgeführt werden. Diese Daten können im Anschluss für eine numerische Simulation genutzt werden oder, um die Kristallisation des Opals nachzuvollziehen. Das Ziel ist hier, eine Simulation einer realitätsnahen invertierten Opal IRL durchzuführen. Dies geschah in Zusammenarbeit mit der Universität Jena.

Für diese 3D Rekonstruktion wurde ein weiteres FIB-Slicing aus über 150 Einzelbildern gemacht. In diesen Einzelbildern wurden durch einen Bildererkennungsalgorithmus¹ die Kreise der Nanokugeln detektiert und zu Kugeln vereint. Aus den ermittelten Kugelpositionen wurde im nächsten Schritt ein Ausschnitt ausgewählt, der sich in x- und y-Richtung bestmöglich periodisch versetzen lässt. Zusätzlich wurde die ZnO-Textur zugeschnitten und an den Rändern periodisch geglättet, um Unstetigkeiten beim Übergang zu vermeiden. Für diese Struktur werden nun periodische Randbedingungen in x- und y-Richtung angesetzt. Die experimentellen Daten (Abbildung 5.22) können nun digital manipuliert werden; zum Beispiel können Lagen hinzugefügt oder entfernt werden. In der Rekonstruktion kann man die Invertierung deutlich an der

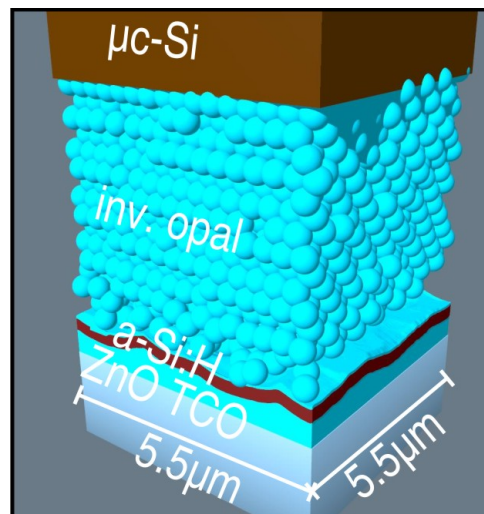


Abbildung 5.22: Visualisierung einer 3D-Rekonstruktion des Opals auf der Topzelle. Unten ist die texturierte TCO Oberfläche und die Topzelle zu sehen. Darauf folgt der Opal, der aus ca. 15 Monolagen besteht.

mit ZnO beschichteten Topzelle erkennen. In Zusammenarbeit mit der Universität Jena² wurde die rekonstruierte Struktur als Grundlage für rigorose FDTD-Simulation der Absorption in den beiden Teilzellen benutzt.

5.4 Leitfähigkeit von invertierten Opalen

Neben den angepassten optischen Eigenschaften ist die dritte notwendige Eigenschaft für die Benutzung der invertierten Opale als Zwischenreflektoren die vertikale Leitfähigkeit der Schicht. Im ersten Schritt werden die Verbesserungen der Leitfähigkeit nicht an invertierten Opalen, sondern an massiven, dünnen Schichten beurteilt. Dies ist notwendig, da die Prozessierung einer Schicht wesentlich einfacher und schneller ist, als die des invertierten Opals. Weiterhin sind die

¹Geschrieben durch M. Kroll, Universität Jena.

²Institut für theoretische Festkörperphysik und theoretische Optik, S. Fahr.

Proben besser vergleichbar, denn es sind weniger Parameter zu kontrollieren als beim invertierten Opal.

5.4.1 Leitfähigkeit von ZnO-Schichten

Wärmebehandlung: Eine nachträgliche Erhitzung des intrinsischen ZnO, das in Nanokristallen wächst, kann die Leitfähigkeit verändern [90]. Um diesen Effekt zu prüfen wurden simultan ZnO Proben mit einer Schichtdicke von $d \approx 40$ nm ZnO auf Glas bei einer Depositionstemperatur von $T = 85^\circ\text{C}$ hergestellt. Auf diese wurde die Messmaske mit 30 nm Gold aufgesputtert und anschließend die Kennlinie gemessen. Im Anschluss daran wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen für ca. 15 Stunden im Ofen getempert (Abbildung 5.23). Die Ergebnisse dieses

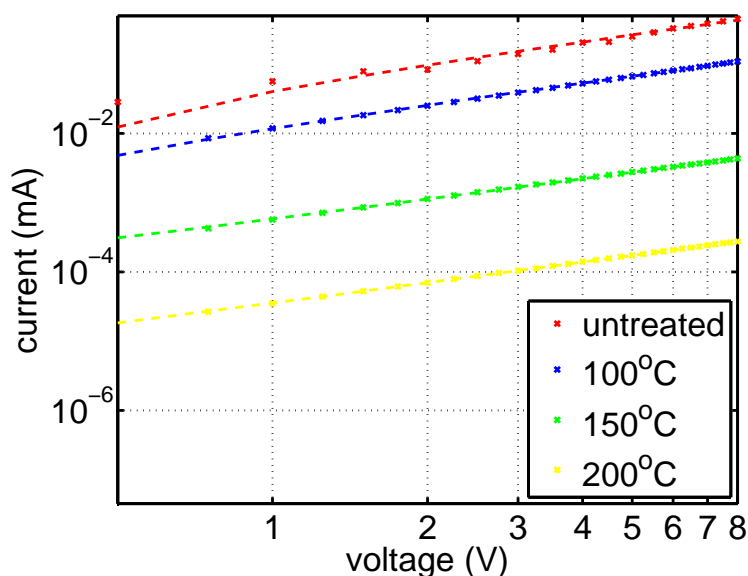


Abbildung 5.23: Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen an dünnen Schichten mit der Fingermaske mit einem W/L Verhältnis von 36.

Versuchs sind in Tabelle 5.3 kurz zusammengefasst. Dabei ist R der elektrische Widerstand und ρ die spezifische Leitfähigkeit, in die auch die Schichtdicke eingeht.

Mit steigender Temperatur steigt der Widerstand der Schicht enorm an und die Leitfähigkeit verringert sich, denn durch das Erhitzen werden Defekte im ZnO ausgeheilt. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein großer Teil der Leitfähigkeit im Material durch Defektleitfähigkeit abläuft [90].

Temperatur	R	ρ
unbehandelt	$17.9\text{ k}\Omega$	$25.7\text{ k}\Omega\mu\text{m}$
100°C	$72.6\text{ k}\Omega$	$104.5\text{ k}\Omega\mu\text{m}$
150°C	$1846\text{ k}\Omega$	$265.8\text{ k}\Omega\mu\text{m}$
200°C	$4195\text{ k}\Omega$	$29.1\text{ M}\Omega\mu\text{m}$

Tabelle 5.3: Gemessene Widerstände und spezifische Widerstände von dünnen ZnO-Schichten nach einem Sinterprozess bei unterschiedlichen Temperaturen.

Aluminiumdotierung: Eine bekannte Möglichkeit die Leitfähigkeit des intrinsischen ZnO zu erhöhen, ist die Dotierung mit Aluminium [90]. Die Al-Dotierung kann mittels ALD durch einstreuen von Trimethylaluminium-(TMA) Pulsen durchgeführt werden. Durch eine Variation des

Verhältnisses der Vorläufersubstanzen DEZ und TMA läßt sich der Dotiergrad des ZnO einstellen. Dabei ist die Leitfähigkeit nicht nur von der nominellen Dotierung, sondern auch von der Depositionstemperatur und weiteren Depositionsparametern abhängig.

Eine Konzentrationsserie bei einer Depositionstemperatur von $T \approx 85^\circ$ zeigt, bei welcher Aluminiumkonzentration die Leitfähigkeit minimiert ist. Untersucht wurden dazu Dotierungen mit Pulsverhältnissen von $1 : \infty$, also purem ZnO, bis zu $1 : 20$ (Abbildung 5.24). Für die Messung wurden Filme mit einer Dicke von 50 nm benutzt, die auf Standard-Objektträgern deponiert wurden. Mit Hilfe der 30 nm dicken Fingerstruktur aus Gold wurden jeweils die elektrischen Kennlinien von 0 V bis 5 V gemessen. Ein linearer Fit der Kennlinie liefert die jeweiligen Widerstände. Die aufgetragenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 4 Messungen an 3 Testfeldern

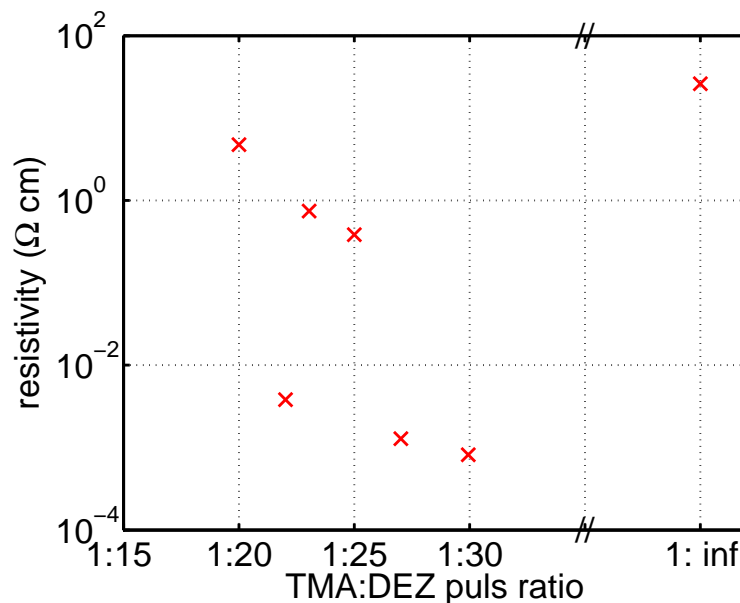


Abbildung 5.24: Spezifische Widerstände gemessen an dünnen Schichten mit der Fingermaske mit einem W/L Verhältnis von 36. Die höchste Leitfähigkeit wird bei einem Pulsverhältnis von 1:30 gefunden.

auf jeder Probe (insgesamt 12 Einzelmessungen pro Punkt). Dabei findet man die beste Leitfähigkeit bei einem Pulsverhältnis von 1:30 (TMA:DEZ). Für höhere Konzentrationen sinkt die Leitfähigkeit wieder. Dieses Ergebnis wird für die folgenden Experimente direkt genutzt und als Standarddotierkonzentration festgelegt.

Die gemessenen Werte sind eine Mischung aus reiner Oberflächenleitfähigkeiten und reiner Volumenleitfähigkeiten. Während bei reiner Oberflächenleitfähigkeit der Strom ausschließlich an der Grenzfläche ZnO/Luft geführt wird, wird bei reiner Volumenleitfähigkeit der Strom in die Struktur aufgenommen und im Volumenmaterial geleitet. Da bei diesen Messungen beide Kontakte an der Oberfläche liegen, ist eine Unterscheidung dieser beiden Mechanismen nicht ohne weiteres möglich.

Um nun die Erhöhung besser zu quantifizieren, wurden die I-U-Kennlinien einer dünnen Schicht aufgenommen. Hier wurde ein undotierter ZnO Film mit einem mit dotierten ZnO:Al (1:30) Film verglichen. Beide zeigen ein Ohmsches Verhalten und haben einen erheblichen Unterschied in der Leitfähigkeit. Ein doppelt logarithmischer Plot zeigt den Unterschied von ungefähr 4 Größenordnungen (Abbildung 5.25). Die ZnO Probe hat eine Leitfähigkeit von $12950 \text{ M}\Omega/\square$ im Gegensatz zur $3.2 \text{ M}\Omega/\square$ für die dotierte Probe. Diese Werte scheinen sehr hoch, doch durch die Angabe in Ω/\square die sehr dünne Schichtdicke von 50 nm mit berücksichtigt.

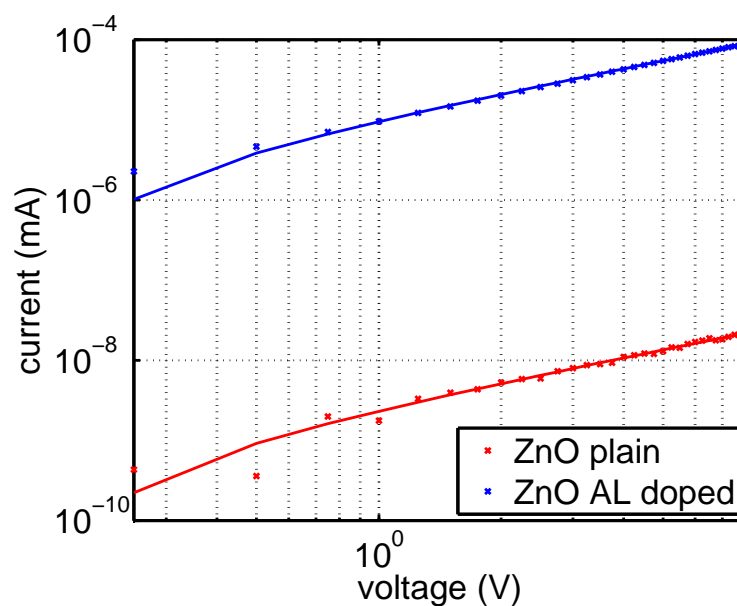


Abbildung 5.25: Strom-Spannungs-Kennlinie in doppelt logarithmischer Darstellung einer 50 nm dicken ZnO- und einer 50 nm dicken ZnO:Al-Schicht (1:30 Pulsverhältnis der Vorläufersubstanzen). Die lineare Form deutet auf ein Ohmsches Verhalten hin. Deutlich ist der Unterschied von mehr als drei Größenordnungen zu sehen.

Demnach ist eine Aluminiumdotierung, durch die zusätzlichen Defekte in die Struktur eingefügt werden, eine Möglichkeit, den elektrischen Widerstand der Struktur um mehrere Größenordnungen zu senken.

5.4.2 Elektrische Leitfähigkeit invertierter Opale

Um die invertierten Opale selbst auf ihren elektrischen Widerstand zu untersuchen wurden diese per ALD mit ZnO:Al (1:30) invertiert. Ein erstes Anzeichen für eine erhöhte Leitfähigkeit kann direkt für die invertierten Opale beobachtet werden, denn im REM laden sie sich im Vergleich zu ZnO invertierten Opalen kaum auf. Da dies nur eine grobqualitative Aussage ist, wurden die invertierten Opale mit dynamischer elektrochemischer Impedanz Spektroskopie (EIS) vermessen, um die elektrische Dynamik der Struktur zu vergleichen. Anschließend können sie mit den EIS-Messungen an ZnO invertierten Opalen (aus der Dissertation von A. Bielawny) verglichen werden.

Gemessen wurden alle Proben im Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz. In der Auswertung wurden jedoch nur Werte bis 10 kHz berücksichtigt, da bei höheren Frequenzen die Kabel und Kontakte einen sehr großen Einfluss auf das Messergebnis haben. Die Proben wurden mit der Leitfähigkeitsmaske aus ca. 20 nm dicken gesputterten Gold versehen.

Die hier ausgewählte Probe ist ein mit ZnO invertierter Opal aus 300 nm Kugeln, der mit (30:1) Al dotiert wurde. Für die EIS-Messungen wurde das Opaltemplate noch nicht entfernt, um die Stabilität zu erhöhen und äußere Einflüsse, wie die Luftfeuchtigkeit, auf die Oberflächenleitfähigkeit zu verringern.

Die mit ZnO invertierte und mit Al dotierte Opalprobe zeigt ein Ohmsches Verhalten bei einem Widerstand von nur $R \approx 5.3 \text{ k}\Omega$. Dieser Wert liegt um mehr als eine Größenordnung unterhalb aller undotierten Proben. Im Vergleich zum undotierten invertierten Opal [17], mit $R \approx 200 \text{ k}\Omega$, wurde die Leitfähigkeit ungefähr um den Faktor 40 erhöht (Hierbei sind die Schichtdicken allerdings nicht exakt gleich). Bei hohen Frequenzen ($> 5 \text{ kHz}$) verursacht die relativ einfache Kontaktierung Störungen.

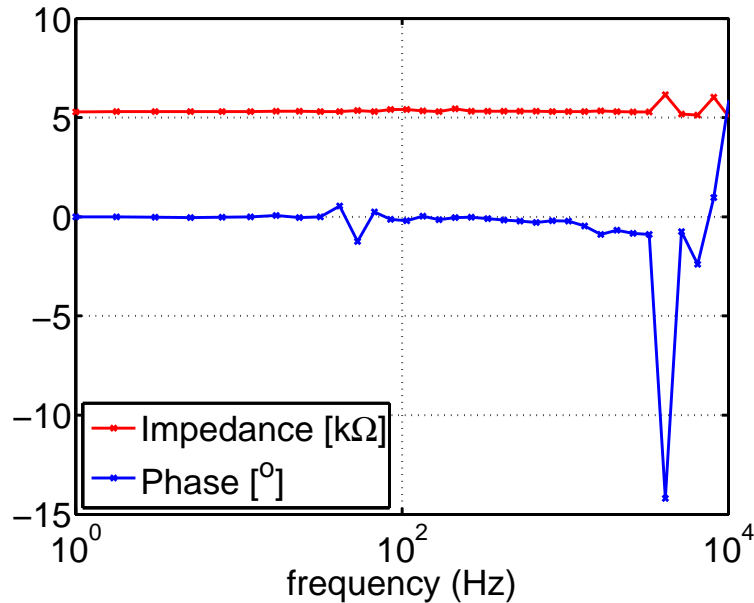


Abbildung 5.26: Impedanz und Phasenantwort des invertierten und dotierten (30:1) Opals. Eine Phasenverschiebung ist kaum vorhanden und damit verhält sich das Bauteil Ohmsch, mit einem konstanten Widerstand von $R \approx 5.3 \text{ k}\Omega$.

Die Dotierung hat demnach auch bei invertierten Opalen einen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit. Zum Vergleich wurde eine dünne massive Schicht mit dieser Methode vermessen. Im Gegensatz zum Opal ist die Schicht sehr hochohmig, obwohl sie identisch beschichtet wurde und daher dieselbe Schichtdicke und Dotierung wie der invertierte Opal aufweist. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt bietet die Art der Dotierung. Durch das ALD Verfahren wird das Aluminium ebenfalls in Submonolagen abgeschieden. Nimmt man an, dass sich das Aluminium durch Diffusion nicht absolut homogen im ZnO verteilt, so liegt es in den Proben mehr oder weniger Schichtweise vor. Im invertierten Opal bilden diese Schichten dann ein 3D Netzwerk, das die Leitfähigkeit in alle Richtungen erhöhen kann. In einer Schicht hingegen würde die Leitfähigkeit anisotrop erhöht. Da bei dieser Messung ein Oberflächenkontakt benutzt wurde, zeigt das 3D Netzwerk, welches den Strom effektiver durch das Innere der Struktur führt, eine deutlich bessere Leitfähigkeit. Weiterhin ist die Schichtdicke der ZnO Beschichtung bei beiden Proben identisch. Daher besteht der invertierte Opal aus mehr leitfähigem Material als die Schicht, denn der Opal hat eine deutlich größere beschichtete Oberfläche als die planare Grundfläche der massiven Schicht. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass bei diesen invertierten Opal Oberflächenmessungen der größte Teil des Stroms durch die Struktur geführt wird.

Dennoch verbessert das Al auch bei den Schichten deutlich die Leitfähigkeit, denn bei undotierten Schichten war es, aufgrund des zu hohen Widerstandes, nicht möglich Messdaten aufzunehmen.

Auffällig ist der Ausschläge bei ca. 50Hz, der bei allen Messungen auftritt. Hierbei handelt es sich um ein Echo der Netzspannung, die mit einer Frequenz von 50 Hz moduliert ist.

5.4.3 Veränderte optische Eigenschaften der ZnO-Schichten durch Dotierung

Mit der Dotierung ändern sich jedoch nicht nur die elektrischen, sondern auch die optischen Eigenschaften der ZnO Schichten. Um dies zu prüfen wurde die Transmission durch eine dünne Schicht ($\approx 50 \text{ nm}$) ZnO:Al im Vergleich zu einer dünnen Schicht ($\approx 50 \text{ nm}$) intrinsischem ZnO gemessen (Abbildung 5.27). Wie erwartet, wird die Transmission durch die zusätzlichen Defekte

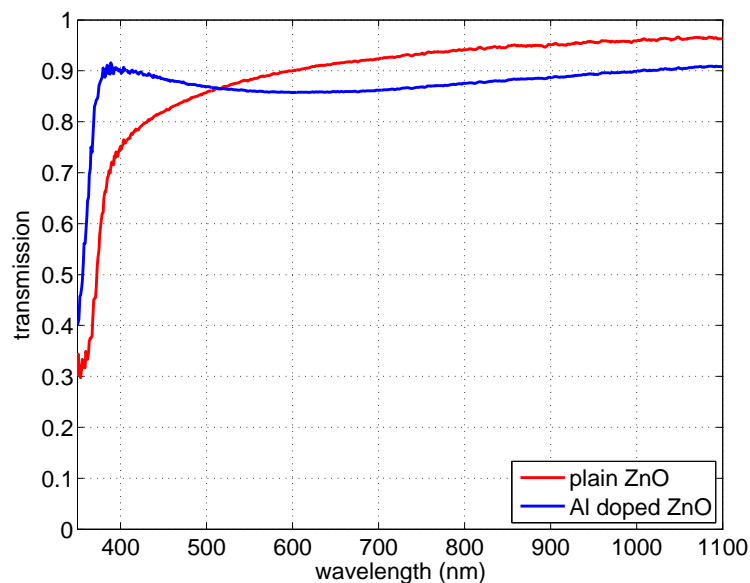


Abbildung 5.27: Transmission durch eine dünne Schicht ZnO im Vergleich zu einer aluminiumdotierten dünnen Schicht. Deutlich ist die Verschiebung der elektronischen Bandkante bei kleinen Wellenlängen und die leicht verminderte Transmission zwischen 500 nm und 1100 nm sichtbar.

breitbandig reduziert, im Mittel auf $\approx 94\%$ im spektralen Bereich der Absorption der Bottomzelle (500 nm bis 1100 nm). Auffällig ist die Verschiebung der elektrischen Bandkante zwischen den beiden Strukturen, die sich durch die steile Flanke bei 380 nm - 400 nm im Spektrum manifestiert. Durch die Dotierung wird die elektrische Bandkante des ZnO um ca. 17 nm ins Blaue verschoben. Diese Verschiebung [91] ist jedoch nur von untergeordnetem Interesse für die Funktion der IRL, denn die Bottomzelle absorbiert nicht in diesem Spektralbereich. Wichtiger ist die verringerte Transmission, die für diese Schicht im Spektralbereich von 600 nm bis 1100 nm, um $\approx 6\%$ abnimmt.

5.5 Defekte in Kristallschichten und deren Auswirkungen

Für die meisten Anwendungen von opalbasieren PhK ist eine sehr gute Qualität des Kristalls die primäre Forderung. Dabei ist der kritische Prozessschritt die Trocknung der Opale, die aufgrund der vielen Parameter sehr empfindlich ist.

Defekte treten bei der Kristallisation der Opale allerdings immer auf. So sind neben Punktdefekten, wie fehlenden Kugeln, oft auch Versetzungen zu beobachten. Aufgrund der Schrumpfung der PMMA-Kugeln sind im fcc-Gitter immer auch Trocknungsrisse zu beobachten. An dieser Stelle werden im Fall der Trocknungsrisse die konzeptionellen Vor- und Nachteile für die optischen und elektrischen Eigenschaften diskutiert.

5.5.1 Trocknungsrisse

Trocknungsrisse lassen sich bei der Kristallisation von Opalen nicht vermeiden [40], höchstens reduzieren. Die Risse selbst verringern die optische Effizienz und damit die Stärke der Reflektionsamplitude, zusätzlich induzieren sie Streuung. Andererseits versprechen sie eine potentielle Leitfähigkeitserhöhung, denn die invertierten Trocknungsrisse bilden eine Art Netzwerk, mit massiven ZnO:Al Brücken von der Top- zur Bottomzelle das sich durch den gesamten Opal zieht. An Dunkelfeldmikroskopie-Aufnahmen kann man die Struktur und Dichte des Netzwerkes sehr gut

beobachten (Abbildung 5.28 a)). Im Schluss führt dies auf ein konzeptabhängiges Optimierungsproblem, bei dem die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften gegen die Verschlechterung der optischen Eigenschaften abgewogen werden muss. Die zu erwartende Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Trocknungsrisse wird hier durch theoretische Überlegungen abgeschätzt. Durch die In-

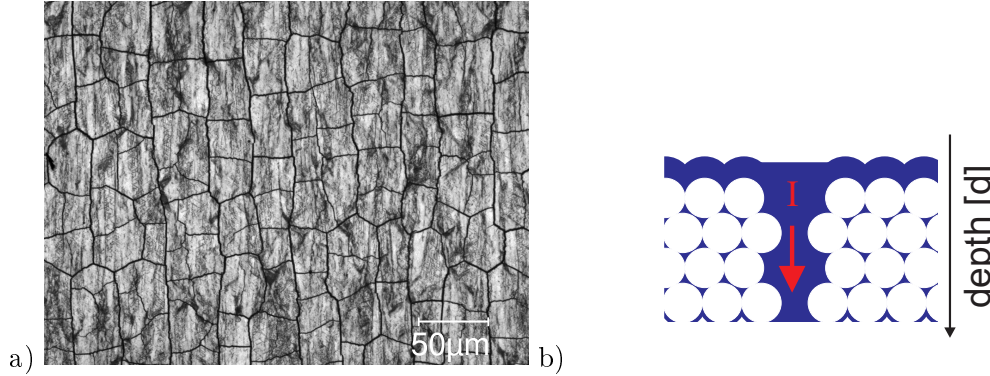


Abbildung 5.28: a) Optische Mikroskopaufnahme eines Opals mit einer Vergrößerung von $M = 200$ und einer numerischen Apertur von $NA = 0.34$ nach dem Trocknungsprozess. Auffällig ist dabei die Regelmäßigkeit der Risse, die eine Art Schuppenstruktur bilden und in Wachstumsrichtung fast durchgängig verlaufen b) Schema des Betrags eines Risses an der gesamten vertikalen Leitfähigkeit des invertierten Opals.

vertierung bilden die invertierten Risse Leitfähigkeitsbrücken aus ZnO:Al von der Oberseite der Struktur bis zum Substrat und könnten dadurch einen signifikanten Anteil G_R der Gesamtleitfähigkeit G der durch den invertieren Opal (Schema in Abbildung 5.28 b)) erbringen. Um diesen Anteil abzuschätzen kann aus der Dunkelfeldaufnahme der Anteil der Trocknungsrisse C_A an der gesamten Fläche durch setzen eines Schwellwertes bestimmt werden.

$$C_A = \frac{A_{\text{cracks}}}{A_{\text{pic}}} = 0.078 \quad (5.4)$$

Hierbei ist A_{cracks} die aus der Mikroskopaufnahme bestimmte Fläche der Trocknungsrisse und A_{pic} die gesamte Fläche der Aufnahme. Der berechnete Anteil scheint mit nur 7.8% vergleichsweise klein, aber der invertierte Opal selbst besteht zu 76% aus Luftporen, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Nimmt man eine Kristallisation des Opals in $\Gamma - L$ -Richtung an, so kann der Anteil der Risse am Gesamtquerschnitt in Abhängigkeit vom Abstand der Oberfläche bestimmt werden. Dies ist sinnvoll, um den begrenzenden Querschnitt der Struktur zu ermitteln. Die Anteile an der Gesamtfläche sind für den Opal (area opal), den invertierten Opal (area inv. opal), den konformal invertierten Opal (area coreshell) und für die Kompositstruktur aus ZnO:Al Beschichtung und den inneren PMMA-Kugeln (area shell) in Abbildung 5.29 dargestellt. Um diese zu berechnen, wurden von den idealen Strukturen tiefenabhängig die Querschnittsfläche berechnet und mit der Einheitszellengrundfläche ($1 \cdot \sqrt{3}$) verglichen. Die Tiefe wird hier der Einfachheit halber in Kugeldurchmessern aufgetragen und ist auf zwei Kugellagen beschränkt, denn mehr Lagen bedeuten nur eine Wiederholung des Mittelteils M von maximalem Kugelradius r_{max} zu maximalem Kugelradius r_{max} . Deutlich fällt der Unterschied zwischen dem invertierten Opal und dem konformalen beschichteten Opal auf. Dieser wird durch die Luftlücken in der Struktur exakt zwischen den beiden Kugellagen verursacht. Nimmt man eine konstante Fläche der Trocknungsrisse in allen Tiefen durch den Opal an und vergleicht dies mit den effektiven Flächen aus der Strukturgeometrie, so kann ein normiertes Tiefenprofil (Gl. 5.5) des leitfähigen Materials Aufschluss über den Nutzen der Trocknungsrisse geben (Abbildung 5.30):

$$A(z) \approx \frac{A_{\text{Crack}}}{A_{\text{inv. Opal}(z)}} \quad (5.5)$$

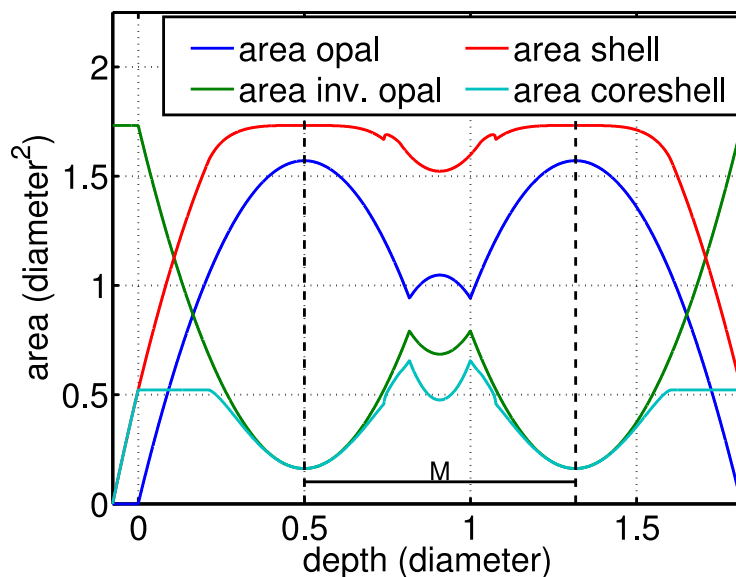


Abbildung 5.29: Netto-Flächenanteile der verschiedenen opalbasierten Kristalle, aufgetragen über zwei komplette Kugellagen. Die Fläche ist bezogen auf eine rechteckige Einheitszelle mit einer Gesamtfläche von $1 \cdot \sqrt{3} = 1.73$. Der Opal hat beim maximalen Kugeldurchmesser seine größte Querschnittsfläche von $\approx 90\%$, seine minimalste dort, wo die zweite Kugellage beginnt (bzw. die erste endet). Der vollständig invertierte Opal ist direkt durch $\sqrt{3} - A_{\text{Opal}}$ gegeben und dementsprechend zum Opal reziprok. Die Querschnittsfläche des Komposits ist hier die Summe aus der konformalen ZnO Beschichtung und dem Opal. Dementsprechend ist die Querschnittsfläche immer größer als die des Opals. Der konformal invertierte Opal ergibt sich aus dem Komposit aus dem der Opal entfernt wurde.

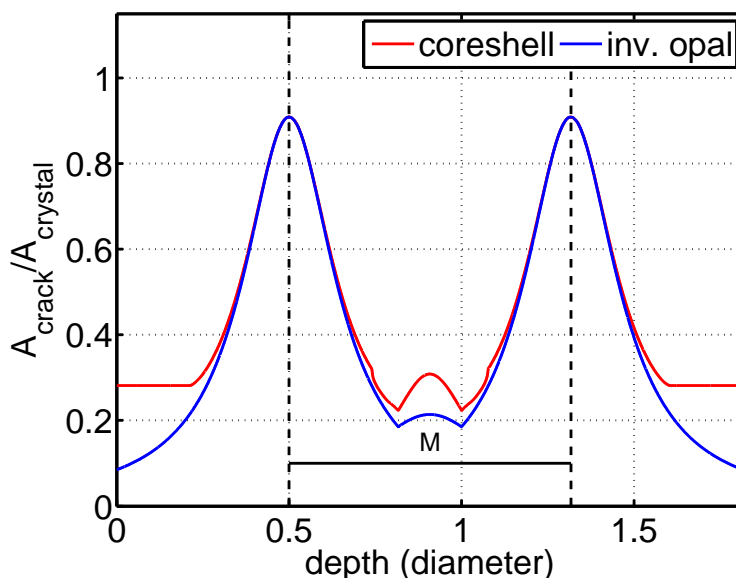


Abbildung 5.30: Anteile der Trocknungsrisse an der Gesamtfläche, aufgetragen für zwei Kugellagen. An der Stelle des maximalen Kugeldurchmessers beträgt die massive Querschnittsfläche des invertierten Opal nur $\approx 10\%$. Im Gegensatz dazu ist die Querschnittsfläche der Trocknungsrisse überall konstant. An diesen Stellen trägt das Material der Trocknungsrisse ähnlich viel (90 %) zur vertikalen Leitfähigkeit wie der invertierte Opal selbst, obwohl dessen Bruttofläche sehr viel größer ist.

An den Extremstellen mit wenig Material (entspricht der dichtesten Kreispackung) sind der invertierte Opal und der konformal invertierte Opal gleich, denn diese Stelle ist der Flaschenhals bei der konformalen Invertierung und in dieser Schicht entsprechend gleich dem invertierten Opal. An dieser Stelle steht für die vertikale elektrische Leitfähigkeit nur ca. 10 % der invertierten Opalfläche zur Verfügung. Da die Fläche der Trocknungsrisse jedoch konstant ist, tragen diese bis zu ca. 45 % zur gesamten vertikalen Leitfähigkeit bei. Das ist ca. 90 % des invertierten Opals an seiner materialärmsten Stelle. Nimmt man einen repräsentativen Strom von 11.5 mA durch die IRL an, so würden unter den obigen Annahmen 5.175 mA durch die Risse und 6.325 mA durch den invertierten Opal fließen. Um die Trocknungsrisse jedoch als Leitfähigkeitsbrücken benutzen zu können, muss der Opal deutlich länger invertiert werden als für die maximale Füllung der Kugelzwischenräume nötig ist. Bei einer typischen Breite der Trocknungsrisse von 1-6 Kugeldurchmessern müsste die Inversionszeit in der ALD vierzig- bis sechzig-fach werden. Alternativ wäre auch ein zweiter Prozessschritt mit einer nicht konformalen Inversion, zum Beispiel eine Infiltration, möglich. Hierbei könnten die Risse auch mit einem Material mit einer höheren Leitfähigkeit aufgefüllt werden.

6 Opale als richtungs-selektive Filter für Solarzellen

Richtungs-selektive Filter müssen, wie in Kapitel 4 diskutiert, zwei Voraussetzungen erfüllen. Zum einen muss der Filter in einem Raumwinkel Ω_A (Sonnenrichtung) für das gesamte nutzbare Sonnenspektrum eine sehr hohe Transmission haben und zweitens muss der Filter für einen möglichst großen Bereich des oberen Halbraums, ausgenommen der Sonnenrichtung Ω_A , eine große Reflektion im spektralen Bereich geringer Absorption im Halbleiter haben. Um diese zu erfüllen muss es im Filter eine Kristallrichtung besonders hoher Transmission geben durch die das Sonnenlicht in die Zelle eindringen kann. Weiterhin muss es andere Richtungen geben in die die Transmission in dem Wellenlängenbereich schlechter Absorption der Solarzelle möglichst stark reflektiert. Außerdem sollte die Eigenabsorption des Filters möglichst klein sein, damit möglichst alle Photonen in der Zelle absorbiert werden können. Diese richtungs-selektiven Filter werden stets direkt auf der Frontseite der Solarzelle eingesetzt.

Die ideale photonische Bandstruktur für einen richtungs-selektiven Filter hat in eine Kristallrichtung (o.B.d.A. die $\Gamma-X$ -Richtung) möglichst steile grade Bänder, die nicht durch ein Stopgap getrennt sind. Diese zeigen ein gleichmäßig hohes Transmissionsvermögen in diese Richtung. In möglichst alle anderen Richtungen sollte es ein spektral stabiles Stopgap geben. Die spektrale Breite sollte hierbei den Bereich schlechter Absorption in der Solarzelle abdecken. Vergleich man diese ideale Bandstruktur mit der eines Opal/ inv. Opals ist diese nicht perfekt geeignet, aber in den zentralen Punkten durch aus ähnlich. Opale haben in $\Gamma-X$ -Richtung relativ lineare Bänder mit einem geschlossenen/ kleinen Stopgap und in $\Gamma-L$ -Richtung ein Stopgap mit einer annehmbaren spektralen Verschiebung und spektralen Breite (siehe Abbildung 5.1). Prinzipiell können damit sowohl Opale als auch invertierte Opale als richtungs-selektive Filter eingesetzt werden. Aufgrund des geringeren Füllfaktors und der zusammenhängenden und stabileren Struktur ist der invertierte Opal jedoch vorzuziehen. Weitere Vorteile für den invertierten Opal sind das größere Stopgap und die Leitfähigkeit der Struktur, die den Einsatz eines zusätzlichen Front-TCOs überflüssig machen kann.

6.1 Design von invertierten Opalschichten als richtungs-selektive Filter

Konzeptionell können invertierte Opale, gewachsen in $\Gamma-L$ -Richtung und in $\Gamma-X$ -Richtung, als richtungs-selektive Filter auf Solarzellen genutzt werden. Beide Lösungen machen sich jedoch unterschiedliche Wirkungsweisen zu Nutzen.

Beim Gebrauch der invertierten Opale, gewachsen in $\Gamma-L$ -Richtung, liegt die elektronische Bandkante des photovoltaischen Absorbers energetisch oberhalb der oberen Bandkante des photonischen Stopgaps (siehe Abbildung 6.1). Für schrägen Lichteinfall schiebt das Stopgap zu höheren Energien, also energetisch in den Bereich der elektronischen Bandkante des Absorbers. Dann wird nicht absorbierte Strahlung aus der Zelle reflektiert und verringert so den Akzeptanzwinkel der Zelle. Die entsprechende Isodispersionsfläche hat einen Ring ohne Zustände, der sich um die $\Gamma-L$ -Richtung ausbildet. Der innere Radius dieses Ringes wird mit steigender Pho-

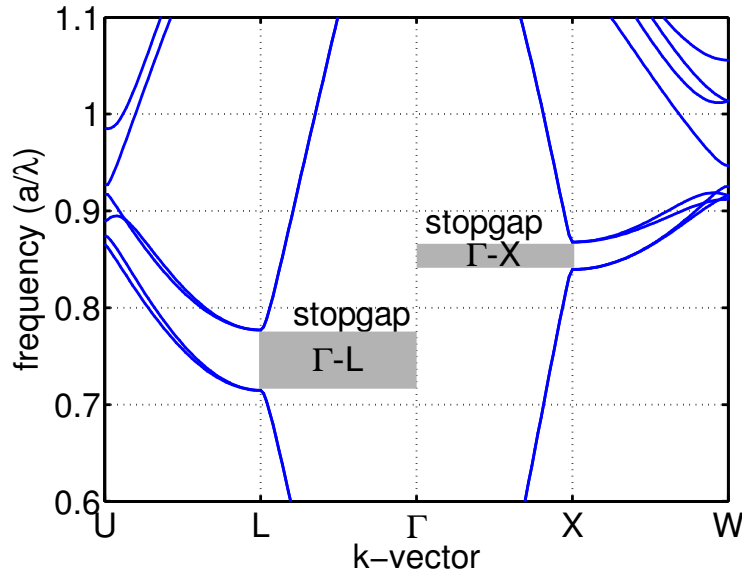


Abbildung 6.1: Ausschnitt der Bandstruktur eines konformal invertierten Opals mit ZnO ($\epsilon_{shell} = 2.89$) als Beschichtungsmaterial. Diese Konfiguration zeigt sowohl in $\Gamma-L$ -Richtung als auch in $\Gamma-X$ -Richtung ein Stopgap. Hierbei ist die Bandlücke in $\Gamma-L$ -Richtung spektral breiter als das in $\Gamma-X$ -Richtung. Hier zeigt sich außerdem die Linearität der ersten photonischen Bändern vom L- und X- Punkt zum Γ -Punkt für Frequenzen größer und kleiner als das jeweilige Stopgap.

tonenenergie größer, jedoch wird der Ring auch immer schmaler. Der Nachteil bei der Benutzung der $\Gamma-L$ -Richtung sind Stopgaps höherer Ordnung, die ungefähr bei der halben Zentralwellenlänge auftreten und in diesem Fall verhindern, dass Sonnenstrahlen mit diesen Wellenlängen die Zelle erreichen. Da diese Strahlung von der Zelle absorbiert werden könnte, machen diese Stopgaps den positiven Effekt zunichte.

Beim Gebrauch der invertierten Opale, gewachsen in $\Gamma-X$ -Richtung, liegt die elektronische Bandkante des Absorbers direkt unterhalb der unteren Bandkante des photonischen Stopgaps. Das bedeutet, dass hier das gesamte Stopgap zur Winkelreduktion genutzt wird. Das Stopgap ist in einer solchen Schicht in alle vier $\Gamma-L$ -Richtungen vorhanden. Die Transmission in $\Gamma-X$ -Richtung muss hierbei für Photonenenergien größer der unteren Bandkante der Stopgaps möglichst hoch sein, um die Solarzelle nicht abzuschatten. Ein Indiz für eine hohe Transmission sind lineare erste Bänder in die $\Gamma-X$ -Richtung (Abbildung 6.1), allerdings sind sie beim konformal invertierten Opal durch ein nicht geschlossenes Stopgap unterbrochen. Durch diese erwartete hohe Transmission in Richtung der Sonne und der Nutzung des gesamten Stopgaps zur Winkelreduktion ist der invertierte Opal gewachsen in $\Gamma-X$ -Richtung im Vorteil gegenüber dem invertierten Opal gewachsen in $\Gamma-L$ -Richtung. Im Folgenden wird daher für einen richtungs-selektiven Filter nur noch die Struktur gewachsen in $\Gamma-X$ -Richtung weiter untersucht.

Die Winkelverteilung der optischen Zustände im invertierten Opal gewachsen in $\Gamma-X$ -Richtung zeigt den nicht-isotropen Effekt des Stopgaps, dass sich in $\Gamma-L$ -Richtung ausbildet. Die Isodispersionsflächen, die durch

$$f(\vec{k}) = const \quad (6.1)$$

definiert werden, zeigen die räumliche Verteilung der photonischen Zustände. Diese Isodispersionsflächen lassen sich wie die Bandstrukturen mit der Ebenen-Wellen-Methode berechnen. Das freie Programm mpb hat eigens hierzu eine integrierte Funktion, die allerdings einige Nachteile mit sich bringt¹. Aus diesem Grund wurde eine andere Berechnungsroutine mit mpb realisiert.

¹Siehe dazu mpb Benutzerhandbuch „inverse problem“

Dazu wird mit Hilfe der Formel 2.11 eine k -Punktliste erstellt, die mit äquidistanten Punkten aus der ersten BZ aufgefüllt ist. Dann werden für jeden dieser k -Punkte mit der Standardroutine die Eigenfrequenzen berechnet. Prinzipiell erhält man dadurch eine Bandstruktur für die gesamte BZ und nicht nur für einen ausgezeichneten Pfad. Durch umsichtieren und eine Suche in einem Intervall um $f = const$ erhält man aus den Bandstrukturdaten $f(\vec{k})$ die Isofrequenzdaten $\vec{k}(f)$. Durch diese Flächen wird die Winkelverteilung im reziproken Raum, die mit den Richtungen im Realraum korreliert sind, deutlich sichtbar. Für kleine Frequenzen sind die unteren Bänder linear und die Isodispersionsfläche (Abbildung 6.2a)) ist isotrop. Die Anisotropie als entscheidende Eigenschaft der richtungs-selektiven Filter wird durch die Isodispersionsfläche (Abbildung 6.2b)) bei einer Frequenz an der oberen Bandkante des Stopgaps beschrieben. Hier sind deutlich die Stopgaps zu sehen, die sich durch die nicht vorhandenen Zustände in und um die $\Gamma - L$ -Richtung zeigen. Für noch größere Frequenzen oberhalb des Stopgaps beginnt das zweite Band wieder die Fläche des Stopgaps zu verringern und es entsteht ein Ring ohne photonische Zustände (Abbildung 6.2c)). Die Größe der Fläche ohne Zustände in der Isodispersionsfläche (Abbildung 6.2 b))

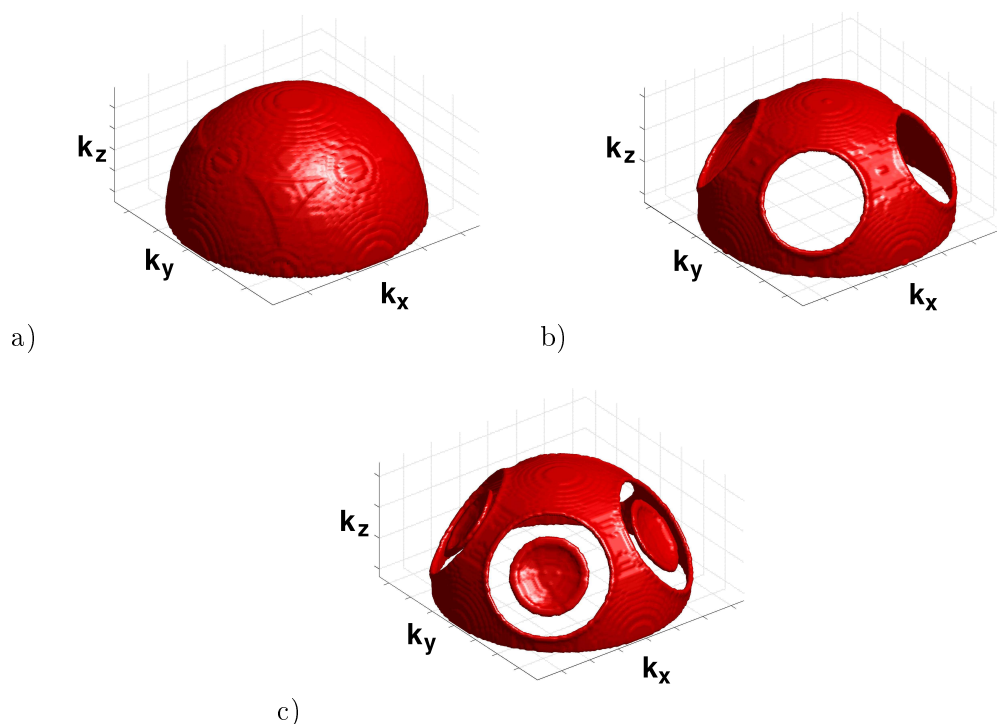


Abbildung 6.2: Isofrequenzflächen für einen invertierten Opal ($\epsilon_{host} = 2.89$, $\epsilon_{sphere} = 1$) für die Frequenzen $f = 0.6a/\lambda$; $f = 0.76a/\lambda$; $f = 0.8a/\lambda$. Die räumliche Entwicklung des Stopgaps zeigt a) die Isotropie für kleine Frequenzen, bei denen es in alle Richtungen optische Zustände gibt. b) Für Frequenzen innerhalb des Stopgaps gibt es in $\Gamma - L$ -Richtung keine Zustände und es treten Löcher in den Isodispersionsflächen auf. Diese sind vierfach entartet, denn der L-Punkt ist in der oberen Hälfte der BZ viermal vorhanden. c) Durch Frequenzen oberhalb des Stopgaps wird die Blauverschiebung deutlich, denn während Zustände aus dem dritten Band wieder am L-Punkt auftreten, existiert das Stopgap noch als Ring um den L-Punkt.

im Vergleich zur oberen Hemisphäre ist gegeben durch den normierten Raumwinkel

$$A_{gaps} = \frac{4\Omega_{gap}}{4\pi} = 4 * \sin^2\left(\frac{\beta}{2}\right) \approx 45\% \quad (6.2)$$

wobei ein kanonischer Kegel als Raumelement angenommen wird. Der Öffnungswinkel des Kegels β kann aus der Bandstruktur oder den Isodispersionsflächen bestimmt werden [93]. Der

entscheidende Faktor ist aber das Volumen der Stopgaps im k -Raum, denn dies korreliert mit der Anzahl der reflektierten Photonen (bei einem unendlich ausgedehnten perfekten PhK sogar direkt proportional). Dieses Volumen kann beschrieben werden durch,

$$Q = \pi \int_{f_l}^{f_s} k^2(f) df \quad (6.3)$$

wobei f_l und f_s die Bandkanten am L-Punkt sind und $k(f)$ die Umkehrfunktion der Bandstruktur im Bereich des Stopgaps ist. Die Quadratur ist notwendig, um der Symmetrie des Stopgaps Rechnung zu tragen. Der Q-Wert ist jedoch durch den invertierten Opal und den Brechungsindex vom ZnO festgelegt und werden daher nur zum Vergleich zwischen unterschiedlichen Strukturen genutzt. Dazu werden an dieser Stelle die Q-Werte für den Opal, den konformal invertierten Opal und den vollständig invertierten Opal dargestellt (Tabelle 6.1). Dabei gilt, je größer der Q-Wert, je mehr Photonen werden richtungs-selektiv zurückreflektiert und je besser ist der Filter für das Konzept der Richtungs-selektivität geeignet. Prinzipiell steckt in diesen Isodispersionsflächen keine Mehrinformation im Vergleich zu den Bandstrukturen, sie machen jedoch das richtungs-selektive Verhalten der Struktur besser sichtbar.

	Q-Wert
Opal	1.00
konformal inv. Opal	3.34
vollständig inv. Opal	6.28

Tabelle 6.1: Vergleich der Q-Werte vom Opal, vollständig invertierten Opal und konformal invertierten Opal. Der Q-Wert selbst ist relativ und wird für den Opal auf 1 gesetzt.

6.1.1 Filteranpassung an den Absorber

Aufgrund der Skalierbarkeit der Hauptgleichungen ist die Größe der Nanokugeln des Opals ein frei wählbarer Parameter. Dabei ist die Photonenabsorption in der Solarzelle, definiert durch die Quanteneffizienz, die zu optimierende Größe. Die Korrelation mit der Elektrolumineszenz der Zelle ist an dieser Stelle eine Möglichkeit die Strahlung aus Zelle zu beschreiben. Dies ist besonders sinnvoll, wenn die entsprechende Zelle nahe an ihrem strahlenden Limit arbeitet. Die Zentralfrequenz f_0 des Stopgaps wird so durch die Variation der Kugelgröße angepasst an die elektronische Bandlücke des Absorbers.

Als Kennzahl wird eine Korrelationsfunktion eingeführt, welche die Anpassung und die Absorption bezüglich der Emissionsunterdrückung beschreibt. Das Integral des Produkts aus der Elektrolumineszenz $el(E)$, der externen Quanteneffizienz $EQE(E)$ und dem Quadrat der photonischen Bandlückenfunktion $k^2(\omega - \omega_x) = k^2(E - E_x)$ muss maximal werden, um die beste Anpassung zu erreichen². Dabei wird der PhK als perfekt angenommen und die Transmission binär durch die Bandstruktur beschrieben. Wegen der Rotationssymmetrie des Stopgaps um die $\Gamma - L$ -Richtung wird das Quadrat der Stopgapfunktion benutzt.

$$corr = \int el(E) \cdot EQE(E) \cdot k^2(E - E_x) dE \quad (6.4)$$

Hierbei ist $E_x = hf_0$ der frei wählbare Parameter, der durch den Kugeldurchmesser d (Gitterkonstante a) festgelegt wird. Die notwendige Bedingung für das Maximum ist:

$$\frac{\partial(corr)}{\partial E_x} = \frac{\partial \int (el(E) \cdot EQE(E) \cdot k^2(E - E_x) dE)}{\partial E_x} = 0 \quad (6.5)$$

²Alle Größen sind dazu in Abhängigkeit der Energie E geschrieben worden

Eine Variation der Kugelgröße zeigt das Maximum, das die Lage des Stopgaps und die Zentralwellenlänge definiert (Abbildung 6.3). Die optimale zentrale Wellenlänge ist mit dem Kugeldurchmesser der Kolloide verknüpft über:

$$d = \lambda_{max} \frac{f_{stopgap}}{\sqrt{2}} \quad (6.6)$$

Als weitere Eingabe wurden die Elektrolumineszenz und die externe Quanteneffizienz für eine Siliziumsolarzelle benutzt [94]. Die Zentralfrequenz für den invertierten Opal ist $f_{stopgap} = 0.73a/\lambda$, womit sich als optimierter Kugeldurchmesser ca. 530 nm ergibt (Abbildung 6.3). Dieses Ergebnis

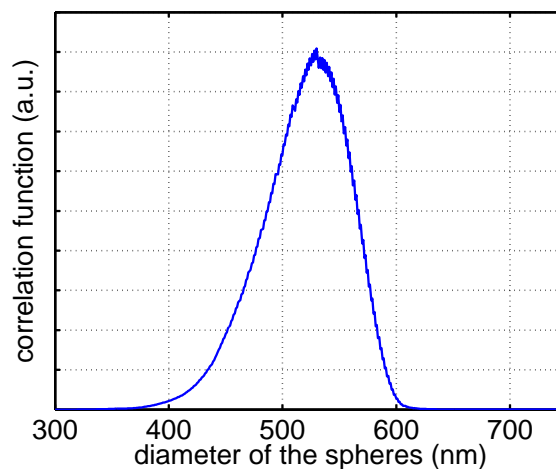


Abbildung 6.3: Korrelationsfunktion (6.4) in Abhängigkeit des Kugeldurchmessers im ZnO invertierten Kolloidkristall ($\Delta\epsilon = 1.89$) für eine Siliziumsolarzelle [94]. Für einen Kugeldurchmesser um $d \approx 530$ nm wird die größte Absorption beobachtet.

wird, weil es den binär transmittieren invertierten Opal nutzt und zusätzlich nur die Elektrolumineszenz der Zelle als Eingabe nutzt, als ein Startwert für die elektrooptischen Simulationen des Gesamtsystems genutzt.

6.1.2 Bewertungskriterien für richtungs-selektiven Filter

Der Transmissionsfaktor (TR-Faktor) ist eine Kennzahl für die Transmissionseigenschaften der photonischen Struktur, in den die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle eingehen. Dieser Faktor beinhaltet das Transmissionsspektrum $T(\lambda)$, die externe Quanteneffizienz EQE und das Sonnenspektrum $AM1.5^3$. Die grob gemessene EQE^4 wird mit einem Spline⁵ approximiert und so spektral auf das gesamte Sonnenspektrum ausgedehnt. Durch die Faltung der EQE mit dem Sonnenspektrum wird die durch die Solarzelle genutzte Strahlung berechnet. Mit der oben bestimmten Kugelgröße des invertierten Opals wird die dimensionslos berechnete Transmission auf die entsprechende Wellenlänge skaliert. Die Korrelationsfunktion $Cr(\lambda)$ ist gegeben durch die Multiplikation der Transmission T , des Sonnenspektrums $AM1.5$ und der externen Quanteneffizienz EQE :

$$Cr(\lambda) = EQE(\lambda) \cdot AM1.5(\lambda) \cdot T(\lambda) \quad (6.7)$$

³<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

⁴Messung: Fraunhofer ISE Freiburg

⁵Ein Spline ist eine Funktion, die stückweise aus Polynomen zusammengesetzt ist. Dabei wird an den Stellen, an denen zwei Polynomstücke zusammenstoßen stetige Differenzierbarkeit gefordert.

Damit kann der TR-Faktor durch ein Integral im Bereich des Sonnenspektrums $[\lambda_{min} \lambda_{max}]$ definiert werden:

$$TR = \frac{1}{TR_{norm}} \int_{\lambda_{low}}^{\lambda_{high}} Cr(\lambda) d\lambda \quad (6.8)$$

Zusätzlich wird der normalisierte TR-Faktor TR_{norm} durch die maximal genutzte Leistungsdichte der Solarzelle definiert:

$$TR_{norm} = \int_{\lambda_{low}}^{\lambda_{high}} EQE(\lambda) \cdot AM1.5(\lambda) d\lambda \quad (6.9)$$

Als Referenz wird eine Schicht definiert, die im Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums eine konstante Transmission hat. Der Wert dieser Transmission wird in einer inversen Rechnung bestimmt. Dazu wird der TR-Faktor der imaginären Schicht dem des invertierten Opals angeglichen und der Proportionalitätsfaktor zum normalisierten TR-Faktor bestimmt. Die Simulation zeigt, dass der invertierte Opal Filter einer Schicht mit 80% Transmission entspricht (Abbildung 6.4).

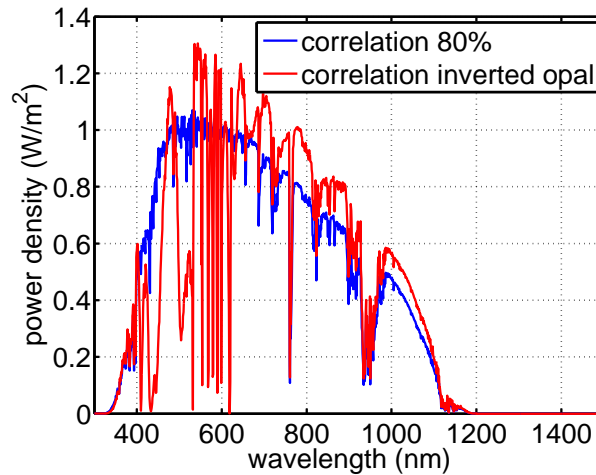


Abbildung 6.4: Korrelationsfunktion $Cr(\lambda)$ des invertierten Opals (6.7) und als Referenz eine imaginäre Schicht mit einem Transmissionslevel von konstanten 80%.

6.2 Experimentelle Verifizierung der Richtungs-selektivität

Die experimentelle Untersuchung der spektral selektiven Richtungsabhängigkeit der invertierten Opale, die in $\Gamma - X$ -Richtung gewachsen sind, ist aufgrund der geringen Ausdehnung der Proben, der damit verbundenen, sehr schwierigen Ausrichtung und der schlechten Qualität nicht direkt möglich. Durch die Skalierbarkeit der Hauptgleichungen ist diese Untersuchung jedoch im Mikrowellenbereich möglich (siehe Kapitel 5.2). Es wurden daher im Mikrowellenbereich Modellmessungen durchgeführt. Im Anschluss daran können die Ergebnisse auf die Nanokristalle übertragen werden.

Die richtungsabhängige Transmission von Kristallen, gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung (X-Kristall) und gewachsen in $\Gamma - L$ -Richtung (L-Kristall), wurde mit Hilfe einer Mikrowellenmessung untersucht.

Die invertierten Opalkristalle im Mikrowellenlängenbereich wurden durch selektives Lasersintern (SLS) nach einem 3D-CAD Modell hergestellt. Bei diesem Verfahren wird das Werkstück schichtweise hergestellt, dazu verteilt ein Rakel Polyamidpulver mit einer Schichtdicke von

0.2 mm bevor ein CO_2 -Laser die Kontur und die gefüllten Flächen der entsprechenden Schicht schreibt. Durch die Laserleistung verschmilzt das Pulver und die Schicht entsteht. Dieses Prinzip erlaubt es beliebige einfachzusammenhängende 3D-Strukturen herzustellen. Dabei ist die minimale Wandstärke auf > 0.2 mm limitiert. Der Kugelradius wurde auf $d_{\text{sphere}} = 0.96$ cm festgelegt, um dem Frequenzbereich des Mikrowellenaufbaus angepasst zu sein. Mit dieser Kugelgröße wurde ein Dünnschicht-L-Kristall (Abbildung 6.5 a)) und ein Dünnschicht-X-Kristall (Abbildung 6.6 a)) hergestellt. Für beide Hochsymmetrierichtungen definieren die Einheitszellen (Abbildungen 6.5 b) und 6.6 b)) auch die Oberfläche des fcc-Kristalls. Der X-Kristall hat acht Lagen invertier-

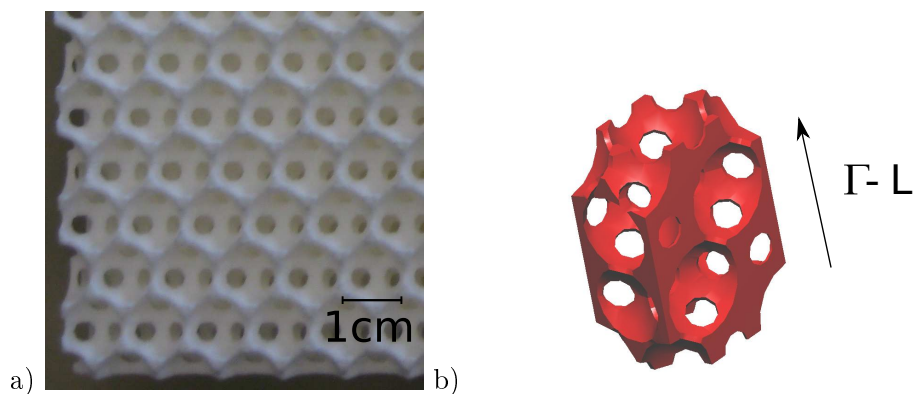


Abbildung 6.5: a) Photographie eines Teils des Polyamid L-Kristalls mit der hexagonalen Oberflächenstruktur und b) die 3D-CAD Einheitszelle des Kristalls (ABC Stapelung).

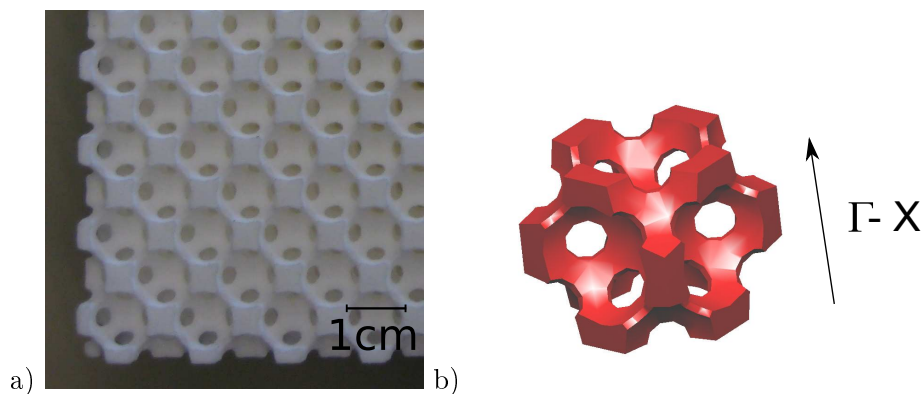


Abbildung 6.6: a) Photographie eines Teils des Polyamid X-Kristalls mit der quadratischen Oberflächenstruktur und b) die 3D-CAD Einheitszelle des Kristalls (ABAB Stapelung).

tes Material und Abmessungen von 162 mm x 162 mm x 64 mm. Auch der L-Kristall hat acht Lagen und ist 170 mm x 170 mm x 72 mm groß.

Die Messungen wurden im Mikrowellenbereich entsprechend Kapitel 3.2.2 durchgeführt. Um den experimentellen den Mikrowellenmessplatz und zu kalibrieren, wurde ein Braggstapel ($\epsilon_1 = 1$ und $\epsilon_2 = 2.4$) als Referenz benutzt. Der Stapel hat sechs Lagen hochbrechendes Material und fünf Luftschichten als niederbrechendes Material. Durch die Bandstruktur des Braggstapels wird ein Bandlücke mit einer Bandbreite von $\Delta f = 3$ GHz vorhergesagt. Die Referenzmessung zeigt das Stopgap und die Blauverschiebung mit steigendem Einfallswinkel gemäß der berechneten Bandstruktur.

Als nächstes wurde die Richtungsselektivität des L-Kristalls, und im Besonderen die des Stopgaps, entlang spezieller Pfade durch die BZ untersucht. Für den L-Kristall ist das der Pfad vom K -Punkt über den L -Punkt bis zum X -Punkt. Dabei wird für das Stopgap eine Blauver-

schiebung der Zentralwellenlänge für steigende Einfallswinkel ausgehend vom L -Punkt erwartet. Am K -Punkt wird dann aus der Blauverschiebung eine Rotverschiebung, denn ab diesem Punkt strebt der k -Vektor wieder einem L -Punkt entgegen. Um die Pfade in der BZ auf den Realraum

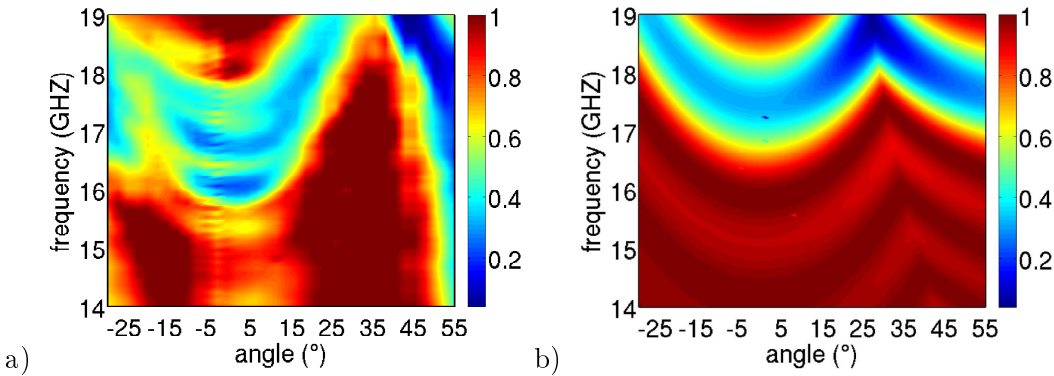


Abbildung 6.7: a) Spektral- und winkelaufgelöste Transmission durch den L-Kristall mit 8 Lagen Dicke (von $\Gamma - X$ -Richtung über $\Gamma - L$ -Richtung bis zur $\Gamma - K$ -Richtung) und b) die entsprechende Streumatrixsimulation.

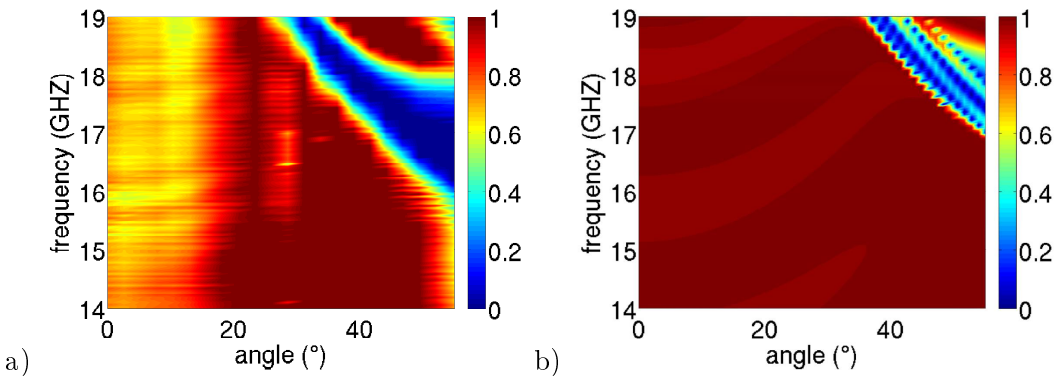


Abbildung 6.8: a) Spektral- und winkelaufgelöste Transmission durch den X-Kristall mit 8 Lagen Dicke (von $\Gamma - X$ -Richtung bis zur $\Gamma - L$ -Richtung) und b) die entsprechende Streumatrixsimulation.

zu übertragen, wird der Kristall gedreht und damit sowohl Einfallswinkel als auch der k -Vektor variiert. Alle 2.5° wurde ein Transmissionsspektrum aufgenommen. Der Vergleich der gemessenen Transmission mit den entsprechenden SMM-Simulationen (Abbildung 6.7) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Umkehr der Verschiebung kann in der Messung deutlich gesehen werden. Auch die Messung des alternativen Pfades vom L -Punkt zum W -Punkt (hier nicht graphisch dargestellt) zeigt die Blauverschiebung deutlich.

Durch die unterschiedlichen Wachstumsrichtungen und den damit verbundenen, verschiedenen Oberflächenterminierungen unterscheiden sich auch die Ergebnisse vom L -Punkt zum X -Punkt des L-Kristalls und vom X -Punkt zum L -Punkt des X-Kristalls deutlich. Am X -Punkt selbst wird kein Transmissionseinbruch erwartet. Das Stopgap schiebt im Messbereich aus dem Blauen bis zur endgültigen Position bei $f_0 \approx 17$ GHz am L -Punkt. Der Vergleich der gemessenen Transmission mit den entsprechenden Streumatrixsimulationen (Abbildung 6.8) zeigt auch hier eine gute Übereinstimmung sowohl in der spektralen Breite, als auch bei der Verschiebung.

An dieser Stelle sind für den X-Kristall nur die Ergebnisse einer Polarisation dargestellt. Für die andere Polarisation ist Entwicklung der spektralen Breite leicht unterschiedlich und auch hier ist die Übereinstimmung von Simulation und Messung gut.

6.3 Diskussion der Effizienzänderung des invertierten Opals

Die Simulation der elektrooptischen Eigenschaften des Gesamtsystems aus Filter und Solarzelle wurde in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Hierbei lag die Hauptintention auf der Abschätzung der Effizienz, die zeigt, ob das richtungs-selektive Konzept mit dem invertierten Opal als richtungs-selektive Schicht lohnenswert ist. Dabei wurden unterschiedlich stark idealisierte Systeme untersucht. Im ersten Schritt wurde ein Isodispersionsfläche des invertierten Opals bei der normierten Frequenz $f = 0.76a/\lambda$ (Abbildung 6.2 b)) betrachtet. Hierbei wurde angenommen, dass einem existierendem photonischen Zustand eine Transmission von 1 und einem verbotenen photonischen Zustand eine Reflektion von 1 entspricht. Als photovoltaisches Element wurde an dieser Stelle eine $10\ \mu\text{m}$ dicke Siliziumsolarzelle numerisch simuliert.

Dieses Gesamtsystem lieferte ein Erhöhung des Jahresertrages von 7.5 % absolut [74], aufgrund der Einschränkung des Reemissionswinkels der Solarzelle. Als nächstes wird die einfache Isodispersionsfläche durch einen realistischer Filter ersetzt. Dazu wurde ein konformal invertierter Opal aus ZnO in $\Gamma - X$ -Richtung modelliert und die Transmission in Abhängigkeit der normierten Frequenz und des Einfallswinkels ($\theta = 0.89$, $\varphi = 0.90$) simuliert. Der schematische Aufbau dieser Simulationen ist in Abbildung 6.9 a) dargestellt. Insgesamt waren dies mehr als 2 Millionen einzelne Rechenpunkte die mittels SMM bestimmt wurden. Die optischen Daten dienen im Anschluß als Eingabe für die Simulation der elektrischen Eigenschaften der Solarzelle.

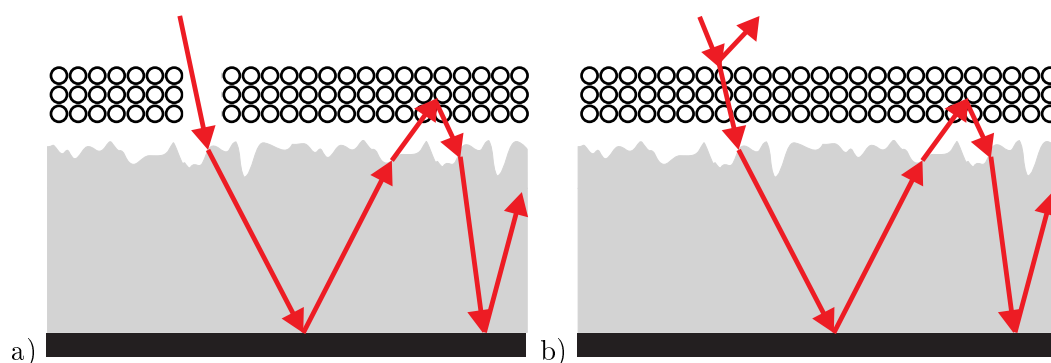


Abbildung 6.9: Schematischer Aufbau des elektrooptischen Gesamtsystems in der Simulation: a) die initiale Transmission des Filters ist $t = 1$, damit erreicht alles Licht der Sonne den photovoltaischen Absorber, um dort absorbiert zu werden. b) die initiale Transmission des Filters wird mittels der Streumatrixmethode simuliert, so dass auch parasitäre Reflexion die Effizienz des Gesamtsystems erniedrigt.

Die resultierende EQE wird durch verschiedene Kugelgrößen des invertierten Opals unterschiedlich beeinflusst [95]. An dieser Stelle wird beispielhaft die berechnete EQE für einen invertierten Opal mit einem Kugeldurchmesser von 600 nm auf einer $10\ \mu\text{m}$ dicken Siliziumdünnschichtzelle dargestellt

(Abbildung 6.10). Deutlich ist die Erhöhung der Quanteneffizienz im Bereich des photonischen Stopgaps, das bei $\approx 1.7\ \text{eV}$ liegt, erkennbar. Die Verstärkung (Abbildung 6.10 schwarze Linie) ist in diesem Bereich ungefähr 1.1, wegen der kleinen absoluten Absorption für kleinere Photonenenergien steigt sie bei 1.15 eV bis auf ca. 1.2 an. Für andere Kugelgrößen verändert sich die Lage des photonischen Stopgaps, aber es ergibt sich ein ähnliches Bild. Es ergibt sich eine Erhöhung (Abbildung 6.10 grüne Linie) von ca. 1.6 % über den gesamten Spektralbereich.

Durch diese Simulation wird das Konzept des richtungs-selektiven Filters prinzipiell gestützt, denn dies ist die Bestätigung der zweiten Voraussetzung aus dem konzeptionellen Teil. Es gibt also einen Raumwinkel mit reduzierter Transmission, der den Akzeptanzwinkel der Solarzelle einschränkt. Hierbei wurde jedoch die Transmission der einfallenden Sonnenstrahlung durch den richtungs-selektiven Filter nicht mitbetrachtet.

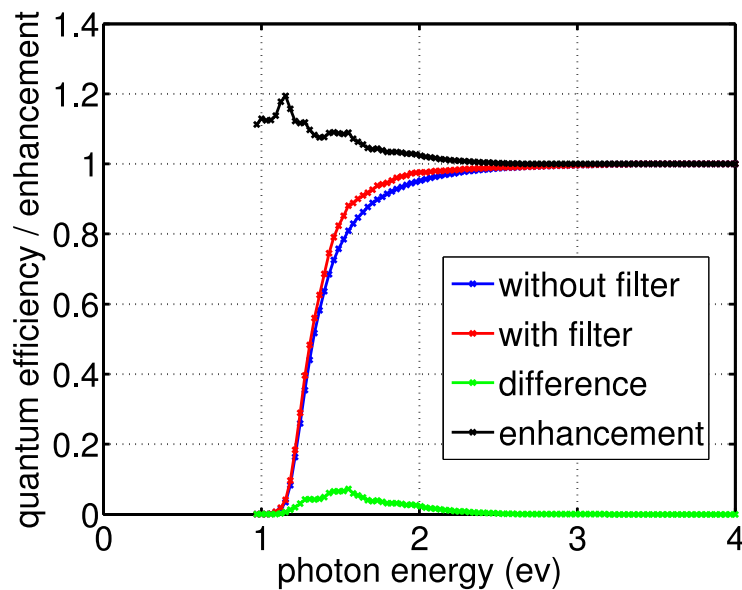


Abbildung 6.10: Quanteneffizienz der 10 μm dicken Siliziumsolarzelle. Der invertierte Opal erhöht die Quanteneffizienz da er den Akzeptanzwinkel im Bereich des Stopgaps einschränkt. Das photonische Stopgap liegt bei einer Photonenenergie von $E_{\text{gap}} \approx 1.7$ eV.

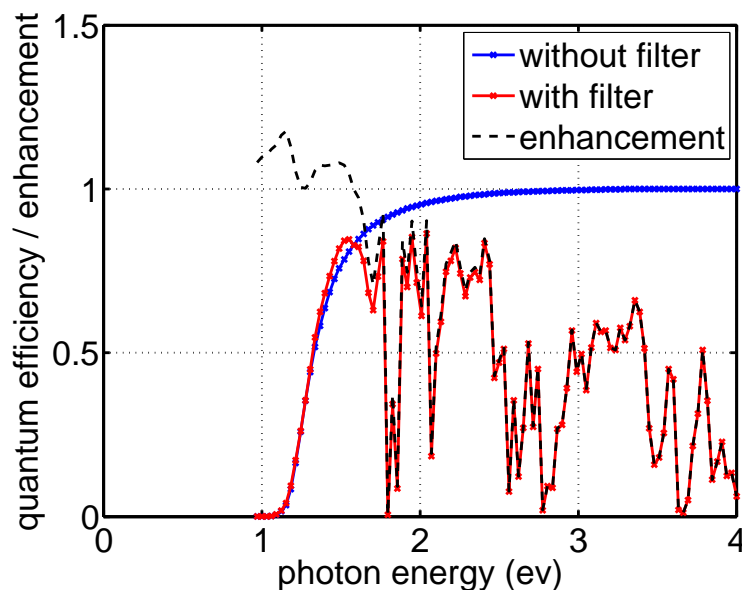


Abbildung 6.11: Externe Quanteneffizienz der 10 μm dicken Siliziumsolarzelle mit initialer Transmission des Sonnenlichts durch den invertierten Opal. Der invertierte Opal erhöht die Quanteneffizienz im Bereich des photonischen Stopgaps verliert aber deutlich durch die schlechte Transmission bei höheren Photonenenergien.

Um die erste Voraussetzung, die Transmission in Sonnenrichtung, zu prüfen wird im nächsten Schritt die Transmission der Sonnenstrahlung durch den optischen Filter mit einbezogen (Abbildung 6.9 b)). Die Simulation zeigt die einbrechende Quanteneffizienz (Abbildung 6.11) für hohe Photonenenergien ab 1.58 eV. Ab diesem Wert sinkt auch die Verstärkung (Abbildung 6.11 grüne Linie) unter 100% und ist damit effektiv eine Verschlechterung der EQE. Integriert verringert sich die EQE auf ca. 51 %. Dieser Effekt wird durch die geringe Transmission im

Bereich der flachen höheren photonischen Bänder für große Frequenzen verursacht. Ein weiteres Problem ist die nicht optimale Impedanzanpassung am Übergang von der Luft ($\epsilon_{\text{Luft}} = 1$) zu Filter ($\epsilon_{\text{ZnO}} = 2.89$), der selbst eine Reflektion verursacht.

6.4 Abschlussbetrachtung des invertierten Opals als richtungs-selektiver Filter

Die Simulationen zeigen, dass der TR-Faktor und damit die Transmission des invertierten Opals für den Einsatz als Filter auf einer Solarzelle zu niedrig ist. Besonders im Bereich kleiner Wellenlängen und damit hoher Energien sinkt die Transmission deutlich wegen den flachen photonischen Bändern. Zusätzlich treten bei der Herstellung von invertierten Opalen immer Defekte auf. Diese verursachen weitere Streuung und reduzieren die Transmission breitbandig. Dadurch geht weiteres Licht verloren bevor es die Zelle erreichen kann. Diese Defekte wurden in den allen theoretischen Überlegungen und Simulationen für die Filter vernachlässigt, sodass die Effizienzabschätzung eher eine obere Grenze ist. So wird selbst für den optimalen Fall immer eine Verringerung des Gesamtwirkungsgrades der Solarzelle zu erwarten sein.

Die Herstellung von Opalen, gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung, konnte mit unterschiedlichen Methoden realisiert werden (Abschnitt 5.2). So wird durch ein vorstrukturiertes Substrat eine Kristallrichtung für das Wachstum vorgegeben. Dabei konnten die Fläche der in der Literatur gezeigten Opale übertroffen werden. Trotzdem sind diese für einen Einsatz auf realen Solarzellen immer noch zu klein. Durch das Substrat selbst wird zusätzlich ein weiteres optisches Element in das System eingeführt, dies wiederum kann zu zusätzlichen Reflektionen und Beugungseffekten führen und die EQE weiter verringern.

1D-PhK haben im Vergleich zum invertierten Opal eine höhere Transmission in Sonnenrichtung, sodaß hier auch theoretisch [75] und experimentell [96] einer Verbesserung der EQE gezeigt werden konnte. Dies wird durch eine komplexe Brechungsindexverteilung im Filter erreicht. So kann durch einen kontinuierlichen Brechungsindexverlauf oder eine Kantenfilter zum einen eine Antireflexwirkung erreicht und zum anderen werden die höheren Bandlücken unterdrückt [97]. Eine Erweiterung der Methode des kontinuierlichen Brechungsindexverlaufes auf opalbasierte Kristalle (Abbildung 6.12 Inset) zeigt, dass in der Bandstruktur die höheren Bandlücken geschlossen werden (Abbildung 6.12). Für diese Bandstrukturechnung wurde der Brechungsindex der Nanokugeln cosinusförmig moduliert, so dass im Zentrum der Kugel $\epsilon = 2$ und zwischen den Nanokugeln $\epsilon = 1$ ist. Jede Einheitszelle wurde dabei in 50 verschiedene Brechungsindizes diskretisiert. Dabei öffnet sich beim modulierten Kristall die fundamentalen Bandlücken in $\Gamma - X$ -Richtung und $\Gamma - L$ -Richtung. Die Bandlücken höherer Ordnung sind hier geschlossen (markiert durch Kreise in Abbildung 6.12). Durch weitere Rechnungen mit finiten Strukturen (6-10 Lagen eines Opals mit moduliertem Brechungsindex [durchgeführt an der Universität Jena]) führt die cosinusförmige Variation des Brechungsindex jedoch nicht auf geschlossene Bandlücken höherer Ordnung. Dadurch sind in letzter Instanz, unabhängig von der sehr komplexen Herstellung, auch diese Art der PhK nicht als richtungs-selektiver auf Solarzellen geeignet.

Zusammenfassend sind die invertierten Opale für das ursprüngliche Konzept der richtungs-selektiven Filter nicht geeignet. Der gewünschte Effekt ist zwar sichtbar, wird jedoch durch die ungünstige Transmission in Richtung der Sonne kompensiert und führt zu einer verminderten Gesamteffizienz der Solarzelle. Andererseits könnte dieser Filter für thermophotovoltaische Konzepte [98] nützlich sein, da hier nicht das gesamte Sonnenspektrum, sondern nur ein schmaler Wellenlängenbereich im IR benutzt wird. Damit könnte man die Nachteile der limitierten Transmission vermeiden und vom starken richtungs-selektiven Effekt profitieren.

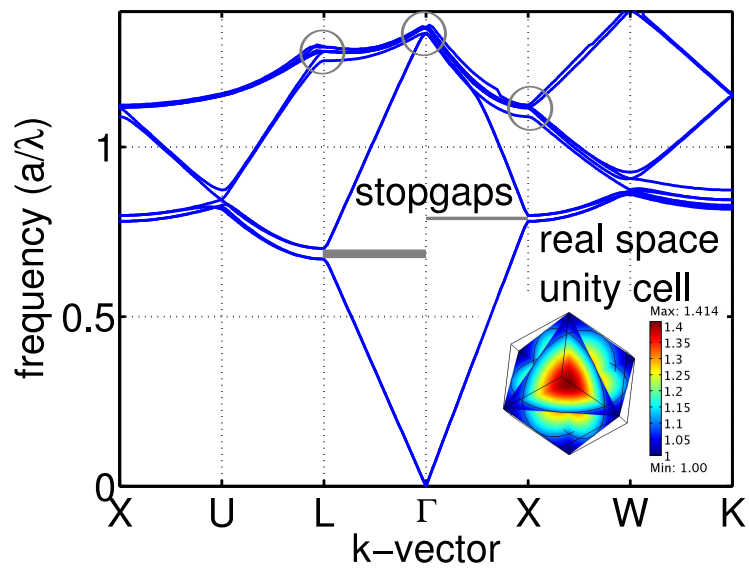


Abbildung 6.12: Einheitszelle eines kontinuierlichen Opals mit einem sinusförmigen Brechungsindexprofile in der entsprechenden Bandstruktur, bei der die fundamentalen Stopgaps in $\Gamma - L$ -Richtung und $\Gamma - X$ -Richtung existieren, aber die höheren Stopgaps (graue Kreise) unterdrückt sind.

7 Invertierte Opale als Zwischenreflektoren für Tandemsolarzellen

Invertierte Opale haben aufgrund ihres Stopgaps eine spektral begrenzte Reflektion in $\Gamma - L$ -Richtung und verhalten sich für längere Wellenlängen gemäß der Effektiv-Mediumtheorie. Dadurch haben sie eine hohe Transmission von ca. 95 % im langwelligen Spektralbereich (700 nm - 1100 nm)[80]. Aufgrund der zusammenhängenden Struktur und der einstellbaren Leitfähigkeit des Matrixmaterials gibt es außerdem eine signifikante Leitfähigkeit vertikal durch die Struktur (Abschnitt 5.4 und 5.5). Der invertierte Opal erfüllt damit die drei Voraussetzungen, die im konzeptionellen Teil festgelegt wurden, um prinzipiell als Zwischenreflektor (IRL) in einer Tandemzelle eingesetzt zu werden (Abbildung 7.1).

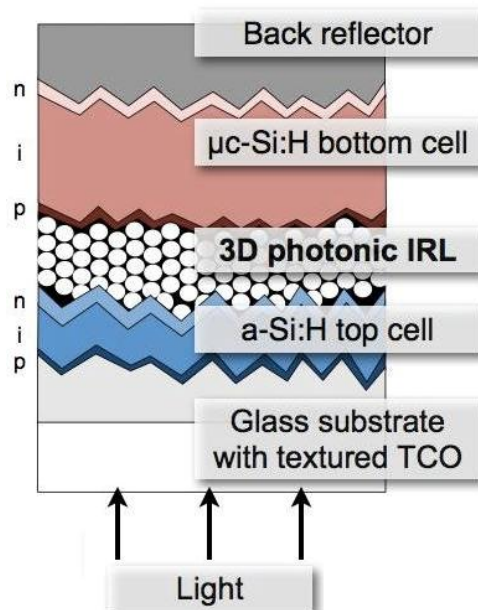


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der invertierten Opal IRL in der mikromorphen Tandemsolarzelle.

Ein erster halbintegrierter Prototyp eines invertierten Opals auf einer flachen a-Si:H Topzelle wurde in der Literatur gezeigt [80]. Für einen Einsatz in kommerziellen mikromorphen Tandemsolarzellen müssen jedoch noch grundsätzliche Probleme gelöst werden. Insbesondere die Kristallisation auf den texturierten Oberflächen und die Leitfähigkeit der gesamten Struktur sind unvollständig geklärte Punkte. Des Weiteren steht die erste komplette Integration einer invertierten Opal IRL in eine texturierte Tandemsolarzelle und deren Charakterisierung noch aus.

7.1 Design des invertierten Opals

Der invertierte Opal hat als einen freien Parameter die Größe der Luftlöcher, die die spektrale Lage des Stopgaps bestimmen. Um diesen Parameter festzulegen, muss zuerst eine geeignete Kennzahl festgelegt werden. Eine mögliche Kennzahl ist die integrierte Absorption in der Topzelle [58], die durch die Erhöhung durch die IRL über Eins liegen kann. Dabei wird aber nicht das gesamte Tandem betrachtet sondern nur die Topzelle und die IRL. So hätte ein metallischer Spiegel eine sehr gute Kennzahl, obwohl er als IRL aufgrund der fehlenden Transmission völlig ungeeignet ist. Eine weitere mögliche Kennzahl ist die Stromdifferenz der beiden Zellen. Ist diese ungleich Null so wird durch die Serienschaltung der einzelnen Zellen ein gemeinsamer Strom $I = I_{top} = I_{bot}$ (Spannungen addieren sich $U_{ges} = U_{top} + U_{bot}$) erzwungen und die Gesamteffizienz verringert. Dies ist der Fall, wenn durch den festgelegten Strom nicht beide Einzelzellen des Tandems an ihrem jeweiligen Arbeitspunkt maximaler Leistung betrieben werden können. Daher sollten die optischen Eigenschaften der IRL so gewählt werden, dass die Zellen einen möglichst geringen Stromunterschied produzieren (Abbildung 7.2). Von der Kennzahl des Stromunterschiedes ausgehend wird an dieser Stelle eine Simulation entwickelt, die die freien Parameter eingrenzt.

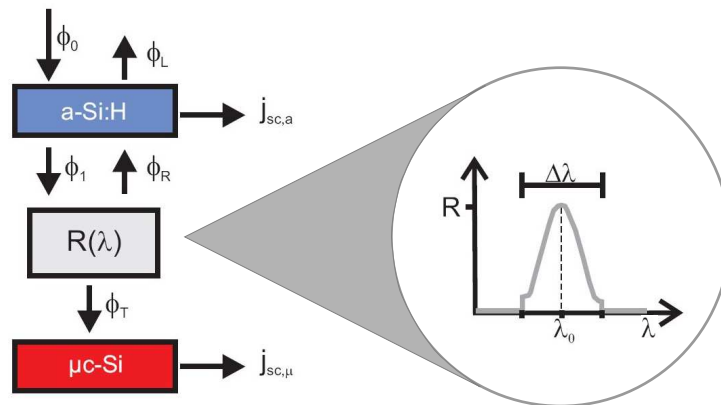


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Photonennflüsse zwischen den Zellen und der IRL und die Reflektion des invertierten Opals, der für die Simulation durch die Parameter Amplitude R_{max} , die Zentralwellenlänge λ_0 und die Basisbreite $\Delta\lambda$ beschrieben wird.

Da sich die spektrale Lage der Braggreflektion des invertierten Opals durch die gewählte Kugelgröße verschieben lässt und die Höhe der Reflektion durch die Anzahl der Monolagen einstellbar ist, ist es möglich Wertepaare zu finden, die die Stromdifferenz verschwinden lassen. Die hier entwickelte numerische Methode berechnet diese Wertepaare für die mikromorphe Tandemzelle. Dazu wurde die gemessene Reflektion eines invertierten Opals als Filterfunktion der IRL angenommen. Die Photonenstromdichte ϕ des AM1.5 Spektrums (ASTMG173 Beleuchtung, NREL) wird mit der EQE der Zelle gefaltet, um die Kurzschlussstromdichten $j_{sc}(\lambda)$ der beiden Zellen zu erhalten.

$$j_{sc}(\lambda) = q_e \sum_{\lambda} \phi(\lambda) EQE(\lambda) \quad (7.1)$$

In diesem Model kann jede IRL-Filterfunktion durch eine Reflektivität $R(\lambda)$ eingebracht werden. So können dann die modifizierten Stromdichten $j_{sc,a}$ und $j_{sc,\mu}$ bestimmt werden.

$$j_{sc,a} = q_e EQE_{max} \sum_{\lambda} [\phi_0(\lambda) d\lambda EQE_{n,a} \cdot (1 + R(\lambda) (1 - EQE_{n,a}))] \quad (7.2)$$

$$j_{sc,\mu} = q_e EQE_{max} \sum_{\lambda} [\phi_0(\lambda) d\lambda EQE_{n,\mu} \cdot (1 - R(\lambda))] \quad (7.3)$$

Hierbei ist $d\lambda$ die Schrittweite der Rechnung. Die benutzte IRL-Filterfunktion ist die gemessene Reflektion der nullten Ordnung eines invertierten Opals, deren Form numerisch durch die Amplitude R_{max} , die Zentralwellenlänge λ_0 und die Basisbreite $\Delta\lambda$ beschrieben wird (Abbildung 7.2). Durch die Filterfunktion wird die EQE der beiden Zellen durch die neue Photonenverteilung verändert. Dadurch ist die IRL direkt verbunden mit den Strömen der einzelnen Zellen und damit mit der Stromdifferenz $\Delta j_{sc} = j_{sc,a} - j_{sc,\mu}$. Photonen, die an der IRL reflektiert, werden nicht für die Energiekonversion in der Bottomzelle verloren, sie können aber noch zum Topzellenstrom beitragen. Da die Absorption in der Topzelle jedoch kleiner als eins ist, wird ein Teil der Reflektion durch die IRL nicht absorbiert und die Rückreflektionsverluste $\Delta j_{sc,\mu} = -\Delta j_{sc,a} - \Delta j_{sc,lost}$ erhöht [99]. Der Term $R(\lambda) (1 - EQE_{n,a})$ aus Gleichung 7.2 enthält das rückreflektierte Licht der IRL. Allerdings enthält die EQE die Rekombinationsverluste und die elektrischen Zellverluste. Diese können daher nicht explizit quantifiziert werden. Aus diesem Grund wird eine normalisierte EQE mit einem Normalisierungsfaktor $EQE_{max} = 0.762$ (Maximalwert der gemessenen EQE) eingeführt, um die EQE der Topzelle auf eins zu reskalieren. Diese neue EQE kompensiert nun die Verluste des Moduls, wie Deckglasreflektion und Frontseitenrekombination. Infolgedessen wird die Absorbanz der a-Si:H Topzelle für einfallendes und durch die IRL reflektiertes Licht als gleich angenommen. Die EQE der Bottomzelle wurde direkt im gleichen Tandem gemessen und enthält daher bereits das Profil der EQE der Topzelle. Deshalb wird auch für die Bottomzelle der ursprüngliche Photonenstrom ϕ_0 benutzt, allerdings reduziert um die Reflektion R an der IRL.

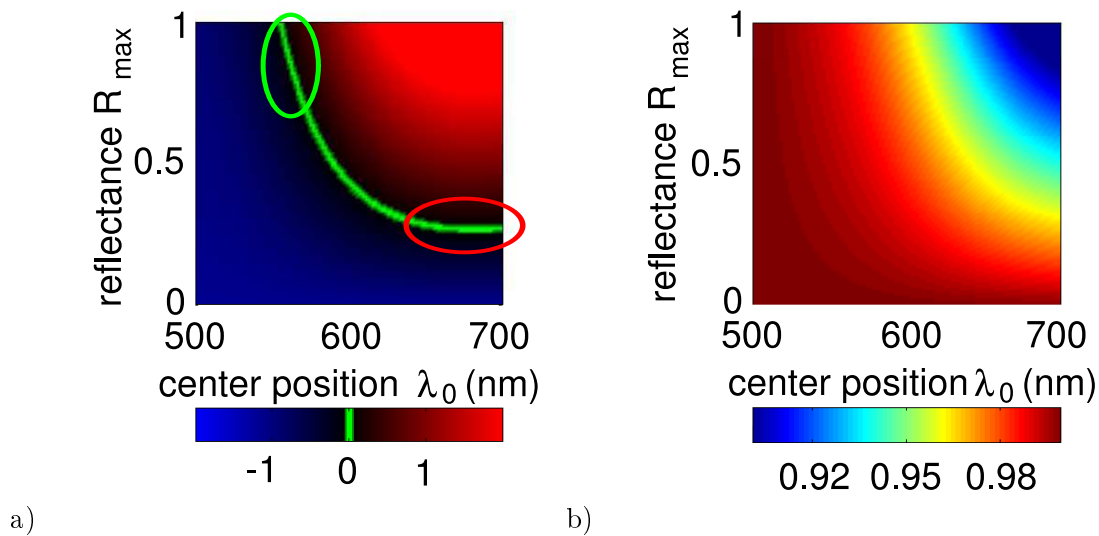


Abbildung 7.3: a) Stromdifferenz $\Delta j_{sc} (mA/cm^2)$ in Abhängigkeit der Zentralwellenlänge λ_0 des Braggreflexes und der Reflektionsamplitude R . Die grüne Linie markiert einen optimal angepassten Strom der beiden Zellen. b) zugehörige normiertes Kurzschlussstromdichteverhältnis (ζ), dabei sind alle Werte unter Eins Rückreflektionsverluste.

Der untersuchte spektrale Bereich geht von 500 nm bis 700 nm, da hier sowohl die Top- als auch die Bottomzelle eine signifikante Absorption aufweisen. Für längere Wellenlängen würde der Reflex ungenutzt in die Rückreflektionsverluste gehen, für kürze Wellenlängen würde aufgrund der hohen Absorption im a-Si:H wenig Licht an der IRL ankommen und der Strom der Bottomzelle würde nicht reduziert. Das numerische Model beinhaltet keine Absorption durch die IRL selbst. Die Absorption würde primär die Amplitude der Reflektion ändern, jedoch nicht die spektralen Eigenschaften.

Die Reflektion des invertierten Opals hat eine maximale Reflektion von $R_{max} = 0.73$ und eine Basisbreite $\Delta\lambda = 175$ nm. Durch eine Veränderung der Kugelgröße und der Anzahl der Lagen lassen sich die Reflektion und die Zentralwellenlänge einstellen, während die Basisbreite schwer zu kontrollieren ist. Sie hängt primär von der Qualität des Kristalls ab. Daher wird die Basisbreite im Folgenden festgehalten und die Reflektion und die Zentralwellenlänge variiert. In der resultierenden Stromdifferenz (Abbildung 7.3 a)) gibt es einen Satz von Parameterpaaren (grüne Linie), für die eine optimale Stromanpassung erzielt wird. So gibt es für jede Kugelgröße mit Zentralwellenlängen von ca. 550nm bis 700nm eine passende Reflektion R bei der die Stromdifferenz verschwindet.

Um die absolute Stromdichte des gesamten Tandems mit der IRL im Vergleich zur Konfiguration ohne IRL zu verdeutlichen wird die normalisierte Kurzschlussstromdichte ζ definiert:

$$\zeta = (j_{sc,a,IRL} + j_{sc,\mu,IRL})/j_{sc,tandem,initial} \quad (7.4)$$

Abbildung 7.3 b) zeigt die Rückreflektionsverluste, die durch die IRL entstehen. Alle Werte kleiner Eins repräsentieren nicht konvertierte Photonen, die das Tandem wieder verlassen können, weil sie nach der Reflektion durch die IRL nicht komplett durch die a-Si:H Zelle absorbiert wurden.

7.1.1 Wahl eines Arbeitspunktes

Die simulierten Werte für eine optimale Stromanpassung zeigen eine Vielzahl von möglichen Arbeitspunkten (Abbildung 7.3 a)). Jedoch versprechen zwei spezielle Arbeitspunktbereiche (Tabelle 7.1) auf der Kurve besondere Invarianzen für die IRL. Der erste Arbeitspunkt wird im Folgenden der „grüne“ Arbeitspunkt genannt und hat seine Zentralwellenlänge bei $\lambda_0 \approx 570$ nm und eine Reflektion im Bereich von $R_{min} = 0.6$ bis $R_{max} = 1$. Die hohe Reflektion und die kurze Zentralwellenlänge führen auf sehr geringe Rückreflektionsverluste von circa 1%. Dieser Arbeitsbereich, bei dem die Zentralwellenlänge festliegt, ist quasiinvariant gegenüber der Reflektionsamplitude. Damit gibt es eine große Toleranz gegenüber der Anzahl der Monolagen. Der zweite Arbeitspunkt, im Folgenden „rot“ genannt, hat große Zentralwellenlängen von $\lambda_{min} = 640$ nm bis $\lambda_{max} = 700$ nm, aber sehr geringe Reflektionswerte von nur 25%. Hier steigen die Rückreflektionsverluste auf bis zu 4%. Bei diesem Arbeitspunkt ist die Reflektionsamplitude festgelegt, aber die Zentralwellenlänge variabel und damit quasiinvariant gegen schrägen Lichteinfall, der eine Blauverschiebung der Reflektion bewirkt. Da die Kugellagenanzahl auf einer Probe relativ konstant ist und gleichzeitig schräger Lichteinfall immer auftritt, ist der rote Arbeitspunkt klar vorzuziehen. Um diesen Bereich zu realisieren, müssen Kugelgrößen von 320 nm bis 350 nm verwendet werden.

	Zentralwellenlänge	Reflektionsamplitude
'roter' Arbeitspunkt	640 nm – 700 nm	≈ 0.25
'grüner' Arbeitspunkt	≈ 570 nm	0.6 – 1

Tabelle 7.1: Arbeitspunkte für eine optimale Stromanpassung in der mikromorphen Tandemzelle.

7.2 Tandemzellen-Prototypen mit integrierter IRL

Auf Basis der theoretischen Betrachtungen in Abschnitt 7.1 und den experimentellen Ergebnissen des Opalwachstums auf texturierten Substraten (Abschnitt 5.3) wurden für die integrierten Prototypen folgende Parameter gewählt. Um im roten Arbeitspunkt zu operieren wurden Kugelgrößen zwischen 300 nm und 320 nm gewählt. Entsprechend wurde versucht Opale mit Schichtdicken unter zehn Monolagen herzustellen, um eine nicht zu hohe Reflektionsamplitude zu erreichen. Als Matrixmaterial wurde dotiertes ZnO (Pulsverhältnis 1:30) verwendet. Die weiteren Schritte wie die Deposition der Bottomzelle auf den PhK und die Quanteneffizienzmessungen wurden am Forschungszentrum in Jülich durchgeführt.

7.2.1 Vorbehandlung der Topzelle

Die Ergebnisse des ersten Prototypen zeigten schlechte elektrische Eigenschaften, die sich in der Messung durch eine erzwungene Ladungsträgerextraktion (reversed bias) niederschlugen [80]. Eine potentielle Ursache ist eine Beschädigung der Topzelle durch die Prozessierung, hierbei insbesondere durch die Hydrophilisierung mit der Piranialösung. Möglicherweise wird durch die aggressive Lösung die sehr dünne (≈ 20 nm) n+-Schicht der p-i-n Topzelle angegriffen. Dadurch wird das interne Feld der Topzelle gestört und der Ladungstransport verhindert. Aus diesem Grund wurde eine a-Si:H Zelle 5 min mit Piranha zur Hydrophilisierung vorbehandelt und anschließend kontaktiert (12 einzelnen Zellen auf ≈ 50 cm²) und vermessen. Der Vergleich mit der Referenzzelle zeigt eine deutlich verminderte Effizienz, die Messwerte im Sonnensimulator (AM1.5) sind in Tabelle 7.2.1 dargestellt.

	Referenz	Zelle max	Mittelwert der Zellen
Wirkungsgrad η	9.81 %	4.62 %	1.42%

Tabelle 7.2: Zusammengefasste Ergebnisse auf dem Hydrophilisierungstest. Die Referenz ist eine unbehandelte a-Si:H Zelle, Zelle max. die beste der Zellen und der Mittelwert der behandelten Zellen.

Die Vorbehandlung mit Piranha führt auf eine deutliche Effizienzverminderung von 9.81% der Referenzzelle auf 4.62% bei der besten behandelten Zelle und auf 1.42% Wirkungsgrad im Mittelwert. Somit ist diese Art der Vorbehandlung für einen weiteren Prototypen nicht sinnvoll.

Eine alternative Vorbehandlung ist ein Sauerstoffplasma, das die Oberfläche ebenfalls hydrophilisieren kann. Tests mit texturierten a-Si:H Schichten zeigten, dass hier eine einminütige Behandlung im Sauerstoffplasma ausreichend ist, um die Oberfläche ausreichend zu hydrophilisieren. Durch diese vergleichsweise kurze Behandlungszeit ist diese Art der Vorbehandlung schonender für die a-Si:H Zelle und vermindert die Effizienz weniger stark.

7.2.2 Integration eines invertierten Opals zwischen die Einzelzellen

Für die erste komplette Integration eines invertierten Opals in eine texturierte Tandemzelle wurde eine a-Si:H Topzelle hydrophilisiert und mit dem Tauchziehverfahren mit einem Opal aus 300 nm PMMA Kugeln beschichtet. Anschließend wurde der Opal mit der ALD beschichtet und mit THF die organischen Kugeln herausgelöst. Nach dieser Prozedur wurde im Forschungszentrum Jülich die Bottomzelle und der Rückseitenkontakt abgeschieden.

Mit der FIB wurde im Anschluss die Struktur untersucht und ein Profilbild aufgenommen (Abbildung 7.4). Hier kann man die interne Struktur gut auflösen und die Grenzfläche zwischen invertiertem Opal und Bottomzelle genau untersuchen. Das Glassubstrat (1) ist die Grundlage für den Zinkoxid-Frontkontakt (2) und die folgende a-Si:H Topzelle (3). Die IRL ist ein ≈ 9 Lagen dicker invertierter Opal (4). Die μ c-Si:H Bottomzelle (5) wird durch den Rückseitenkontakt (6) abgeschlossen. Der Depositionsstart der Bottomzelle ist konformal und zwischen dem PhK und

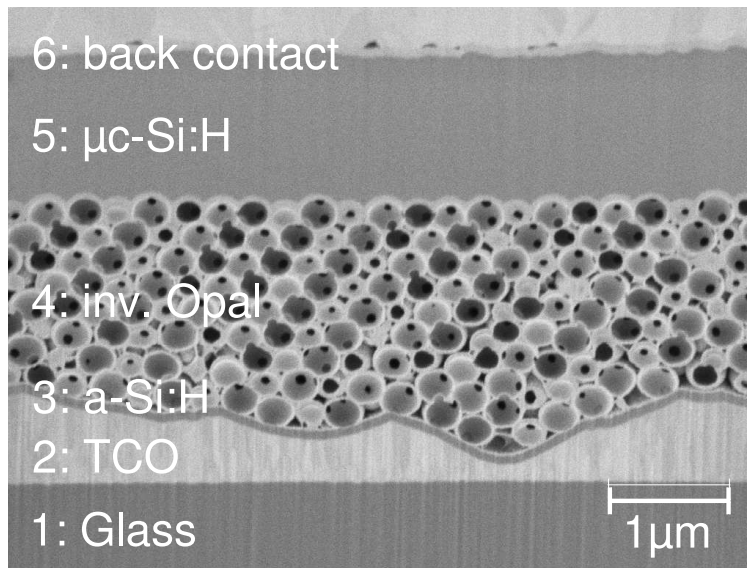


Abbildung 7.4: REM-Aufnahme des Profils des vollintegrierten invertierten Opals. Die interne Schichtstruktur des Prototypen ist deutlich sichtbar. (1) ist das Glassubstrat und die Grundlage für den Zinkoxid Frontkontakt (2) und die folgende a-Si:H Topzelle (3). Die IRL ist ein ≈ 9 Lagen dicker invertierter Opal (4). Die $\mu\text{c-Si:H}$ Bottomzelle (5) wird durch den Rückseitenkontakt (6) abgeschlossen.

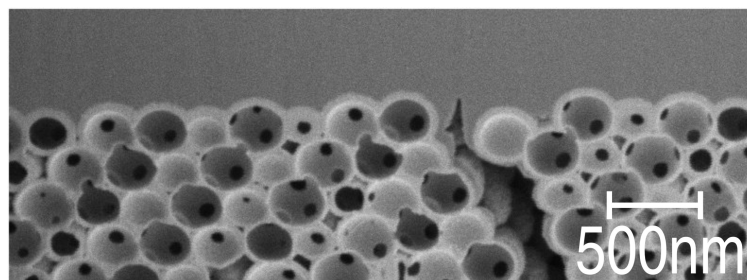


Abbildung 7.5: REM-Aufnahme des $\mu\text{c-Si}$ Bottomzellwachstums direkt über einem Trocknungsriss. Silizium wächst direkt auf dem invertierten Opal ohne sichtbare Defekte zu produzieren. Auch an Trocknungsrissen wächst es ohne Defekte zusammen.

dem Silizium gibt es keine ungewollten Lufteinschlüsse. Außerdem keine sichtbaren Defekte im mikrokristallinen Silizium vorhanden.

Weiterhin soll das Wachstum vom $\mu\text{c-Si}$ auf einem invertierten Opal mit diesem ersten Prototypen untersucht werden. Besonders das Verhalten des $\mu\text{c-Si}$ an Defekten und an Trocknungsrissen ist von Interesse, denn dadurch sollten keine großen Defekte in der $\mu\text{c-Si}$ Zelle induziert werden. Außerdem ist die Kontaktfläche an der Materialgrenze kritisch für den elektrischen Kontakt.

Silizium wächst konformal ohne Lufteinschlüsse auf der invertierten Opaloberfläche. Das mikrokristalline Silizium heilt die Oberflächendefekte aus und kompensiert diese innerhalb eines Kugeldurchmessers (Abbildung 7.5). Das Silizium dringt ungefähr einen Kugeldurchmesser in die Trocknungsrisse ein und verschließt ihn ohne eine Korngrenze im Silizium zu erzeugen. Weiterhin gibt es keine sichtbaren neuen Defekte, die durch den invertierten Opal induziert werden.

7.2.3 Quanteneffizienzmessungen

An eine Prototypenreihe für Quanteneffizienzmessungen werden noch weitere Anforderungen gestellt. So sollte es zur Vergleichbarkeit möglichst keine, oder nur sehr geringe, Serienstreuung zwischen den verwendeten Topzellen geben. Aus diesem Grund wurde für die Prototypenreihe ein halbprozessiertes, kommerzielles Tandemmodul benutzt. Hier wurden die einzelnen benutzten Topzellen direkt aus einem einzigen Modul (1 m · 1.4 m) herausgeschnitten und sollten dadurch nur eine marginale Serienstreuung aufweisen.

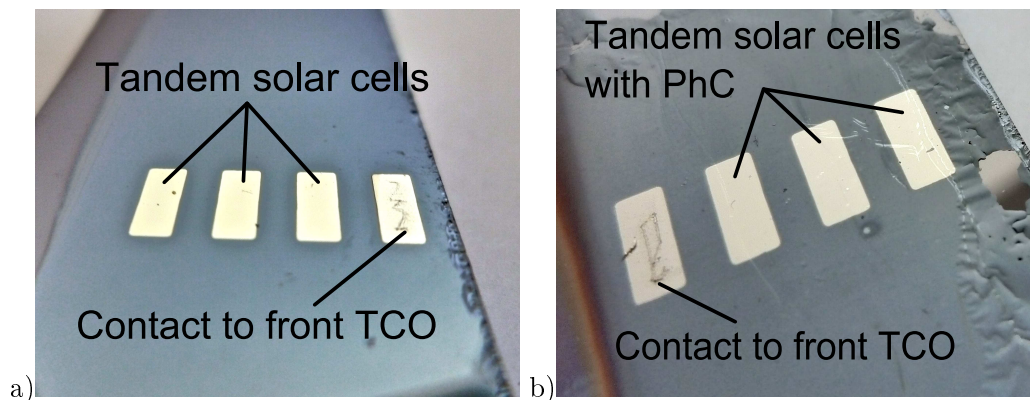


Abbildung 7.6: a) Foto der drei Tandemreferenzzellen. Der rechte Kontakt ist durchgekratzt und so mit dem Front-TCO verbunden. b) Foto der Tandemzellen mit IRL. Hier ist der linke Kontakt mit dem Front-TCO verbunden. Die einzelnen Zellen haben eine Größe von 5.0mm x 2.5mm.

Diese Zellen wurden ebenfalls mit Sauerstoffplasma vorbehandelt. Mit Hilfe des Tauchziehverfahrens wurden PMMA Kugeln mit einer Monodispersität von unter 2% und einem Durchmesser von 320 nm wurden mit verschiedenen Konzentrationen auf die Topzellen gebracht. Dabei entstanden auf den rauen Substraten verschieden dicke Opale.

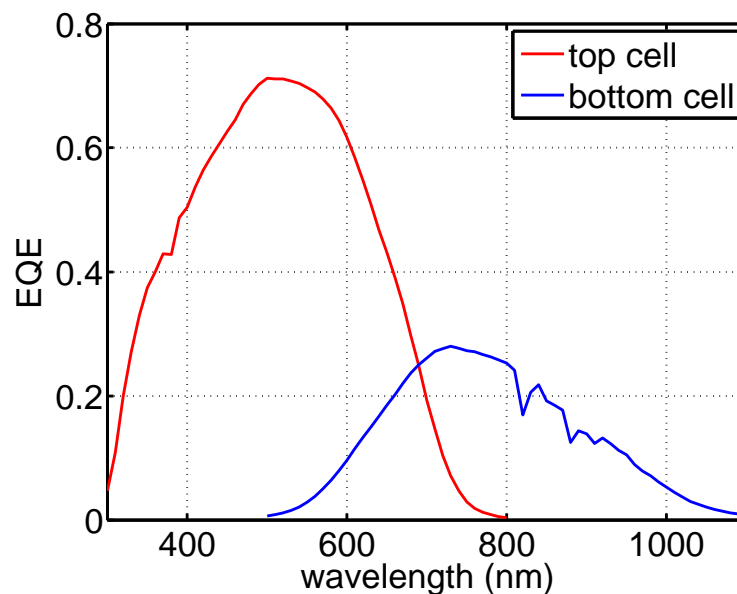


Abbildung 7.7: Gemessene externe Quanteneffizienz des Tandems mit texturierten Oberflächen und integrierter invertierter Opal IRL. Deutlich sind die beiden Einzeleffizienzen der Zellen zu unterscheiden.

Die weitere Prozessierung fand im Forschungszentrum in Jülich statt. Dort wurde die 1,8 μm mikro kristalline Bottomzelle, der Rückseiten TCO (≈ 70 nm) und ein Silber Rückseitenkontakt

(≈ 70 nm) abgeschieden. Ein Foto (Abbildung 7.6) des prozessierten Prototypen und der Referenzzellen zeigt die Fläche des Prototypen ($0.25 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ (unten im Bild)) und die Verbindung zum Frontkontakt.

Die EQE-Messung dieses Prototypen (Abbildung 7.7) zeigt deutlich die gewohnte Tandemkonfiguration, beide Teilzellen konnten aufgelöst werden. Die Topzelle hat hier eine sehr viel höhere Effizienz als die Bottomzelle. Da nur die Bottomzelle über ihren gesamten Absorptionsbereich durch die IRL beeinflusst wird, weist diese im Vergleich zur Topzelle eine geringe EQE auf.

7.3 Ergebnisse und Diskussion der invertierten Opale als Zwischenreflektoren

Die Wirkung der IRL auf die Quanteneffizienz der Tandemsolarzelle zeigt sich im Vergleich mit der EQE der Referenzzelle (Abbildung 7.8). Die veränderte EQE der Topzelle zeigt das der invertierte Opal als hocheffizienter Zwischenreflektor auf einem texturierten Substrat funktioniert. Für den Wellenlängenbereich zwischen 500 nm und 800 nm erhöht die IRL die EQE der Topzelle deutlich. Weiterhin sind für Wellenlängen kleiner als 500 nm keine zusätzlichen Verluste zu beobachten, denn dieses Licht ist bereits in der Topzelle und dem TCO absorbiert worden. Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} der a:Si:H Zelle ohne IRL ist $j_{sc} = 9.4 \text{ mA/cm}^2$, während sie mit IRL $j_{sc} = 11.7 \text{ mA/cm}^2$ ist. Dies entspricht einer Erhöhung von 24.5 %. Dieser Wert stimmt gut mit

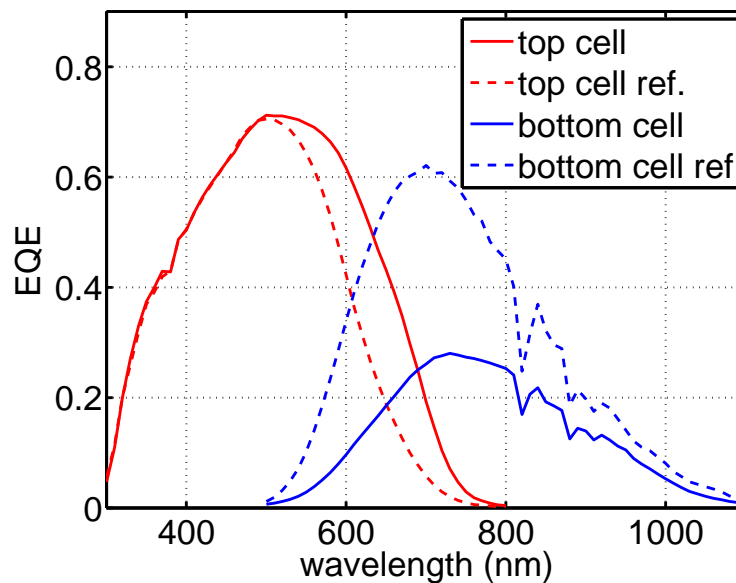


Abbildung 7.8: Gemessene Quanteneffizienz der Referenz- und Tandemsolarzelle mit integriertem invertiertem Opal im Vergleich. Die Absorptionskante der a-Si:H Zelle ist deutlich ins Rote verschoben, ohne die Effizienz im Spektralbereich von 300 nm bis 500 nm zu beeinflussen. Die Bottomzelle dagegen verliert deutlich über den gesamten spektralen Bereich ihrer Absorption.

den ersten numerischen Simulationen [58], die eine Erhöhung von 28 % vorhersagen, überein, obwohl diese eine nicht texturierte Topzelle benutzten. Die Erhöhung ist deutlich größer, als jene, die durch massive Dünnschicht-IRL erreicht werden können. Diese erreichen typischerweise im Experiment eine Verbesserung von etwa 8% [101] und auch dies korrespondiert gut mit den numerischen Simulationen [58].

Eine 3D-FDTD Simulation der rekonstruierten Tandemsolarzelle (Abbildung 5.22) mit dem invertierten Opal Zwischenreflektor hilft die verschiedenen Beiträge für die Effizienzerhöhung zu

verstehen. Die Materialverteilung in der Simulation bestehend aus dem System a-Si:H Topzelle, invertierter Opal IRL und einer halbunendlichen $\mu\text{c-Si:H}$ Bottomzelle. Der Zwischenreflektor selbst wurde an dieser Stelle absorptionsfrei modelliert. Dann wurden die Absorptionseigenschaften sowohl für die Topzelle, als auch für die Bottomzelle simuliert (Abbildung 7.9). Das

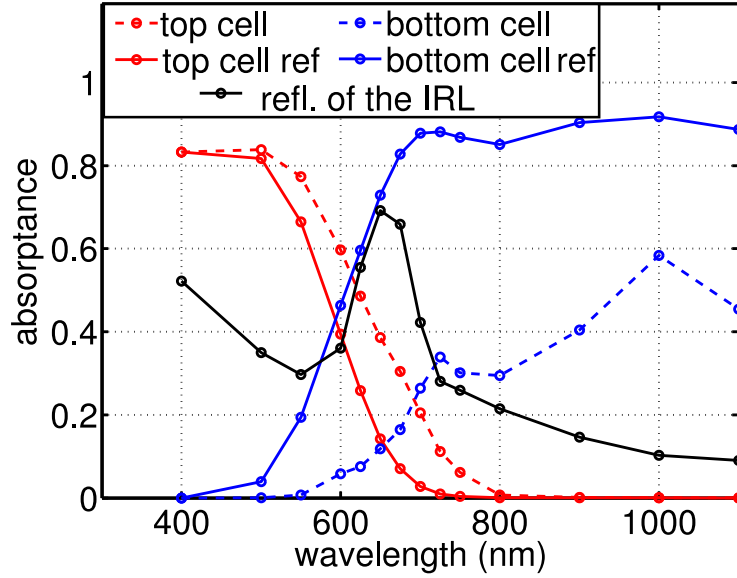


Abbildung 7.9: Simulierte Absorptionsspektren des texturierten Tandems mit rekonstruiertem Zwischenreflektor. In Rot (Blau) sind die Absorptionsspektren der Topzelle (Bottomzelle) mit (gestrichelt) und ohne (durchgezogen) IRL dargestellt. Zusätzlich ist in schwarz die simulierte Reflektion des invertierten Opals aufgetragen. Die Absorptionserhöhung in der Topzelle korrespondiert deutlich mit dem Reflektionspeak des invertierten Opals.

Resultat zeigt deutlich, dass die ursprüngliche Arbeitsweise des invertierten Opals auch auf texturierten Substraten funktioniert. Die Absorption in der a-Si:H Topzelle wird deutlich erhöht und entspricht der Form nach dem Experiment und außerdem der simulierten Absorptionserhöhung eines idealisierten invertierten Opals in Kombination mit einer flachen Topzelle [102]. Die berechnete Erhöhung ist ungefähr 26 % was fast exakt dem gemessenen Wert entspricht. Auffällig ist die hohe Absorption der Bottomzelle bei großen Wellenlängen. Diese entsteht durch die Modellierung des Tandems, denn um Rechenzeit zu sparen wird in der FDTD Rechnung die Bottomzelle halbunendlich beschrieben. Die Bottomzelle selbst wird sehr dünn modelliert und eine direkt angeschlossene PML absorbiert die Strahlung. Im Ergebnis wird über die Felder in der dünnen $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht integriert und zu 100% der Absorption in der Bottomzelle zugesprochen. Dies bedeutet praktisch, dass das gesamte Licht, welches in der obersten Schicht des $\mu\text{c-Si:H}$ ankommt, zu 100% absorbiert wird. Damit wird das Rechengbiet durch den Wegfall der vergleichsweise dicken Bottomzelle deutlich eingeschränkt.

In der Simulation kann im Vergleich zum Experiment auch die Reflektion des invertierten Opals bestimmt werden. Vergleicht man diese mit der Rotverschiebung der Topzelleffizienzen ΔEQE (Abbildung 7.10), die bestimmt werden kann aus der Differenz der EQE der Topzelle mit invertierter Opal IRL und der EQE der Topzelle der Referenzzelle,

$$\Delta EQE = EQE_{top} - EQE_{ref} \quad (7.5)$$

so erkennt man, dass der invertierte Opal sowohl im Experiment als auch in der Simulation der Hauptgrund für die Erhöhung ist. Zusätzlich zeigt sich hier die sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Eine mögliche Bewertung ist die Größe der Verschiebung

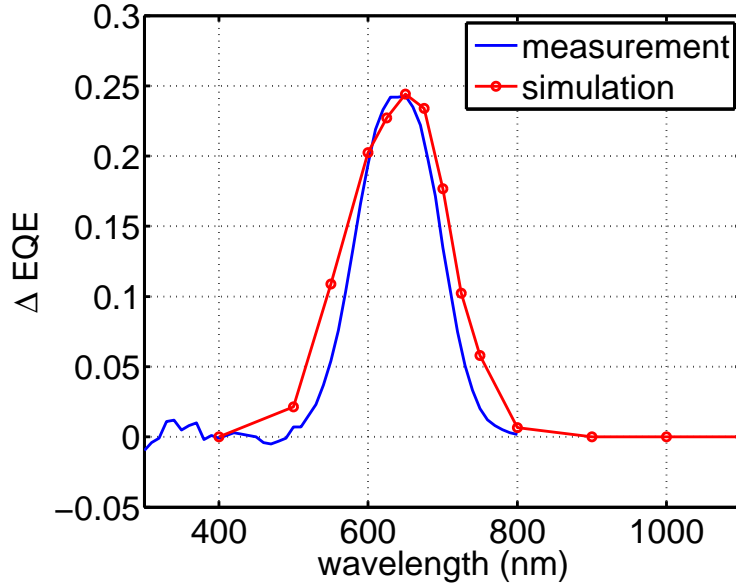


Abbildung 7.10: Differenz der EQE der Topzelle mit invertierter Opal IRL und der EQE der Referenzzelle. Dargestellt sind die Daten aus der EQE Messung und FDTD-Rechnung. Die Verschiebung der Absorptionskante der a-Si:H Zelle ins Längerwellige wird festgelegt durch die halbe Breite bei halbem Maximum. Für die Messung ist die Absorptionskante um 64 nm (FWHM 129 nm) verschoben, bei der Simulation um 81 nm (FWHM 162 nm).

der Absorptionskante ins Längerwellige. Sie wird festgelegt durch die halbe Breite bei halbem Maximum der Rotverschiebung. Für die Messung ist die Absorptionskante um 64 nm (FWHM 129 nm) verschoben, bei der Simulation um 81 nm (FWHM 162 nm).

Ein weitere Kennzahl des Zwischenreflektors, die in der Literatur üblicher ist, wird hier als die Verstärkung $\alpha_{EQE}(\lambda)$ definiert:

$$\alpha_{EQE} = \frac{EQE_{top}}{EQE_{ref}} \quad (7.6)$$

Ist $\alpha = 2$ ist dies gleichbedeutend mit einer optischen Weglängenverdopplung in der Zelle. In Abbildung 7.11 sind die experimentell erreichten Verstärkungen des invertierten Opals und einer Dünnschicht-IRL [103] gezeigt. Für die 3D-IRL ist die Verstärkung immer über Eins und zeigt so, dass sie über den kompletten Spektralbereich ein Nutzen für die Topzelle bringt. Auch die Dünnschicht IRL verbessert die Topzelle breitbandig, bis auf einen kleinen Bereich bei kleinen Wellenlängen. Im Maximum steigt die Verstärkung der Dünnschicht-IRL auf bis zu 1.6 im spektralen Bereich von 650 nm bis 720 nm. Im Vergleich dazu ist die maximale Erhöhung der 3D-IRL rund 3.6, was eine 2.25 fache Verbesserung bezüglich der Dünnschicht IRL bedeutet und den großen Unterschied in den Kurzschlussstromverbesserungen von 24 % zu 8% erklärt. Für die Simulation liegt die maximale Verstärkung sogar bei ≈ 17 , allerdings bei einer größeren als Wellenlänge im Experiment von 750 nm bis 800 nm. Die dort sehr geringe Absorption im a-Si:H, führt hier zu einem großen Quotienten. Trotzdem ist die theoretische Kurve immer größer als die Messung, was vermutlich an der in der Simulation vernachlässigten freien Ladungsträgerabsorption im ZnO:Al liegt.

Der integrierte Kurzschlussstrom der Bottomzelle mit der 3D-IRL ist verringert auf 48 % des ursprünglichen Wertes (Abbildung 7.8). Der Verlust entsteht vornehmlich im Spektralbereich von 500 nm bis 800 nm, die spektral aufgelöste Verstärkung ist in diesem Bereich an der niedrigsten Stelle bei nur 0.27. Die Verstärkung ist hier gegenüber der simulierten Reflektion des invertierten Opals, der sein Maximum bei 650 nm hat, etwas blauverschoben. Zusätzlich dazu gibt es noch

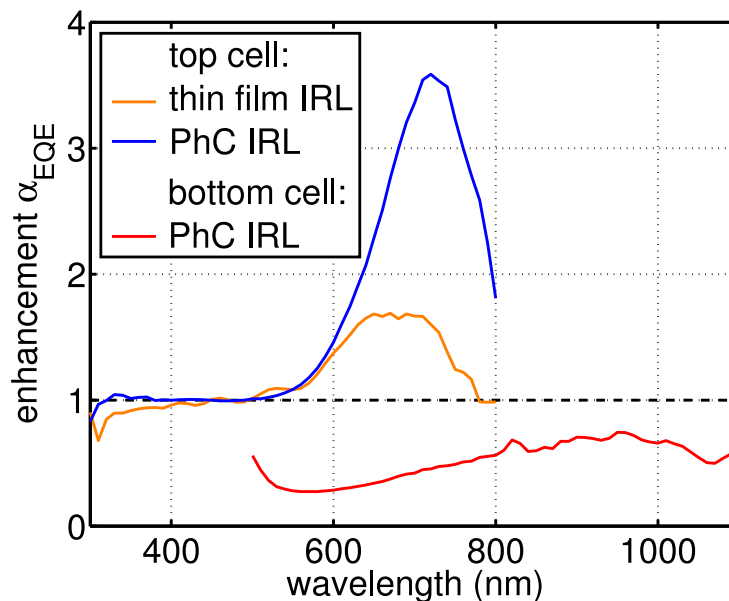


Abbildung 7.11: Spektral aufgelöste Verstärkung bzw. Verminderung der Quanteneffizienz $\alpha_{\text{EQE}}(\lambda)$ der Topzelle und der Bottomzelle. Zum Vergleich mit einer massiven Zwischenschicht, ist für die Topzelle zusätzlich die von einer Dünnschicht-IRL verursachte Verstärkung mit aufgetragen [103].

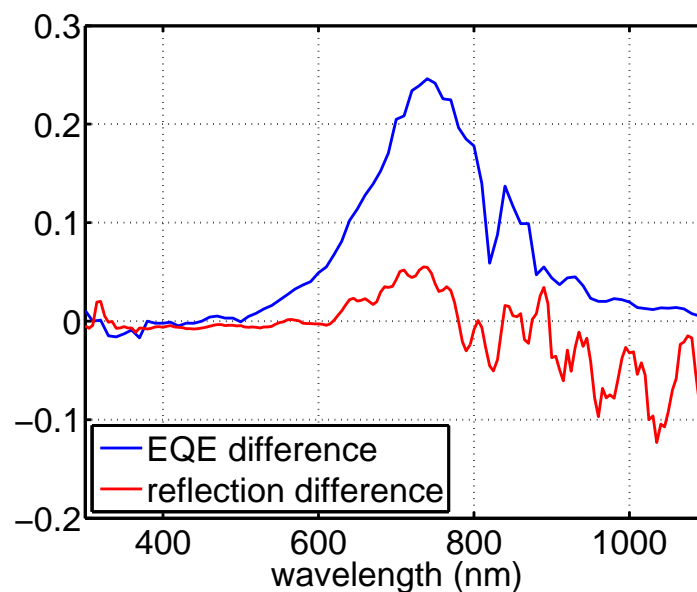


Abbildung 7.12: Differenz der gemessenen Reflektion des Tandemzellenprototypen und der Referenzzelle im Vergleich mit der Differenz der EQE der beiden Topzellen mit und ohne IRL. Aufgrund der ähnlichen Form der Kurven kann ein Teil der Verluste der Bottomzelle auf Rückreflektionsverluste zurückgeführt werden.

weitere Verlustmechanismen. Das Light-trapping in der Bottomzelle ist durch die Planarisierung durch den invertierten Opal gegenüber der Referenzzelle deutlich reduziert. Dies führt zu einer reduzierten Absorption im $\mu\text{c-Si}$. Außerdem absorbiert der mit Aluminium dotierte Zwischenreflektor selbst einen Teil des Lichtes. Durch Reflektionsmessungen am Prototypen kann man die jeweiligen Anteile besser aufschlüsseln. Dazu wurde die Differenz der Reflektionen mit und ohne IRL verglichen mit der Differenz der EQE der Bottomzelle mit und ohne IRL (Abbildung 7.12).

Die Form beider Kurven ist sehr ähnlich, daher kann im Bereich von 600 nm bis 800 nm ein Teil der EQE Verluste der nicht absorbierten Rückreflektionen zugeordnet werden.

Weiterhin wurde an diesem Prototypen eine Strukturanalyse mit FIB durchgeführt (Abbildung 7.13). Dabei wurde die Dicke des invertierten Opals auf 3 Monolagen bestimmt. Diese

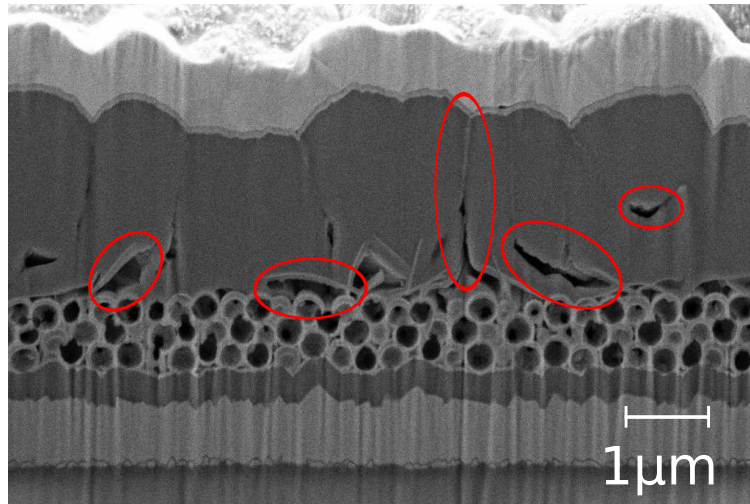


Abbildung 7.13: REM-Aufnahme des vermessenen Prototypen präpariert durch die FIB. Deutlich sind die einzelnen Schichten des Prototypen zu sehen. Die Bottomzelle hat deutliche Luft einschüsse und Risse (rot markiert). Die Luft einschüsse haben eine Größe von ca. $1.5 \mu\text{m}$ und sind größtenteils direkt über der IRL lokalisiert.

Analyse zeigt im Vergleich zu allen Vorversuchen einen weiteren entscheidenden Grund für die Verluste der externen Quanteneffizienz der Bottomzelle. Deutlich sichtbar ist die schlechte Qualität der Abscheidung des mikrokristallinen Silizium, vor allem im Vergleich zu den vorherigen Abscheideversuchen (Abbildung 7.5). Die Bottomzelle hat deutliche Luft einschüsse und Risse (im der Abbildung rot markiert). Die Luft einschüsse haben eine Größe von ca. $1.5 \mu\text{m}$ und sind größtenteils direkt über der IRL lokalisiert. Diese sind Rekombinationszentren für die erzeugten Ladungsträger und zeitgleich auch Isolationsbereiche für den elektrischen Strom durch die Zelle. Beides verhindert das Ladungsträger aus der Bottomzelle extrahiert werden können und damit eine akzeptable EQE.

Die Effizienzänderungen des gesamten Tandems im Vergleich zur Referenz ohne IRL sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Zelle	Integrierte Verbesserung der EQE	Integrierte Verbesserung j_{sc}
Topzelle	1.18	1.26
Bottomzelle	0.48	0.47

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der Veränderungen für den Prototypen. Im Vergleich sind die integrierten Verbesserungen für die EQE und den Kurzschlussstrom j_{sc} , also der EQE gewichtet mit dem Sonnenspektrum, dargestellt.

7.4 Abschlussbetrachtung des invertierten Opals als Zwischenreflektor

Der invertierte Opal als Zwischenreflektor hat den Kurzschlussstrom der Topzelle um 24.5 % erhöht. Dies korrespondiert mit einer maximalen EQE-Erhöhung um den Faktor 3.6 und ist um den Faktor 2.25 besser als das, was aktuelle Dünnschicht-Zwischenreflektoren leisten. Die Verluste der Bottomzelle sind aktuell noch verbesserungswürdig und verringern die Gesamteffizienz des Tandems größtenteils aufgrund der schlechten Abscheidung des $\mu\text{c-Si}$.

Trotzdem stehen der Umsetzung des IRL Konzeptes in einem größeren Maßstab keine weiteren physikalischen Probleme entgegen. Dennoch sind noch einige Optimierungen durchzuführen und verschiedene Prototypenserien sollten noch hergestellt werden. So müssen noch die Leitfähigkeit, die Überfüllung und der Einfluss der Dicke der IRL näher untersucht werden.

Die Daten auf Basis der Rekonstruktion führen hier auf eine weitere Möglichkeit der numerischen Optimierung. In der Simulation können vergleichsweise einfach die Anzahl der Lagen verändert und eine Überfüllung des invertierten Opals eingeführt werden. Im Besonderen können dabei alle anderen Variablen konstant gehalten werden, was im Experiment durch die Komplexität des Herstellungsprozesses schwierig ist. Die Durchführung dieser Rechnungen verlangt jedoch eine Menge Rechenzeit, was schon an der groben spektralen Auflösung des ersten berechneten Spektrums deutlich wird (Abbildung 7.9).

Nach diesen Experimenten kann die mögliche Wirkungsgraderhöhung abgeschätzt werden. Auch der Skalierung auf größere Zellgrößen steht prinzipiell nichts im Wege. So wurden in der Literatur Opale auf sehr großen Flächen mit Spray-Beschichtung hergestellt [5]. Der ALD-Prozess kann bei sorgsamer Parameterwahl durch einen einfacheren CVD-Prozess ersetzt werden [80] und damit der Kostenaufwand weiter reduziert werden.

8 Zusammenfassung

Aufgrund der spektralen Breite des Sonnenspektrums und den opto-elektronischen Eigenschaften der Halbleiterabsorber ist es nicht möglich das gesamte Licht zu absorbieren. Dort wo die Solarzellen nur kleine Absorptionskoeffizienten haben, kann man durch eine Verlängerung des optischen Weges im Absorbermaterial eine signifikante Erhöhung der Absorption erreichen. In dieser Arbeit wurde untersucht, ob eine solche optische Wegverlängerung mit invertierten Opalen als optische dünne Schichte möglich ist. Im Besonderen wurden die photonischen Kristalle als richtungs-selektive Filter auf Solarzellen und als spektral-selektive Zwischenreflektoren in mikromorphen Tandemsolarzellen qualifiziert. Dazu wurde sowohl theoretische Ansätze in der Simulation und im Design der optischen Filter eingesetzt als auch experimentelle Herstellungsmethoden und optische und elektrische Charakterisierungsmethoden benutzt.

Im ersten Schritt wurden für die beiden Konzepte die notwendigen Voraussetzungen formuliert und auf die invertierten Opale übertragen. Am Materialsystem Opal / invertierter Opal wurden winkel- und wellenlängen abhängig die optischen Eigenschaften untersucht. Es zeigt sich, dass sowohl der Opal als auch der invertierte Opal eine richtungsabhängige spektral-selektive Reflektion aufweisen. Das Wachstum dieser PhK in $\Gamma - X$ -Richtung wurde untersucht und Opale mittels Rotationsbeschichtung und mit vorstrukturierten Substraten hergestellt. Dabei konnten qualitativ hochwertige Opal in $\Gamma - X$ -Richtung mit kleinen Defektdichten hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Um die elektrische Leitfähigkeit der invertierten Opale aus ZnO zu erhöhen, wurde vor allem mit einer Aluminiumdotierung gearbeitet. Im Vergleich zu undotiertem ZnO konnte die Leitfähigkeit um über drei Größenordnungen gesteigert werden. Es zeigt sich, dass invertierte Opale grundsätzlich die Voraussetzungen für den Einsatz in beiden Konzepten erfüllen. Um die Kompatibilität mit modernen texturierten Substraten zu verifizieren, wurden invertierte Opale auf randomisierten Oberflächen hergestellt und charakterisiert. Der invertierte Opal setzt sich dann aus einem amorphen und einem kristallinen Teil zusammen. Der kristalline Teil erzeugt auch auf texturierten Schichten die vom regulären invertierten Opal bekannten optischen Eigenschaften.

Im Folgenden wurde der Einsatz der invertierten Opale gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung als richtungs-selektive Filter auf der Vorderseite von Solarzellen untersucht. Konzeptionell ist der invertierte Opal dabei hochtransparent in Sonnenrichtung und reflektiert Strahlung im spektralen Bereich der elektronischen Bandlücke des Absorbers, die die Zelle in $\Gamma - L$ -Richtung verläßt. Dazu wurde im ersten Schritt der invertierte Opal auf die Solarzellen angepasst und die benötigten Eigenschaften bestimmt. Aus Simulationen ergaben sich optimale Kugelgrößen von circa 500 nm bis 600 nm Durchmesser. Experimentell wurden die richtungs-selektiven Eigenschaften der invertierten Opale in Rahmen von Mikrowellenmessungen untersucht. Hier konnte durch einen Vergleich von Strukturen gewachsen in $\Gamma - X$ - und $\Gamma - L$ -Richtung die Richtungs-selektivität der Struktur gezeigt werden. Um eine theoretische Bewertung bezüglich der photonischen Eigenschaften zu erhalten, wurden in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich elektrooptische Simulationen durchgeführt, die das Konzept stützen und eine Effizienzverbesserung der Solarzelle im spektralen Bereich des photonischen Stopgaps des invertierten Opals berechnet. Die Simulation zeigt, dass der invertierte Opal aufgrund von parasitären Reflektionen und der dadurch einbrechenden Transmission nicht als richtungs-selektiver Filter auf Solarzellen geeignet ist.

Im nächsten Abschnitt wurde der invertierte Opal als spektral-selektives Element in Tandemzellen eingesetzt. Dazu wird er zwischen der Top- und der Bottomzelle eingebettet, um den solaren Photonenstrom optimal auf die beiden Teilzellen zu verteilen. Eine geeignete Verteilung der Photonen zwischen den beiden Einzelzellen, die durch die optischen Parameter des invertierten Opals festgelegt wird, kann durch die Stromanpassung der Zellen bestimmt werden. Um geeignete optische Eigenschaften zu bestimmen, wurde eine Simulation entwickelt die Strukturparameter derart optimiert, dass die Stromdifferenz beider Einzelzellen gegen Null geht. Dabei zeigte sich ein besonders geeigneter quasi winkelunabhängiger Arbeitspunkt bei einer Kugelgröße von ca. 320 nm bis 350 nm und einer Reflektionsamplitude von ungefähr 25 %. Für eine 3D-FDTD Simulation wurde ein invertierter Opal auf einem texturierten Substrat numerisch rekonstruiert. Dabei konnte das Wachstum des invertierten Opals besonders gut beobachtet werden und im Vergleich zu vorherigen Simulationen die Realität besser abgebildet werden. Die Ergebnisse der Simulation zeigen eine deutliche Absorptionserhöhung in der Topzelle von 26% und außerdem, dass die invertierte Opal-IRL und die Textur der Topzelle optisch additiv sind und sich nicht gegenseitig negativ beeinflussen. Die Herstellung eines komplett integrierten Prototypen zeigte erstmals, dass es möglich ist, einen invertierten Opal als Zwischenreflektor in einer mikromorphen Tandemsolarzelle herzustellen. Die gemessene EQE dieses Prototypen zeigt eine 24 %ige Erhöhung der EQE der Topzelle. Demnach hat der invertierte Opal die Absorptionskante der amorphen Siliziumtopzelle um ca. 65 nm ins Rote verschoben und die EQE im Vergleich zu Referenz um bis zum 3.6 fachen erhöht. Diese Erhöhung geht aber im aktuellen Prototypen zu Lasten der Bottomzelle, deren Kurzschlussstrom sich auf 48 % erniedrigt. Dieser starke Einbruch ist auf parasitäre Absorption im Zwischenreflektor, auf ein reduziertes Light-trapping in der Bottomzelle und auf eine unzureichende Abscheidung der Bottomzelle zurückzuführen. Insgesamt kann mit weiteren Optimierungen des gesamten Herstellungsprozesses die invertierte Opal IRL eine Alternative zum aktuellen Standard des Dünnschicht-Zwischenreflektors werden.

9 Ausblick

Nach der ersten erfolgreichen Integration eines invertierten Opals in eine Tandemsolarzelle müssen bis zur tatsächlichen Wirkungsgraderhöhung des gesamten Tandems noch einige Punkte angepasst werden.

Ein kritischer Punkt ist hierbei die Leitfähigkeit durch den invertierten Opal. Diese konnte zwar durch die Dotierung mit Aluminium deutlich erhöht werden, ist aber noch nicht ausreichend. Eine weitere Möglichkeit die Leitfähigkeit zu erhöhen ist eine erhöhte Abscheidetemperatur in der ALD [85]. Durch ein modifiziertes Temperaturprofil während der Beschichtung kann die Temperatur deutlich erhöht werden ohne die Stabilität der Opalschablone zu gefährden. Dazu werden die Opale bei $T = 85^\circ\text{C}$ mit 5–10 nm ZnO beschichtet. Im Anschluss daran wird die Temperatur auf $T = 150^\circ\text{C}$ erhöht und der Opal weiter beschichtet. Diese Temperatur ist die maximale Temperatur, um die Topzelle nicht zu schädigen. Die Nanokugeln selbst werden bei dieser Temperatur teilweise zerstört. Aufgrund der konformalen Beschichtung ist das bei 150°C abgeschiedene ZnO im gesamten Volumen verteilt. Eine erste Messung vertikal durch den invertierten Opal zeigt im Vergleich zu einem invertierten Opal hergestellt bei $T = 85^\circ\text{C}$ eine Leitfähigkeitserhöhung von über zwei Größenordnungen.

Weiterhin müssen die Verluste in Bottomzelle noch weiter analysiert werden. Absorptionsmessungen des Opals und Untersuchungen der Grenzfläche zwischen invertiertem Opal und der Bottomzelle können hierüber Aufschluss bringen. Im Folgeschritt sollten neue Konzepte entwickelt werden, die das Light-trapping für die Bottomzelle an dieser Grenzfläche erhöhen. Dazu könnte zwischen dem invertierten Opal und der Bottomzelle eine weitere sehr dünne Lage Opal oder invertierte Opal eingefügt werden. Diese müsste aus größeren Nanokugeln bestehen als die IRL selbst und das Licht effizient in das $\mu\text{c-Si}$ zu streuen oder beugen.

Um im größeren Maßstab eingesetzt zu werden, ist auch die Opalkristallisation auf größeren Flächen zu untersuchen. In Anbetracht der Ziehzeit und dem nötigen Kugelvorrat beim Tauchziehverfahren wird zurzeit der Aufbau einer Sprühbeschichtung für Opale geplant. Hiermit könnten Opale auf großen Flächen (mehrere dm^2) in wenigen Minuten hergestellt werden. Die mit dieser Methode hergestellten Opale müssen ortsabhängig auf ihre optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht werden.

All die obigen Punkte sind letztendlich ein Optimierungsproblem, um die bestmögliche Tandemzelle mit integrierter invertierter Opal IRL herzustellen.

Ein ganz neuer Aspekt des IRL-Konzeptes ist erst sehr grundlegend bearbeitet. Wie im konzeptionellen Teil dieser Arbeit (Kapitel 4) beschrieben, zeigen invertierte Opale, mit Kugelgrößen im Bereich um 600 nm, mit Abstand die größte Absorptionserhöhung in der Topzelle des Tandems [58].

Um diesen Effekt auch in einem Vorexperiment zu bestätigen, wurden Opale mit einem Kugeldurchmesser von 540 nm hergestellt und deren Beugung optisch vermessen. Dabei liegt die erste Ordnung der Beugung im sichtbaren Spektralbereich und lässt sich mit einer Weißlichtquelle mit dem Auge (Kamera) und einem Schirm beobachten (Abbildung 9.1 a)). Durch die sechszählige Symmetrie kann die hexagonale Struktur des Opals deutlich nachgewiesen werden (Abbildung 9.1 b)). Mit Hilfe dieses gut sichtbaren Beugungsbilds wird der Opal so justiert, dass eine Symmetrieachse möglichst waagrecht (sprich in der Detektorebene) liegt, um eine Messung zu ermöglichen. Im Spektroskop, genutzt in Transmission, wird bei fixierter Probe der Detektor

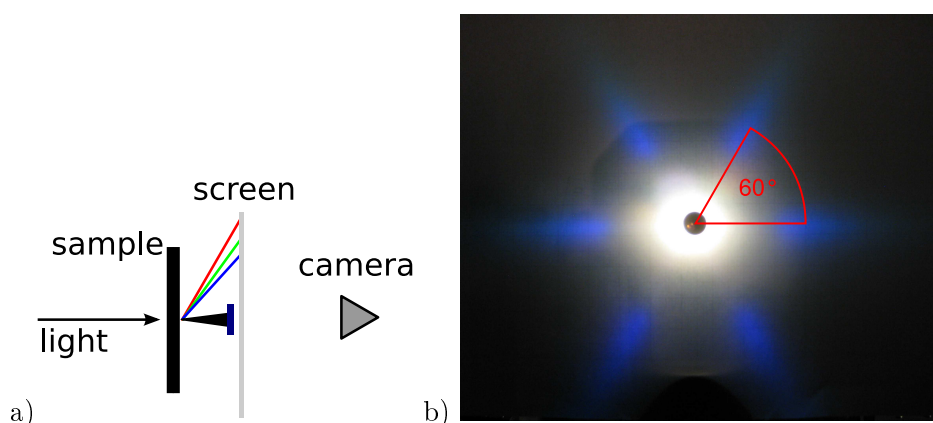


Abbildung 9.1: a) Schematischer Aufbau des Experiments. b) Beugungsbild eines Opals in Transmission bei senkrechter Einstrahlung mit einer breitbandigen Lichtquelle. Deutlich ist die hexagonale Symmetrie der Opaloberfläche zu sehen.

um die Probe herumgeführt. Dabei wird bei Winkeln von -89° bis 89° (zur optischen Achse) alle 2.5° ein Spektrum aufgenommen (9.2). Die direkte Transmission wurde abgeschattet, um für die Messung eine höhere Dynamik zu erreichen und so den Effekt sichtbar zu machen. Die Abschattung manifestiert sich in der Messung durch die niedrige Intensität im Bereich von -20° bis 20° . Die erste Beugungsordnung liegt im Bereich von 400 nm bis 500 nm und wird in Winkel zwischen 55° und 85° gebeugt. Die großen Beugungswinkel sind verantwortlich für die großen Absorptionserhöhungen, die simuliert wurden, denn dadurch wird ein sehr effektives Light-trapping induziert. Weil es sich hierbei allerdings um einen Opal handelt, liegt der spektrale Bereich der ersten Ordnung unterhalb des für die IRL interessanten Bereiches. Neben der ersten Ordnung ist auch die zweite Ordnung im Wellenbereich von 800 nm bis 1000 nm sichtbar. Die winkelabhängige Verschiebung ist hier, wie erwartet, doppelt so groß wie bei der ersten Ordnung.

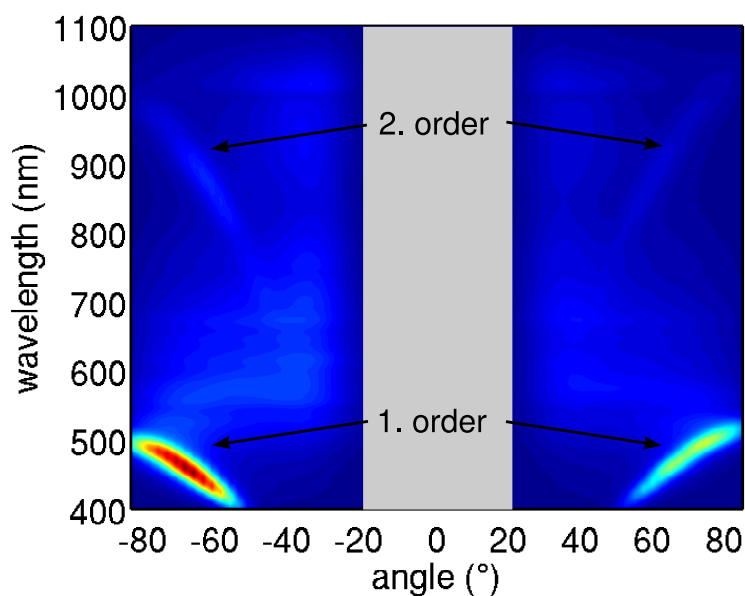


Abbildung 9.2: Winkel- und Wellenlängen aufgelöste Transmission durch einen Opal aus 540 nm PMMA Kugeln. Das Licht im spektralen Bereich von 400 nm bis 500 nm wird deutlich sichtbar in große Winkel von 60° bis 80° gebeugt. Auch die zweite Ordnung bei ca. der doppelten Wellenlänge ist sichtbar. Der zentrale Bereich geringer Intensität entsteht durch die Abschattung der zentralen nullten Ordnung.

Die wichtigsten Punkte der zukünftigen Arbeiten sind in der folgenden Tabelle 9.1 zusammengefasst.

	Methode	Nutzen
Leitfähigkeit	Dotierung Temperaturprofile ALD	Serienwiderstand der IRL sinkt
Verluste der Bottomzelle	Numerische Simulation	Konzeptoptimierung
Optimierung der IRL	Prototypenserien	Verminderte optische und elektrische Verluste
Diffraktive Strukturen	komplette Entwicklung	Verbesserte Effizienz im Vergleich zur aktuellen IRL
Großflächige Opale	Sprühbeschichtung [5]	Herstellung größerer Zellen

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der zukünftigen Arbeiten zur invertierten Opal IRL

Literaturverzeichnis

- [1] S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 58(23):2486–2489, 1987.
- [2] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 58(20):2059–2062, 1987.
- [3] T. Baba, T. Hamano, F. Koyama, and K. Iga. Spontaneous emission factor of a microcavity DBR surface-emitting laser. *J. Quant. Elect.*, 26:1347–1358, 1991.
- [4] T. A. Birks, J. C. Knight, and P. S. Russell. Endlessly single-mode photonic crystal fiber. *Opt. Lett.*, 22(13):961–963, 1997.
- [5] D. Allard, B. Lange, F. Fleischhaker, R. Zentel, and M. Wulf. Opaline effect pigments by spray induced self-assembly on porous substrates. *Soft Mater.*, 3(2):121–131, 2005.
- [6] C. Gunn. Silicon photonics poised to invade local area networks. *Phot. Spectra*, 11:62, 2006.
- [7] A. V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsch, U. Kroll, C. Droz, and U. Graf. Material and solar cell research in microcrystalline silicon. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.*, 78(1-4):469 – 491, 2003.
- [8] C. Heine and R. H. Morf. Submicrometer gratings for solar energy applications. *Appl. Opt.*, 34(14):2476–2482, 1995.
- [9] S. Fahr, C. Rockstuhl, and F. Lederer. Engineering the randomness for enhanced absorption in solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 92(17):171114, 2008.
- [10] P. Campbell. Enhancement of light absorption from randomizing and geometric textures. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(12):2410–2415, 1993.
- [11] M. A. Green. Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: analytical solutions. *Prog. Photov. Res. Appl.*, 10(4):235–241, 2002.
- [12] P. Würfel. Solar energy conversion with hot electrons from impact ionisation. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 46(1):43 – 52, 1997.
- [13] A. Wang, J. Zhao, and M. A. Green. 24% efficient silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 57(6):602–604, 1990.
- [14] R. Brendel, R. B. Bergmann, P. Lölgen, M. Wolf, and J. H. Werner. Ultrathin crystalline silicon solar cells on glass substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 70(3):390–392, 1997.
- [15] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta. Thin-film solar cells: an overview. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 12(2-3):69–92, 2004.

- [16] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 32:510–519, 1961.
- [17] A. Bielawny. *Photonic crystal intermediate reflective layer for micromorph tandem solar cells*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2009.
- [18] J. D. Joannopoulos, R. D. Maede, and J. N. Winn. *Photonic Crystals*. Princeton University Press, 1995.
- [19] Sakoda. *Optical Properties of Photonic Crystals*. Springer, Berlin, 2001.
- [20] E. Hecht. *Optics*. Addison Wesley, 1987.
- [21] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Appl. Opt.*, 20(1):26–30, 1981.
- [22] J.D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*, volume 2. de Gruyter, Berlin, 1983.
- [23] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Auflage. Oldenburg, 1999.
- [24] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami. Superprism phenomena in photonic crystals: Toward microscale lightwave circuits. *J. Lightwave Technol.*, 17(11):2032, 1999.
- [25] W. Lijiun, M. Mazilu, and T. F. Krauss. Beam steering in planar-photonic crystals: from superprism to supercollimator. *J. Lightwave Technol.*, 21(2):561–566, 2003.
- [26] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, and J. Joseph. Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating. *J. Non-Cryst. Sol.*, 216:77 – 82, 1997.
- [27] K. Busch and S. John. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems. *Phys. Rev. E*, 58(3):3896–3908, 1998.
- [28] J. E. Wijnhoven and W. L. Vos. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*, 281(5378):802–804, 1998.
- [29] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. M. Leonard, C. Lopez, F. Mesguier, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. van Driel. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres. *Nature*, 405:437–440, 2000.
- [30] A. F. Koenderink, A. Lagendijk, and W. L. Vos. Optical extinction due to intrinsic structural variations of photonic crystals. *Phys. Rev. B*, 72(15):153102, Oct 2005.
- [31] B. Lange, F. Fleischhaker, and R. Zentel. Functional 3D photonic films from polymer beads. *Phys. Stat. Sol. A*, 204(11):3618–3635, 2007.
- [32] M. Acciarri, R. Barberini, C. Canevali, M. Mattoni, C. M. Mari, F. Morazzoni, L. Nodari, S. Polizzi, R. Ruffo, U. Russo, M. Sala, and R. Scotti. Ruthenium(platinum)-doped tin dioxide inverted opals for gas sensors: Synthesis, electron paramagnetic resonance, mössbauer, and electrical investigation. *Chem. Mater.*, 17(24):6167–6171, 2005.
- [33] R. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D. E. Williams, and G. A. Ozin. Tin dioxide opals and inverted opals: near-ideal microstructures for gas sensors. *Adv. Mater.*, 13(19):1468–1472, 2001.

- [34] B. Gates, Y. Yin, and Y. Xia. Fabrication and characterization of porous membranes with highly ordered three-dimensional periodic structures. *Chem. Mater.*, 11(10):2827–2836, 1999.
- [35] G. Guan, R. Zapf, G. Kolb, Y. Men, V. Hessel, H. Loewe, J. Ye, and R. Zentel. Low temperature catalytic combustion of propane over Pt-based catalyst with inverse opal microstructure in a microchannel reactor. *Chem. Commun.*, 3:260–262, 2007.
- [36] L. V. Woodcock. Entropy difference between crystal phases. *Nature*, 388:141–143, 1997.
- [37] M. Yamaki, J. Higo, and K. Nagayama. Size-dependent separation of colloidal particles in two-dimensional convective self-assembly. *Langmuir*, 11:2975–2978, 1995.
- [38] A. S. Dimitrov and K. Nagayama. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*, 12:1303–1311, 1996.
- [39] A. Mihi, M.L. Ocana, and H. Miguez. Oriented colloidal-crystal thin films by spin coating microspheres dispersed in volatile media. *Adv. Mater.*, 18:2244–2249, 2006.
- [40] A. A. Chabanov, Y. Jun, and D. J. Norris. Avoiding cracks in self-assembled photonic band-gap crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 84(18):3573–3575, 2004.
- [41] B. E. Saleh and A.C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. Wiley & Sons, 1991.
- [42] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum, Berlin, 2000.
- [43] H. G. Wagemann and H. Eschrich. *Photovoltaik*. Teubner, 2007.
- [44] M. J. Kerr, A. Cuevas, and P. Campbell. Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11(2):97–104, 2003.
- [45] I. Tobias and A. Luqué. Ideal efficiency of monolithic, series-connected multijunction solar cells. *Prog. Photov. Res. Appl.*, 323, 2002.
- [46] D. Dominé, J. Steinhauser, L. Feitknecht, A. Shah, , and C. Ballif. Effect of ZnO layer as intermediate reflector in micromorph solar cells. *Proc. IEEE Photovolt. Ener. Conv.*, 3:1465 – 1468, 2006.
- [47] J. P. Hoogenboom, C. Retif, E. de Bres, M. van de Boer, A. K. van Langen-Suurling, J. Romijn A., and van Blaaderen. Template-induced growth of close-packed and non-close-packed colloidal crystals during solvent evaporation. *Nano Lett.*, 4(2):205–208, 2004.
- [48] M. Allard, E.H. Sargent, P. C. Lewis, and E. Kumacheva. Colloidal crystals grown on patterned surfaces. *Adv. Mater.*, 16:1360–1364, 2004.
- [49] R. L. Puurunen and W. Vandervorst. Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model. *J. Appl. Phys.*, 96:7686–7695, 2004.
- [50] R. L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum water process. *J. Appl. Phys.*, 97:121301, 2005.
- [51] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H. W. Schock. Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. *Thin Sol. Films*, 351(1-2):247 – 253, 1999.

- [52] A. von Rhein, D. Pergande, S. Greulich-Weber, and R. B. Wehrspohn. Experimental verification of apparent negative refraction in low-epsilon material in the microwave regime. *J. Appl. Phys.*, 101(8):086103, 2007.
- [53] R. M. Azzam, N. M. Bashara, and S. S. Ballard. Ellipsometry and polarized light. *Phys. Today*, 31(11):72, 1978.
- [54] S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos. Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis. *Opt. Expr.*, 8(3):173–190, 2001.
- [55] D. M. Whittaker and I. S. Culshaw. Scattering-matrix treatment of patterned multilayer photonic structures. *Phys. Rev. B*, 60:2610 – 2618, 1999.
- [56] M. Diem. Beschreibung der optischen eigenschaftener strukturierter dünner dielektrischer filme mit methoden der diffraktiven optik. Master's thesis, Universität Karlsruhe, 2003.
- [57] A. v. Rhein. *Theoretische und experimentelle Beschreibung von Oberflächenzuständen und negativer Brechung in dielektrischen photonischen Kristallen*. PhD thesis, Universität Paderborn, 2006.
- [58] A. Bielawny, J. Üpping, and R. B. Wehrspohn. Spectral properties of intermediate reflectors in micromorph tandem cells. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 93(11):1909 – 1912, 2009.
- [59] K. S. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Trans. Anten. Prop.*, 14:302–307, 1966.
- [60] A. Taflove and S. C. Hagness. *Computational Electrodynamics*, volume 2. Artech House, Boston, 2000.
- [61] A. Farjadpour, D. Roundy, A. Rodriguez, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, and G. Burr. Improving accuracy by subpixel smoothing in FDTD. *Opt. Lett.*, 31:2972–2974, 2006.
- [62] A. Taflove and S. C. Hagness. *Computational electrodynamics, the finite difference time domain method*. Artech House Publishers; 3 edition, 2005.
- [63] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech, and H. Wagner. Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 62(1-2):97 – 108, 2000.
- [64] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccarda, and D. Fournier. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Appl. Opt.*, 20(8):1333–1344, 1981.
- [65] J. P. Berenger. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *J. Comp. Phys.*, 114:185 – 200, 1994.
- [66] E. Yablonovitch. Statistical ray optics. *J. Opt. Soc. Am.*, 72(7):899–907, 1982.
- [67] J. Müller, B. Rech, J. Springer, and M. Vanecek. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 77(6):917 – 930, 2004.
- [68] P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, and J. D. Joannopoulos. Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals. *Opt. Expr.*, 15(25):16986–17000, 2007.
- [69] C. Rockstuhl, S. Fahr, and F. Lederer. Absorption enhancement in solar cells by localized plasmon polaritons. *J. Appl. Phys.*, 104(12):123102, 2008.

- [70] V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, H. B. Li, E. Verhagen, R. J. Walters, R. E. Schropp, H. A. Atwater, and A. Polman. Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells. *Opt. Expr.*, 18:A237–A245, 2010.
- [71] A. J. Morfa, K. L. Rowlen., T. H. Reilly, M. J. Romero, and J. van de Lagemaat. Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.*, 92(1):013504, 2008.
- [72] Z. Yu, A. Raman, and S. Fan. Fundamental limit of nanophotonic light-trapping in solar cells. *Opt. Sol. Ener.*, PDSWB1, 2010.
- [73] D. Buie and A. G. Monger. The effect of circumsolar radiation on a solar concentrating system. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.*, 76(1-3):181 – 185, 2004.
- [74] C. Ulbrich, S. Fahr, J. Üpping, M. Peters, T. Kirchartz, C. Rockstuhl, R. B. Wehrspohn, A. Gombert, F. Lederer, and U. Rau. Directional selectivity and ultra-light-trapping in solar cells. *Phys. Stat. Sol. A*, 205(12):2831–2843, 2008.
- [75] S. Fahr, C. Ulbrich, T. Kirchartz, U. Rau, C. Rockstuhl, and F. Lederer. Rugate filter for light-trapping in solar cells. *Opt. Expr.*, 16(13):9332–9343, 2008.
- [76] A. Bielawny, P. T. Miclea, A. v. Rhein, R. B. Wehrspohn, S. van Riesen, S. Glunz. Dispersive elements for spectrum splitting in solar cell applications. *Proc. SPIE*, 6197:619704, 2006.
- [77] H. Stiebig, N. Senoussaoui, C. Zahren, C. Haase, and J. Müller. Silicon thin-film solar cells with rectangular-shaped grating couplers. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 14:13 – 24, 2006.
- [78] N. Feng, J. Michel, L. Zeng, J. Liu, C. Hong, L. C. Kimerling, and X. Duan. Design of highly efficient light-trapping structures for thin-film crystalline silicon solar cells. *IEEE Trans. Electr. Dev.*, 54(8):1926 – 1933, 2007.
- [79] R. L. Moon, L. W. James, H. A. Vander Plas, T. O. Yep, G. A. Antypas, and Y. Chai. Multigap solar cell requirements and the performance of AlGaAs and si cells in concentrated sunlight. *Proc. Photovolt. Spec. Conf*, A79-40881:859 – 867, 1978.
- [80] A. Bielawny, P. T. Miclea, R. B. Wehrspohn, S. Lee, M. Knez, C. Rockstuhl, M. Lisca, F.L. Lederer, and R. Carius. Three-dimensional photonic crystals as intermediate filter for thin-film tandem solar cells. *Proc. SPIE*, 7002:700208, 2008.
- [81] Solar cell efficiency tables (version 24). *Prog. Photov. Res. Appl.*, 12.
- [82] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H. W. Schock. Effect of ZnO layer as intermediate reflector in micromorph solar cells. *Proc. 20th EU Photovolt. Sol. Ener. Conf., Barcelona, Spain*, pages 1600 – 1603, 2005.
- [83] D. Dominé, J. Bailat, J. Steinhauser, A. Shah, and C. Ballif. Effect of ZnO layer as intermediate reflector in micromorph solar cells. *Proc. 4th WCPEC Conf.*, pages 1465 – 1468, 2006.
- [84] S. Fahr, C. Rockstuhl, and F. Lederer. Metallic nanoparticles as intermediate reflectors in tandem solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 95:121105, 2009.
- [85] M. Otto, M. Kroll, T. Käsebier, S. Lee, M. Putkonen, R. Salzer, P. T. Miclea, and R. B. Wehrspohn. Conformal transparent conducting oxides on black silicon. *Adv. Mater.*, in press, 2010.

- [86] C. Jin, M. A. McLachlan, D. W. McComb, R. M. De La Rue, and N. P. Johnson. Template-assisted growth of nominally cubic (100)-oriented three-dimensional crack-free photonic crystals. *Nano Lett.*, 5(12):2646–2650, 2005.
- [87] S. M. Yang and G. A. Ozin. Opal chips: vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers. *Chem. Commun.*, 24:2507–2508, 2000.
- [88] Y. Yin and Y. Xia. Growth of large colloidal crystals with the (100) planes orientated parallel to the surface of supporting substrates. *Adv. Mater.*, 14(8):605–608, 2002.
- [89] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 137(11):3612–3626, 1990.
- [90] C. Klingshirn. ZnO: Material, physics and applications. *Chem. Phys. Chem.*, 8:782–803, 2007.
- [91] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma. Structural, electrical and optical properties of Aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.*, 81(12):7764–7772, 1997.
- [92] J. Üpping, R. Salzer, M. Otto, T. Beckers, L. Steidl, R. Zentel, R. Carius, and R.B. Wehrspohn. Transparent conductive oxide photonic crystals on textured substrates. *Photon. Nanostruc, Fund. Appl.*, In Press, Corrected Proof:–, 2010.
- [93] J. Üpping. Ultra-light-trapping with 3D photonic crystals. Master’s thesis, Universität Paderborn, 2007.
- [94] U. Rau, T. Kirchartz, M. Kurth, J. Mattheis, and J.H. Werner. Comparative study of electroluminescence from Cu(In,Ga)Se₂ and si solar cells. *Thin Sol. Films*, 515:6238 – 6242, 2007.
- [95] J. Üpping, A. Bielawny, P. T. Miclea and R. B. Wehrspohn. 3D photonic crystals for ultra light trapping in solar cells. *Proc. SPIE*, 7002:1–8, 2008.
- [96] C. Ulbrich, M. Peters, B. Bläsi, T. Kirchartz, A. Gerber, and U. Rau. Enhanced light trapping in thin-film solar cells by a directionally selective filter. *Opt. Expr.*, 18:A133–A138, 2010.
- [97] W. H. Southwell. Using apodization functions to reduce sidelobes in rugate filters. *Appl. Opt.*, 28(23):5091–5094, 1989.
- [98] T. J. Coutts. An overview of thermophotovoltaic generation of electricity. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 66(1-4):443 – 452, 2001.
- [99] J. Krc, F. Smole, and M. Topic. Advanced optical design of tandem micromorph silicon solar cells. *J. Non-Crys. Sol.*, 352:1892–1895, 2006.
- [100] T. Söderström, F.-J. Haug, X. Niquille, V. Terrazzoni, and C. Ballif. Asymmetric intermediate reflector for tandem micromorph thin film silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 94(6):063501, 2009.
- [101] P. Buehlmann, J. Bailat, D. Dominé, A. Billet, F. Meillaud, A. Feltrin, and C. Ballif In-situ silicon oxide based intermediate reflector for thin-film silicon micromorph solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 91:143505, 2007.

-
- [102] A. Bielawny, P. T. Miclea, R. B. Wehrspohn, A. v. Rhein, C. Rockstuhl, M. Lisca, F. L. Lederer, B. Lange, R. Zentel, and R. Carius. Diffractive and energy selective photonic crystals for thin-film tandem solar cells. *Proc. SPIE*, 6651:665106, 2007.
- [103] C. Das, A. Lambertz, J. Huepkes, W. Reetz, and F. Finger. A constructive combination of antireflection and intermediate-reflector layers for a-Si/(μ)c-Si thin film solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 92:053509, 2008.

A Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Deutsche Langform
PhK	photonischer Kristall
AM	Atmosphärendurchgang
IRL	reflektierende Zwischenschicht
WSC	Wigner-Seitz-Zelle
BZ	Brillouin-Zone
hcp	hexagonal dicht gepackt
fcc	kubisch flächenzentriert
bcc	kubisch raumzentriert
PMMA	Polymethylmethacrylat
HL	Halbleiter
FF	Füllfaktor
mpp	Punkt maximaler Leistung
EQE	externe Quanteneffizienz
IQE	interne Quanteneffizienz
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid
ALD	Atomare Schichtabscheidung
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DEZ	Diethylzink
ZnO	Zinkoxid
TMA	Trimethylaluminium
ZnO:Al	Aluminium dotiertes Zinkoxid
THF	Tetrahydrofuran
FIB	Ionenfeinstrahlanlage
REM	Rasterelektronenmikroskop
EIS	elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
PWM	Eben Wellen Methode
FDTD	Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich
SMM	Streumatrixmethode
PML	Perfekt absorbierende Schicht
CAD	rechnerunterstützte Konstruktion
X-Kristall	Kristall gewachsen in $\Gamma - X$ -Richtung
L-Kristall	Kristall gewachsen in $\Gamma - L$ -Richtung
FWHM	Volle Breite bei halber Höhe

B Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Als Erstes danke ich Herrn Prof. Ralf B. Wehrspohn. Er hat mir die notwendigen Möglichkeiten und Freiheiten gegeben, um das Themengebiet dieser Arbeit zu bearbeiten. Bei zahlreichen Schwierigkeiten hat er mich immer unterstützt und hat viele wertvolle Hinweise gegeben.
- Mein besonderer Dank an die gesamte Arbeitsgruppe μ MD, es hat mit euch immer Spaß gemacht. Hervorheben möchte ich hier besonders Peter Nolte und Martin Otto für die ständige Unterstützung und das Korrekturlesen der Arbeit.
- Andreas Bielawny für seine Geduld und seine Fähigkeit auch sinnfreie Fragen zu beantworten. $\eta_{Team} = 1.01$
- Daniel Pergande für seine Hilfe mit dem Template und der ersten Korrektur.
- Roland Salzer für die vielen Stunden, die wir zusammen an der FIB verbracht haben.
- Ganz besonders möchte ich mich bei allen Kollegen aus den DFG und BMBF Projekten Nanosun und Nanovolt bedanken. Die Projekt- und Zusammenarbeit war immer vorbildlich, die Gemeinschaft der Doktoranden absolut bemerkenswert. Hervorzuheben sind hier C. Ulbrich, T. Beckers, S. Fahr, M. Kroll, M. Peters und L. Steidl. Ihr seid einfach spitze, vielen Dank.
- Weiterer Danke gebührt C. Stehr, H. Blaschek und S. Schlenker, die mir mit der lokalen Infrastruktur geholfen haben.
- Abschließend danke ich Birte für ihre aufmunternden Worte und den Rückhalt, den Sie mir gegeben hat. Weiter danke ich meiner Familie, sie hat mir das Physikstudium ermöglicht und mich während des Studiums und der Promotionszeit immer unterstützt.

C Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Üpping
Vorname: Johannes
Adresse: Eversen 139, 33039 Nieheim
E-Mail: johannes.uepping@physik.uni-halle.de
Geburtsdatum und -ort: 28. Mai 1982 in Steinheim (Westf.)
Familienstand: ledig

Bildungsweg

1988 bis 1992: Besuch der Grundschule Sommersell
1992 bis 2001: Besuch des Gymansium St. Xaver, Bad Driburg
Abschluss: Abitur
07/2001 bis 09/2002: Grundwehrdienst im ABC-Abwehrbatallion 7 in Höxter
10/2002 bis 09/2007: Studium der Physik an der Universität Paderborn
Abschluss: Master of Science
ab 11/2007: Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik

Halle (Saale), den 21.2.2011

Johannes Üpping

D Eigene Veröffentlichungen und Vorträge

Eigene Veröffentlichungen (chronologische Reihenfolge)

B. Gesemann, J. Üpping, A. v. Rhein, S. L. Schweizer, D. Pergande, R. B. Wehrspohn
Design of an Optical Gas Sensor Based on Silicon
Proc. Comsol Conference, 2007.

J. Üpping, A. Bielawny, P. T. Miclea, R. B. Wehrspohn;
3D photonic crystals for ultra-light-trapping in solar cells
Proc. SPIE **7002**, 77250W, 2008.

C. Ulbrich, S. Fahr, M. Peters, J. Üpping, R. B. Wehrspohn;
Photonic crystals for ultra-light-trapping in solar cells
Proc. SPIE, **7002**, 77250A, 2008.

A. Bielawny, J. Üpping, P. T. Miclea, R. B. Wehrspohn, C. Rockstuhl, F. Lederer, M. Peters, L. Steidl, R. Zentel, S. Lee, M. Knez, A. Lambertz, and R. Carius
3D photonic crystal intermediate reflector for micromorph thin-film tandem solar cell
Phys. Stat. Sol. a, **205**, 12, 2796-2810, 2008

C. Ulbrich, S. Fahr, J. Üpping, M. Peters, T. Kirchartz, C. Rockstuhl, R. B. Wehrspohn, A. Gombert, F. Lederer, and U. Rau
Directional selectivity and ultra-light-trapping in solar cells
Phys. Stat. Sol. a, **205**, 12, 2831-2843, 2008

A. Bielawny, J. Üpping, and R. B. Wehrspohn.
Spectral properties of intermediate reflectors in micromorph tandem cells.
Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(11):1909 – 1912, 2009.

J. Üpping, A. Bielawny, S. Lee, M. Knez, R. Carius, and R. B. Wehrspohn
Electric transport in 3D photonic crystal intermediate reflectors for micromorph thin-film tandem solar cells
Proc. SPIE, **7409**, 74090J, 2009.

J. Üpping, A. Bielawny, R. B. Wehrspohn
Mikrostrukturen mit Lichtfalleneffekt für die Photovoltaik
Tagungsband, 2009

C. Menzel, C. Helgert, J. Üpping, C. Rockstuhl, E.-B. Kley, R. B. Wehrspohn, T. Pertsch, and F. Lederer
Angular resolved effective optical properties of a Swiss cross metamaterial
Appl. Phys. Lett. **95**, 131104, 2009

C. Helgert, C. Rockstuhl, E. Pshenay-Severin, C. Menzel, E.-B. Kley, A. Chipouline, C. Etrich, U. Hübner, J. Üpping, A. Tünnermann, F. Lederer, and T. Pertsch

Tailoring the Properties of Optical Metamaterials

OSA-COS Topical Meeting on Applications of Optical Metamaterials June 2009, Nankai University, Tianjin, China

C. Helgert, C. Menzel, C. Rockstuhl, E. Pshenay-Severin, J. Üpping, E.-B. Kley, F. Lederer and T. Pertsch

Measuring Angular Dependent Effective Properties of Metamaterials

OSA, Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference, JThF2, 2009

J. Üpping, T. Baumgarten, S. Greulich-Weber, R.B. Wehrspohn,

Direction selective transmission properties of 3D inverted opal photonic crystals

Photonic and Nanostructures Fundamentals and Application, **8**, 102-106 2009

M. Peters, J.C. Goldschmidt, P. Löper, B. Groß, J. Üpping, F. Dimroth, R.B. Wehrspohn, and B. Bläsi

Spectrally-Selective Photonic Structures for PV Applications

Energies **3**, 171-193, 2010

J. Üpping, C. Ulbrich, C. Helgert, M. Peters, L. Steidl, R. Zentel, T. Pertsch, U. Rau, and R. B. Wehrspohn

Inverted-opal photonic crystals for ultra light-trapping in solar cells

Proc. SPIE **7725**, 772519, 2010.

J. Üpping, A. Bielawny, S. Fahr, C. Rockstuhl, F. Lederer, L. Steidl, R. Zentel, T. Beckers, A. Lambertz, R. Carius, and R. B. Wehrspohn

Micromorph silicon tandem solar cells with fully integrated 3D photonic crystal intermediate reflectors

Proc. SPIE **7725**, 77250K, 2010.

S. Knabe, S. Wilken, J. Üpping, R. B. Wehrspohn, and G. H. Bauer

Optical characterization of 3D photonic structures for light trapping in crystalline solar cells

Proc. SPIE **7725**, 772513, 2010.

J. Üpping, R. Salzer, M. Otto, T. Beckers, L. Steidl, R. Zentel, R. Carius, and R. B. Wehrspohn

Transparent conductive oxide photonic crystals on textured substrates *Photonic and Nanostructures Fundamentals and Application*, **in press**, 2010

J. Üpping, A. Bielawny, C. Ulbrich, M. Peters, J. C. Goldschmidt, L. Steidl, R. Zentel, T. Beckers, A. Lambertz, R. Carius, U. Rau, and R. B. Wehrspohn

3D photonic crystals for photon management in solar cells, *Proc. SPIE*, **7756**, 77560A, 2010

S. Lee, J. Üpping, A. Bielawny, and M. Knez

Structure-Based Color of Natural Petals Discriminated by Polymer Replication, *ACS Appl. Mat. and Interfaces*, **3**,30-34, 2011

Präsentierte Vorträge und Poster (chronologische Reihenfolge)

398. Wilhelm und Else Heräus Seminar: Photonmanagement in Solar Cells, 29. November - 1. November 2007, Bad Honnef (Germany)

Poster: Direction selective filter using 3D photonic nanostructures for light-trapping in solar cells

72. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 25-29 Februar 2008, Berlin (Germany)

Vortrag: 3D photonic crystals for ultra-light-trapping in solar cells

SPIE Photonics Europe, 6.-10. April 2008, Strasbourg (Frankreich)

Poster: 3D photonic crystals for ultra-light-trapping in solar cells

Mie Theory 1908-2008, Present developments and interdisciplinary aspects of light scattering, 15.-17. September, Halle (Germany)

Poster: The way from single particles to 2D periodic systems

MRS Fall Meeting, 30. November - 4. Dezember 2008, Boston (USA)

Vortrag: 3D photonic spectrally selective and diffractive intermediate filter for micromorph tandem cells

73. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 25-29 Februar 2008, Dresden (Germany)

Vortrag: 3D photonic crystal interlayers for micromorph thin film silicon tandem cell

PECS Meeting, 4.-9. April 2009, Sydney (Australien)

Vortrag: 3D intermediate filter for micromorph tandem cells

SPIE Optics and Photonics, 3-7. August 2009, San Diego (USA)

Vortrag: 3D photonic spectrally selective and diffractive intermediate filter for micromorph tandem cells

EFDS-Workshop: Mikro- und Nano- Strukturen an Oberflächen - Herstellung und Anwendung, 9. Oktober 2009, Dresden (Germany)

eingeladener Vortrag: Mikrostrukturen mit Lichtfallen-Effekt für die Photovoltaik

MRS Fall Meeting, 30. November - 4. Dezember 2009, Boston (USA)

Poster: 3D photonic crystal intermediate reflector for thin film micromorph solar cells

MRS Fall Meeting, 30. November - 4. Dezember 2009, Boston (USA)

Poster: conductive ZnO nanostructures for photovoltaic applications

74. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 22-26 März 2010, Regensburg (Germany)

Vortrag: 3D photonic crystals for ultra light trapping in solar cells

SPIE Photonics Europe, 12.-16. April 2010, Brüssel (Belgien)

eingeladener Vortrag: 3D self organized photonic crystal structure in a textured micromorph tandem solar cell

SPIE Photonics Europe, 12.-16. April 2010, Brüssel (Belgien)

Poster: Inverted Opals for ultra light trapping in solar cells

SPIE Optics and Photonics, 1.-5. August 2010, San Diego (USA)

Vortrag: 3D inverted opal intermediate reflector layer integrated in micromorph thin film silicon tandem cells

SPIE Optics and Photonics, 1.-5. August 2010, San Diego (USA)

eingeladener Vortrag: 3D photonic crystals for photon management in solar cells

PECS Meeting, 26.-30. September, Granada (Spanien)

Poster: 3D inverted opal intermediate reflector layer integrated in a micromorph thin film silicon tandem

Fachhochschule Höxter, Höxteraner Kolloquien, 19. Januar 2011, Höxter

eingeladener Vortrag: Licht und Farbe in der Natur

E Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig und ausschließlich unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und ohne unzulässige Hilfe Dritter angefertigt habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Daten, Fakten und Konzepte sind unter Angabe der entsprechenden Quellen als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt. Eine Anmeldung der Promotionsabsicht habe ich an keiner anderen Fakultät einer Universität oder Hochschule beantragt.

Halle (Saale), den 21.2.2011

Johannes Üpping