

# Optik der $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle für hocheffiziente Tandemkonzepte

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

von

Martina Schmid

eingereicht im  
Fachbereich Physik der  
Freien Universität Berlin

Berlin, November 2009

Eingereicht am: 03.11.2009  
Verteidigt am: 25.01.2010

1. Gutachterin: Prof. Dr. M.Ch. Lux-Steiner  
2. Gutachter: Prof. PhD W.D. Brewer

Diese Arbeit wurde durchgeführt am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie  
(früher Hahn-Meitner-Institut).



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>7</b>
<b>Grundlegende Begriffe</b>	<b>9</b>
<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>1 Tandemsolarzellen auf Chalkopyrit-Basis</b>	<b>15</b>
1.1 Funktionsweise einer Solarzelle . . . . .	15
1.2 Maximale Wirkungsgrade von Einfachsolarzellen . . . . .	17
1.3 Mehrfachsolarzellen . . . . .	18
1.4 Materialsystem der Chalkopyrite . . . . .	21
<b>2 IR-transparente CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle</b>	<b>27</b>
2.1 Struktur . . . . .	27
2.2 Substrate und Rückkontakt . . . . .	28
2.3 Absorberwachstum . . . . .	29
2.3.1 Physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .	29
2.3.2 Hergestellte Proben . . . . .	30
2.4 Frontkontakt . . . . .	31
2.5 Nachbehandlung der Proben . . . . .	32
2.6 Ausgewählte Eigenschaften . . . . .	33
2.6.1 Vier-Punkt-Messungen . . . . .	33
2.6.2 Strukturelle Charakterisierung . . . . .	34
2.6.3 Erste optische Untersuchungen . . . . .	37
<b>3 Grundprinzipien der Dünnschichtoptik</b>	<b>41</b>
3.1 Optische Grundprinzipien . . . . .	41
3.2 Fundamentale Absorption in halbleitenden Schichten . . . . .	42
3.3 Absorption durch freie Ladungsträger . . . . .	43
3.4 Optik dünner Schichten . . . . .	43
3.5 Diplot-Modellierung . . . . .	45
3.6 Konzept der optischen Modellierung . . . . .	45
<b>4 Optische Charakterisierung des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers</b>	<b>49</b>
4.1 Modellierung von Transmission und Reflexion . . . . .	49
4.1.1 Startwerte der Modellierung . . . . .	49
4.1.2 Annäherung gemessener Transmissions- und Reflexionskurven . . . . .	51
4.1.3 Ergebnisse der Modellierung . . . . .	52
4.2 Oberflächenrauigkeit . . . . .	53

4.2.1	Winkelabhängigkeit optischer Messgrößen . . . . .	54
4.2.2	Proben reduzierter Oberflächenrauigkeit . . . . .	55
4.2.3	Absorptionscharakteristika . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Optik von Rück- und Frontkontakt und der gesamten CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle</b>	<b>61</b>
5.1	Beschreibung des transparenten Rückkontakts . . . . .	61
5.1.1	Transmission verschiedener SnO <sub>2</sub> :F-Typen . . . . .	61
5.1.2	Optische Modellierung der SnO <sub>2</sub> :F-Schicht . . . . .	62
5.1.3	Einflussfaktoren der SnO <sub>2</sub> :F-Transmission . . . . .	64
5.1.4	Veränderung des SnO <sub>2</sub> :F durch die Absorberaufdampfung . . . . .	64
5.2	Modellierung des Frontkontakts . . . . .	67
5.2.1	Optische Eigenschaften der Einzelschichten . . . . .	67
5.2.2	Verhalten der kompletten Fensterschicht . . . . .	70
5.3	Mehrschichtmodellierung der CuGaSe <sub>2</sub> -Topzelle . . . . .	70
5.3.1	Aufbringen der Fensterschichten . . . . .	70
5.3.2	Annahmen der Diplot-Modellierung . . . . .	71
5.3.3	Optische Beschreibung der gesamten CuGaSe <sub>2</sub> -Topzelle . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Optimierte Solarzellenstruktur durch Verlustquantifizierung</b>	<b>77</b>
6.1	Quantifizierung von Verlusten . . . . .	77
6.1.1	Verlustdiagramm . . . . .	77
6.1.2	Reflexionsverluste an Grenzflächen . . . . .	80
6.2	Optisch optimierte CuGaSe <sub>2</sub> -Topzelle . . . . .	83
6.2.1	Ansätze zur Strukturoptimierung . . . . .	83
6.2.2	Schichtdickenoptimierung . . . . .	85
6.2.3	Optimierter Schichtstapel . . . . .	87
<b>7</b>	<b>Chalkopyrit-Tandemsolarzelle im Modell</b>	<b>93</b>
7.1	Gewinnbedingung des Tandems . . . . .	93
7.2	Optische Kenngrößen eines Chalkopyrit-Tandems . . . . .	95
7.3	Photostromdichten im Tandem . . . . .	96
7.4	Maximal erreichbare Wirkungsgrade von Chalkopyrit-Tandemsolarzellen . . . . .	99
7.5	Vergleich mit den Effizienzen der Einzelzellen . . . . .	100
<b>8</b>	<b>CuGaSe<sub>2</sub>-Topzellen zur Tandemanwendung: Experimentelle Umsetzung</b>	<b>105</b>
8.1	Strukturen der Stapeloptimierung der CuGaSe <sub>2</sub> -Topzelle . . . . .	105
8.2	Experimentelle Realisierung der optimierten Struktur . . . . .	106
8.2.1	Topzellenstapel im Experiment . . . . .	106
8.2.2	Optische Betrachtung der angepassten Topzellenstapel . . . . .	107
8.3	Mechanisch verschaltete Chalkopyrit-Tandems . . . . .	110
8.3.1	Topzellenstapel im Modell und Bottomzellen . . . . .	110
8.3.2	Gewinndiagramme . . . . .	111
8.3.3	Strom-Spannungs-Kennlinien der Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Bottomzelle im Tandem . . . . .	112
<b>9</b>	<b>Plasmonische Verstärkung in Chalkopyrit-Solarzellen</b>	<b>115</b>
9.1	Neues Konzept der plasmonischen Kopplung für Chalkopyrit-Solarzellen . . . . .	115
9.1.1	Motivation für die Verwendung neuer Konzepte in Chalkopyrit-Solarzellen . . . . .	116
9.1.2	Grundprinzipien lokalisierter Oberflächenplasmonen . . . . .	117
9.2	Herstellung und Charakterisierung von Metall-Nanoteilchen . . . . .	120

9.2.1	Wachstum von Nanoteilchen . . . . .	120
9.2.2	Optische Charakterisierung . . . . .	121
9.3	Optische Modellierung des Effekts lokalisierter Oberflächenplasmonen . . . . .	122
9.3.1	Mathematische Beschreibung eines Dipols an einer Grenzfläche . . . . .	123
9.3.2	Absorptions- und Streuquerschnitt von Nanoteilchen . . . . .	129
9.3.3	Modellierungsparameter aus experimentellen Beobachtungen . . . . .	131
9.3.4	Ansatz zur optischen Modellierung plasmonischer Effekte . . . . .	135
9.3.5	Optische Modellierung von Nanoteilchen an Grenzflächen . . . . .	137
9.3.6	Optische Modellierung von Nanoteilchen im Schichtsystem . . . . .	139
<b>Zusammenfassung</b>		<b>149</b>
<b>A Modellierungswerkzeuge</b>		<b>151</b>
A.1	Diplot . . . . .	152
A.2	SunShine-Simulator . . . . .	153
<b>B Parameter zur Beschreibung der Einzelschichten der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle</b>		<b>155</b>
<b>C Kritische Betrachtung der Diplot-Modellierung</b>		<b>159</b>
<b>D (n,k)-Datensätze der Einzelschichten der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle</b>		<b>161</b>
<b>Liste der Abkürzungen, Konstanten und Symbole</b>		<b>169</b>
<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>		<b>176</b>
<b>Lebenslauf</b>		<b>178</b>
<b>Danksagung</b>		<b>180</b>



# Kurzfassung

Ein grundlegendes Ziel der Solarenergieforschung ist die möglichst effiziente Ausnutzung des einfallenden Sonnenlichts. Für eine Einfachsolarzelle besteht nach Shockley und Queisser ein Effizienzlimit von 30 %. Das einzige bislang realisierte Konzept zur Überschreitung dieser Grenze ist – abgesehen von der Konzentration des Sonnenlichts – die Multispektralsolarzelle. Eine Mehrfachsolarzelle bringt jedoch neue Herausforderungen mit sich: Die breitbandige obere Solarzelle (Topzelle) muss effiziente Lichtabsorption im Bereich kurzer Wellenlängen aufweisen. Gleichzeitig muss eine ausreichende Transparenz für lange Wellenlängen gewährleistet sein, die dann von der schmalbandigen unteren Solarzelle (Bottomzelle) effektiv genutzt werden. In Tandemsolarzellen ist eine perfekt abgestimmte Lichtaufteilung zu Top- und Bottomzelle von fundamentaler Bedeutung.

Diese Arbeit konzentriert sich auf Chalkopyrit-basierte Tandemsolarzellen. Für die IR-transparente ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle wurde ein optisches Modell entwickelt. Ausgehend von der Modellierung jeder einzelnen Schicht des Stapels konnte das gesamte Dünnschichtsystem der Topzelle beschrieben werden. Sorgfältig ausgewählte Schichtkombinationen und der Vergleich von experimentellen und berechneten Daten erlaubte die Zuordnung von Transmissionsverlusten zu spezifischen Materialeigenschaften. Defekte im Absorber sind von großer Bedeutung, aber auch freie Ladungsträgerabsorption in Front- und Rückkontakt tragen erheblich zu den optischen Verlusten bei. Die Quantifizierung der Verluste ergibt sich durch Berechnung des Einflusses reduzierter Topzellen-Transmission auf die Photostromdichte einer vereinfachten Bottomzelle.

Eine Erweiterung des optischen Modells erlaubte die Berechnung der effektiven Absorption in den einzelnen Schichten, sowie die Bestimmung der Reflexionsverluste an den einzelnen Grenzflächen. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde ein optimierter Topzellen-Stapel abgeleitet, der charakterisiert ist durch A) Simulation der monolithischen Integration von Top- und Bottomzelle, B) verringerte Schichtdicken soweit mit elektrischen Aspekten vereinbar, C) Hinzufügen einer Antireflexbeschichtung und D) Optimierung der Schichtdicken im Hinblick auf Antireflexeigenschaften für langwelliges Licht. Der optimierte Stapel verspricht eine Steigerung der Transparenz der Topzelle unterhalb ihrer Bandlücke von 60 auf 80 % bei Berücksichtigung realistischer Materialeigenschaften.

Durch monolithische Verknüpfung mit einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle zur Modellierung des Chalkopyrit-Tandems wurde die fundamentale Forderung der Stromanpassung von Top- und Bottomzelle untersucht. Geeignete CuGaSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemkombinationen lassen sich identifizieren und mögliche Wirkungsgrade berechnen. Sie sagen einen maximal erreichbaren Tandemwirkungsgrad von 26 % für den Fall realer Materialien voraus. Weiterhin erfolgten erste experimentelle Realisierungen der optimierten Stapel. Ihre optischen Eigenschaften sind in Übereinstimmung mit dem Modell. Auch gemessene und modellierte Photostromdichten in einer mechanisch verbundenen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle, die durch die verschiedenen Topzellen abgeschattet wird, decken sich in einem Fehlerbereich von 5 %. Eine maximale Effizienz von 6.3 % wurde für die abgeschattete Bottomzelle gemessen.

Eine grundlegende Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Chalkopyrit-Tandems fordert jedoch neue Konzepte. Perspektiven durch die Integration von Nanoteilchen als Mediatoren plasmonischer Kopplung sind aufgezeigt. Theoretische und experimentelle Grundlagen zur Integration plasmonischer Effekte in die dünnschichtoptische Modellierung stehen bereit. Es ließen sich Schlüsse ziehen über die am besten geeigneten Größen der Teilchen, sowie ihre erfolgsversprechendste Position im Stapel der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle: Für einen 200 nm dicken Absorber verspricht die Integration von Silber-Nanoteilchen mit Radien über 50 nm, eingebracht an der Grenzfläche SnO<sub>2</sub>:F – Glas, eine Absorptionsverstärkung von 28 %.

# Abstract

A principle aim of solar cell research lies in optimizing the exploitation of the incident solar light. Yet, for single junction solar cells there exists an efficiency limit as described by Shockley and Queisser. The only concept realized so far to overcome this threshold is – apart from concentration – the multijunction solar cell. However, any kind of multijunction design poses new challenges: The upper wide-gap solar cell (top cell) needs to show efficient light absorption in the short-wavelength region. At the same time sufficient transmission for long-wavelength light is required which then needs to be absorbed effectively by the low-gap bottom cell. In tandem solar cells a proper light management in top and bottom solar cell is of great importance.

This work focuses on chalcopyrite-based tandem solar cells. For the wide-bandgap IR-transparent ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/glass solar cell an optical model has been established. Starting from modeling each of the individual layers building the stack the optical behavior of the complete thin film system of the top cell could be described. Carefully selected layer combinations and comparison of experimental and calculated data allowed for the attribution of transmission losses to the distinct material properties. Defects in the absorber are of crucial importance but also free carrier absorption in the window and in the transparent back contact contribute significantly to optical losses. The quantification of the losses was achieved by calculating the effects of reduced top cell transmission on the photo current of a simplified bottom cell.

An extension of the optical model allowed to calculate the effective absorption in the individual layers and to determine reflection losses at the interfaces. From these results an optimized top cell stack was derived which is characterized by A) simulation of the monolithic integration, B) reduced layer thicknesses wherever possible from the electrical point of view, C) addition of an antireflection coating and D) optimization of layer thicknesses with respect to anti-reflection behavior for the long-wavelength light. The optimized stack promises an increase in sub-gap transparency of the top cell from 60 to 80 % considering realistic material properties.

Monolithically connecting a Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based bottom cell for simulating the chalcopyrite tandem, the fundamental requirement of current match for top and bottom cell was investigated. Suitable CuGaSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> tandem combinations are identified and potential efficiencies calculated. They predict a maximum achievable tandem efficiency of 26 % in the case of realistic materials. Furthermore first experimental realizations of the optimized top cell stack were carried out. Their optical properties coincide with the model. Also measured and modeled photo current densities in a mechanically connected Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> bottom cell shaded by various CuGaSe<sub>2</sub> top cell stacks are in agreement within an error range of 5 %. A highest efficiency of 6.3 % was measured for the shaded bottom cell.

However, for fundamental improvement of the chalcopyrite tandem performance novel concepts are required. Prospects of integrating nanoparticles as mediators of plasmonic absorption enhancement are given. Theoretical and experimental background is provided to integrate plasmonic effects in the thin film multilayer modeling. Conclusions about the most suitable size and the best position of the nanoparticles within the stack of the ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/glass solar cell could be derived: for a 200 nm thick absorber the integration of silver nanoparticles with radii over 50 nm deposited at the interface SnO<sub>2</sub>:F – glass promises an absorption enhancement of 28 %.

# Grundlegende Begriffe

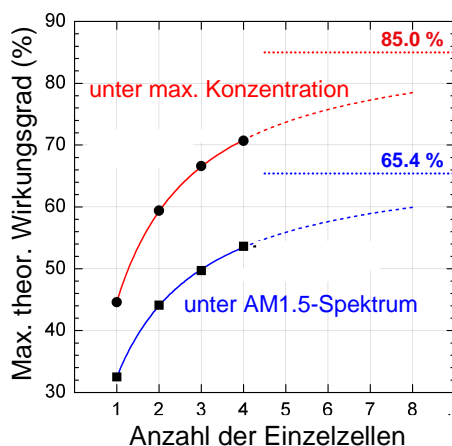
<b>Begriff</b>	<b>Definition</b>
Topzelle	Obere Solarzelle einer Tandemkonstruktion, breitbandig im Sinne einer großen Absorberbandlücke (in der Regel $> 1.4$ eV, angestrebt 1.7 eV); aufgrund der Forderungen aus der Anwendung beinhaltet der Begriff einen transparenten Rückkontakt
Bottomzelle	Untere Solarzelle einer Tandemkonstruktion, schmalbandig im Sinne einer kleinen Absorberbandlücke (in der Regel $< 1.4$ eV, angestrebt 1.1 eV)
CuGaSe <sub>2</sub> -Solarzelle	Solarzelle mit CuGaSe <sub>2</sub> -Absorber der Struktur ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe <sub>2</sub> /Rückkontakt, speziell
Transparente CuGaSe <sub>2</sub> -Solarzelle	ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> :F/Glas-Solarzelle; Anwendungstechnisch ist genau dies eine CuGaSe <sub>2</sub> -Topzelle
Fenster (schichten)	einer Chalkopyrit-Solarzelle: ZnO:Al/i-ZnO/CdS
Ausgangsstruktur	der CuGaSe <sub>2</sub> -Topzelle, vgl. Abb. 2.1
real - ideal	Unterscheidung der Materialeigenschaften, vgl. Abb. 3.2
initial - optimiert	Bezeichnung der Stapelstruktur, vgl. Abb. 6.9, zusammen mit real - ideal auch Abb. 6.10
4-Terminal-Konfiguration	Tandemkonstruktion mit getrenntem Strom- und Spannungsabgriff über den beiden Einzelzellen
2-Terminal-Konfiguration	Serielle Verschaltung von Top- und Bottomzelle im Tandem mit Strom- und Spannungsabgriff über der Gesamtstruktur
Current match	Stromanpassung der einzelnen Solarzellen im Mehrzellensystem; der kleinste der Einzelströme bestimmt den Gesamtstrom durch die serielle Verschaltung
Urbach tails	In die Bandlücke hineinreichende optisch aktive Zustände
Light trapping	Lichteinfang (in einer Schicht)
Trapped modes	Streuung in Bereiche, die eigentlich der Totalreflexion unterliegen; führt zum Lichteinfang in der Schicht
Voids	Leerstellen; lochartige Strukturen in einer Schicht, sowohl zur Oberfläche hin geöffnet als auch gänzlich im Inneren





# Einleitung

Erneuerbare Energien sind weltweit ein viel diskutiertes Thema in Politik, Gesellschaft und Wissenschaft. Solarzellen als echte Alternative zu konventionellen Energiequellen - das ist nur zu erreichen, wenn das Verhältnis von Stromeintrag zu Produktionskosten deutlich gesteigert werden kann. Ein viel versprechender Ansatz sind Multispektralsolarzellen. Bei gleich bleibenden Systemkosten ermöglichen sie eine effizientere Ausnutzung des Sonnenspektrums und dadurch einen höheren Wirkungsgrad. Theoretisch werden ohne Konzentration des Sonnenlichts 44 % Wirkungsgrad für eine Tandemsolarzelle erwartet [1], 30 % für eine Einfachzelle [2]. Diese Werte gelten unter Beleuchtung mit dem AM1.5-Sonnenspektrums [3]. Mit Konzentration (300-600 Sonnen) sind deutlich höhere Wirkungsgrade erreichbar. In Abbildung 1 sind für die beiden Fälle AM1.5-Spektrum und maximale Konzentration die Effizienzverläufe als Funktion der Anzahl der Einzelzellen aufgetragen. Sie nähern sich im Grenzwert kontinuierlicher Bandlücken 65.4 bzw. 85.0 % Wirkungsgrad (Werte nach [1]).



**Abbildung 1:** Theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrade von Mehrfachsolarzellen als Funktion der Anzahl der Einzelzellen. Gezeigt sind die Fälle von Beleuchtung unter AM1.5-Spektrum (blau) bzw. mit Konzentration des Sonnenlichts (rot). (Werte aus [1])

Experimentell erreichen zeit- und kostenintensiv epitaktisch gewachsene Tandemsolarzellen aus III-V-Halbleitern bereits 41.1 % Effizienz unter 454 Sonnen [4]. Bei kostengünstigeren Konzepten hingegen liegen die Werte deutlich niedriger. Silizium-basierte Tandemsolarzellen zeigten bislang maximal 12.6 % Wirkungsgrad [5].

Aufgrund seiner Stabilität und guten Herstellbarkeit ist das Materialsystem der Chalkopyrite für die industrielle Anwendung interessant. Sein breites Spektrum möglicher Bandlücken zeichnet es als Kandidat für Tandemsolarzellen aus. Mit einer Bandlücke von 1.7 bzw. 1.1 eV erscheinen  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  als ideale Kombination. Experimentell wurden bislang lediglich 7 % Wirkungsgrad für das Chalkopyrit-Tandem erreicht [6]. Eine genaue Analyse der Situation zeigt, dass die Ursachen für die geringe Effizienz nicht ausschließlich auf elektrischer oder materialspezifischer Ebene zu suchen sind – für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen wurde ein Wirkungsgrad von 20 % gezeigt [7]. Es sind die optischen Eigenschaften der oberen  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle, die eine fundamentale Rolle spielen. Ihre Optimierung ist die grundlegende Voraussetzung für eine Effizienzsteigerung des Tandems.

Bisherige Berechnungen von maximal erreichbaren Tandemwirkungsgraden berücksichtigen in der Regel keinerlei optische Verluste (vgl. z.B. [2, 1, 8]). Wird dies diskutiert, so beschränkt sich die Betrachtung

auf eine Transmissionsverminderung um einen konstanten Faktor [9]. Die tatsächliche Situation ist jedoch deutlich komplexer. Um zu einer realistischen Aussage über maximal zu erwartende Wirkungsgrade von Chalkopyrit-Tandemsolarzellen zu gelangen, muss die wahre Transmission der breitbandigen oberen Solarzelle (Topzelle) berücksichtigt werden.

Ausgehend von der realen experimentellen Situation erfolgt in dieser Arbeit die detaillierte Analyse des optischen Verhaltens der IR-transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle. Dies führt zu einer Optimierung der bislang verwendeten Stapelstruktur der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle. Aufbauend darauf werden erreichbare Tandemeffizienzen abgeleitet. Dadurch ergeben sich Aussagen über die für die Praxis relevanten Grenzen und Möglichkeiten. Als neues Konzept zur grundlegenden Verbesserung von Chalkopyrit-Solarzellen wird die plasmonische Kopplung untersucht.

**Kapitel 1 beschreibt die benötigten Grundlagen der Wirkungsweise von Solarzellen unter dem Aspekt maximal erreichbarer Wirkungsgrade.** Die Effizienzen von Einzelsolarzellen werden den von Mehrfachzellen erreichbaren Werten gegenübergestellt. Die Tandemanwendung wird für das Materialsystem der Chalkopyrite motiviert und konkretisiert.

**Kapitel 2 führt die gegenwärtig betrachtete Struktur der transparenten  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe}_2/\text{SnO}_2\text{:F/Glas}$ -Solarzelle ein.** An die Darstellung der verschiedenen Rückkontakte schließen sich Details zur Herstellung des Absorbers durch physikalische Gasphasenabscheidung an. Die Beschreibung der Frontkontakte, sowie der verschiedenen angewandten Nachbehandlungen der Substrate und Absorber vervollständigen die Spezifikation der untersuchten Proben. Abschließend werden ausgewählte elektrische, strukturelle und erste optische Eigenschaften der Proben gezeigt.

**Kapitel 3 stellt die für diese Arbeit relevanten optischen Grundprinzipien vor.** Mathematische Beschreibungen der gesamten Absorption eines Halbleiters, bestehend aus der fundamentalen Absorption und der Absorption durch freien Ladungsträger, werden gegeben. Die Optik dünner Schichten wird besonders hervorgehoben und das Modellierungswerkzeug DiploT [10] zu ihrer Beschreibung vorgestellt. Am Ende dieses Kapitels wird das verfolgte Konzept der optischen Modellierung erläutert.

**Kapitel 4 behandelt die Modellierung gemessener Transmissions- und Reflexionskurven am Beispiel des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers.** Die Bereitstellung der Startwerte, die Anpassung der Messkurven und die Ergebnisse der Modellierung werden im Detail dargestellt. Als spezieller Punkt wird die Oberflächenrauigkeit diskutiert. Die beobachtete Winkelabhängigkeit der optischen Messgrößen motiviert die Messung und Modellierung von Proben mit reduzierter Oberflächenrauigkeit. Die Aussagen über die optischen Eigenschaften des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers werden abgesichert.

**Kapitel 5 setzt die Ableitung der optischen Kenndaten für die weiteren Schichten der IR-transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle fort und entwickelt das optische Modell für die gesamte Zelle.** Der transparente Rückkontakt erfährt seine Modellierung unter Gegenüberstellung der optischen Eigenschaften verschiedener  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten und unter besonderer Berücksichtigung von Veränderungen durch den Prozess der Absorberaufdampfung. Effekte von Schichtkombinationen werden bei der optischen Modellierung des  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS}$ -Fenstersystems weiter untersucht. Schließlich werden sie zusammen mit den Annahmen des optischen Modells bei der Beschreibung der kompletten  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe}_2/\text{SnO}_2\text{:F/Glas}$ -Solarzelle detailliert diskutiert. Kapitel 4 und 5 liefern schließlich die vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften aller Einzelschichten, sowie der gesamten Struktur der IR-transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle durch physikalische Modelle.

**Kapitel 6 quantifiziert die optischen Verluste und beschreibt davon abgeleitet eine optimierte Struktur der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle.** Die hergestellte Verknüpfung von optischen mit materialspezifischen Eigenschaften erlaubt Aussagen über die in der transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle auftretenden Transmissionsverluste und ihre Zuordnung zu parasitären Absorptionsmechanismen realer Materialien. Der Beitrag einzelner Grenzflächen zu Reflexionsverlusten leitet sich unter Anwendung des Modellierungswerkzeuges SunShine [11] ab. Daraus ergibt sich die Optimierung der Struktur und der Schichtdicken der  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle für die Tandemanwendung.

**Kapitel 7 beschäftigt sich ausgehend vom optischen Modell mit der Berechnung von unter verschiedenen Annahmen maximal erreichbaren Wirkungsgraden von Chalkopyrit-Tandemsolarzellen.** Aufbauend auf den extrapolierten optischen und elektrischen Daten der

CuGaSe<sub>2</sub>- und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorber erfolgt die Berechnung von Photostromdichten und Wirkungsgraden. Eine Variation von Schichtdicken und Bandlücken von oberer bzw. unterer Zelle wird diskutiert. Vorhersagen für maximal erreichbare Wirkungsgrade von Chalkopyrit-Tandems werden basierend auf experimentellen optischen und elektrischen Kenngrößen gemacht. Ihr Vergleich mit den Einzeleffizienzen greift die Frage auf, wann ein Tandem eine Wirkungsgradsteigerung im Vergleich zur Einfachzelle darstellt.

**Kapitel 8 bestätigt den im Modell entwickelten optimierten Stapel der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle im Experiment.** Strukturen zur schrittweisen Stapeloptimierung werden vorgestellt. An ihnen gemessene Transmissionskurven erfahren einerseits Gegenüberstellungen mit der ursprünglichen und einer verfeinerten Modellierung. Andererseits werden sie auf die Bottomzelle im Tandem angewandt und die in dieser erzeugbaren Photostromdichten gemessen. Durch den Vergleich mit den berechneten Werten wird die Aussagestärke des optischen Modells für die Effizienzsteigerung des Chalkopyrit-Tandems belegt.

**Kapitel 9 diskutiert als neues Konzept zur Verbesserung von CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen die plasmonische Kopplung am Beispiel von Metall-Nanoteilchen.** Bei einer auf wenige hundert Nanometer reduzierten Absorberschichtdicke – und dadurch verringerter Defektabsorption – soll die nutzbare Absorption unterhalb der Bandlücke erhalten werden. Ein Ansatz hierfür ist die plasmonische Absorptionsverstärkung. Berechnungen nach Mertz [12] untersuchen die winkelabhängige Strahlungsverteilung eines Dipols (als Repräsentant des Nanoteilchens) an einer Grenzfläche. Die Mie-Theorie [13] liefert Streu- und Absorptionsquerschnitte von Nanoteilchen. Eine Kombination der theoretischen mit experimentellen Aspekten liefert die Eingangsdaten zur Integration plasmonischer Streuung in die dünnschichtoptische Modellierung. Die Bestätigung des Modellierungsansatzes wird für Nanoteilchen auf Substrat vorgenommen. Bezogen auf die gesamte CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle resultieren Aussagen über das Potenzial plasmonischer Absorptionsverstärkung und die dazu nötigen Randbedingungen.



# Kapitel 1

## Tandemsolarzellen auf Chalkopyrit-Basis

Zu Beginn werden die Grundprinzipien einer Solarzelle eingeführt (Abschnitt 1.1). Der maximal erreichbare Wirkungsgrad als Einfachzelle wird in Abschnitt 1.2 diskutiert. Abschnitt 1.3 stellt die Wirkungsgradsteigerung durch ein Mehrzellensystem gegenüber. Besonders hervorgehoben wird die Tandemsolarzelle. Abschnitt 1.4 motiviert den Einsatz der Chalkopyrite als Materialsystem für die Tandemanwendung. Der bisherige Stand der Zellenkombination, die Ausgangstransmission der Topzelle, sowie elektrische Kenndaten des besten in dieser Konfiguration erreichten Tandems werden gezeigt.

### 1.1 Funktionsweise einer Solarzelle

Das Prinzip einer Solarzelle ist die Konvertierung von Sonnenenergie in elektrische Energie. Abbildung 1.1 zeigt den grundlegenden Aufbau einer Solarzelle. (Für Details zu den Grundlagen s. z.B. [14, 15].)

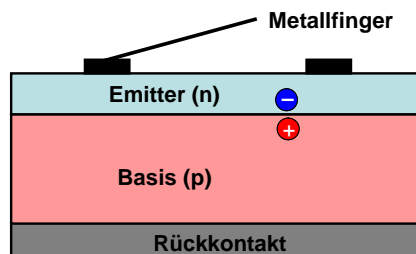
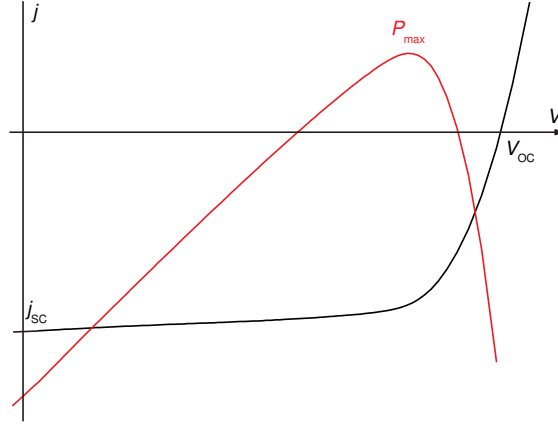


Abbildung 1.1: Grundlegende Struktur einer Solarzelle mit einfachem p-n-Übergang.

Kernstück ist der p-n-Übergang, der aus einer (meist p-dotierten) Basis oder Absorberschicht und einem (dann n-dotierten) Emitter besteht. Sind die beiden Ausgangsmaterialien gleich, so wird dies als Homoübergang bezeichnet (Beispiel Silizium). Bei zwei verschiedenen Materialien handelt es sich um einen Heteroübergang. Einfallende Photonen mit einer Energie größer als die Bandlückenenergie des Absorbermaterials führen zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Durch das eingebaute elektrische Feld am Übergang werden sie getrennt und zu den Kontakten abgeführt. Ohmsche Kontakte an p- und n-Schicht des Bauteils erlauben einen elektrischen Stromfluss, der gemäß Shockley einer Diodengleichung der folgenden Form genügt:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{Ak_B T}\right) - 1 \right] - j_{ph} , \quad (1.1)$$

mit Sperrsättigungsstromdichte  $j_0$ , elektrischem Potential  $V$ , Temperatur  $T$ , Elementarladung  $e$  und Boltzmann-Konstante  $k_B$ . Der Dioden-Qualitätsfaktor  $A$  wurde hierbei aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Rekombination eingeführt. Die Photostromdichte  $j_{ph}$  ist betragsmäßig gleich der Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$ , was für  $V = 0$  folgt. Wenn daher in späteren Kapiteln von Kurzschlussstromdichten die



**Abbildung 1.2:**  $jV$ -Kennlinie einer Solarzelle (schwarz) und sich daraus ergebende Leistungskurve (rot) mit dem Maximum  $P_{\max}$ . Eingezeichnet sind die Achsenschnittpunkte Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{SC}}$  und Leerlaufspannung  $V_{\text{OC}}$  der  $jV$ -Kurve.

Rede ist, so ist dies äquivalent mit Photostromdichten zu verstehen. Die Leerlaufspannung  $V_{\text{OC}}$  ergibt sich für  $j = 0$  zu

$$V_{\text{OC}} = \frac{Ak_{\text{B}}T}{e} \ln\left(\frac{j_{\text{ph}}}{j_0} + 1\right). \quad (1.2)$$

Die beiden Grundgrößen  $j_{\text{SC}}$  und  $V_{\text{OC}}$  gehen in den Wirkungsgrad, dem Verhältnis von maximal abgegebener zu einfallender (also der Sonnenstrahlung  $P_{\text{S}} = 100 \frac{\text{V} \cdot \text{mA}}{\text{cm}^2}$ ) Leistungsdichte, ein:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{S}}} = \frac{FF \cdot j_{\text{SC}} \cdot V_{\text{OC}}}{P_{\text{S}}} \quad (1.3)$$

Der Füllfaktor  $FF$  ist definiert als

$$FF = \frac{j_{\max} \cdot V_{\max}}{j_{\text{SC}} \cdot V_{\text{OC}}}. \quad (1.4)$$

Eine numerische Bestimmung des Wirkungsgrades aus der Strom-Spannungs- ( $jV$ -) Charakteristik (vgl. Abb. 1.2) wird dann interessant, wenn nicht alle elektrischen Parameter bekannt sind:

$$\eta = \frac{\max[P(j)]}{P_{\text{S}}} = \frac{\max[j \cdot V(j)]}{P_{\text{S}}} = \frac{\max[j(V) \cdot j]}{P_{\text{S}}}. \quad (1.5)$$

Insbesondere gilt für die Tandemkonstruktion (serielle Verschaltung mit Addition der Spannungen, vgl. Abb. 1.6):

$$\eta = \max\left[j \cdot \frac{Ak_{\text{B}}T}{e} \cdot \left(\ln\left(\frac{j + j_{\text{ph,top}}}{j_{0,\text{top}}} + 1\right) + \ln\left(\frac{j + j_{\text{ph,bottom}}}{j_{0,\text{bottom}}} + 1\right)\right)\right]. \quad (1.6)$$

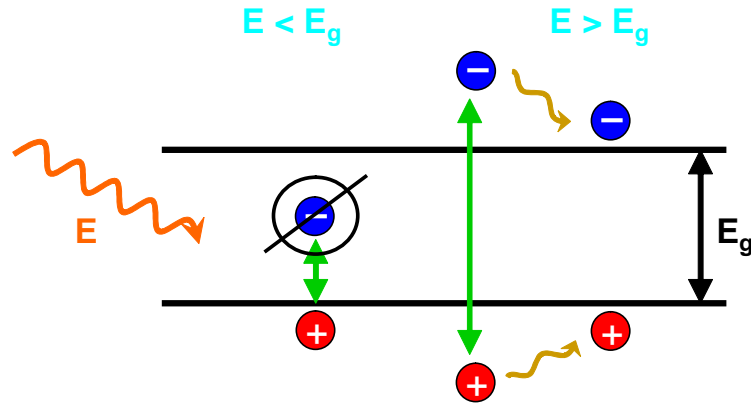
Die Indizes “top” und “bottom” bezeichnen die obere bzw. untere Zelle des Tandems (vgl. hierzu Abschnitt 1.3). Die Sperrsättigungsstromdichte  $j_0$  ist als materialabhängiger Parameter für jede einzelne Zelle anzugeben. Im Materialsystem mit Volumen-Rekombination als hauptsächlichem Rekombinationsmechanismus, wie bei den Cu-armen Chalkopyriten der Fall, kann sie als Funktion der Bandlücke  $E_{\text{g}}$  ausgedrückt werden [16]:

$$j_0 = j_{00} \exp\left(\frac{-E_{\text{g}}}{Ak_{\text{B}}T}\right), \quad (1.7)$$

mit dem schwach temperaturabhängigen Vorfaktor  $j_{00}$ . Eine Extrapolation von  $j_0$  aus einem bekannten Wert auf andere Bandlücken ist damit unter Annahme vergleichbarer Materialeigenschaften möglich.

## 1.2 Maximale Wirkungsgrade von Einfachszolarzellen

Das Ziel der Photovoltaik liegt in der möglichst effizienten Ausnutzung der eingestrahlichten Sonnenleistung zur Stromerzeugung. Ausgehend von grundlegenden thermodynamischen Überlegungen, könnte ein thermischer Konverter einen Wirkungsgrad von 95 % aufweisen (vgl. z.B. [17]). Das Erreichen dieses thermodynamischen Limits (Carnot-Wirkungsgrad) steht jedoch außer Frage, eine verlustfreie Energiekonvertierung ist praktisch unmöglich. Die beiden grundlegenden Verlustmechanismen im Material der Basis, welche auf einer suboptimalen Ausnutzung des Sonnenspektrums – bedingt durch die feste Vorgabe der Absorberbandlücke  $E_g$  der Solarzelle – beruhen, sind in Abbildung 1.3 dargestellt: Photonenenergien  $E < E_g$  können gar nicht, diejenigen mit  $E > E_g$  aufgrund sofortigen thermischen Verlusts der Überschussenergie nur bis zum Wert von  $E_g$  genutzt werden.



**Abbildung 1.3:** Interne Verluste in einer Solarzelle, verursacht durch Differenzen in der Energie der einfallenden Photonen ( $E$ ) und der Bandlückenenergie ( $E_g$ ): keine Elektronen-Loch-Paar-Erzeugung für  $E < E_g$  (links), bzw. Thermalisierung für  $E > E_g$  (rechts); Darstellung im Banddiagramm.

Der aus der Integration der spektralen Bestrahlungsdichte  $F(E)$  selbst erhaltenen einfallenden Leistungsdichte (Bestrahlungsdichte)

$$f(x) = \int_x^\infty F(E) dE \quad (1.8)$$

steht die nutzbare Leistungs- (Bestrahlungs-)dichte  $g$  gegenüber. Für diese gilt:

$$g(E_g) = \int_{E_g}^\infty F(E) \cdot \frac{E_g}{E} dE . \quad (1.9)$$

Dabei berücksichtigt die untere Integrationsgrenze  $E_g$  das Nichtausnutzen von Photonen der Energie  $E < E_g$ , der Faktor  $E_g/E$  im Integral dagegen die thermischen Verluste bei Ladungstrennung durch Photonen mit  $E > E_g$ . Diese nutzbare Leistungsdichte  $g$  entspricht der mit der Bandlückenenergie multiplizierten Photonenflussdichte

$$g(E) = \dot{n}_{\text{ph}} \cdot E_g , \quad (1.10)$$

wobei die Photonenflussdichte  $\dot{n}_{\text{ph}}$  definiert ist als

$$\dot{n}_{\text{ph}}(E_g) = \int_{E_g}^\infty \frac{F(E)}{E} dE . \quad (1.11)$$

Unter der Annahme, dass jedes Photon ein Elektron erzeugt, wird dies konvertiert zur Photostromdichte

$$j_{\text{ph}} = e \cdot \dot{n}_{\text{ph}} . \quad (1.12)$$

Berechnungen unter Einbeziehung strahlender Rekombination als einzigem (und unvermeidbaren) Rekombinationsmechanismus ergeben dann die Wirkungsgradvorhersage von 30 % bei einer optimalen Absorberbandlücke von 1.1 eV. Dieses Shockley-Queisser-Limit betrachtet den Strahlungsfluss zwischen Sonne und Solarzelle im “detailed balance limit” ausgehend von Schwarzkörperstrahlung [2]. Realistischere Einschätzungen hingegen verwenden das tatsächlich auf der Erde beobachtete Air Mass 1.5 (AM1.5)-Sonnenspektrum [3]. Während Marti et al. so dem (eigentlich Trivich-Flinn-[18])Shockley-Queisser-Ergebnis ähnliche Werte finden ([1], vgl. auch Tab. 1.2 aus Abschnitt 1.3), führt die zusätzliche Berücksichtigung elektrischer Parameter realer Solarzellen zu dem Resultat einer optimalen Bandlücke von 1.4 eV, s. Loferski et al. [8]. Letzteres erklärt die Suche nach maximaler Effizienz von Einfachzellen bei Materialien mit  $E_g = 1.4$  eV.

Experimentell bis heute erlangte Wirkungsgradrekorde sind: 25.9 % für einkristallines GaAs auf einem Germanium-Substrat (ISE) und 24.7 % bzw. 20.3 % für ein- bzw. multikristallines Silizium (UNSW bzw. NREL). Im Bereich der Chalkopyrite liegen die höchsten erreichten Effizienzen bei 19.9 % für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (NREL) und 9.7 % bzw. 9.5 % für CuGaSe<sub>2</sub> (einkristallin Universität Konstanz bzw. polykristallin NREL). Detaillierte Parameter der Solarzellen sind in Tabelle 1.1 aufgeführt (nach [19]).

**Tabelle 1.1:** Wirkungsgradrekorde von Solarzellen mit Angabe der elektrischen Kenngrößen (nach Green [19], <sup>1</sup>[20], <sup>2</sup>[7]).

Zellentyp	$\eta$ (%)	$V_{OC}$ (V)	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	Zellenfläche (cm <sup>2</sup> )	Institution
GaAs kristallin	25.9	1.038	29.4	84.7	0.998	ISE
Si kristallin	24.7	0.706	42.2	82.8	4.00	UNSW
Si multikristallin	20.3	0.664	37.7	80.9	1.002	NREL
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> (Dünnsfilm)	19.9	0.692	35.5	81.0	0.419	NREL
CuGaSe <sub>2</sub> (Einkristall)	9.7	0.946	15.5	66.5		Konstanz <sup>1</sup>
CuGaSe <sub>2</sub> (Dünnsfilm)	9.5	0.905	14.9	70.8	0.442	NREL <sup>2</sup>

Alle hier angegebenen Wirkungsgrade gelten ohne Konzentration des Sonnenlichts, sonst ergäben sich höhere Werte. Konzentration wird im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet und daher nicht weiter spezifiziert.

### 1.3 Mehrfachsolarzellen

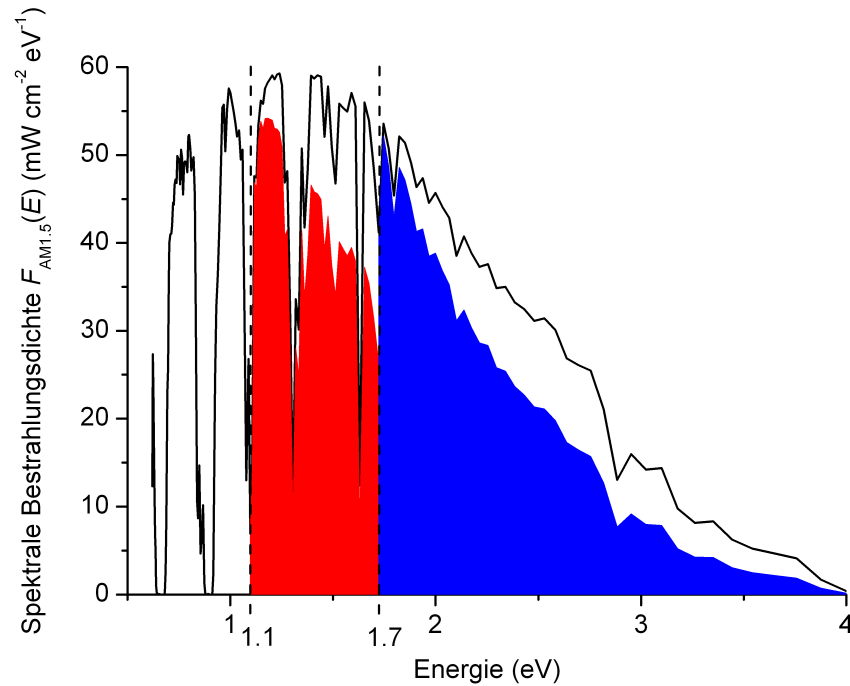
Eine Steigerung der Effizienz in der Ausnutzung des Sonnenspektrums gelingt durch die Stapelung mehrerer Einfachsolarzellen mit unterschiedlichen Bandlücken. Die oben erläuterten intrinsischen Verluste, die mit dem Unterschied von Photonenenergie und Bandabstand verbunden sind, lassen sich durch die Kombination mehrere Zellen mit verschiedenen Bandlückenenergien vermindern. Dann treten mehrere Photonenenergien auf, die optimal genutzt werden können und die Gesamtverluste verringern sich. Auf dieser Idee basieren Mehrfachsolarzellen.

Abbildung 1.4 illustriert den Fall einer Zweifach- oder Tandemsolarzelle, die sich aus einer oberen Solarzelle mit großer Bandlücke (in der Regel  $E_{g,top} > 1.4$  eV), im Folgenden bezeichnet als *Topzelle*, und

**Tabelle 1.2:** Maximaler Wirkungsgrad einer Mehrfachsolarzelle als Funktion der Anzahl der p-n-Übergänge, sowie optimale Bandlücken der Absorber. Berechnung des Strahlungsflusses ausgehend vom “detailed balance approach” und unter Berücksichtigung des AM1.5-Sonnenspektrums. (aus [1])

Anzahl der Übergänge	Bandlücken (eV)	$\eta$ (%)
1	1.13	32.5
2	0.94, 1.64	44.1
3	0.71, 1.16, 1.83	49.7
4	0.71, 1.13, 1.55, 2.13	53.6
$\infty$	-	65.4



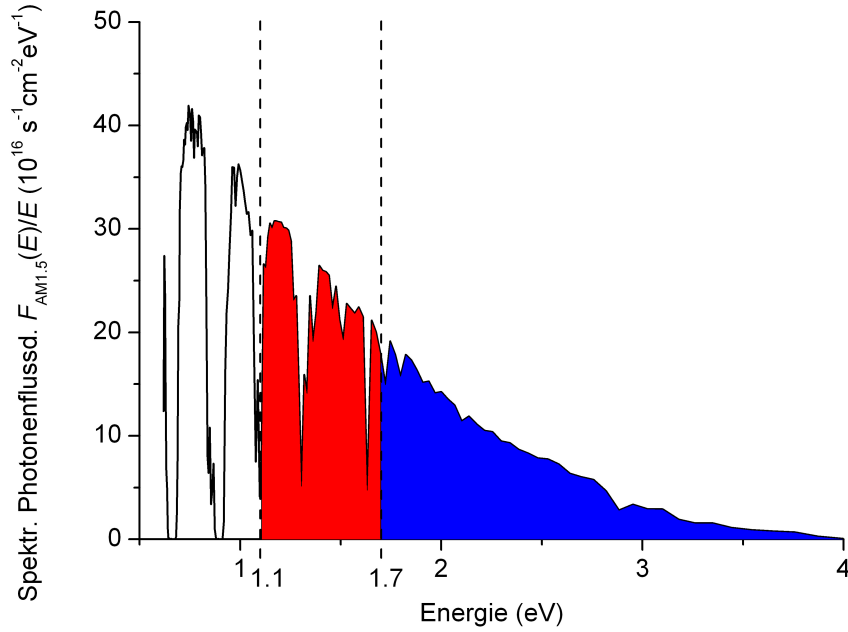


**Abbildung 1.4:** In der spektralen Bestrahlungsichte des Air Mass 1.5 - Sonnenspektrums  $F_{AM1.5}(E)$  [3] eingezeichnete Ausnutzung der Sonnenleistung durch Solarzellen: maximal bei  $E = E_g$  und reduziert durch einen Faktor  $E_g/E$  oberhalb. Der Vorteil einer Tandemkonstruktion mit der Kombination zweier Absorbermaterialien unterschiedlicher Bandlücken ist aus dem zweifachen Sprung auf maximale Nutzung (hier bei 1.1 eV für die Bottom- und 1.7 eV für die Topzelle) ersichtlich.

einer unteren Solarzelle mit kleiner Bandlücke (in der Regel  $E_{g,bottom} < 1.4$  eV), im Folgenden bezeichnet als *Bottomzelle*, zusammensetzt. Ausgehend von der solaren Bestrahlung – gezeigt ist die Leistungsdichte des Air Mass 1.5 (AM1.5)-Spektrums [3] – sind die von der Top- bzw. der Bottomzelle effektiv nutzbaren Anteile eingezeichnet: Bei  $E = E_{g,bottom}$  (=1.1 eV) ist eine maximale Ausnutzung der einfallenden Strahlung durch die Bottomzelle gegeben, oberhalb kann sie nur den Anteil  $E_{g,bottom}/E$  effektiv nutzen (rote/hellgraue Fläche). Eine daraus resultierende stetig verschlechterte Nutzung steigender Photonenergien wird durch das Einbringen einer Topzelle mit größerer Bandlücke (hier  $E_{g,top} = 1.7$  eV) abgeschwächt. Sie verursacht bei  $E = E_{g,top}$  einen erneuten Sprung auf maximale Ausnutzung und eine Gewichtung mit nunmehr  $E_{g,top}/E$  oberhalb (blaue/dunkelgraue Fläche).

Für die optimale Aufteilung des Spektrums zur bestmöglichen Nutzung gibt es wiederum verschiedene Ansätze: Ausgehend von den Annahmen des oben erwähnten “detailed balance limits” berechnen Marti et al. die optimalen Bandlückenkombinationen und zu erwartenden Wirkungsgrade von Mehrfachsolarzellen unter Berücksichtigung des AM1.5-Spektrums [1]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.2 zusammengestellt. Sie sagen insbesondere für die Tandemzelle einen Wirkungsgrad von 44.1 % für  $E_{g,top} = 1.64$  und  $E_{g,bottom} = 0.94$  eV voraus. Dieser Wert relativiert sich in Anbetracht der experimentellen Realisierung von Tandemsolarzellen (elektrische Parameter und Verschaltung, zu letzterem s. Abb. 1.8). Selbst ausgehend von den Daten für die Rekordzellen ergeben Rechnungen von Coutts et al., die reale Leerlaufspannungen, Kurzschlussstromdichten und Füllfaktoren berücksichtigen, einen maximal zu erwartenden Wirkungsgrad von 28.2 % für einen Zweifachübergang bei  $E_{g,top} = 1.74$  und  $E_{g,bottom} = 1.14$  eV [9]. Die optimale Bandlückenkombination einer Tandemsolarzelle wird aus diesen Literaturdaten zu 1.7 und 1.1 eV extrahiert. Variationen der Energie der Bandlücke liegen sowohl im Experiment als auch in der Rechnung im Prozentbereich, weshalb die genannten Richtwerte auf eine Nachkommastelle beschränkt wurden.

Abbildung 1.5 zeigt die aus dem AM1.5-Sonnenspektrum erhältliche spektrale Photonendichte, sowie die Aufteilung gemäß der Bandlückenkombination 1.1 und 1.7 eV. Die beiden Flächen sind nahezu identisch, was dem Einfallen (und damit in der Betrachtung rein interner Verluste auch der Absorption) einer gleichen Anzahl von Photonen auf Top- (blau/dunkelgrau) und Bottom- (rot/hellgrau) Zelle entspricht. Diese Beobachtung bestätigt sich aus der Berechnung von  $\dot{n}_{ph}(1.7 \text{ eV}) = 14.2 \text{ mA/cm}^2$  und  $\dot{n}_{ph}(1.1 \text{ eV}) - \dot{n}_{ph}(1.7 \text{ eV}) = 13.2 \text{ mA/cm}^2$ . Die zugehörigen Bestrahlungsichten  $f(1.7 \text{ eV})$  und  $f(1.1 \text{ eV}) - f(1.7 \text{ eV})$



**Abbildung 1.5:** Energiedispersive Photonenflussdichte  $F_{AM1.5}(E)/E$  extrahiert aus dem AM1.5-Sonnenspektrum, sowie mögliche Bandlückenkombination (1.7 und 1.1 eV) einer Tandemkonfiguration für gleiche Anzahl einfallender (und absorbiertes) Photonen ( $\dot{n}_{ph}$ ) auf Top- (blaue/dunkelgraue Fläche) und Bottomzelle (rote/hellgraue Fläche).

hingegen verhalten sich wie 5 : 3 (51.7 bzw. 29.0  $\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ ). Das verdeutlicht die abnehmende Ausnutzung des Energieinhalts von Photonen im Spektralbereich mit zunehmenden Werten über der Bandlücke.

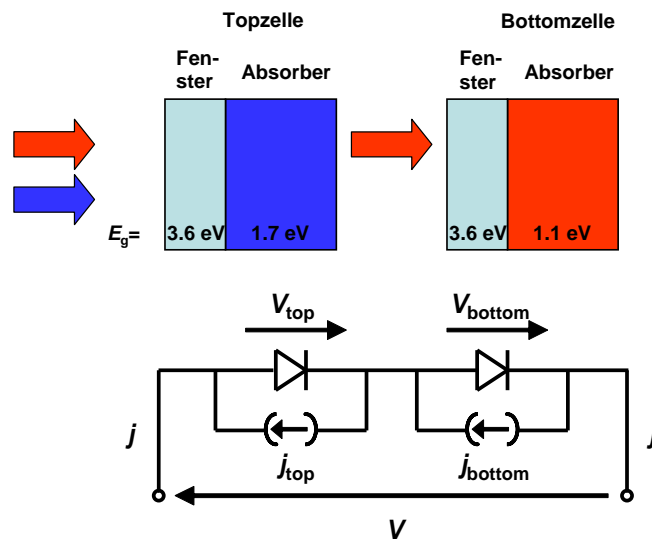
Eine Übersicht der Werte, welche den Energieinhalt des Sonnenspektrums und seine Nutzung durch die Solarzelle beschreiben, ist für die bis hierher als interessant herausgestellten Bandlücken 1.1, 1.4 und 1.7 eV in Tabelle 1.3 gegeben. Die Integration der spektralen Bestrahlungsdichte  $F_{AM1.5}(E)$  selbst (Bestrahlungsdichte  $f$ , Gl. 1.8), gewichtet mit der Bandlückenenergie über der Energie (nutzbarer Leistungsanteil der Bestrahlung  $g$ , Gl. 1.9), dividiert durch die Energie  $E$  (Photonendichte  $\dot{n}_{ph}$ , Gl. 1.11), sowie multipliziert mit  $\frac{e}{E}$  (Photostromdichte  $j_{ph}$ , Gl. 1.12) wurde jeweils bis zur oberen Grenze  $\infty$  ausgeführt, bzw. für den Anteil der Bottomzelle im Tandem von 1.1 - 1.7 eV. Zusätzlich wurden Werte für eine obere Integrationsgrenze von 3.6 eV in Tabelle 1.3 aufgenommen. Der Grund dafür ist die zum Teil bei realen Bauteilen auftretende hochfrequente Abschneidefrequenz, die durch die Zellenstruktur gegeben ist. Speziell bei den Chalkopyrit-Solarzellen (vgl. hierzu Kap. 2) wirkt das ZnO der Fensterschicht als Filter für Licht einer Energie größer als 3.6 eV. Demzufolge sind hier die entsprechend korrigierten Werte der Topzelle für den

**Tabelle 1.3:** Aus dem AM1.5-Sonnenspektrum berechnete Werte für die Bestrahlungsdichte, die nutzbare Bestrahlungsdichte, die Photonenflussdichte und die Photostromdichte bei Integration über den angegebenen Energiebereich.

Integrationsgrenzen eV	Bestrahlungsdichte $f$ mW/cm <sup>2</sup>	nutzbare Bestrahlungsdichte $g$ (Anteil von $f$ ) mW/cm <sup>2</sup>	Photonenflussdichte $\dot{n}_{ph}$ 10 <sup>16</sup> 1/(s cm <sup>2</sup> )	Photostromdichte $j_{ph}$ mA/cm <sup>2</sup>
1.1 ... $\infty$	80.7	48.3 (60 %)	27.4	43.9
1.4 ... $\infty$	67.5	46.3 (69 %)	20.7	33.1
1.7 ... $\infty$	51.7	38.7 (75 %)	14.2	22.7
3.6 ... $\infty$	1.2	-	0.2	0.3
1.1 ... 1.7	29.0	9.6 (33 %)	13.2	21.2
1.1 ... 3.6	79.5	47.1 (60 %)	27.2	43.6
1.4 ... 3.6	66.3	45.1 (68 %)	20.5	32.8
1.7 ... 3.6	50.5	37.5 (74 %)	14.0	22.4

Vergleich von Photonenflussdichten bzw. Photostromdichten zu verwenden.

Abbildung 1.6 zeigt den schematischen Aufbau einer Tandemsolarzelle mit integrierten Fensterschichten. Darunter ist das Ersatzschaltbild der Tandemverschaltung gezeigt. Die beiden Zellen sind in der Regel seriell verschaltet, wodurch sich die Einzelspannungen idealerweise aufaddieren, während der Gesamtstrom durch den niedrigeren der beiden Einzelströme bestimmt wird. Dieser sogenannte *current match* bedeutet genau dann einen Erhalt der elektrischen Leistung der separaten Top- bzw. abgeschatteten Bottomzelle, wenn die Ströme bereits zuvor identisch waren. Daraus ergibt sich die Bedeutung der für die Kombination 1.1 und 1.7 eV gefundenen gleichen Zahl einfallender/absorbierter Photonen und damit gleicher Stromdichten. Current match ist in dieser Kombination mit  $j_{\text{ph}}(1.7 - 3.6 \text{ eV}) = 22.4 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  für die Top- und  $j_{\text{ph}}(1.1 - 1.7 \text{ eV}) = 21.2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  für die Bottomzelle (s. Tab. 1.3) in guter Näherung erfüllt. Diese Werte sind in Abbildung 6.2 die Ausgangsgrößen der Verlustberechnung einer realen Tandemsolarzelle.



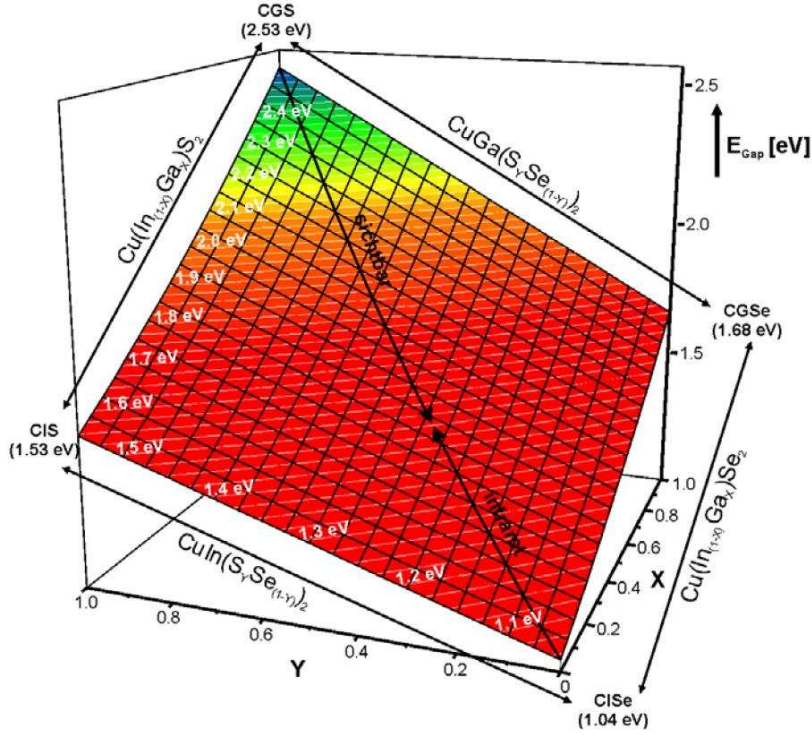
**Abbildung 1.6:** Schematischer Aufbau einer realistischen Tandemsolarzelle mit breitbandigem Topabsorber ( $E_g = 1.7 \text{ eV}$ ) und schmalbandigem Bottomabsorber ( $E_g = 1.1 \text{ eV}$ ). Zusätzliche Abschattung durch eine Fensterschicht, hier mit 3.6 eV Bandlücke. Darunter das Ersatzschaltbild der seriellen Verschaltung, gekennzeichnet durch Stromgleich zum gemeinsamen Strom  $j$  – im Wesentlichen bestimmt durch  $\min\{j_{\text{top}}, j_{\text{bottom}}\}$  – und Spannungsaddition  $V = V_{\text{top}} + V_{\text{bottom}}$ .

Gut angepasste Ströme sind eine wesentliche Voraussetzung für ein effizientes Tandem. Letztendlich ist der Stromabgleich jedoch nur ein Punkt, der den maximalen Wirkungsgrad bestimmt. In der Realität sind die unterschiedlichen elektrischen Parameter von Top- und Bottomzelle und deren Abweichung vom Idealfall zu berücksichtigen, vgl. den Ansatz von Coutts et al. [9] und die sich daraus ergebenden Korrekturen zu [1]. Trotz der realistischeren Betrachtung in [1] handelt es sich hier dennoch um eine starke Idealisierung der Tandemkonstruktion: Es sind nur die elektrischen Kenngrößen, für die auf experimentellen Ergebnissen aufgebaut wird. Die Optik wird für die Berechnungen weitestgehend als ideal angenommen, d.h. dass die obere Zelle alles Licht unterhalb ihrer Bandlücke zur unteren durchlässt oder maximal um einen konstanten Faktor reduziert.

Das tatsächliche optische Verlustverhalten einer Tandemsolarzelle ist jedoch bei weitem komplexer und wird in dieser Arbeit im Detail untersucht. Zunächst ist jedoch die Wahl der betrachteten Materialien zu begründen.

## 1.4 Materialsystem der Chalkopyrite

Die Vorgaben der besten Bandlücken für die Tandemkonstruktion bestimmen im Wesentlichen die Wahl der Materialien. Amorphes und mikrokristallines Silizium mit  $E_g = 1.7$  bzw.  $1.1 \text{ eV}$  stellen ein aus dieser Sicht optimales Paar dar (s. z.B. [21]). Die Gruppe der III-V-Halbleiter bietet Materialien für Bauteile mit mehreren Übergängen, vgl. z.B. die Dreifachsolarzelle mit  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ - ( $E_g = 1.8 \text{ eV}$ ),  $\text{GaAs}$ - ( $E_g = 1.4 \text{ eV}$ ) und  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ - ( $E_g = 1.0 \text{ eV}$ ) Absorber in [22]. Ein weites Spektrum von Bandlücken von ca. 1 - 2.5 eV wird auch von den Chalkopyriten abgedeckt (s. Abb. 1.7).



**Abbildung 1.7:** Bandlückenspektrum im Materialsystem der Chalkopyrite (aus Dissertation M. Bär [23]). Für die Konstruktion einer Tandemsolarzelle interessant sind  $\text{CuGaSe}_2$  mit  $E_g \approx 1.7$  eV als Top-, und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  – abstimbar auf  $E_g = 1.1$  eV – als Bottom-Absorber.

$\text{CuGaSe}_2$  mit  $E_g = 1.7$  eV erscheint als perfektes Absorbermaterial für die Topzelle einer Zweifachkonstruktion. Für die Bottomzelle kann  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  gewählt werden, das auf eine Bandlücke von 1.1 eV abstimbar ist.

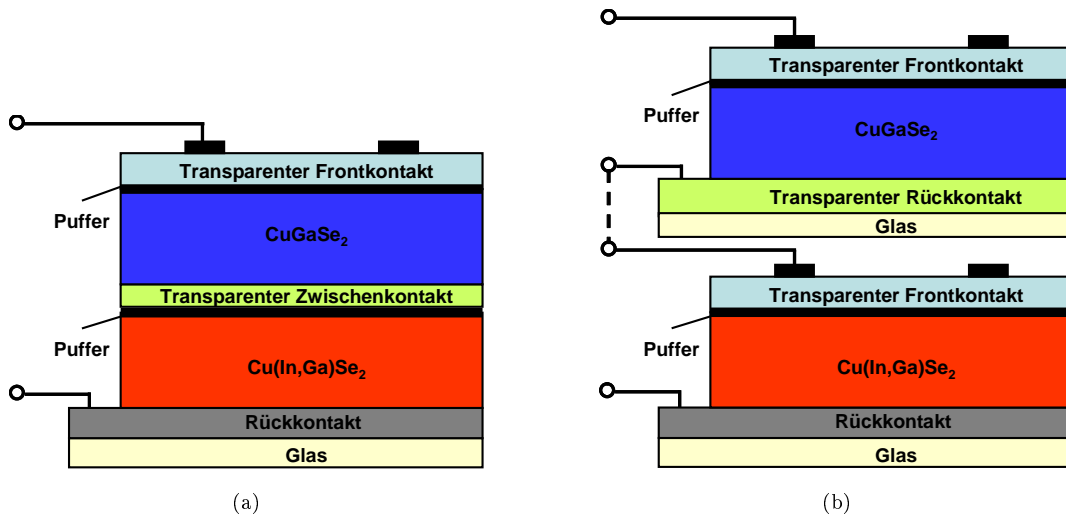
Die Bandlücke lässt sich als Funktion der Komposition angeben. Im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -System gilt nach [24]:

$$E_{g,\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2} = x \cdot E_{g,\text{CuGaSe}_2} + (1-x) \cdot E_{g,\text{CuInSe}_2} - b(\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2) \cdot x \cdot (1-x), \quad (1.13)$$

mit  $E_{g,\text{CuInSe}_2} = 1.04$  eV und  $E_{g,\text{CuGaSe}_2} = 1.68$  eV. Der sogenannte “bowing”-Faktor  $b$  wurde zu 0.13 eV bestimmt [23].

Für das Chalkopyrit-Tandem ergäbe sich entsprechend dem monolithischen Aufbau der eingangs zitierten Mehrfachsolarzellen im Bereich von Silizium oder der III-V-Halbleiter die in Abbildung 1.8(a) gezeigte Struktur. Top- und Bottomabsorber sind über eine Zwischenschicht aus transparentem leitfähigem Material direkt verbunden und die elektrische Verschaltung demzufolge seriell. Der Gesamtstrom durch das Tandem ist durch den current match bestimmt, der Spannungsabgriff erfolgt zwischen Rückkontakt der Bottomzelle und Frontkontakt der Topzelle. Da der transparente Zwischenkontakt in dieser Konfiguration keine laterale Leitfähigkeit aufweisen muss, weil über ihn kein Strom abgeführt wird, kann er sehr dünn gewählt werden. Diese Tatsache, sowie die im Vergleich zu den beiden Einfachzellen geringere Anzahl von Schichten, ist aus Sicht optischer Verluste von großem Vorteil (genauere Untersuchungen hierzu folgen in Abschnitt 6.2). Eine Herausforderung der monolithischen Integration stellt jedoch die experimentelle Umsetzung dar. Das sequenzielle Wachstum zweier Chalkopyrit-Absorber ist schwer zu realisieren (vgl. [25] oder [26], zur Herstellung von Chalkopyrit-Solarzellen allgemein Kap. 2).

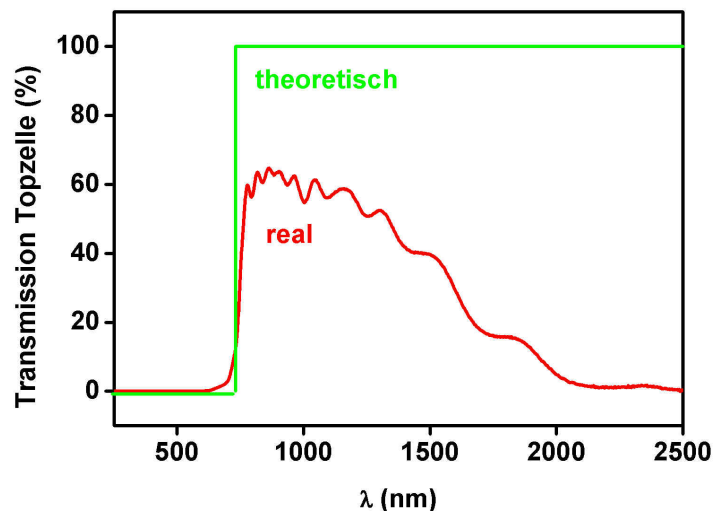
Einen einfacher zugänglichen Ansatz bildet hingegen die rein mechanische Kombination von transparenter  $\text{CuGaSe}_2$ - und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle (vgl. Abb. 1.8(b)). Beide Einfachsolarzellen werden separat hergestellt und anschließend gekoppelt. Bei der elektrischen Verschaltung ist dann neben der seriellen Verschaltung (*2-Terminal-Konfiguration*) auch ein getrennter Strom- und Spannungsabgriff möglich (*4-Terminal-Konfiguration*). Letztere hat den Vorteil, dass kein current match gefordert wird. Im Gegensatz zur monolithischen Integration ist für die getrennte Kontaktierung von Top- und Bottomzelle jedoch ein



**Abbildung 1.8:** Chalkopyrit-Tandemsolarzelle in (a) monolithischer Integration und (b) mechanischer Kopplung von Top- ( $\text{CuGaSe}_2$  mit  $E_g = 1.7 \text{ eV}$ ) und Bottom- ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit  $E_g = 1.1 \text{ eV}$ ) Zelle. Die elektrische Verschaltung ist in der monolithischen Integration zwangsläufig seriell, so dass Stromabgleich gefordert wird (2-Terminal-Konfiguration), während bei der mechanischen Verschaltung auch eine 4-Terminal-Konfiguration mit separaten Stromkreisläufen und Spannungsabgriffen über den Einzelzellen denkbar ist.

separater transparenter und auch lateral ausreichend leitfähiger Rückkontakt der Topzelle (plus zusätzliches Substrat) und Frontkontakt der Bottomzelle nötig. Der Nachteil der sich ergebenden höheren Zahl und Dicken der Zwischenschichten wurde bereits oben angesprochen. Die Transparenz der Topzelle und damit die auf die Bottomzelle einfallende Strahlung sind erheblich reduziert.

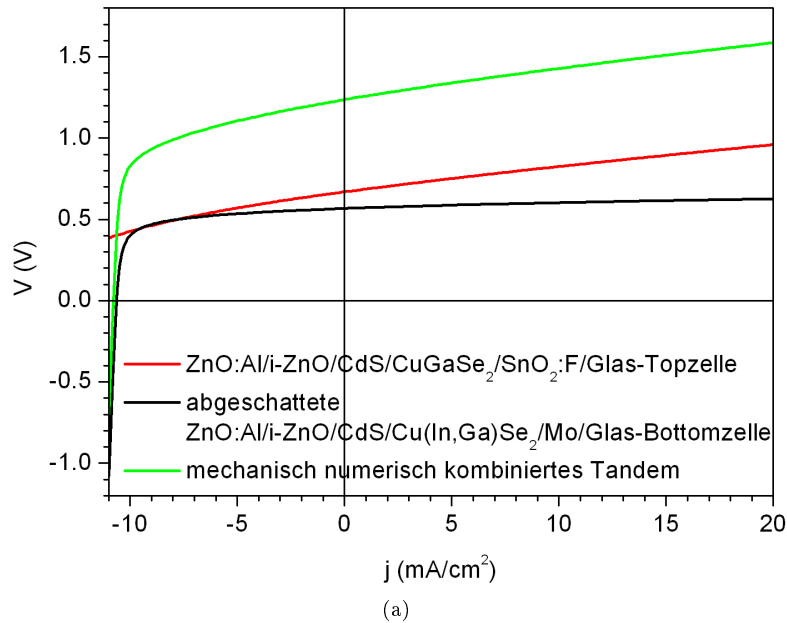
Abbildung 1.9 zeigt die Transmissionskurve einer realen  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle mit transparentem Rückkontakt. Sie weicht mit  $T \approx 60\%$  nahe der Bandlücke und deutlichem Abfall im längerwelligen Bereich stark vom theoretischen Fall vollständiger Transmission unterhalb der Bandlücke ab. Dadurch tritt eine signifikante Verschlechterung der Leistung der Bottomzelle auf.



**Abbildung 1.9:** Transmission einer realen  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle mit transparentem Rückkontakt (rot/dunkel) im Vergleich zum theoretischen Verlauf, der einen Anstieg auf 100% Transmission für Energien unterhalb der Bandlücke (hier bei  $1.7 \text{ eV} \hat{=} 730 \text{ nm}$ ) zeigt (grün/hell).

In Abbildung 1.10 ist die Strom-Spannungs-Charakteristik eines  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandems darge-

stellt (grüne/hellgraue Kurve). Die Kennlinie der mechanischen Kombination wurde numerischen (unter Berücksichtigung von current match) aus den Kurven der Top- (rote/dunkelgraue Kurve) und abgeschatteten Bottomzelle (schwarze Kurve) bestimmt. Tabelle 1.4 gibt die Solarzellenparameter wieder. Die Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  der Bottomzelle wurde durch die Abschattung durch die Topzelle von 39.2 auf 10.6 mA/cm<sup>2</sup> gesenkt. Bei nahezu gleich bleibender Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und Füllfaktor  $FF$  sank der Wirkungsgrad von 17.3 auf 4.3 %. Die CuGaSe<sub>2</sub>-Zelle mit transparentem Rückkontakt zeigte eine Effizienz von 4.3 %. Ihre Kurzschlussstromdichte  $j_{SC,top}$  von 15.2 mA/cm<sup>2</sup> konnte im Tandem nicht voll ausgenutzt werden. Durch die geringe Transmission verringerte die CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle  $j_{SC,bottom}$  auf einen geringeren Wert als  $j_{SC,top}$ , der dann in einem Tandem der 2-Terminal-Konfiguration den Strom durch die gesamte Struktur bestimmt. Durch ihre geringe optische Transparenz degradiert die CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle also sogar ihre eigene elektrische Leistung. Dadurch resultierte eine Kurzschlussstromdichte von 10.7 mA/cm<sup>2</sup> für das Tandem. Mit einer Leerlaufspannung von 1.24 V lieferte das Tandem eine Effizienz von 8.5 %.



**Abbildung 1.10:** Mechanisch verschaltetes CuGaSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandem. Strom-Spannungs-Kennlinien der Topzelle (rot/dunkelgrau), der Bottomzelle unter Abschattung (schwarz), sowie des Tandems (numerisch kombiniert unter Annahme von current match, grün/hellgrau). Die Solarzellenparameter sind in Tabelle 1.4 aufgeführt.

**Tabelle 1.4:** Solarzellenparameter im Chalkopyrit-Tandem: CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle, einzelne Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle im Tandem abgeschattet durch die CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle und numerische kombiniertes Tandem.

	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
CuGaSe <sub>2</sub> -Topzelle	15.2	0.67	41.8	4.3
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Bottomzelle einzeln	39.2	0.61	72.8	17.3
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Bottomzelle abgeschattet	10.6	0.57	70.4	4.3
CuGaSe <sub>2</sub> /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Tandem	10.7	1.24	64.1	8.5

*Eine Leerlaufspannung von 1.24 V und ein Wirkungsgrad von 8.5 % für das mechanisch verschaltete  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Tandem übertrafen frühere Rekorde [6]. Vom theoretisch maximalen Wirkungsgrad einer Tandemsolarzelle – 30 % nach Shockley und Queisser [2] – ist dieser Wert jedoch weit entfernt. Es besteht großer Verbesserungsbedarf, um ein effizientes Chalkopyrit-Tandem zu konstruieren. Die optischen Eigenschaften der Topzelle stellen hierbei eine wesentliche Herausforderung dar. Daher wird ihre detaillierte Untersuchung und Optimierung im Zentrum dieser Arbeit stehen.*





## Kapitel 2

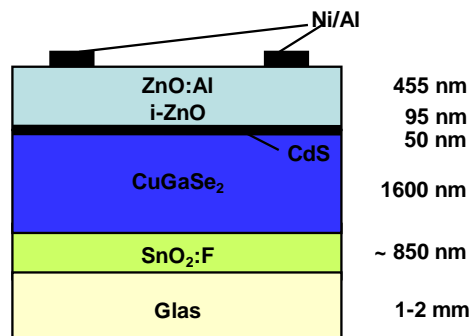
# IR-transparente CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle

Die CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle mit transparentem Rückkontakt ist für die Anwendung im Tandem von Interesse. In diesem Kapitel soll auf ihren genauen Aufbau eingegangen, sowie die hergestellten Proben beschrieben werden.

Abschnitt 2.1 illustriert die Ausgangsstruktur der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle. An die Darstellung der bei den Experimenten verwendeten Substrate in Abschnitt 2.2 schließt die detaillierte Beschreibung des Absorberwachstums mittels Physikalischer Gasphasenabscheidung an (Abschnitt 2.3). In Abschnitt 2.4 folgen Angaben zur Herstellung des Frontkontakts. Experimente zur Nachbehandlung der Proben (Substrate und Absorber) sind in Abschnitt 2.5 erläutert. Abschließend (Abschnitt 2.6) werden ausgewählte Eigenschaften der nun ausführlich bezeichneten Proben gezeigt: Leitfähigkeitsmessungen, strukturelle Charakterisierungen, sowie erste optische Untersuchungen.

### 2.1 Struktur

Den Aufbau einer Chalkopyrit-Solarzelle zur Anwendung als Topzelle einer Tandemkonstruktion zeigt Abbildung 2.1. Als Absorber ist CuGaSe<sub>2</sub> mit einer Bandlücke von 1.7 eV gewählt. Dem intrinsisch (Defekt-)p-dotierten Absorber wird eine Fensterschicht aus CdS-Puffer und intrinsischem, sowie Aluminium-(n-)dotiertem Zinkoxid hinzugefügt, und dadurch der p-n-Übergang hergestellt. Im Hinblick auf die Anwendung im Tandem wird an Stelle des für Chalkopyrit-Solarzellen üblichen Molybdän-Rückkontakts ein transparentes leitfähiges Oxid wie SnO<sub>2</sub>:F verwendet. Abbildung 2.1 stellt die Ausgangsstruktur dieser ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle dar. Sie wird in dieser Arbeit aufgrund ihres Rückkontakts *transparente CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle* bzw. im Bezug auf ihre Anwendung *CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle* genannt. Eingetragen sind zudem die standardmäßig verwendeten Schichtdicken. Speziell mit diesen Werten wird der Aufbau im Weiteren als *Ausgangsstruktur* referenziert.



**Abbildung 2.1:** IR-transparente CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle oder CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle mit der Struktur ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas und den angegebenen Schichtdicken als Ausgangswerte (Ausgangsstruktur, initialer Stapel).

## 2.2 Substrate und Rückkontakt

Für optische Referenzen der Schichten der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle fanden stets Abscheidungen auf Glas-Substraten statt. Dazu wurde in der Regel Natrium-haltiges Floatglas der Berliner Glas KGaA<sup>1</sup> mit einer Dicke von 2 mm verwendet. Im Folgenden ist, sofern keine weitere Spezifikation gegeben wird, mit *Glas* immer Natronkalkglas gemeint. Ergänzend diente 1 mm dickes Quarz-Glas<sup>2</sup> als Substrat zur Charakterisierung der Fensterschichten (CdS, i-ZnO, ZnO:Al), welche eine Bandlücke größer als diejenige des Natronkalkglases (aber kleiner als Quarz) aufweisen. Glassubstrate der SnO<sub>2</sub>:F-Schichten wurden mit diesem vom Hersteller bezogen, vgl. Tabelle 2.1.

Der Standard-Rückkontakt einer opaken Chalkopyrit-Solarzelle besteht aus Molybdän (auf Glas). Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Molybdän wurde durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) auf Natronkalkglas aufgebracht. In jedem CuGaSe<sub>2</sub>-Aufdampfprozess wurde mindestens ein solches Substrat zur Kontrolle mittels laser light scattering (s. hierzu Abschnitt 2.3.1) und zugleich als Referenz für Solarzellen eingebaut. Für bestimmte Experimente wurde Na-freies Glas (\_AF45<sup>3</sup>) als Referenzsubstrat verwendet.

Zur Anwendung einer Chalkopyrit-Solarzelle im Tandem kann kein hoch-opaker metallischer Rückkontakt verwendet werden. Es wird auf transparente leitfähige Oxide zurückgegriffen. Ausgehend von früheren Experimenten von Caballero et al. [27] hat sich Fluor-dotiertes Zinnoxid (SnO<sub>2</sub>:F) als geeignetes Substrat für CuGaSe<sub>2</sub> erwiesen. Tabelle 2.1 stellt die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Typen Pilkington<sup>4</sup>, AsahiU<sup>5</sup>, Solaronix 10<sup>6</sup> und Solaronix 15<sup>7</sup> zusammen. ZnO als Rückkontakt war interessant, da es vor Ort am Helmholtz-Zentrum Berlin und dadurch mit variabler Schichtdicke hergestellt werden konnte (zur Herstellung s. Abschnitt 2.4).

**Tabelle 2.1:** Übersicht der verschiedenen Rückkontakte, insbesondere die Typen transparenter leitfähiger Oxide (SnO<sub>2</sub>:F und ZnO). Substratglas und vom Hersteller spezifizierter Schichtwiderstand TEC sind angegeben.

Probenindex	Rückkontakt	Schichtdicke	Substratglas	TEC ( $\Omega/\square$ )
_Glas	-	-	2 mm Natronkalk-Glas	-
_AF45	-	-	2 mm Na-freies Glas	-
_Mo	Molybdän	~ 1000 nm	2 mm Natronkalk-Glas	-
_Pilk	Pilkington SnO <sub>2</sub> :F	~ 630 nm	3 mm Natronkalk-Glas	8
_AsU	AsahiU SnO <sub>2</sub> :F	~ 835 nm	1 mm Natronkalk-Glas	10
_S10	Solaronix 10 SnO <sub>2</sub> :F	k.A.	1.1 mm Natronkalk-Glas	10
_S15	Solaronix 15 SnO <sub>2</sub> :F	k.A.	2.2 mm BAlSi-Glas	15
_ZnO	ZnO:Al	~ 100 nm	2 mm Natronkalk-Glas	k.A.

Herstellerangaben zum Substratglas sind eingetragen. Seine Bedeutung für den transparenten Rückkontakt wird in Abschnitt 2.6.1 diskutiert. TEC nennt den vom Hersteller angegebenen Flächenwiderstand des Rohsubstrates.

Natriumfluorid wurde als vorteilhaft für das Wachstum von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> gefunden, vgl. z.B. [29]. Bei einem Molybdän-Rückkontakt kann das Natrium durch das Natronkalkglas hindurchdiffundieren und das Absorberwachstum unterstützen. Im Falle eines transparenten leitfähigen Oxids als Rückkontakt hingegen ist diese Diffusion unterbunden. Deshalb wird nachträglich eine dünne Schicht NaF aufgebracht. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle in dieser Arbeit verwendeten SnO<sub>2</sub>:F-Substrate mit 8 nm NaF bedampft, bevor sie zur Physikalischen Gasphasenabscheidung von CuGaSe<sub>2</sub> verwendet wurden.

<sup>1</sup>www.berlinerglas.com

<sup>2</sup>www.hellmaoptik.com

<sup>3</sup>www.schott.com

<sup>4</sup>www.pilkington.com

<sup>5</sup>[28]

<sup>6</sup>TCO10-10, www.solaronix.ch

<sup>7</sup>TCO22-15, www.solaronix.ch

## 2.3 Absorberwachstum

### 2.3.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Zur Präparation polykristalliner Chalkopyrit-Filme gibt es verschiedene Möglichkeiten unter denen die hier beschriebene Verdampfung aus den Elementen u.a. aufgrund ihrer industriellen Anwendbarkeit von Interesse ist. Gezielte Steuerung der Komposition und dadurch Zugang zur gesamten Materialfamilie  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  zeichnet den Prozess der Physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) aus.

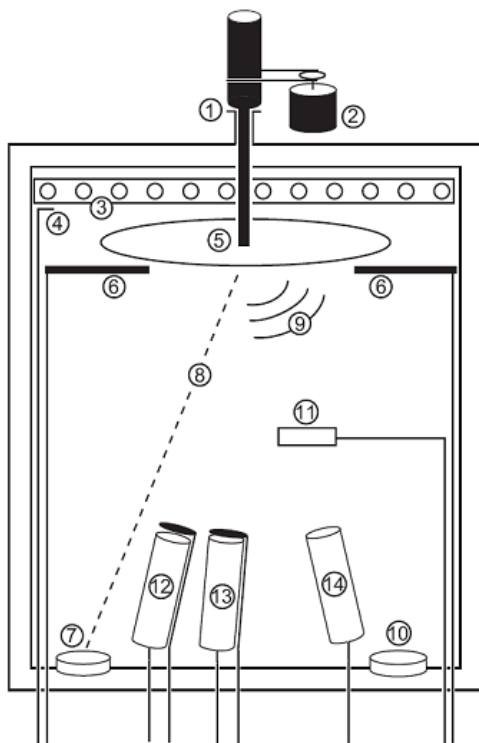
Für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten wurde eine PVD-Kammer vom Typ DrevaLab4503 verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.2 (aus [30]) dargestellt.

Das Hochvakuum in der Anlage wurde durch eine Turbomolekular- (als Vor-) und eine Drehschieberpumpe mit vorgeschalteter Stickstoffkühlfalle erzeugt. Der Basisdruck betrug  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  mbar, während des Prozesses stieg er in den  $10^{-5}$  mbar-Bereich.

In der Kammer wurden die Elemente Kupfer, Gallium und Selen mit Reinheiten von 99.9999 % (Kupfer und Gallium) bzw. 99.999 % (Selen) in Tiegeln aus Bor-Nitrid (für Kupfer), Graphit (für Gallium) und Edelstahl (für Selen) bereitgestellt. Zur Verdampfung der Materialien wurden leistungs- bzw. temperaturgesteuerte Effusionsquellen der Firma Createc verwendet. Shutter über Cu und Ga ermöglichten eine kontrollierte Abscheidung.

Neun Substrate der Größe 1 inch x 1 inch befanden sich auf einer drehbar gelagerten Substrathalterplatte, die durch Shutter abgetrennt werden konnte. Die Heizung der Substrate erfolgte durch Halogenlampen über der Rückseite. Die Heiztemperatur lag ca.  $100^\circ\text{C}$  über der Probertemperatur.

Zur Prozesskontrolle waren einerseits Mikrowaagen in der Nähe der Kupfer- und Gallium- bzw. der Selen-Quelle eingebaut. Da sich auf den Schwingquarzen jedoch während der Verdampfung nie nur ein Element abschied, konnten sie zwar zur Prozessüberwachung, nicht jedoch zur genauen -steuerung eingesetzt werden. Für eine präzise in-situ Kontrolle der Komposition wurde die diffuse Streuung eines Laserstrahls an der sich ändernden Schichtoberfläche verwendet (Laser light scattering, LLS). Zur Entwicklung des in der zuvor beschriebenen Anlage installierten Aufbaus siehe [31].

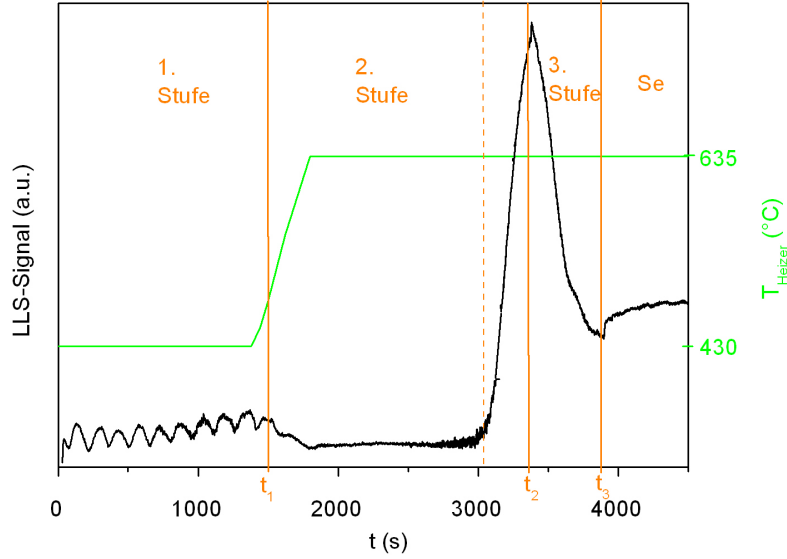


Skizze der PVD-Kammer A: 1. Drehdurchführung zur Substratrotation, 2. Elektromotor, 3. Halogenheizlampen, 4. Thermoelement, 5. Substrathalter, 6. Shutter, 7. Optische Durchföhrung für LLS, 8. Einfallender Laserstrahl, 9. Diffus gestreutes Licht, 10. Photodiode für LLS, 11. Schwingquarz, 12. Galliumquelle mit Shutter, 13. Kupferquelle mit Hotlip und Shutter 14. Selenquelle

$$T_{\text{Ga}} = 1140^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{Cu}} = 1300^\circ\text{C}$$

**Abbildung 2.2:** Schematische Skizze der Vakuumanlage zum Wachstum von  $\text{CuGaSe}_2$  durch Physikalische Gasphasenabscheidung (aus Dissertation T. Rissom [30]).



**Abbildung 2.3:** Signal des gestreuten Laserlichts (LLS) zur Kontrolle eines 3-Stufen-Prozesses zur Herstellung von CuGaSe<sub>2</sub> mittels Physikalischer Gasphasenabscheidung (schwarz), sowie Verlauf der Lampentemperatur  $T_{\text{Heizer}}$  (grüne/helle Kurve).

Die Aufdampfung von Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> in drei Stufen wurde von Contreras et. al. eingeführt [32, 33] und ist Grundlage für Chalkopyrit-Solarzellen mit höchsten Wirkungsgraden [7]. Abbildung 2.3 zeigt einen typischen Verlauf des Laserlicht-Signals während einer derartigen CuGaSe<sub>2</sub>-Aufdampfung. Die grüne/helle Kurve stellt zusätzlich die Lampentemperatur  $T_{\text{Heizer}}$  dar, welche zur 2. Stufe hin erhöht wird. Zu den nachfolgenden Details vergleiche Caballero et al. [34].

Für die Herstellung von CuGaSe<sub>2</sub> durch Physikalische Gasphasenabscheidung wird zusätzlich zur kontinuierlichen Bereitstellung von Selen in der ersten Stufe Gallium verdampft. Dies geschieht, bis der Bereich der gewünschten Schichtdicke, abschätzbar durch die Zahl der Interferenzen im LLS-Signal, erreicht ist. Die Anreicherung des so gebildeten Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> mit Kupfer erfolgt durch Wechsel von Gallium- zu Kupferaufdampfung im zweiten Schritt. Das Lasersignal flacht ab, bis der stöchiometrische Punkt  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1$  (gestrichelte Linie) erreicht ist. Ein starker Anstieg des gestreuten Lichts indiziert das Vorliegen einer Kupfer-reichen Phase. Sie ist für das Wachstum großer Körner vorteilhaft, jedoch sollte ein Wert von  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] \approx 1.3$  am Ende der 2. Stufe nicht überschritten werden, um ein zu starkes Auftreten von Hohlräumen, sogenannten *voids*, zu vermeiden. Die beste Komposition des CuGaSe<sub>2</sub> am Ende der 3. Stufe, nach erneutem Wechsel zu Gallium-Aufdampfung, liegt bei  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] \approx 0.9$ . Weiteres Anbieten von Selen während der Abkühlphase verhindert Selenverlust in der Schicht.

### 2.3.2 Hergestellte Proben

Um ein signifikantes Abfallen der Leitfähigkeit des transparenten Rückkontakts zu vermeiden, darf eine maximale Heizertemperatur nicht überschritten werden. Zu ihrer Bestimmung wurde eine Reihe von Prozessen mit verschiedenen Heizer- und auch Selentemperaturen durchgeführt. (Prozessnummern 1035 - 1049 in Tab. 2.2). Die Vierpunkt-Messung (s. Abschnitt 2.6.1) erfolgte nach mechanischem Entfernen des Absorbers wie in Abschnitt 2.4 beschrieben.

Zur Untersuchung des optischen Verhaltens des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers in Abhängigkeit der Prozessparameter dienten ebenfalls verschiedene Prozesse mit Variation der Heizer- und Selentemperatur. Die Bereiche waren 620 - 640 °C für  $T_{\text{Heizer}}$  und 281.5 - 284.5 °C für  $T_{\text{Se}}$  (Prozessnummern 1042 - 1049 in Tab. 2.2).

Als Referenzen zur optischen Modellierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht wurden die Proben des Prozesses 1053 hergestellt. Als transparentes leitfähiges Substrat wurde hier Pilkington-SnO<sub>2</sub>:F (zu den SnO<sub>2</sub>:F-Substraten vgl. Tab. 2.1) verwendet. Für die Modellierung der gesamten Stapelstruktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle hingegen dienten Proben aus einem Prozess mit SnO<sub>2</sub>:F vom Typ AsahiU (1054).

Tabelle 2.2 gibt die entsprechenden Probennummern und Temperaturen wieder. Eingetragen sind zudem die Schichtdicken, bestimmt mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA oder XRF)<sup>8</sup>. Sie liegt bei den

<sup>8</sup>Gerät der Marke MagiX Pro von PANalytical (www.panalytical.com), Auswerte-Software SuperQ.

Standardprozessen bei  $1.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$ . Mit XRF wurde auch das Verhältnis der Elemente Kupfer zu Gallium im gewachsenen polykristallinen  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e3$ , gemessen. Daraus ließ sich unter Annahme konstanter Gallium-Flüsse während erster und dritter Stufe gemäß

$$[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e2 = \frac{t_1}{t_1 + t_3} \cdot [\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e3 \quad (2.1)$$

( $t_x$ : Dauer der  $x$ . Stufe, vgl. Abb. 2.3) der Wert am Ende der 2. Stufe,  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e2$ , zurückrechnen. Die Richtwerte  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e2 \lesssim 1.3$  und  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e3 \approx 0.9$  wurden eingehalten. Schwankungen waren durch einen Mangel in der Reproduzierbarkeit des PVD-Prozesses bedingt und führten zu einer Ungenauigkeit bei der Herstellung von  $\pm 0.03$  für  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e3$ , beeinflusst durch Variation im Bereich von  $\pm 0.06$  für  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e2$ .

Tabelle 2.2 stellt für alle in dieser Arbeit zitierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorber die Prozesstemperaturen, Kompositionen und Schichtdicken zusammen.

**Tabelle 2.2:** Kompositionen und Prozessparameter von  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbieren, hergestellt durch mehrstufiges Aufdampfen der Elemente unter Variation der Prozessparameter Heizertemperatur  $T_{\text{Heizer}}$  und Selentemperatur  $T_{\text{Se}}$ . Das Kupfer zu Gallium-Verhältnis am Ende der 3. ( $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e3$ ), und der 2. Stufe ( $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e2$ ), sowie die Schichtdicken  $d$  (bestimmt durch Röntgenfluoreszenz-Analyse) sind angegeben.

Prozessnummer	$T_{\text{Heizer}}$ (°C)	$T_{\text{Se}}$ (°C)	$[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e2$	$[\text{Cu}]/[\text{Ga}]_e3$	$d$ ( $\mu\text{m}$ )
1035	655	283	1.29	0.96	k.A.
1036	640	283	1.25	0.92	k.A.
1039	320	283	1.21	0.90	k.A.
1041	620	281.5	1.26	0.89	1.6
1042	620	284.5	1.19	0.85	1.6
1044	630	284.5	1.29	0.90	1.4
1045	630	281.5	1.20	0.86	1.6
1048	640	284.5	1.26	0.90	1.8
1049	640	281.5	1.27	0.90	1.6
1053	635	281.5	1.21	0.89	1.6
1054	635	281.5	1.32	0.96	1.3
1057	630	281.5	1.16	0.86	1.6
1060	630	281.5	1.18	0.88	1.2
1062	625	281.5	1.15	0.85	1.5
1066	635	281.5	1.29	0.96	1.0
1068	630	281.5	1.21	0.90	1.5
1072	630	281.5	1.20	0.89	1.6
1073	630	281.5	1.21	0.90	1.7
1075b	630	281.5	1.29	0.96	0.45
1088	630	281.5	1.22	0.90	1.5
1090	630	281.5	1.17	0.86	1.1

## 2.4 Frontkontakt

Die Materialien CdS, intrinsisches und n-dotiertes ZnO des Frontkontaktes der  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle werden als *Fenster* oder *Fensterschichten* bezeichnet.

Als Pufferschicht für  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen wird standardmäßig CdS verwendet. Die Abscheidung erfolgte aus dem chemischen Bad bei 80 °C für 6 Minuten, wodurch eine Schichtdicke von ca. 50 nm erreicht wird, vgl. [35].

Das Front-Zinkoxid setzt sich aus zwei Teilen zusammen, einem intrinsischen und einem mit fünf Gewichtsprozent Aluminium n-dotierten. Beide werden durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die Genauigkeit der Schichtdicke beträgt  $\pm 5\%$ . Ausgangswerte waren ca. 100 nm i-ZnO und ca. 450 nm ZnO:Al. Diese werden zusammen mit einer 50 nm dicken CdS-Schicht als WIN bezeichnet. Eine Reduzierung der

ZnO-Schichtdicken in dieser Struktur auf ca. 100 nm ZnO:Al und 50 nm i-ZnO wird als WINd bezeichnet, vgl. Tabelle 2.3.

**Tabelle 2.3:** Gegenüberstellung der beiden ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Fensterschichten mit unterschiedlichen ZnO-Schichtdicken von  $d_{\text{ZnO:Al}}$  und  $d_{\text{i-ZnO}}$ . Die CdS-Schichtdicke  $d_{\text{CdS}}$  wurde beibehalten.

Probenprefix	$d_{\text{ZnO:Al}}$	$d_{\text{i-ZnO}}$	$d_{\text{CdS}}$
WIN_	~ 450 nm	~ 100 nm	~ 50 nm
WINd_	~ 100 nm	~ 50 nm	~ 50nm

Der Stromabgriff an der dem Licht zugewandten Seite der Solarzelle (ZnO-Seite) erfolgt über ein Nickel-Aluminium-Gitter. Die hufeisenförmige Struktur wurde abwechselnd aus den Elementen aufgedampft.

## 2.5 Nachbehandlung der Proben

Für die Bestimmung der elektrischen Degradation von SnO<sub>2</sub>:F-Substraten durch die CuGaSe<sub>2</sub>Aufdampfung wurden die Absorber nach dem Prozess mechanisch abgekratzt (\_scratch, s. Tab. 2.4). Ergebnisse der daran durchgeführten Vier-Punkt-Messungen werden in Abschnitt 2.6.1 gezeigt.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der Substratgläser der SnO<sub>2</sub>:F-Rückkontakte (s. Abb. 5.4) wurde die SnO<sub>2</sub>-Schicht mittels konzentrierter Salzsäure (30 %-ig) unter Zugabe von Zink-Pulver abgeätzt (\_etch). Es wurde bestätigt, dass die Gläser selbst durch die Behandlung optisch nicht verändert werden.

Zum Anderen ist es aus optischer Sicht interessant, die Veränderung des transparenten leitfähigen Oxids durch den PVD-Prozess nachzuvollziehen. Gegenübergestellt wurden dazu: (1) die Ausgangsschicht, (2) eine den hohen Temperaturen des Abscheideprozesses unterzogene Probe (Heizen für 10 min bei 430 °C und 60 min bei 630 °C in Selen-Atmosphäre, \_heat), sowie (3) ein Substrat nach dem CuGaSe<sub>2</sub>-Wachstum (bei herunter geätztem Absorber, \_process). Zur Auswertung s. Abschnitt 5.1.4.

Das Herunterätzen des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers erfolgte durch eine 0.5 - 2 %-ige Brom-Methanol-Lösung. Eine geringer konzentrierte Lösung (0.08 %-ig) ist als Polier-Ätze bekannt. Absorber des Prozesses 1053 wurden für 15, 30 und 45 s damit behandelt (\_polxs,  $x = 15, 30$  oder  $45$  s)<sup>9</sup>. Strukturelle Charakterisierungen der polierten Proben sind in den Abbildungen 2.6 und 2.7 gezeigt, die optische Auswertung folgt in Abschnitt 4.2.2.

Tabelle 2.4 stellt die Bezeichnungen für die Nachbehandlung der Proben zusammen.

**Tabelle 2.4:** Spezifikation der Proben-Nachbehandlung und der verwendeten Indizierung.

Probenindex	Ausgangsprobe	Behandlung
_etch (für SnO <sub>2</sub> :F)	SnO <sub>2</sub> :F/Glas	Abätzen der SnO <sub>2</sub> :F-Schicht mit konzentrierter Salzsäure und Zn-Pulver
_heat (für SnO <sub>2</sub> :F)	SnO <sub>2</sub> :F/Glas	Temperaturbehandlung analog dem PVD-Prozess
_scratch (für SnO <sub>2</sub> :F)	CuGaSe <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> :F/Glas	CuGaSe <sub>2</sub> -Prozessierung und anschließend mechanisch entfernter Absorber
_process (für SnO <sub>2</sub> :F)	CuGaSe <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> :F/Glas	CuGaSe <sub>2</sub> -Wachstum und anschließend herunter geätzter Absorber (0.5 - 2 % iges Brom-Methanol)
_polxs (für CuGaSe <sub>2</sub> )	CuGaSe <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> :F/Glas	Teilweises Abtragen des CuGaSe <sub>2</sub> -Absorbers durch Brom-Methanol(0.08 %)-Ätzen für $x$ s

<sup>9</sup>Diese Polierexperimente fanden am ENSCP, Paris, statt.

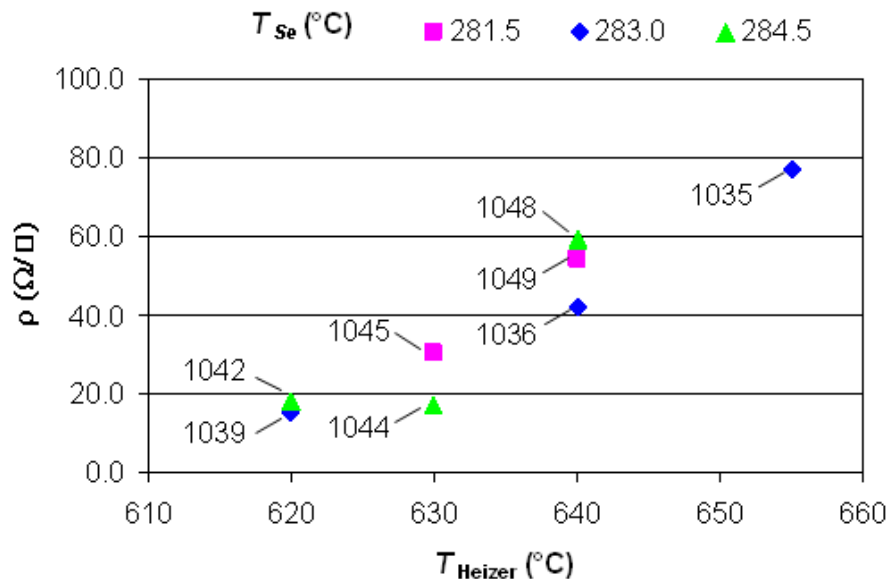
## 2.6 Ausgewählte Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Eigenschaften der hergestellten Proben diskutiert. Sie dienen der Begründung der Wahl der Parameter des PVD-Prozesses (Vier-Punkt-Messungen, Abschnitt 2.6.1), liefern Zusatzinformationen für die optische Modellierung (strukturelle Charakterisierung, Abschnitt 2.6.2) bzw. motivieren die Notwendigkeit der Entwicklung eines optischen Modells der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (erste optische Untersuchungen, Abschnitt 2.6.3).

### 2.6.1 Vier-Punkt-Messungen

Die Veränderung des SnO<sub>2</sub>:F durch die Prozessierung wurde eingehend untersucht. Dazu wurde einerseits der Schichtwiderstand, bestimmt durch eine Vier-Punkt-Messung, betrachtet. Den Messungen an den Ausgangssubstraten (s. Tab. 2.1) werden Werte nach dem Prozess gegenübergestellt. Die zugehörigen Proben wurden durch mechanisches Abkratzen des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers (\_scratch, s. Tab. 2.4) nach der physikalischen Gasphasenabscheidung erhalten. Der Vergleich mit den Ausgangs-Substraten erlaubte Aussagen über die maximale Substrattemperatur, bis zu der in guter Näherung ein Erhalt der elektrischen Eigenschaften gewährleistet ist, und bestimmt dadurch die Wahl der in Abschnitt 2.3 gegebenen Temperatur  $T_{\text{Heizer}}$ . Andere Untersuchungen der SnO<sub>2</sub>:F-Degradation werden in Abschnitt 5.1.4 folgen.

Abbildung 2.4 zeigt den Widerstand von SnO<sub>2</sub>:F-Schichten vom Typ Pilkington (s. Tab. 2.1) aus den angegebenen PVD-Prozessen (s. Tab. 2.2) mit der Nachbehandlung \_scratch. Die Ergebnisse der Vierpunktmessungen illustrieren, wie der Schichtwiderstand des SnO<sub>2</sub>:F durch die Prozessierung ansteigt. Bei einer Heizertemperatur bis 630 °C ist ein Anstieg auf gut das Doppelte der bestätigten Herstellerangabe von 8 Ω/□ zu beobachten. Ab Temperaturen größer als 630 °C erfolgt ein deutlicher Anstieg: ca. 50 Ω/□ wurden in Folge von  $T_{\text{Heizer}} = 640^\circ\text{C}$  gemessen, bei 650 °C waren bereits knapp 80 Ω/□ zu verzeichnen. Die Werte zeigen keine deutliche Abhängigkeit von der Selentemperatur. Schwankungen innerhalb der Messungen bei einer Heizertemperatur sind zu beobachten, selbst für identische Selentemperaturen. Klar sichtbar bleibt jedoch ein signifikanter Widerstandsanstieg bei Heizertemperaturen ab 640 °C. Deshalb wurde dieser Wert als oberste Grenze für die Prozesstemperaturen gewählt.



**Abbildung 2.4:** SnO<sub>2</sub>:F Typ Pilkington (s. Tab. 2.1) nach dem PVD-Prozess (Parameter für die Prozesse mit den Nummern 10yz s. Tab. 2.2) bei abgekratztem Absorber (Probenbehandlung nach Tab. 2.4): Schichtwiderstand gemäß Vier-Punkt-Messungen der Proben Pilk\_10yz\_scratch als Funktion von Heizer- und Selentemperatur

Ein guter Erhalt der elektrischen Eigenschaften bei der Prozessierung ist eine wesentliche Voraussetzung für die Wahl eines geeigneten transparenten Rückkontakts für eine Topsolarzelle. Weitere Details werden in Abschnitt 5.1 diskutiert.

### 2.6.2 Strukturelle Charakterisierung

Strukturelle Untersuchungen liefern wichtige Informationen für die optische Modellierung der Proben und sollen daher vorab dargestellt werden. Zur strukturellen Charakterisierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle wurden Aufnahmen des Absorbers wie auch verschiedener Schichtkombinationen erstellt. Für Abbildungen der Oberfläche, insbesondere aber der Probenquerschnitten, wurde auf Rasterelektronenmikroskopie (REM/SEM) zurückgegriffen. Hinsichtlich der Bestimmung der Oberflächenrauigkeit dienten Rasterkraftmikroskopische (AFM) Aufnahmen. Zunächst werden die SEM-Querschnitte von CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern auf verschiedenen Substraten gezeigt. Dann folgt die Oberflächenansicht des CuGaSe<sub>2</sub> und der Vergleich von Proben unterschiedlichen Rauigkeiten. Die Bestimmung der mittleren Oberflächenrauigkeit aus AFM-Aufnahmen ist dargestellt. Am Ende stehen erneut SEM-Querschnittsaufnahmen, diesmal der Fensterschicht (ZnO:Al/i-ZnO/CdS). Die Abschätzung der Schichtdicken wird hieran verdeutlicht.

#### CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber auf verschiedenen Substraten

Die in Abbildung 2.5 gezeigten Querschnittsaufnahmen von CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern auf verschiedenen Substraten wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Leo 1530 Gemini von Zeiss<sup>10</sup> unter einem Kippwinkel von 70° aufgenommen.

Das unterschiedliche Kornwachstum in Abhängigkeit von der Unterlage ist deutlich sichtbar. Abbildung 2.5(a) lässt die typische Verteilung kleinerer Körner CuGaSe<sub>2</sub> unmittelbar an einem Molybdän-Rückkontakt, gefolgt von größeren Strukturen Richtung Probenoberfläche, erkennen. Auf reinem Glas-Substrat ((b)) ist die Kornverteilung homogener, wenn auch von insgesamt kleineren Strukturen geprägt. Der Übergang zu SnO<sub>2</sub>:F als transparentem leitfähigen Rückkontakt zeigt zum Teil erneut die auf Molybdän beobachtete Kornverteilung (vgl. (a) mit den Substraten SnO<sub>2</sub>:F Typ AsahiU ((d)) und SnO<sub>2</sub>:F Typ Solaronix 10 ((e))). Allgemein sind die Körner auf SnO<sub>2</sub>-Substrat ((c)-(f)) durchschnittlich kleiner als auf Molybdän ((a)), jedoch vergleichbar mit dem Wachstum auf Glas ((b)). Letztere Beobachtung ist von großer Bedeutung hinsichtlich der optischen Modellierung, welche von der Beschreibung der Einzelschicht auf Glassubstrat ausgeht und die dadurch erhaltenen Parameter auf die Schicht im kompletten Stapel der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle, also auf SnO<sub>2</sub>:F-Substrat, überträgt (vgl. hierzu die Diskussion in Abschnitt 5.3.2).

#### CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten

Hinsichtlich der optischen Modellierung des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers wird in Abschnitt 4.2.2 der Einfluss der Oberflächenrauigkeit untersucht. Die dazu gemäß Abschnitt 2.3 hergestellten und mit Brom-Methanol-Ätze entsprechend der in Abschnitt 2.5 gegebenen Bedingungen nachbehandelten Proben wurden mit Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Abbildung 2.6 vergleicht eine CuGaSe<sub>2</sub>-Probe auf Glas vor ((a)) und nach ((b)) 30 s Brom-Methanol-Behandlung. Die Glättung der Oberfläche ist in den SEM-Aufsichten offensichtlich. Unterschiede zwischen den Körnern sind nach dem Ätzen nicht mehr auszumachen. Bestehen bleiben jedoch die Lehrstellen; an diesen "Löchern" kann die Oberflächenbehandlung nichts ändern.

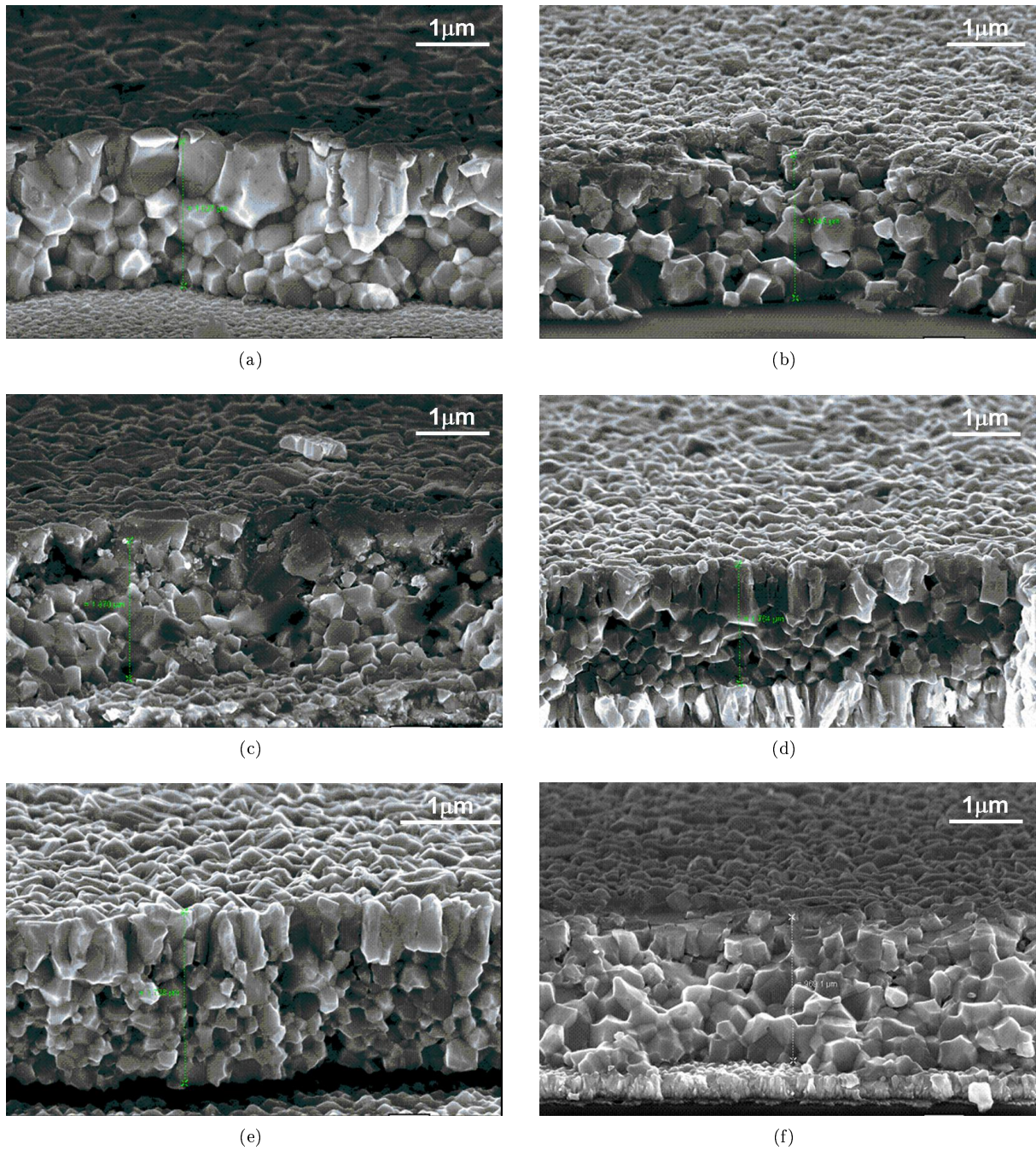
Auch Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen zeigen deutlich die Oberflächenveränderung, s. Abbildung 2.7(a) und (b). Dargestellt ist eine CuGaSe<sub>2</sub>-Probe auf SnO<sub>2</sub>:F vor und nach 30 s Polieren. Die aus den Bildern bestimmten Höhenverteilungen, gezeigt in (c) und (d), ermöglichten die Bestimmung der mittleren Rauigkeit. Es ergab sich ein Absinken von 29 auf 17 nm. Das verwendete Mikroskop war ein AFM von Nanotec, kombinierte mit der Software WSxM<sup>11</sup>.

Die Resultate dieser strukturellen Untersuchungen werden für die Beschreibung der optischen Eigenschaften der Brom-Methanol-behandelten Proben in Abschnitt 4.2.2 einen wichtigen Vergleichspunkt darstellen und dazu beitragen, das optische Modell abzusichern. Ergänzend werden dort Ergebnisse von Schichtdickenbestimmungen mittels SEM gegeben (Tab. 4.2), für die hier jedoch keine Auflistung von Abbildungen gegeben wird. Vielmehr wird am Beispiel des Frontkontakts die Bestimmung der Schichtdicken aus den Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen dargestellt.

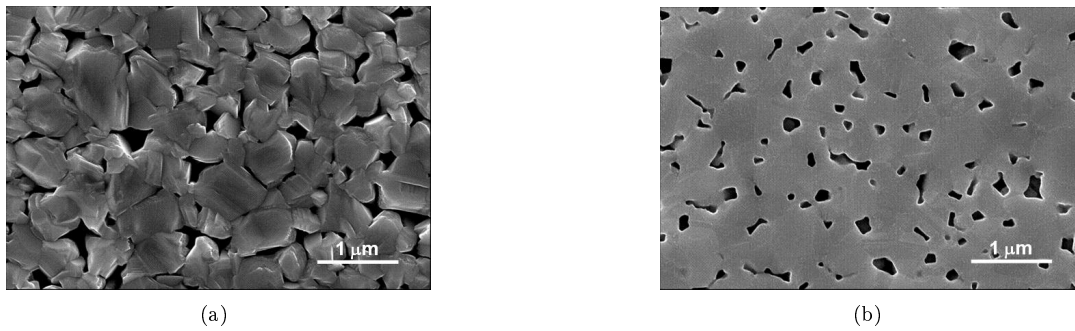
<sup>10</sup>www.zeiss.de

<sup>11</sup>www.nanotec.es

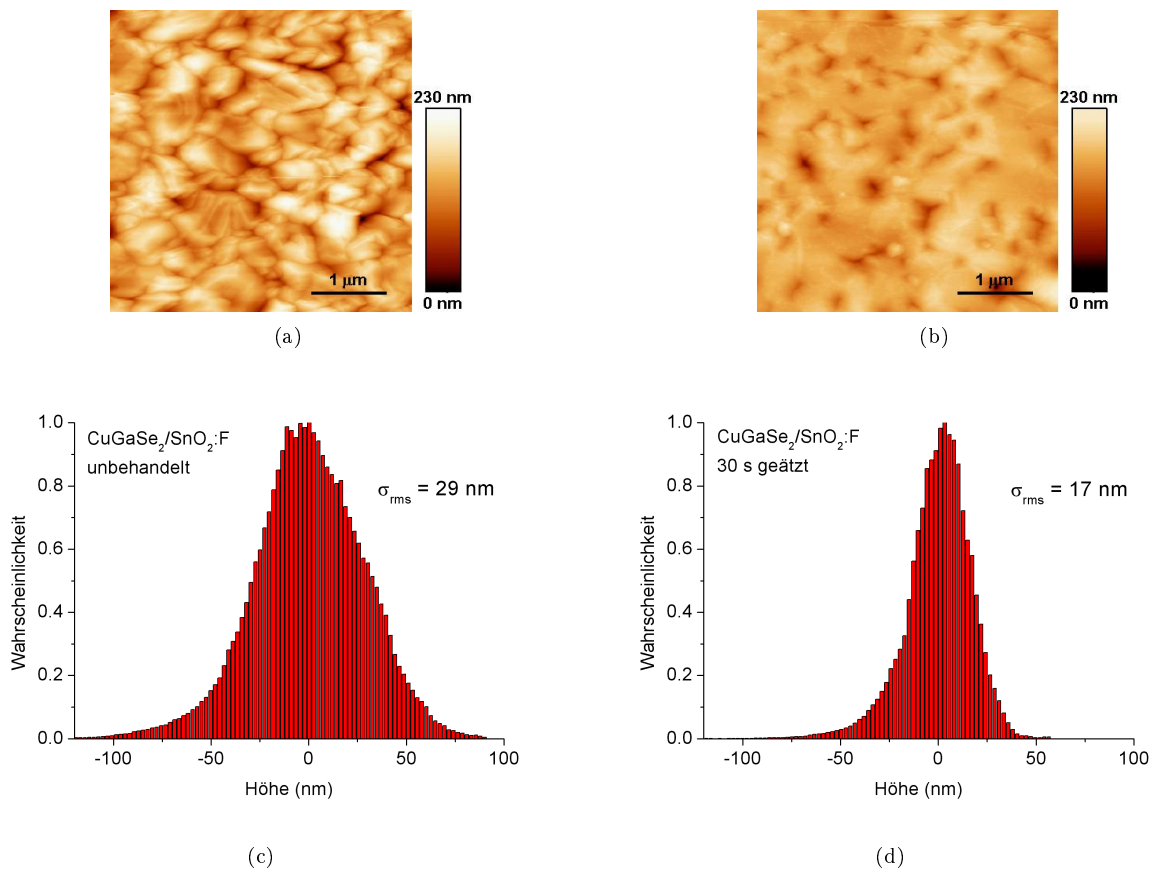




**Abbildung 2.5:** SEM-Querschnittsaufnahmen (Kippwinkel 70°) von CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern auf verschiedenen Substraten: (a) Molybdän, (b) Glas, (c) SnO<sub>2</sub>:F Typ Pilkington, (d) SnO<sub>2</sub>:F Typ AsahiU, (e) SnO<sub>2</sub>:F Typ Solaronix 10, (f) SnO<sub>2</sub>:F Typ Solaronix 15 (zu den Substraten vgl. Tab. 2.1).



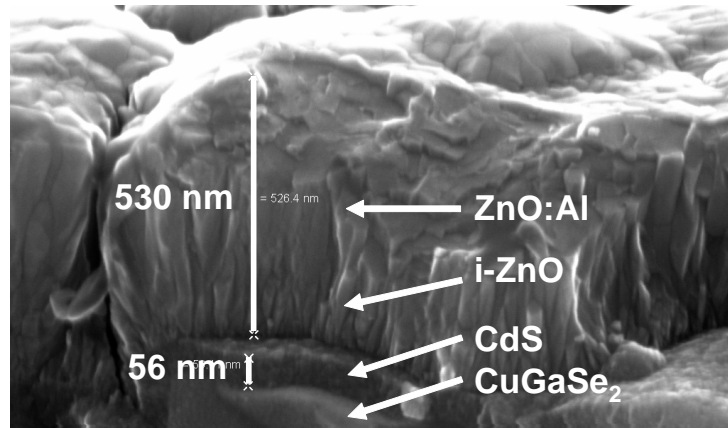
**Abbildung 2.6:** Elektronenmikroskopische Aufsicht eines CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers auf Glas: (a) unbehandelt und (b) 30 s Brom-Methanol geätzt. (Proben 1053\_Glas und 1053\_Glas\_pol30s, vgl. Tab. 2.2, 2.4)



**Abbildung 2.7:** AFM-Aufnahmen eines CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers auf SnO<sub>2</sub>:F (a) vor und (b) nach 30 s Brom-Methanol-Ätzen. (c) und (d) zeigen die zugehörigen aus den Aufnahmen erzeugten Histogramme, aus denen sich der Wert der mittleren quadratischen Oberflächenrauigkeiten  $\sigma_{\text{rms}}$  ergibt. (Proben 1053\_Pilk und 1053\_Pilk\_pol30s, vgl. Tab. 2.2, 2.4)

### Frontkontakt

Abbildung 2.8 zeigt die aus ZnO:Al/i-ZnO/CdS zusammengesetzte Fensterschicht einer CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle. Die Querschnittsaufnahme erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop unter einem Kippwinkel von 70°. Aufgrund der zugehörigen Geometrie des Messaufbaus sind die eingetragenen Längen mit einem



**Abbildung 2.8:** Querschnittsaufnahme der Fensterschichten einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle. Abgebildet mit Rasterelektronenmikroskopie unter einem Kippwinkel von 70°.

Faktor  $1/\sin 70^\circ$  zu korrigieren. Es ergeben sich für die Schichtdicke des CdS ca. 60 nm und für ZnO (intrinsisch plus Aluminium-dotiert) ca. 560 nm. Diese Werte sind Richtgrößen für die optische Modellierung in Abschnitt 5.2.1.

### 2.6.3 Erste optische Untersuchungen

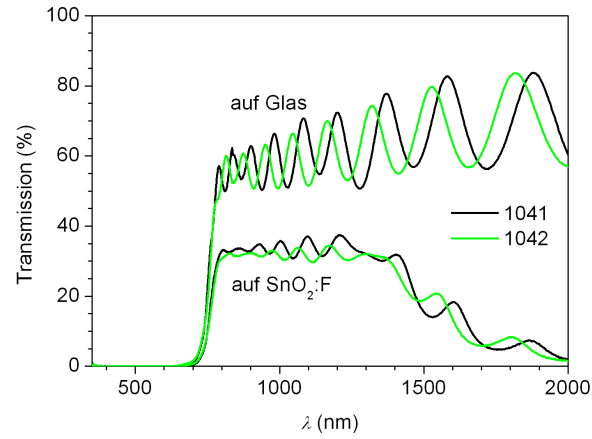
Transmissions- und Reflexionsmessungen wurden mit den UV-Vis-Spektrophotometern Cary 500 von Varian<sup>12</sup>, sowie Lambda 950 von PerkinElmer<sup>13</sup> aufgenommen. Die Optik steht im Zentrum dieser Arbeit. Der Grund dafür ergibt sich aus den Beobachtungen erster optischer Messungen:

Die Transmission einer realen Solarzelle der Struktur ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas (vgl. Abb. 2.1) wurde in Abbildung 1.9 gezeigt. Mit durchschnittlich 60 % nahe der Bandkante (bei 1.68 eV) und signifikantem Abfall zu größeren Wellenlängen hin weicht sie deutlich von der theoretisch vollständigen Transmission in diesem Energiebereich ab.

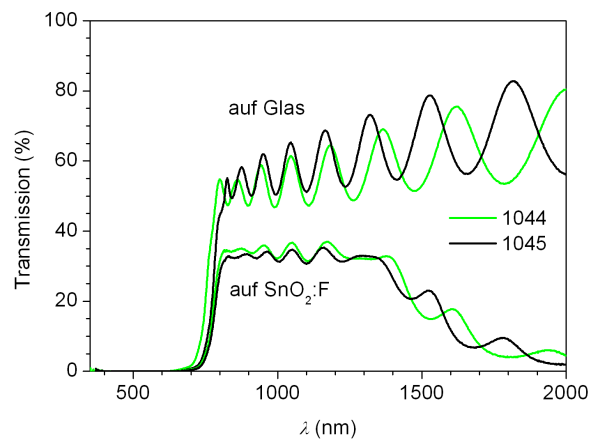
Abbildung 2.9 zeigt die Transmissionen von CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten auf Glas bzw. auf SnO<sub>2</sub>:F unter Variation der Parameter des PVD-Prozesses (vgl. hierzu Abschnitt 2.3.1). Die Heizer-Temperatur wurde von 620 °C (a) über 630 °C (b) auf 640 °C (c) erhöht. Dabei wurden jeweils zwei Selen-Temperaturen (281.5 °C, schwarz/dunkel und 284.5 °C, grün/hell) gewählt (vgl. Tab. 2.2 zu den Proben 1041, 1042, 1044, 1045, 1048 und 1049). Obwohl diese beiden Temperaturen Haupteinflussfaktoren des CuGaSe<sub>2</sub>-Wachstums sind, wurde keine wesentliche Änderung der Transmission durch ihre Variation beobachtet: Auf Glas lag die mittlere Transparenz knapp unterhalb der Bandlücke stets unter 60 %. Die insgesamt nur geringfügig über 30 %-ige Transmission auf transparentem Rückkontakt lag in der Wahl des SnO<sub>2</sub>:F-Typs begründet (Pilkington), ein anderes Substrat konnte bessere Ergebnisse liefern (zu den SnO<sub>2</sub>:F-Typen vgl. Tab. 2.1, zu deren optischen Verhalten Abschnitt 5.1). Ein Anstieg der Heizer-Temperatur war auf den Glassubstraten mit einem leichten Transmissionsabfall von ca. 55 % bei 620 °C ((a)) auf 51 % bei 640 °C ((c)) begleitet, während das Verhalten auf SnO<sub>2</sub>:F tendenziell entgegengesetzt war (31 % bei 620 °C und 33% bei 640 °C). Diese Beobachtung erschien widersprüchlich zur Verschlechterung der Eigenschaften transparenter leitfähiger Oxide bei hohen Temperaturen (s. hierzu Abschnitt 5.1.4). Unklare Tendenzen fanden sich auch bei der Variation der Selentemperatur. Eine Erhöhung von 281.5 °C auf 284.5 °C zeigte in (a) eine verringerte Transparenz auf SnO<sub>2</sub>:F bei vergleichbarer auf Glas, eine erhöhte auf SnO<sub>2</sub>:F bei verringerter auf Glas (b) und eine vergleichbare auf SnO<sub>2</sub>:F bei erhöhter auf Glas in (c). Verschiebungen in den Interferenzen waren auf geringfügige Änderungen der Schichtdicken zurückzuführen. Es ließ sich kein Schluss ziehen, welche Prozessparameter die Favoriten für CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten mit höchstmöglicher Transmission sind. Ihr Einfluss konnte als nachgeordnet betrachtet werden, denn eine signifikante Leistungssteigerung durch systematische Veränderungen beim Aufdampfprozess schien ausgeschlossen.

<sup>12</sup> www.varianinc.de

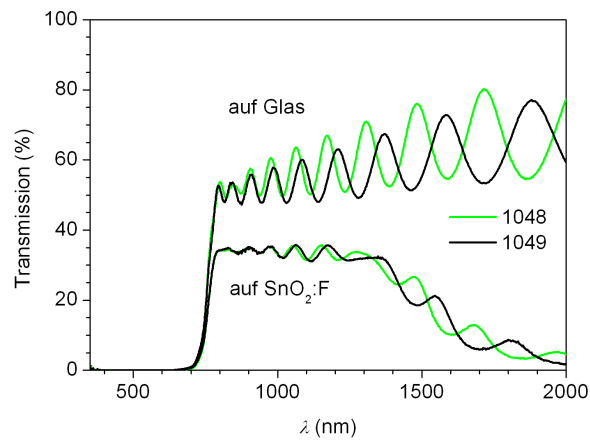
<sup>13</sup> www.perkinelmer.com



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 2.9:** Transmission von CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten auf Glas und SnO<sub>2</sub>:F (Typ Pilkington, vgl. Tab. 2.1) unter Variation der Prozessparameter Heizer-Temperatur (620 °C in (a), 630 °C in (b) und 640 °C in (c)) und Selentemperatur (281.5 °C schwarze/dunkle Kurven und 284.5 °C grüne/helle Kurven). Details zu den Prozessen mit den angegebenen Nummern sind in Tabelle 2.2 gegeben.

*Die Herausforderung der geringen Transmission der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle der Ausgangsstruktur (zu dieser s. Abb. 2.1) war nicht aus prozesstechnischer Sicht zu lösen. Hierfür ist eine grundlegende Verbesserung nötig, wofür ein fundamentales Verständnis der optischen Verlustursachen Voraussetzung ist. Auf diesem Hintergrund wird ein optisches Modell der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle entwickelt, das Ausgangspunkt für eine Optimierung darstellt.*



# Kapitel 3

## Grundprinzipien der Dünnschichtoptik

Optische Grundprinzipien sind Ausgangspunkt für Charakterisierung und Verständnis der Transparenz der Topzelle und sollen daher zusammengestellt werden (Abschnitt 3.1). Die Absorption einer halbleitenden Schicht wird unter den Aspekten der fundamentalen Absorption (Abschnitt 3.2) und der Absorption durch freie Ladungsträger (Abschnitt 3.3) diskutiert. Die Optik dünner Schichten (Abschnitt 3.4) bildet den Übergang zur Beschreibung optischer Eigenschaften im Modell: Abschnitt 3.5 stellt die Diplot-Modellierung vor und Abschnitt 3.6 erläutert das Konzept der in dieser Arbeit gezeigten optischen Modellierung.

### 3.1 Optische Grundprinzipien

Für Details zu den in diesem Abschnitt zusammengestellten Informationen vgl. die einschlägige Literatur, z.B. Pankove [36] oder Stenzel [37].

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Abnahme der Intensität  $I$  elektromagnetischer Strahlung im Vergleich zu ihrem Ausgangswert  $I_0$  nach Zurücklegen eines Weges  $x$  in einem absorbierenden Medium mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} . \quad (3.1)$$

Diese Gleichung mag suggerieren, dass aus der gemessenen Transmission durch eine Schicht direkt deren Absorptionsvermögen bestimmt werden kann. In der Realität sind jedoch Reflexionen zu berücksichtigen. Es gilt die Beziehung

$$R + A + T = 1 , \quad (3.2)$$

mit der Reflexion  $R$ , der Absorption  $A$  und der Transmission  $T$ . (Zum Erreichen des Summenwertes 1 müssen jeweils die totalen Werte, d.h. gerichtete und gestreute Anteile der Reflexion und Transmission betrachtet werden.) Gleichung 3.1 lautet unter Berücksichtigung dieses Aspekts

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} , \quad (3.3)$$

wobei  $d$  die Dicke der Schicht ist. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich in dieser Näherung zu

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1 - R}{T} . \quad (3.4)$$

Der Ansatz erlaubt erste Abschätzungen, bedeutet aber besonders im Hinblick auf dünne Filme eine wesentliche Vereinfachung.

Die Definition des wellenlängen- $(\lambda)$ -abhängigen Absorptionskoeffizienten als

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.5)$$

stellt den Zusammenhang zum komplexen Brechungsindex



$$\bar{n} = n + ik \quad (3.6)$$

mit (realem) Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  her.

Die dielektrische Funktion

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (3.7)$$

steht mit dem komplexen Brechungsindex  $\bar{n}$  in direktem Zusammenhang über

$$\epsilon = \bar{n}^2 = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + 2ink. \quad (3.8)$$

Daher kann ein physikalisches Modell entweder für  $\epsilon$  oder für  $n$  und  $k = \alpha \frac{\lambda}{4\pi}$  (Gl. 3.5) angegeben werden. Beiträge zur dielektrischen Funktion beruhen allgemein auf der Bandlücke des Materials und eventuell vorhandenen parasitären Absorptionen (Urbach-Ausläufer, Defekte), Absorption durch freie Ladungsträger, sowie einem Gitteranteil.

### 3.2 Fundamentale Absorption in halbleitenden Schichten

Die Energie- ( $E$ -)abhängige Absorption eines Halbleiters ist im Wesentlichen von Interband-Übergängen, d.h. von der Bandlücke  $E_g$ , bestimmt. Für den Absorptionskoeffizienten gilt unter Annahme parabolischer Bänder:

$$\alpha(E) = \frac{a}{E} (E - E_g)^{x_g}, \quad E > E_g. \quad (3.9)$$

Es gilt  $x_g = 0.5$  für einen direkten Halbleiter, wie es die Chalkopyrite sind.  $a$  ist der durch quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeiten gegebene Absorptionsvorfaktor.

Nur im Idealfall sind die erlaubten Zustände von Valenz- und Leitungsband exakt durch die Bandlückenenergie des Halbleiters getrennt. Real gibt es sogenannte *Urbach-tails*, in die Bandlücke hineinreichenden Zustände, deren Ursache Urbach nicht genau wusste [38] (heute: Fluktuationen von Bindungswinkeln), und die sich durch einen exponentiell abfallenden Beitrag zum Absorptionskoeffizienten nähern lassen [36, 39]:

$$\alpha(E) \sim e^{(E - E_g)/E_U}, \quad E < E_g, \quad (3.10)$$

$E_U$  Urbachenergie.

Die Band-Band-Absorption einschließlich Bandverbreiterungen kann als Kombination von Gleichung 3.9 und Gleichung 3.10 formuliert werden als [10]

$$\alpha(E) = \frac{k_1 E_U e^{\frac{k_2(E_g - E)}{E_U}} + \frac{a \cdot (E - E_g)^{x_g}}{E}}{e^{\frac{(k_2 + 1)(E_g - E)}{E_U} + k_3} + 1}, \quad (3.11)$$

mit den freien Parametern "Höhe"  $k_1$ , "Lage"  $k_3$ , und "Glättung"  $k_2$ , von denen nur  $k_1$  als Gewichtungsfaktor des Urbachanteils eine physikalische Bedeutung hat (vgl. hierzu auch die Begründung der Wahl der Parameter in Abschnitt 4.1.1).

Weitere Absorption unterhalb der Bandlücke ist durch Materialdefekte bedingt. Ein Ansatz zur pauschalen Berücksichtigung von Absorption durch Defekte in der Bandlücke ist ein exponentieller Beitrag zum Absorptionskoeffizienten in der Form

$$\alpha_D(E) = A_D \cdot e^{(E_g - E)/x_D}, \quad E < E_g, \quad (3.12)$$

mit dem Defektvorfaktor  $A_D$  und einem möglichen Defektexponenten  $x_D$  zur Bestimmung von Stärke und energetischer Tiefe dieser Material-Nichtidealitäten.

Als additive Überlagerung von Band-Band-Absorption und Defektbeitrag lautet der Koeffizient der fundamentalen Absorption des Halbleiters

$$\alpha_g = \alpha + \alpha_D. \quad (3.13)$$



Hieraus ergibt sich nach Gleichung 3.5 der Imaginärteil  $k$  des Brechungsindex. Für den Realteil lässt sich ein Ein-Oszillator-Modell ansetzen, definiert durch [10]

$$n^2 - 1 = \frac{E_R^2 (n_\infty^2 - 1) \sqrt{1 + D_b}}{\sqrt{(E_R^2 - E^2)^2 + (D_b E_R^2)^2}}, \quad (3.14)$$

mit der Resonanzenergie  $E_R$  und der Dämpfungskonstante  $D_b$ . Für  $E_R \gg E$  und kleine  $D_b$  nähert sich  $n$  dem Wert  $n_\infty = n(E = 0)$ .

Mit Gleichung 3.13 und Gleichung 3.14 ist der Brechungsindex eines Halbleiters beschrieben. Berücksichtigt wurden hier noch keine Absorptionen durch freie Ladungsträger.

### 3.3 Absorption durch freie Ladungsträger

Im Bereich großer Wellenlängen tragen bei leitfähigen Materialien die freien Ladungsträger erheblich zur dielektrischen Funktion bei. Der entsprechende Term des Drude-Modells lautet [40]

$$\epsilon(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\omega_\tau} \quad (3.15)$$

mit der Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (3.16)$$

( $N$ : Ladungsträgerdichte,  $e$ : Elementarladung,  $\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante,  $m^*$ : effektive Masse) und der Dämpfungsfrequenz

$$\omega_\tau = \frac{Ne^2}{m^* \sigma} \quad (3.17)$$

( $\sigma$ : Leitfähigkeit). Eine Erweiterung bietet die Einführung einer Bindungsenergie  $E_B$ , um die Ladungsträger als schwach gebunden zu beschreiben. Ausgedrückt in Energien lautet der erweiterte Drude-Term [10]:

$$\epsilon_{FL} = -\frac{(\hbar\omega_p)^2}{E^2 - E_B^2 - iE \cdot \hbar\omega_\tau}. \quad (3.18)$$

Dies addiert sich mit dem Bandkantenbeitrag, erhältlich aus Gleichungen 3.13 und 3.14, sowie dem Gitterbeitrag  $\epsilon_r = n_\infty^2$  zur gesamten dielektrischen Funktion

$$\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_g + \epsilon_{FL}. \quad (3.19)$$

### 3.4 Optik dünner Schichten

Transmission und Reflexion an der Grenzfläche von Material 1 mit Brechungsindex  $\bar{n}_1$  zu Material 2 ( $\bar{n}_2$ ) sind über die Fresnel-Koeffizienten

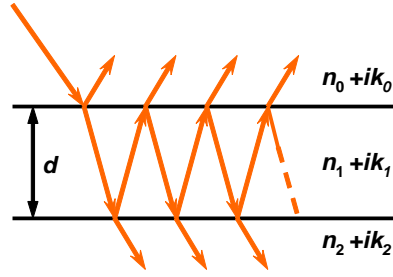
$$r_{12} = \frac{\bar{n}_1 - \bar{n}_2}{\bar{n}_1 + \bar{n}_2} \quad \text{und} \quad t_{12} = \frac{2\bar{n}_1}{\bar{n}_1 + \bar{n}_2} \quad (3.20)$$

gegeben als

$$R_{12} = |r_{12}|^2 \quad \text{bzw.} \quad T_{12} = |t_{12}|^2. \quad (3.21)$$

Für eine dünne planparallele Schicht mit Brechungsindex  $\bar{n}_1$  zwischen zwei Medien mit  $\bar{n}_0$  und  $\bar{n}_2$  gilt:

$$R = R_{01} + \frac{T_{01}^2 R_{12} e^{-2\alpha d}}{1 - R_{12} R_{10} e^{-2\alpha d}} \quad \text{und} \quad T = \frac{T_{01} T_{12} e^{-2\alpha d}}{1 - R_{12} R_{10} e^{-2\alpha d}}. \quad (3.22)$$



**Abbildung 3.1:** Einfache und mehrfache Reflexionen und Transmissionen an einer dünnen planparallelen Schicht der Dicke  $d$  mit Brechungsindex  $\bar{n}_1$  zwischen zwei Medien mit  $\bar{n}_0$  und  $\bar{n}_2$ .

Dabei sind zwar an den Grenzflächen mehrfach reflektierte Strahlen berücksichtigt (vgl. Abb. 3.1), allerdings noch nicht deren kohärente Überlagerung. Erst die Betrachtung der Phasenänderung  $\Delta\varphi$  der elektromagnetischen Welle beim Durchgang durch das Medium kann das Zustandekommen von Interferenzen in den Transmissions- und Reflexionsspektren erklären. Es gilt [36]:

$$\Delta\varphi(\lambda) = 2\pi \frac{n}{\lambda} x, \quad (3.23)$$

sodass die Interferenzextrema in der Transmission einer Schicht der Dicke  $d$  der Beziehung genügen

$$2nd = m\lambda, \quad (3.24)$$

mit  $m$  ganzzahlig für die Maxima und halbzahlig für die Minima. Demzufolge können die Interferenzmuster zur Schichtdickenbestimmung herangezogen werden, indem die Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda'$ , an denen zwei benachbarte Minima oder Maxima auftreten, ausgewertet werden zu

$$d = \frac{1}{4n\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right)}. \quad (3.25)$$

Umgekehrt kann eine Schichtdicke genau so eingestellt werden, dass sich die an Vorder- und Rückseite der Schicht reflektierten Strahlen gerade gegenseitig auslöschen. Diese destruktive Interferenz wird bei Antireflexbeschichtungen ausgenutzt. Gleichung 3.25 liefert die zugehörige ‘‘Lambda-Viertel’’-Beziehung

$$d = \frac{\lambda}{4n}, \quad (3.26)$$

bei der Auslöschung auftritt, mit  $d$  Schichtdicke,  $\lambda$  Wellenlänge und  $n$  Realteil des Brechungsindex der betrachteten Schicht.

Für Antireflexschichten gilt eine weitere Bedingung, die sich aus den fundamentalen Gleichungen für Grenzflächenreflexionen (Gl. 3.20 ff.) ableiten lässt. Aus der Maximierung der Gesamttransmission  $T_{12} \cdot T_{01} = (1 - R_{12})(1 - R_{01})$ , und ohne Berücksichtigung von Absorptionen, ergibt sich die Bedingung, dass der Brechungsindex  $n$  einer Antireflexschicht das geometrische Mittel der Brechungsindizes der beiden benachbarten Materialien betragen sollte. Es gilt die Beziehung (vgl. auch [41, 42])

$$n = \sqrt{n_1 \cdot n_2}, \quad (3.27)$$

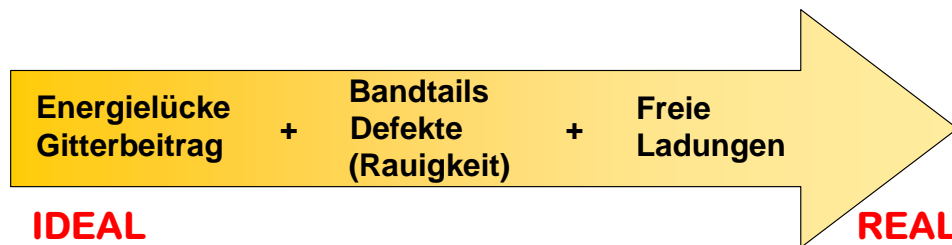
wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Brechungsindizes der beiden Materialien sind, zwischen welche die Antireflexschicht eingebracht wird. Diese zweite Forderung ergibt sich bereits ohne Details der Dünnschichtoptik.

Zur korrekten Beschreibung eines Multi-Dünnschicht-Systems sind alle, auch die mehrfachen, Durchgänge der elektromagnetischen Strahlung durch die einzelnen Schichten inklusive deren kohärenter Überlagerung zu berücksichtigen. Eine umfassende Beschreibung ist über die Transfermatrixmethode zugänglich, s. Harbecke [43]. Die Rückrechnung des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex aus Transmissions- und Reflexionswerte ist hier keinesfalls mehr geschlossen möglich. Dies ist bereits bei einem einzelnen Film auf Substrat mit aufwändigen numerischen Rechnungen verbunden. Eine Beschreibung optischer Messkurven und die Extraktion von Daten des Brechungsindex erfolgt vielmehr auf Basis physikalischer Modelle verbunden mit den Materialcharakteristika. Auf diesem Ansatz beruht das in der vorliegenden Arbeit zum Aufbau des optischen Modells verwendete Modellierungs-Programm Diplot [10].

### 3.5 Diplot-Modellierung

Die optische Modellierung erfolgte im Diplot-Programm von Lotter [10] ausgehend von den Prinzipien der Dünnschichtoptik. Die optischen Messkurven wurden unter Angabe materialspezifischer Kenngrößen beschrieben. Zu diesen zählen die fundamentalen optischen Größen wie Bandlücke und  $n$ -typ, sowie Grenzwert des Brechungsindex. Aus optischer Sicht nicht-ideale Eigenschaften wie Bandverbreiterungen, Defekte und freie Ladungsträger führen zu parasitärer Absorption. Oberflächenrauigkeit spielt eine weitere Rolle. Die physikalischen Gleichungen zur Verknüpfung der optischen mit diesen materialspezifischen Größen wurden in Abschnitt 3.2 und 3.3 dargestellt. Oberflächenrauigkeit wird durch einen Streukoeffizienten  $s_k$ , welcher die verminderte Kohärenz in der Überlagerung von Mehrfachreflexionen beschreibt, erfasst. Außerdem lässt sich bei der Berechnung der optischen Größen, die eine Funktion der Schichtdicke sind, eine integrale Mittelung über den Bereich  $\Delta d$  (Dickenvariation) um  $d$  einführen.

Eine korrekte Modellierung der optischen Eigenschaften eines realen Materials ist in der Regel nur unter Berücksichtigung verschiedenen Nicht-Idealitäten möglich. Sind letztere bestimmt, lassen sich Rückschlüsse auf das ideale Verhalten ziehen. Hierauf basieren die Unterscheidung und Nomenklatur “ideale(r/s)” versus “reale(r/s)”/“realistische(r/s)” Fall/Betrachtung/Material. Abbildung 3.2 verdeutlicht den Übergang.



**Abbildung 3.2:** Übergang von “idealen” (idealisierten) zu “realen” (realistischen) Materialien/Materialeigenschaften durch zusätzliche Berücksichtigung optisch gesehener Nicht-Idealitäten (Bandverbreiterungen, Defekte, Freie Ladungen, Rauigkeit) - in Diplot-Modellierung ([10] und Anhang A.1).

Die Beschreibung in der Diplot-Modellierung bringt das beobachtete Transmissions- und Reflexionsverhalten mit Materialcharakteristika der einzelnen Schichten in Zusammenhang und ermöglicht dadurch die Zuordnung von Transmissionsverlusten zu eben diesen Eigenschaften (s. Abb. 6.2). Außerdem können für den realen Fall, wie auch für die daraus abgeleitete idealisierte Situation, Datensätze des wellenlängenabhängigen Brechungsindex extrahiert werden (Werte s. Tab. D.1 im Anhang). Sie stellen eine vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften der Materialien dar und dienen dadurch als Grundlage für weiterführende optische Modellierungen (z.B. SunShine, Abschnitt 6.1.2). Ziel und Zweck, sowie Eingangs- und Ausgangsgrößen optischer Modellierungswerkzeuge sind in Anhang A zusammengestellt.

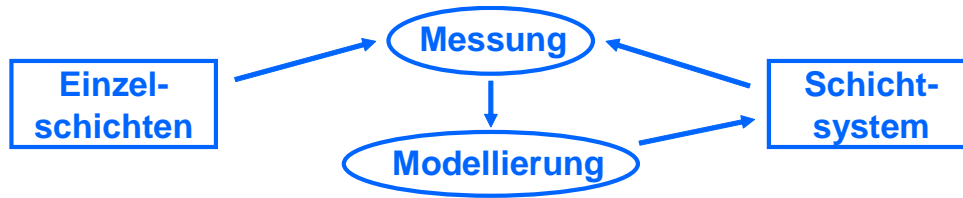
### 3.6 Konzept der optischen Modellierung

Zur vollständigen Beschreibung des Transmissions- und Reflexionsverhaltens der transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle wurde folgender Ansatz gewählt (vgl. Abb. 3.3):

Zunächst erfolgte die vollständige Charakterisierung aller Einzelschichten der Stapelfolge der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle (s. Kap. 4 bis 5.2). Entsprechend der für die Zellherstellung typischen Parameter (vgl. hierzu Kap. 2) wurden die Schichten separat auf Glassubstraten präpariert. Während für  $\text{CuGaSe}_2$  Standard-Natronkalk-Glas verwendet wurde, ist zur Spezifizierung der Bandkante der Materialien der Fensterschicht Quarzglas besser geeignet. Das  $\text{SnO}_2$ :F-Substratglas wurde in Kombination mit der transparenten leitfähigen Schicht vom Hersteller bezogen. Von allen Einzelschichten wurden Transmission und Reflexion mit einem UV-Vis-Spektrophotometer experimentell bestimmt. Für diese Messkurven erfolgte dann die Modellierung im Diplot-Programm. Abgesichert durch weitere Experimente und Untersuchungen und deren Analysen wurde jede Schicht durch einen umfassenden Satz von Modellierungs-Parametern beschrieben (s. Anhang B).

Basierend auf diesen Daten ließ sich der Stapelaufbau in der optischen Modellierung vollziehen. Parallel dazu wurden auch experimentell die verschiedenen in der Topzelle auftretenden Kombination - Fenster (=  $\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{CdS}$ ),  $\text{CuGaSe}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ , Fenster/ $\text{CuGaSe}_2$ , sowie Fenster/ $\text{CuGaSe}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ , jeweils

mit Substrat - präpariert und optisch charakterisiert. Der Vergleich von Transmission- und Reflexion von gemessenen und modellierten Kombinationen erlaubt Aussagen über die Zuverlässigkeit des optischen Modells. Dies hat das Ziel der korrekten und vollständigen Beschreibung der Optik der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle (s. Kap. 5.3).



**Abbildung 3.3:** Herangehensweise der optischen Modellierung.

*Die physikalischen Modelle zur Beschreibung der Absorption eines Halbleiters durch fundamentale (Bandlücke) wie auch parasitäre (Bandverbreiterungen, Defekte, freie Ladungsträger) Absorptionen sind bereitgestellt. Zusammen mit den Prinzipien der Dünnschichtoptik ermöglichen sie die optische Beschreibung der einzelnen Schichten und der gesamten ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle.*



# Kapitel 4

## Optische Charakterisierung des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers

Ziel dieses Kapitels ist die optische Beschreibung eines polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnsfilms. Dies stellt den ersten Schritt zur Umsetzung des Konzepts von Abbildung 3.3 dar. Die Diplot-Modellierung (s. Abschnitt 3.5) erfolgte aufbauend auf den in Abschnitt 3.2 erläuterten physikalischen Modellen der fundamentalen Absorption. Die ausführliche Diskussion der optischen Modellierung und die Ableitung der Parameter der zentralen Schicht der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle sind in diesem Kapitel gegeben.

Die Modellierung von Transmissions- und Reflexionskurven wird in Abschnitt 4.1 ausgehend von geeigneten Startwerten in einer schrittweisen Annäherung vorgenommen. Abschnitt 4.2 prüft die Zuverlässigkeit der abgeleiteten optischen Parameter in Anbetracht der Oberflächenrauigkeit des CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnsfilms. Abgesicherte optische Kenndaten sollen resultieren.

### 4.1 Modellierung von Transmission und Reflexion

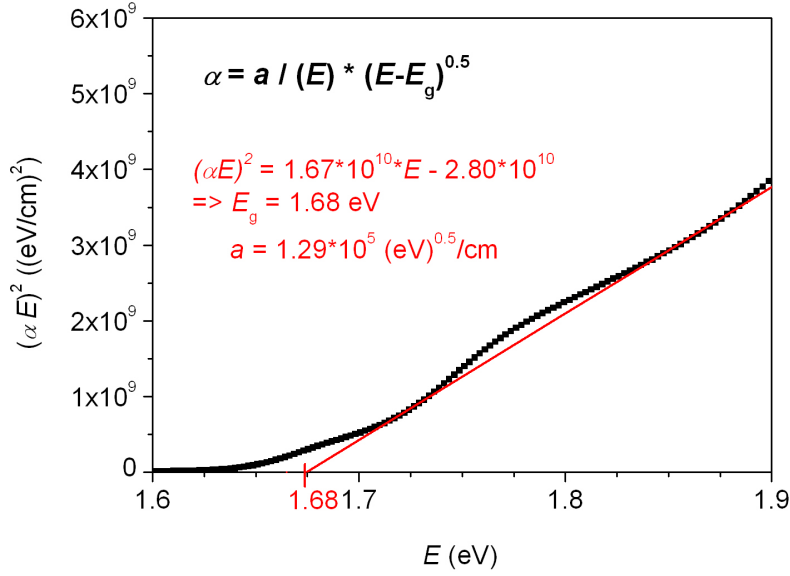
Zunächst werden in Abschnitt 4.1.1 die für die Modellierung der optischen Messkurven benötigten Startwerte bereitgestellt. Sie beruhen auf Untersuchungen der hergestellten Proben und auf Literaturwerten. Abschnitt 4.1.2 zeigt dann die schrittweise Anpassung der Startwerte bis zur korrekten Wiedergabe der Messkurven. Die Parameterwerte der CuGaSe<sub>2</sub>-Modellierung werden resultieren. Zusammenfassend gibt Abschnitt 4.1.3 die endgültige Modellierung von Transmission und Reflexion des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers wieder. Die aus dem Modell extrahierten Daten des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex werden gezeigt.

#### 4.1.1 Startwerte der Modellierung

Am Beispiel des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers wird ausführlich dargestellt, wie eine Beschreibung der gemessenen Transmissions- und Reflexionskurven im Diplot optischen Modell erreicht wird. Ziel ist die Charakterisierung von optischen Messdaten durch physikalische Größen, die direkt mit den Materialeigenschaften, welche die Absorption bedingen, in Zusammenhang gebracht werden können. Die in Abschnitt 3.2 vorgestellten physikalischen Modelle liefern hierzu einen umfangreichen Satz an Parametern. Um korrekte und zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, muss von geeigneten Startwerten für die bestmögliche Anpassung ausgegangen werden. Dazu tragen zusätzliche Analysen und erweiterte Untersuchungen, sowie Literaturwerte und begründete Annahmen bei.

#### Zusätzliche Analysen und erweiterte Untersuchungen

Aus Transmissions- und Reflexionsmessungen kann nach Gleichung 3.2 die Absorption berechnet und gemäß Gleichung 3.4 der Absorptionskoeffizient abgeschätzt werden. Eine Auftragung von  $(\alpha E)^2$  gegen  $E$  erlaubt laut Gleichung 3.9 die Bestimmung des Absorptionsvorfaktors  $a$  aus der Steigung, sowie der Bandlückenenergie  $E_g$  aus dem Achsenschnittpunkt. Abbildung 4.1 gibt diese Auftragung und Extraktion der Parameter wieder.  $(\alpha E)^2$  gegen  $E$ , d.h.  $x_g = 0.5$ , wurde dabei gewählt, da es sich bei CuGaSe<sub>2</sub> um einen direkten Halbleiter handelt, was sich aus dem näherungsweise linearen Verlauf der Kurve bestätigt.



**Abbildung 4.1:** Bestimmung der Bandlückenenergie  $E_g$  und des Absorptionsvorfaktors  $a$  aus geeigneter Auftragung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  (genähert aus Transmission und Reflexion gemäß Gl. 3.4) am Beispiel der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht auf Glas aus Prozess 1053 (vgl. Tab. 2.2).

Abweichungen sind zu geringen Anteilen auf Transmissionsschwankungen des Substratglases zurückzuführen. Ihre Hauptursache dürfte ein nicht exaktes Erfüllen der theoretischen Annahme quadratischer Bandverläufe in der Realität, wie für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> von Schäffler et al. [44] beschrieben, sein.

Innerhalb des Rahmens möglicher Anpassungen der Messung sind die Variationen der extrahierten Parameter gering genug, um als zuverlässige Startwerte dreier wesentlicher Modellierungsparameter zu erhalten:  $E_g = 1.68$  eV,  $a$ : Größenordnung  $10^5 \sqrt{\text{eV}}/\text{cm}$  und  $x = 0.5$ .

Die Absorption findet in der Diplot-Modellierung Ausdruck in Form einer Absorptionsstärke, welche definiert ist als Beitrag der Bandkante zum Absorptionskoeffizienten bei  $E = E_g + 0.1$  eV, d.h. durch die Beziehung

$$\alpha = \text{Absorptionsstaerke} \cdot \left( \frac{E - E_g}{0.1 \text{ eV}} \right)^{x_g} \cdot \frac{E_g + 0.1 \text{ eV}}{E} . \quad (4.1)$$

Startwerte für die Schichtdicke  $d$  lieferten Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und Rasterelektronenmikroskopie.  $d$  liegt im Bereich von  $1.6 \mu\text{m}$  für Standardschichten (vgl. Tab. 2.2). Bei jeder einzelnen Modellierung sind jedoch die exakten Werte heranzuziehen. Anhaltspunkte für die Schichtdickenvariation  $\Delta d$  ergaben sich aus der Bestimmung der mittleren Oberflächenrauigkeit durch Rasterelektronenmikroskopie. Für CuGaSe<sub>2</sub> wurde eine “root mean square” Rauigkeit  $\sigma_{\text{rms}}$  von ca. 30 nm bestimmt, welche als Startwert für  $\Delta d$  verwendet werden kann (vgl. Abb. 2.7).

### Literaturwerte und begründete Annahmen

Für Referenzen nicht unmittelbar aus den Transmissions- und Reflexionsmessungen der zu charakterisierenden Schichten zugänglicher Größen, die insbesondere auch aus der Anpassung der Modellierung genauer zu spezifizieren sind, wurden Literaturwerte als Startdaten verwendet:  $n_\infty$  sollte gemäß Orgassa [45] um 2.8 liegen, für die Urbachenergie findet sich bei Meeder et al. [46]  $E_U \approx 30$  meV als Resultat aus PDS (Photothermal Deflection Spectroscopy)-Messungen.

Hinsichtlich der Modellierung von Defekten in Diplot (vgl. Gl. 3.12) wurde der Ansatz gemacht, dass die Größenordnung des zugehörigen Defektvorfaktors  $A_D$  im Prozentbereich des eigentlichen Absorptionsvorfaktors liegt. Dieser Ansatz wird dadurch begründet, dass sonst der Defektbeitrag einen dominierenden oder verschwindenden Einfluss hätte; daher  $A_D$ : Größenordnung  $10^3$  1/cm.

Um den Fokus auf den bis hierher genannten Werten mit konkreter physikalischer Bedeutung zu lassen, wurden weitere in der Diplot-Modellierung auftretende Parameter unter Vermeidung eines zusätzlichen



Einflusses gewählt. Der Defektexponent  $x_D$  wurde auf 1 gesetzt, die Größen “Lage und Glättung” bei der Beschreibung der Bandläufer auf  $k_3 = 0$  und  $k_2 = 1$ . Dies wurde für alle Schichten einheitlich gehalten, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

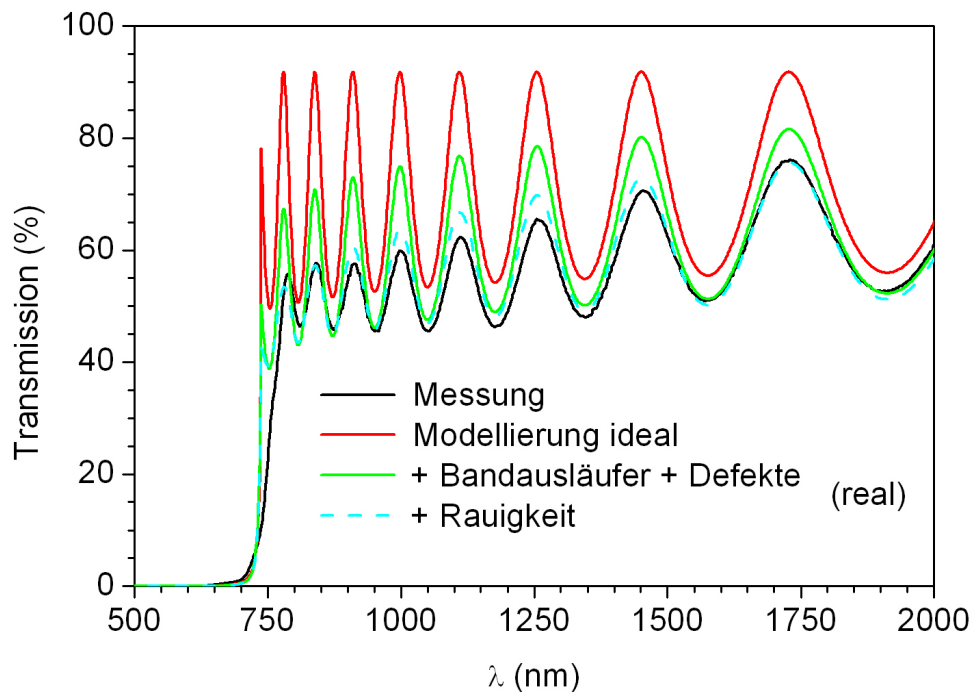
Bei der Beschreibung des Realteils des Brechungsindex durch einen Oszillator gemäß Gleichung 3.14 ist eine Resonanzenergie  $E_R$  und -dämpfung  $D_b$  zu setzen. Um eine ungewollte Überlagerung mit der Band-Band-Absorption zu vermeiden, muss  $E_R$  deutlich größer als die Bandlücke  $E_g$  gewählt werden. Ab 2 - 3 eV Differenz wurde ein gleichbleibendes Verhalten der Simulation beobachtet. Für alle Proben wurde zudem einheitlich  $D_b = 0.125$  gewählt.

Freie Ladungsträger werden im  $\text{CuGaSe}_2$  aufgrund ihrer geringen Dichte nicht berücksichtigt.

Ein Kohärenzoeffizient gleich 1 steht für kohärente Überlagerung mehrfach reflektierten Lichts.

#### 4.1.2 Annäherung gemessener Transmissions- und Reflexionskurven

Ausgehend von den im vorherigen Abschnitt abgeleiteten Startwerten erfolgte die Anpassung der Messkurven. Abbildung 4.2 stellt dies am Beispiel einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht auf Glas aus dem Prozess 1053 (für die Prozessbedingungen vgl. Tab. 2.2) dar.



**Abbildung 4.2:** Schrittweise Anpassung der Messkurve durch die Modellierung: gemessene Transmission einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht auf Glas (Probe aus Prozess 1053, vgl. Tab. 2.2, schwarze/dunkle Kurve), angenähert in der Dipol-Modellierung ausgehend von idealen (rote/mittelgraue Kurve) zu realen Materialeigenschaften unter zusätzlicher Berücksichtigung von Bandverbreiterungen und Defekten (grüne/hellgraue Kurve), sowie Oberflächenrauigkeit (türkis/hellgrau gestrichelte Kurve). Für die Parameterwerte der Modellierung siehe Tabelle 4.1.

Die schwarze (dunkle) Kurve ist die gemessene Transmission. Die Modellierung startet mit den Eigenschaften, welche das ideale Material beschreiben: Schichtdicke, Sättigungsbrechungsindex und Bandkante. Durch die detaillierte Anpassung der Schichtdicke, begleitet von Variation von  $n_\infty$ , geschah die Abstimmung der Simulation auf die energetische Lage der Interferenzen in der Messung. Die zugehörige Modellierung ideal zeigt die rote (mittelgraue) Kurve in Abbildung 4.2. Anschließend folgte die Berücksichtigung der aus optischer Sicht nicht-idealen Materialeigenschaften. Bandverbreiterungen und Defekte wurden erst entsprechend der oben motivierten Startwerte gesetzt und dann variiert, bis die experimentell gefundene erniedrigte Transmission wiedergegeben werden konnte (grüne/hellgraue Kurve). Eine gute Anpassung besondere im Hinblick auf die Dämpfung des Interferenzhubs wurde erst durch Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit in der Modellierung erreicht. Die türkis/hellgrau gestrichelt gezeichnete Kurve in Abbildung 4.2 ist die letztendliche Modellierung der Transmission des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers. Es

wird über den gesamten gezeigten Wellenlängenbereich eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation gefunden. Denkt man sich die letzte Interferenz an der Bandkante unterdrückt und die Simulationskurve interpoliert, so ist eine gute Wiedergabe der Messdaten gegeben. Neben Lage auf energetischer Achse, sowie Höhe der Transmission ist in der letzten Modellierungskurve auch der Hub der Interferenzen gut erfasst. Eine geringfügige Abweichung der Simulation nach unten bei kleinen und nach oben bei großen Wellenlängen ist akzeptabel, ja gewährleistet sogar die Erfassung der Transmissionen anderer CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten mit leicht variierenden Eigenschaften. Tabelle 4.1 zeigt die gesammelten Werte, wie sie für die korrekte Diplot-Modellierung angepasst wurden.

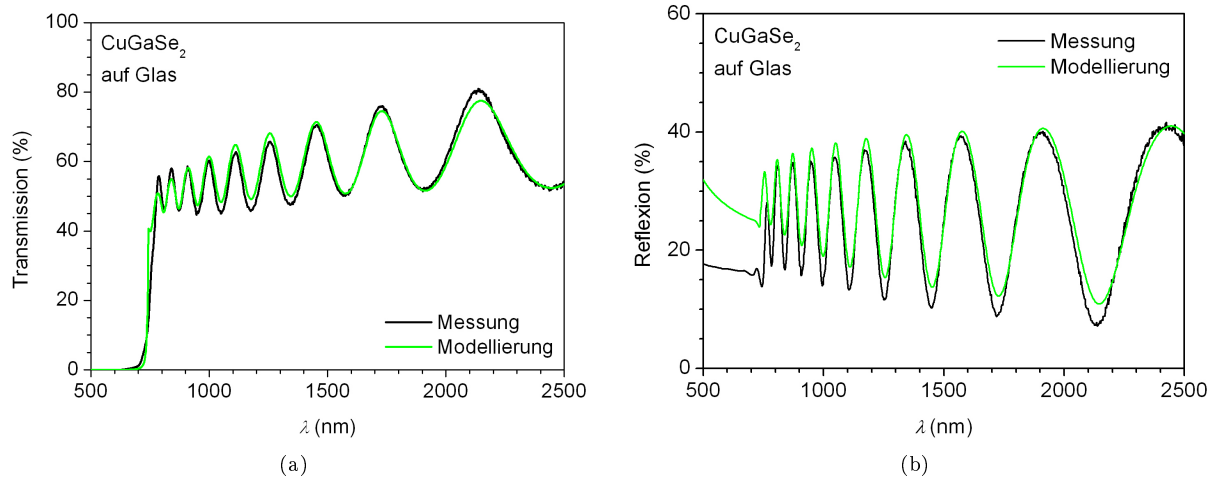
**Tabelle 4.1:** Vollständiger Satz der Parameterwerte zur Beschreibung der optischen Materialeigenschaften der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht in der Diplot-Modellierung. Es wurde die Unterteilung in ideale und reale Materialeigenschaften plus zusätzliche Oberflächenrauigkeit gewählt (vgl. hierzu Abb. 3.2, für die physikalischen Modelle in denen die Parameter auftreten Abschnitt 3.2).

	<b>CuGaSe<sub>2</sub></b>
<b>IDEAL</b> (Basis:)	
Kohärenz-Koeffizient	1
<b>Brechungsindex (Realteil)</b>	
$n_{\infty} = n(E = 0)$	2.65
Resonanzenergie $E_R$ (eV)	3.5
Resonanzdämpfung $D_b$	0.125
<b>Band-Band-Absorption</b>	
Bandabstand $E_g$ (eV)	1.68
Bandexponent $x_g$	0.5
Absorptionsstärke (1/cm)	3e4
<b>REAL</b> (zusätzlich:)	
<b>Bandverbreiterung</b>	
Urbachenergie $E_U$ (meV)	30
Höhe $k_1$	6e4
Lage $k_3$	0
Glättung $k_2$	1
<b>Defekte</b>	
Defekt-Vorfaktor $A_D$ (1/cm)	1500
Defektexponent $x_D$ (eV)	1
<b>Oberflächenrauigkeit</b>	
Streukoeffizient $s_k$	0.03
Dickenvariation $\Delta d$ (nm)	40

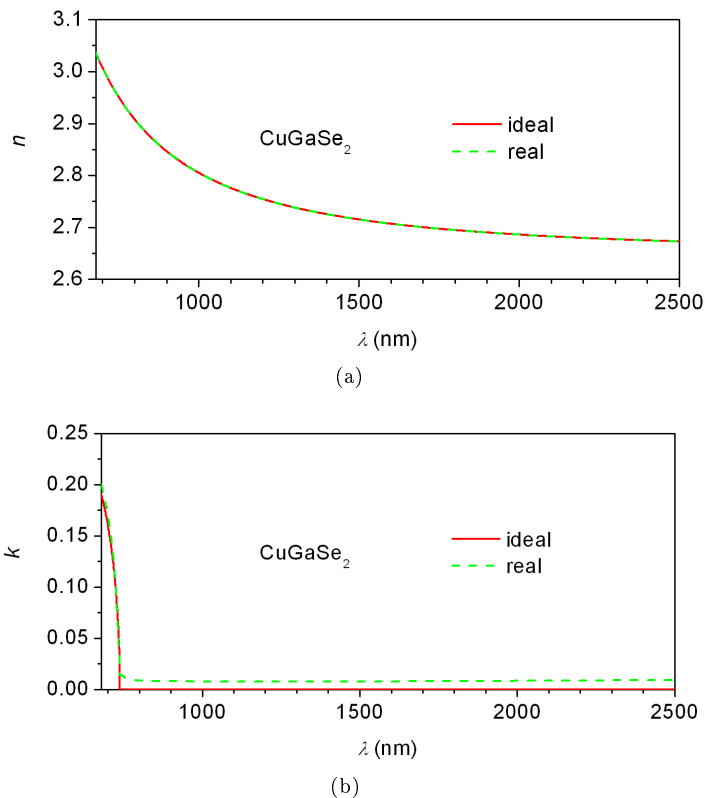
### 4.1.3 Ergebnisse der Modellierung

Abbildung 4.3(a) zeigt das Ergebnis der in Zusammenhang mit Abbildung 4.2 abgeleiteten Modellierung der Transmission des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers. In Abbildung 4.3(b) sind die gemessene und modellierte Reflexion aufgetragen. Auch für diese ist eine gute Übereinstimmung gegeben. Abweichungen unterhalb der Bandlücke sind auf ihre Beschreibung durch das Oszillatormodell von Gleichung 3.14 zurückzuführen. Eine Absicherung und Bestätigung der Parameter wird in Abschnitt 4.2 folgen.

Aus der als verlässlich angesehenen Beschreibung der optischen Eigenschaften des CuGaSe<sub>2</sub> durch physikalische Modelle lässt sich der Verlauf des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex extrahieren. In Abbildung 4.4(a) ist der so erhaltene Realteil  $n$ , in (b) der Imaginärteil  $k$  von  $\bar{n} = n + ik$  dargestellt. Die Werte sind im Anhang D tabelliert.



**Abbildung 4.3:** Gemessene (schwarz) und modellierte (grün/grau) (a) Transmission und (b) Reflexion einer CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht auf Glas (aus Prozess 1053, vgl. Tab. 2.2).



**Abbildung 4.4:** (a) Realteil  $n$  und (b) Imaginärteil  $k$  des komplexen Brechungsindex von CuGaSe<sub>2</sub>. Die Werte wurden aus der Diplot-Modellierung der Schicht entsprechend der Parameter von Tabelle 4.1 erhalten. – gelistet in Tabelle 1 von Anhang D. Für die Bezeichnung ideales/reales Material vgl. Abbildung 3.2.

## 4.2 Oberflächenrauigkeit

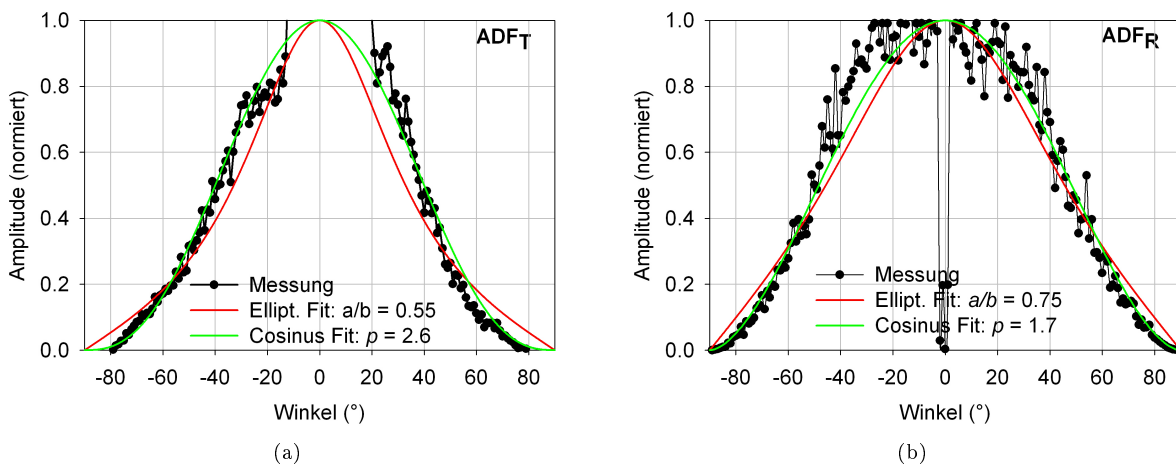
Raue Oberflächen stellen eine Abweichung von der Annahme planparalleler Schichten bei der optischen Modellierung dar. Die Oberflächenrauigkeit führt zur diffusen Streuung, welche eine Verminderung der Kohärenz zur Folge hat. Diesem Effekt wurde mit dem Streukoeffizienten  $s_k$  in der Diplot-Modellierung der Einzelschichten Rechnung getragen. Daneben kann die Streuung in den Bereich großer Winkel (grö-

ßer als derjenige der Totalreflexion) dazu führen, dass das Licht in der Schicht eingefangen wird (*“light trapping”*). Es hat dann die Chance, im Verlaufe des mehrmaligen Durchlaufens der Schicht absorbiert zu werden. Spielt dies eine signifikante Rolle, so würde die Nicht-Berücksichtigung von Oberflächenrauigkeit und ihrer Konsequenzen zu einer Fehleinschätzung des Absorptionskoeffizienten führen. Um dies auszuschließen, werden in diesem Abschnitt diskutiert: 1) Liegt bemerkenswerte diffuse Streuung vor? (Messungen winkelaufgelöster Streuung und Gegenüberstellung von totaler und diffuser Transmission bzw. Reflexion in Abschnitt 4.2.1), 2) Welches sind die Auswirkungen auf die optischen Parameter? – Vergleich mit Proben reduzierter Oberflächenrauigkeit (zur Bestätigung der optischen Kenndaten, Abschnitt 4.2.2), und 3) Aussagen zum Absorptionskoeffizienten, einschließlich Abschätzung der Absorption als Funktion der Schichtdicke (Abschnitt 4.2.3 – als Ausgangspunkt für die Anwendung des optischen Modells in Kap. 6 ff.).

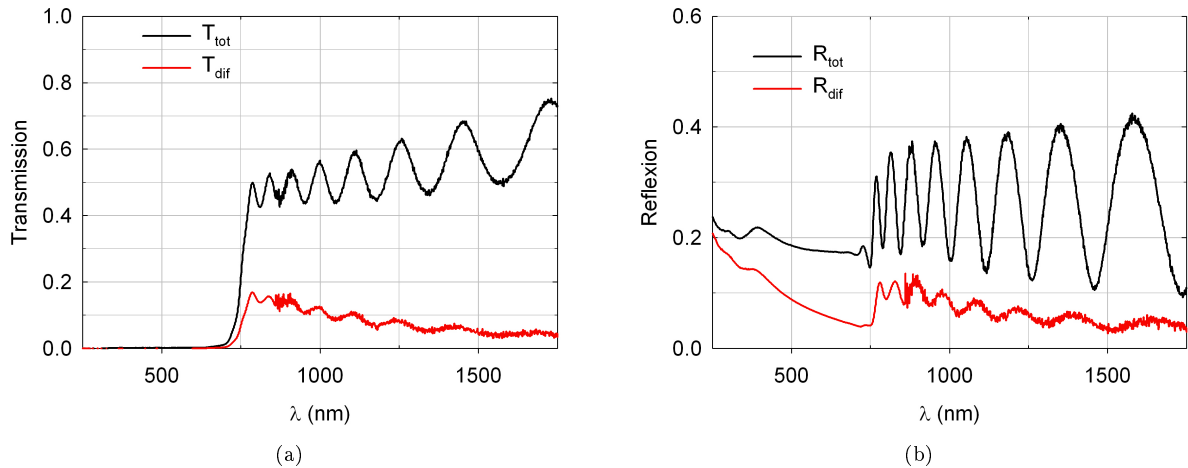
### 4.2.1 Winkelabhängigkeit optischer Messgrößen

Die Rauigkeit der Probenoberfläche hat Lichtstreuung zur Folge, d.h. auch senkrecht einfallendes Licht erfährt eine Ablenkung. Daraus resultiert eine winkelabhängige Verteilung des transmittierten und reflektierten Lichts. Im Experiment wurde ein von der Probenoberfläche reflektierter bzw. durch diese transmittierter Lichtstrahl als Funktion des Ausfallwinkels gemessen (winkelaufgelöste Streuung – ARS, für Details zum Messaufbau s. [47]). Abbildung 4.5 zeigt die resultierenden Kurven der winkelaufgelösten Streuung in Transmission ( $\text{ADF}_T$ , (a)) bzw. Reflexion ( $\text{ADF}_R$ , (b)) für einen  $1.6 \mu\text{m}$  dicken  $\text{CuGaSe}_2$ -Film auf Glas (aus Prozess 1053, s. Tab. 2.2). Im Messsignal sind die Werte um  $0^\circ$  vom direkten Strahl überlagert. Deshalb wurde stets eine Normierung der Werte auf 1 an den Grenzen des Messbereichs der diffusen Anteile vorgenommen.

Die Verteilung des an einer rauen Grenzfläche gestreuten Lichts kann durch die Lambertsche Verteilungsfunktion des idealen diffusen Strahlers genähert werden. Die rot/dunkelgrau eingezeichneten Kurven in Abbildung 4.5 zeigen den entsprechenden elliptischen Fit, welcher in Transmission ein Hauptachsenverhältnis  $a/b$  von 0.55, in Reflexion von 0.75 liefert. Alternativ kann zur Beschreibung der Winkelverteilung eine einfache Cosinus-Funktion mit Potenz  $p$  gewählt werden. Die dadurch im vorliegenden Fall genauere Anpassung der Messdaten als mit der elliptischen Variante wird mit einer Potenz von 2.6 im Falle der Transmission und 1.7 bei der Reflexion erreicht (vgl. die grünen/hellgrauen Kurven). Die schmalere Verteilung in Transmission als in Reflexion ist auf den Durchgang des Lichts durch die Schicht, verbunden mit Absorption, vor der Detektion zurückzuführen. Bei dickeren Schichten vergleichbarer Materialeigenschaften bleibt  $\text{ADF}_R$  gleich, während  $\text{ADF}_T$  zunehmend schmaler wird. Mit einer Glättung der Oberfläche ist eine Verschmälerung von sowohl  $\text{ADF}_R$  als auch  $\text{ADF}_T$  verbunden. Die weiteren Messungen sind hier nicht gezeigt, da im Vordergrund die Beobachtung der breiten Verteilung selbst steht. Zu Details der Modellierung s. z.B. die Doktorarbeit von Krč [47].



**Abbildung 4.5:** Winkelabhängige Streufunktion ADF einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht (aus Prozess 1053, s. Tab. 2.2) in (a) Transmission und (b) Reflexion. Fitkurven beruhend auf einer elliptischen Funktion mit Hauptachsenverhältnis  $a/b$  bzw. einem Cosinus mit Potenz  $p$  sind eingetragen. (Für Details zur Modellierung s. [47].)



**Abbildung 4.6:** Totale (schwarz/dunkel) und diffuse (rot/hell) (a) Transmission und (b) Reflexion einer CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht auf Glas (aus Prozess 1053, s. Tab. 2.2).

Eine andere Möglichkeit, quantitative Aussagen über die Lichtstreuung durch Oberflächenrauigkeit zu machen, beruht auf der separaten Bestimmung von direkt und diffus gestreutem Lichtanteil. Der diffuse Anteil des Lichts kann im UV-Vis-Spektrophotometer mit Ulbricht-Kugel durch Auskopplung des direkten Strahls erfolgen. Abbildung 4.6(a) und (b) vergleicht diffuse und totale Transmission ( $T_{\text{dif}}$  und  $T_{\text{tot}}$ ) bzw. Reflexion ( $R_{\text{dif}}$  und  $R_{\text{tot}}$ ) einer CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht auf Glas (wiederum aus Prozess 1053, s. Tab. 2.2). Signifikante diffuse Anteile, welche mit kleiner werdender Wellenlänge wachsen, sind zu erkennen. Der Haze-Parameter  $\text{Haze}_T$  bzw.  $\text{Haze}_R$  ist definiert als Verhältnis von diffuser zu totaler Transmission bzw. Reflexion:

$$\text{Haze}_T = \frac{T_{\text{dif}}}{T_{\text{tot}}} \quad \text{bzw.} \quad \text{Haze}_R = \frac{R_{\text{dif}}}{R_{\text{tot}}} . \quad (4.2)$$

Er erreicht im vorliegenden Fall einen Wert von ca. 40 % nahe der Bandkante, in Transmission und in Reflexion. Zu größeren Wellenlängen hin wird ein Abfall beobachtet, dieses Licht wird schwächer gestreut. Ergebnis der Untersuchung ist ebenfalls, dass ein signifikanter Anteil des Lichtes bedingt durch die Rauigkeit der Grenzfläche CuGaSe<sub>2</sub> – Luft diffus gestreut wird.

Sowohl die winkelabhängige Verteilungsfunktion ADF also auch der Haze-Parameter sind Funktionen der Oberflächenrauigkeit. Sie können daher Eingangskenngrößen für eine mögliche Berücksichtigung von rauen Grenzflächen und damit verbundener diffuser Streuung in optischen Beschreibungen liefern (z.B. SunShine Simulator [47]). Dafür ist eine exakte und detaillierte Kenntnis der Parameter für alle Grenzflächen nötig, von welcher im Weiteren jedoch nicht ausgegangen wird.

#### 4.2.2 Proben reduzierter Oberflächenrauigkeit

Das für die in dieser Arbeit dargestellte Modellierung wichtige Resultat des vorangehenden Abschnitts ist, dass für den CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber eine deutliche Winkelabhängigkeit der optischen Größen, bedingt durch Lichtstreuung, beobachtet wird. Für die im Rahmen des optischen Modells verwendeten Messkurven wurden zwar immer die totalen (über alle Winkel integrierten) Werte verwendet, dennoch stellt sich die Frage nach der Zuverlässigkeit eines Berechnungsmodells, das auf ebenen Flächen beruht. Nichtberücksichtigung von Effekten wie light trapping (Lichteinfang), die auf raue Oberflächen zurückzuführen sind, können zu Fehleinschätzungen optischer Kenngrößen führen. Starke Ablenkung des Lichts an strukturierten Grenzflächen könnte zu einer künstlichen Verlängerung des Lichtweges und dadurch zu einer Überschätzung des Absorptionskoeffizienten führen: in  $A \propto e^{-\alpha d}$  ist  $d$  größer als angenommen, in der Rechnung allerdings nur einfach berücksichtigt; eine Erhöhung geht zu Gunsten von  $\alpha$ . Eine Fehleinschätzung zugehöriger Modellierungsparameter würde resultieren. Um dies auszuschließen, wurden die CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten künstlich geglättet und Vergleichsmessungen zum Originalzustand gemacht.

Zur Reduzierung der Oberflächenrauigkeit der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten wurden Proben aus dem Prozess 1053 (vgl. Tab. 2.2), wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, für 15, 30 und 45 s mit Brom-Methanol geätzt. Experimente von Birkmire et al. zeigen, dass diese Behandlung bei  $\text{CuInSe}_2$  einen Effekte des Polierens, also der Oberflächenglättung, hat [48].

Die strukturelle Charakterisierung der geätzten Proben im Vergleich zur Ausgangssituation mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde in Abbildung 2.6 dargestellt. Sie belegt den Effekt der Oberflächenglättung durch die Brom-Methanol-Behandlung. Aus Querschnittsaufnahmen der Schichten im SEM lassen sich zudem die Schichtdicken bestimmen. Spalte  $d_{\text{SEM}}$  von Tabelle 4.2 beinhaltet diese Werte für die Proben 1053\_Glas\_polzs und 1053\_Pilk\_polzs. Die aus den AFM-Abbildungen berechnete mittlere Oberflächenrauigkeit (vgl. Abb. 2.7) verringerte sich für die  $\text{CuGaSe}_2$ -Probe auf  $\text{SnO}_2\text{:F}$  Typ Pilkington nach 30 s ätzen mit Brom-Methanol auf ca. 60 % ihres Ausgangswertes. Diese Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen wurden bei der optischen Modellierung der Transmission und Reflexion der polierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten in Betrachtung gezogen.

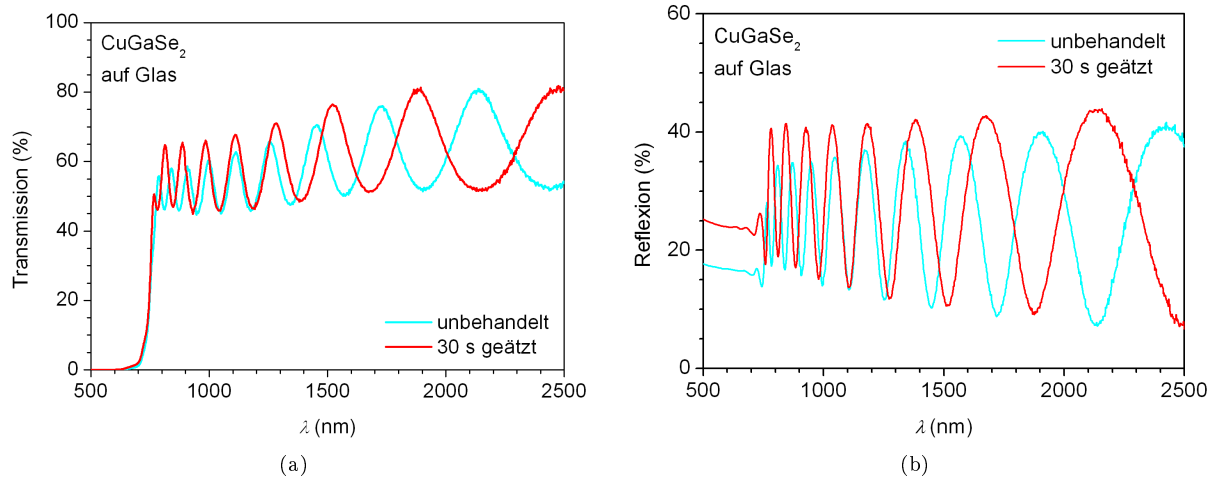
**Tabelle 4.2:** Dicken von 0, 15, 30 und 45 s mit Brom-Methanol geätzten  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbieren auf Glas und auf  $\text{SnO}_2\text{:F}$  Typ Pilkington, bestimmt aus Rasterelektronenmikroskopie-Querschnitten ( $d_{\text{SEM}}$ ), Interferenzabstand in den Transmissionsmessungen ( $d_{\text{calc}}$ ) und optischer Modellierung ( $d_{\text{sim}}$ ). Zu den Proben vergleiche die Tabellen 2.1, 2.2 und 2.4.

Probe	$d_{\text{SEM}}$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{sim}}$
1053_Glas	1.60	1.60	1.60
1053_Glas_pol15s	1.33	1.30	1.39
1053_Glas_pol30s	1.40	1.46	1.40
1053_Glas_pol45s	1.47	1.27	1.27
1053_Pilk	1.60		1.60
1053_Pilk_pol15s	1.53		1.45
1053_Pilk_pol30s	1.23		1.33
1053_Pilk_pol45s	1.23		1.20

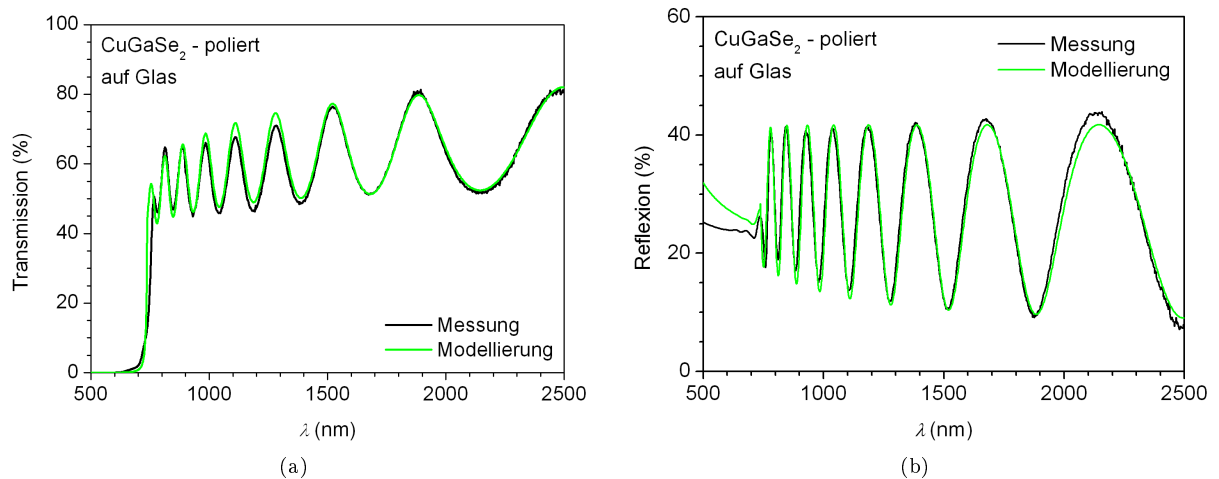
Abbildung 4.7 stellt die Transmission ((a)) und die Reflexion ((b)) einer für 30 s mit Brom-Methanol geätzten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht (rot/dunkelgrau) im Vergleich zur Ausgangssituation (türkis/hellgrau) dar. Das Ansteigen der Reflexion um im Mittel 5 % absolut mit der Behandlung ist ein weiteres Indiz, dass die Oberfläche tatsächlich poliert wurde. Eine angestiegene Transmission ist in Zusammenhang mit einer verringerten Schichtdicke durch Materialabtrag zu bringen.

Bedingt durch die Dickenänderung kommt es zu einer Verschiebung der Interferenzen. Aus der Lage der Interferenzextrema ergibt sich gemäß Gleichung 3.25 die Schichtdicke des Materials. Diese Bestimmung ist für Einzelschichten geeignet und wurde daher ausschließlich an den  $\text{CuGaSe}_2$ -Proben auf Glas, nicht an denen auf  $\text{SnO}_2\text{:F}$  durchgeführt. Die erhaltenen Werte für die unterschiedlich lange geätzten Proben sind in Tabelle 4.2 in Spalte  $d_{\text{calc}}$  zusammengefasst. Wie auch die Resultate der SEM-Untersuchungen,  $d_{\text{SEM}}$ , zeigen sie einen verstärkten Materialabtrag zu Beginn der Brom-Methanol-Behandlung.

Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung mittels SEM und aus der Interferenzanalyse geben Anhaltspunkte für die optische Modellierung der Transmissions- und Reflexionskurven der geätzten Absorberschichten. Im Diplot-Modell erfolgte die Anpassung der für unbehandelte  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten gefundenen Parameterwerte in folgender Weise: Zunächst wurde die Schichtdicke variiert, um die veränderte Lage der Interferenzen zu erfassen, s. die Spalte  $d_{\text{sim}}$  in Tabelle 4.2. Die Werte sind mit den Resultaten der anderen Untersuchungen vereinbar. Zusätzlich wurden die Parameter, welche die Oberflächenrauigkeit beschreiben - Dickenvariation  $\Delta d$  und Streukoeffizient  $s_k$  - angepasst. In Übereinstimmung mit den Befunden der AFM-Charakterisierung sind sie für die 30 s geätzte Schicht auf ca. 2/3 des Ausgangswertes gesunken. Abbildung 4.3 zeigt die so erhaltene Modellierung der geätzten Schicht. Ausgehend von den Parametern zu der in Abbildung 4.3 gezeigten Situation (s. Tab. 4.1) wurden einzig die Werte für  $d$ ,  $\Delta d$  und  $s_k$  angepasst (für eine Gegenüberstellung s. Tab. 4.3). Es wurde eine gute Übereinstimmung von Modellierung und Messung gefunden, s. Abbildung 4.8. Diese alleinige Änderung der mit Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit verbundenen Parameter ließ darauf schließen, dass die Volumen-spezifischen Größen zuverlässig und korrekt sind.



**Abbildung 4.7:** (a) Transmission und (b) Reflexion einer 30 s mit Brom-Methanol geätzten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht auf Glas (rot/dunkelgrau) im Vergleich zur unbehandelten Probe (türkis/hellgrau) (Proben 1053\_Glas\_pol30s und 1053\_Glas, vgl. Tab. 2.2 und 2.4).

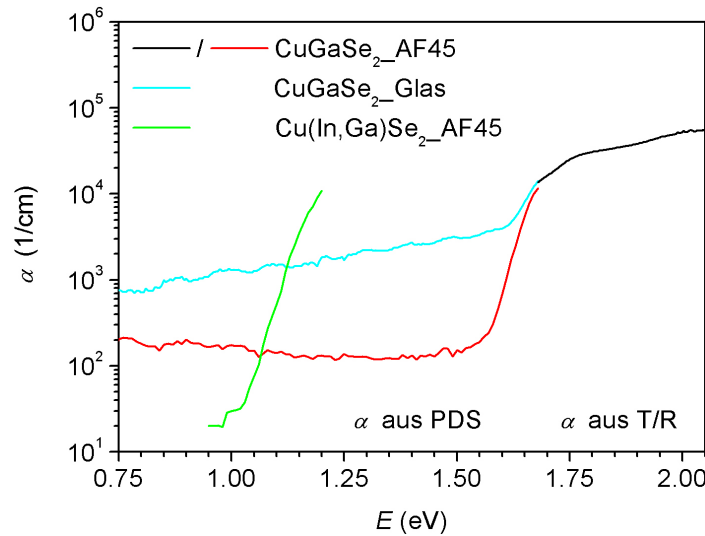


**Abbildung 4.8:** Gemessene (schwarz/dunkel) und modellierte (grün/hell) (a) Transmission und (b) Reflexion einer polierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht auf Glas (Probe 1053\_Glas\_pol30s, 30 s Brom-Methanol-geätzt, vgl. Tab. 2.2 und 2.4). Für die Parameterwerte der Modellierung s. Tabelle 4.3.

**Tabelle 4.3:** Auszug der Parameter der Modellierung von  $\text{CuGaSe}_2$  (aus Tab. 4.1) welche für die Beschreibung der optischen Kurven polierter Absorberschichten ausgehend von den Werten in Tabelle 4.1 angepasst werden mussten. Die jeweiligen Werte für die unbehandelte, sowie für die 30 s mit Brom-Methanol geätzte Schicht sind angegeben. (Zu den verwendeten Proben 1053\_Glas und 1053\_Glas\_pol30s vgl. Tab. 2.2 und 2.4.)

Parameter	unbehandelt	30 s Br-Meth-geätzt
Schichtdicke $d$ (nm)	1600	1400
Dickenvariation $\Delta d$ (nm)	0.03	0.20
Streukoeffizient $s_k$	40	30

Die Möglichkeit der Beschreibung von ursprünglichen und geglätteten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten mit den gleichen optischen Parametern deutet darauf hin, dass durch raue Oberflächen verursachte Lichtstreuung gefolgt von light trapping eine untergeordnete Rolle spielt. Andernfalls wäre die raue Schicht durch ein



**Abbildung 4.9:** Absorptionskoeffizient von  $\text{CuGaSe}_2$  (aus Prozess 1073, vgl. Tab. 2.2) und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ( $E_g \approx 1.2$  eV) auf Natronkalk- (\_Glas) bzw. Natrium-freiem Glas (\_AF45, vgl. Tab. 2.1). Bestimmung mittels Spektroskopie durch photothermische Lichtablenkung (PDS) unterhalb der Bandlücke ( $\text{CuGaSe}_2$ \_Glas in hellblau/hellgrau,  $\text{CuGaSe}_2$ \_AF45 in rot/dunkelgrau und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ \_AF45 in grün/mittelgrau), sowie aus Transmission und Reflexion oberhalb der Bandkante ( $\text{CuGaSe}_2$ \_AF45 in schwarz).

gänzlich anderes Absorptionsverhalten gekennzeichnet gewesen. Der Ausgang dieses Experiments wurde als Bestätigung der optischen Kenngrößen, die in die Modellierung eingehen, angesehen.

### 4.2.3 Absorptionscharakteristika

Die optischen Kenngrößen des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers wurden im vorangehenden Kapitel bestätigt und signifikantes light trapping durch Oberflächenrauigkeit ausgeschlossen. Die Brom-Methanol-Behandlung zur Oberflächenglättung ließ jedoch die internen Lochstrukturen des Absorbers unbeeinflusst. Lichteinfang in diesen Hohlräumen (voids) könnte weiterhin zu einer Fehleinschätzung der Absorptionsparameter führen. Light trapping in voids wurde für  $\alpha$ -Si von Vanecek et al. untersucht [49]. Sie fanden Werte zwischen 0.5 und 10  $1/\text{cm}$  gemessen bei  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  als Beitrag zum Absorptionskoeffizienten. Eine Dichte von Löchern im  $10^8 1/\text{cm}^3$ -Bereich bei einem maximalen Radius von 150 nm stellt eine mögliche Ausgangssituation für die genannten Absorptionen dar. Eine ähnliche Lochcharakteristik kann auch für  $\text{CuGaSe}_2$  abgeschätzt werden (vgl. Abb. 2.6) und wäre mit einem entsprechenden Absorptionsbeitrag verbunden. Verglichen mit der Größenordnung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  selbst, bliebe dieser Effekt jedoch komplett vernachlässigbar.

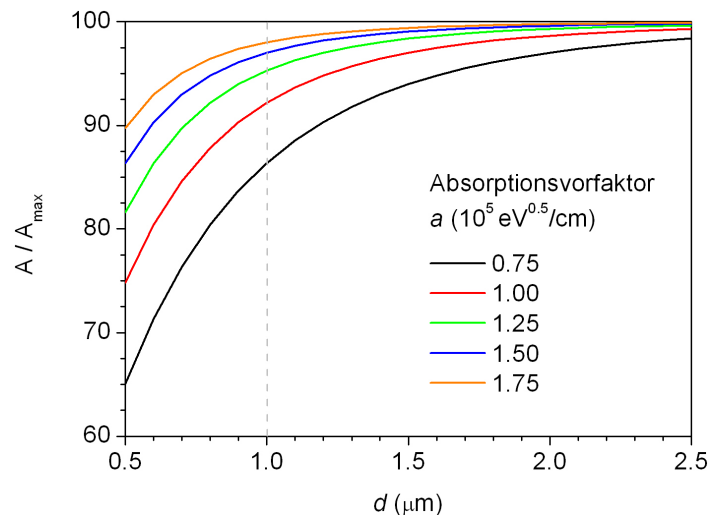
Eine Auftragung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht wurde in Abbildung 4.1 gezeigt. In Ergänzung zum dort ersichtlichen Verlauf oberhalb der Bandlücke dienten Messungen mit photothermal deflection spectroscopy (PDS) zur Bestimmung der Absorption im Bereich unterhalb der Bandkante<sup>1</sup>. Bei dieser Methode wird die Probe in eine Flüssigkeit eingebettet, deren Brechungsindex stark temperatursensitiv ist, und mit einem gepulsten Laserstrahl beleuchtet. Absorbierte optische Energie wird in Wärme umgewandelt, die eine Änderung des Brechungsindex der Flüssigkeit an der Probenoberfläche hervorruft. Ein parallel zur Oberfläche einfallender Probenstrahl erfährt dadurch eine Ablenkung, die Information über die Absorption in der beleuchteten Schicht liefert. Eine detaillierte Beschreibung der Spektroskopie durch photothermische Lichtablenkung (PDS) kann in [50] gefunden werden. Zusammen mit der ebenfalls in diesem Aufbau bestimmten Reflexion der Probe lässt sich der Absorptionskoeffizient in der Näherung gemäß Gleichungen 3.2 und 3.3 berechnen. Abbildung 4.9 zeigt in rot (dunkelgrau) das Ergebnis der PDS-Messung einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht (aus Prozess 1073, vgl. Tab. 2.2) auf natriumfreiem Glas (\_AF45, vgl. Tab. 2.1). Wie in Gegenüberstellung mit der hellblauen (hellgrauen) Kurve zu erkennen, ist die Voraussetzung bezüglich des Substrates von wesentlicher Bedeutung. Der Natrium-Gehalt des Natronkalkglases (\_Glas) führt zu einem Absorptionskoeffizienten im Bereich von  $10^3 1/\text{cm}$  und damit einem Anstieg um den Faktor 10. Auf Natrium-freiem Glas beträgt  $\alpha$  minimal  $10^2 1/\text{cm}$ . Im Vergleich

<sup>1</sup>Diese Experimente fanden an der University of Prague statt.



zu Silizium ist dieser Wert jedoch außerordentlich hoch. Dort wird ein Absorptionskoeffizient von  $10^0$   $1/\text{cm}$  unterhalb der Bandlücke gemessen [51]. Auch ein reduzierter Gallium-Gehalt im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  führt zu verringerter Absorption unterhalb der Bandlücke. In Abbildung 4.9 ist in grün (mittelgrau) der aus PDS-Messungen bestimmte Absorptionskoeffizienten einer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht mit  $E_g \approx 1.2$  eV – ebenfalls abgeschieden auf Na-freiem Glas – dargestellt. Deutlich erkennbar fällt der Absorptionskoeffizient unterhalb der Bandlücke auf einen Wert, der eine Größenordnung niedriger ist als der des reinen  $\text{CuGaSe}_2$ . Diese Beobachtung ist ein Indiz für die erhöhte Konzentration bzw. die stärker zentrierte Lage der Defekte in der Bandlücke des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers (zur Lage der Defektbänder vgl. auch [52]). Absorptionskoeffizienten für  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  wurden zuvor z.B. von Meeder oder Albin bestimmt [46, 53]. Die von ihnen dargestellten Werte sind mit den hier gezeigten in Übereinstimmung. Es finden sich dort jedoch keine Aussagen über den Einfluss des Substratglases. Abbildung 4.9 hingegen beinhaltet diese Betrachtung zusätzlich zum reinen Vergleich der Chalkopyrite. Ergänzt wird der mittels PDS bestimmte Absorptionskoeffizient unterhalb der Bandlücke durch die Berechnung aus Transmissions- und Reflexionsmessungen oberhalb der Bandkante (schwarze Kurve in Abb. 4.9 für  $\text{CuGaSe}_2$ \_AF45). Im hochenergetischen Bereich werden Werte in der Größenordnung von  $10^5$   $1/\text{cm}$  erreicht.

Ausgehend von den experimentell bestimmten und mit der Literatur übereinstimmenden Werten des Absorptionskoeffizienten wird abgeschätzt, welche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke mindestens nötig ist, um vollständige Absorption zu erhalten. Dazu wurde die Absorption als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Absorptionsvorfaktoren  $a$  berechnet. Der Absorptionsvorfaktor ist mit dem Absorptionskoeffizienten nach Gleichung 3.9 verknüpft. Die Absorption in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurde nach Gleichungen 3.3 und 3.2 unter Vernachlässigung von Reflexionen berechnet. Die Gewichtung erfolgte gemäß Gleichungen 1.12 und 1.11 mit der solaren Bestrahlung des AM1.5-Sonnenspektrums [3]. Abbildung 4.10 zeigt die relative Absorption als Funktion der Absorber-Schichtdicke. Das im  $\text{CuGaSe}_2$  absorbierte Licht  $A$  wurde berechnet und auf den Wert vollständiger Absorption  $A_{\text{max}}$  bezogen. Im Grenzwert hoher Schichtdicken nähern sich die Kurven 100 %. Der Absorptionsvorfaktor  $a$  wurde zwischen  $0.75$  und  $1.75$   $\sqrt{\text{eV}}/\text{cm}$  gewählt. Aufgrund der Absorberbandlücke von  $\text{CuGaSe}_2$  bei  $E_g \approx 1.7$  eV ist  $\alpha$  stets größer als  $a$  und kann ausgehend von den zuvor gezeigten Werten  $> 1 \cdot 10^5$  angenommen werden. Eine Sättigung der Photostromdichte bei über 90 % des maximal erreichbaren Wertes tritt bereits ab einer Schichtdicke von  $1$   $\mu\text{m}$  auf. Diese Dicke wurde daher als Minimalwert betrachtet, an dem bei der Optimierung (vgl. Abschnitt 6.2.2) eng festgehalten wurde. Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Absorberschichtdicke auf den Tandemwirkungsgrad folgt in Abschnitt 7.4.



**Abbildung 4.10:** Relative Absorption einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht als Funktion ihrer Dicke  $d$  dargestellt für verschiedenen Absorptionsvorfaktoren  $a$ . Die Absorption  $A$  ist gewichtet mit dem maximal erreichbaren Wert  $A_{\text{max}}$ , der Absorptionsfaktor  $a$  ist mit der Absorption verknüpft entsprechend Gleichungen 3.9, 3.3 und 3.2. Die solare Bestrahlung gemäß AM1.5-Sonnenspektrum [3] wurde berücksichtigt (s. Gl. 1.12 und 1.11).

*In diesem Kapitel wurde das optische Verhalten des  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnsfilms ausführlich beschrieben. Optische Kenngrößen konnten aus der Modellierung gemessener Transmissions- und Reflexionskurven bestimmt werden. Die Parameter der Diplot-Modellierung sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt, Abbildung 4.4 zeigt die extrahierten Daten des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex (tabelliert in Anhang D). Die Absicherung der Werte erfolgte durch eine ausführliche Untersuchung des Absorptionsverhaltens im Vergleich verschiedener Proben ( $\text{CuGaSe}_2$  mit standardmäßiger und reduzierter Oberflächenrauigkeit,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ) und Messmethoden (integrierende und winkelaufgelöste Streuung, photothermische Ablenkungsspektroskopie). Im  $\text{CuGaSe}_2$  auftretende parasitäre Absorptionen sind durch Defekte bestimmt. Signifikantes light trapping durch Oberflächenrauigkeit konnte ausgeschlossen werden.*

## Kapitel 5

# Optik von Rück- und Frontkontakt und der gesamten CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle

Als weitere Schichten der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle werden in diesem Kapitel zunächst der Rück- und der Frontkontakt charakterisiert. Die Beschreibung des transparenten Rückkontakts erfolgt in Abschnitt 5.1. Transmissionen und Einflussfaktoren werden für verschiedene SnO<sub>2</sub>:F-Schichten diskutiert. Der Frontkontakt der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle wird in Abschnitt 5.2 behandelt. Einer Beschreibung der optischen Eigenschaften der Einzelschichten schließen sich die ersten Schichtkombinationen für das Fenster an. Damit wird zusammen mit den Resultaten aus Kapitel 4 die Optik aller Schichten der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle beschrieben. Die Einzelschichtbetrachtung des Modellierungskonzeptes (Abb. 3.3) wird abgeschlossen.

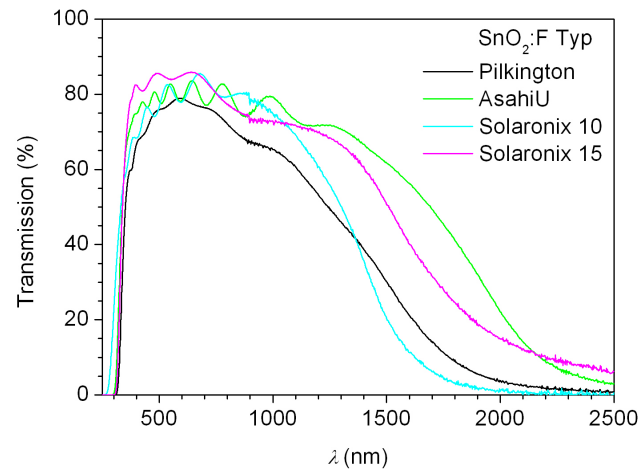
Darauf aufbauend erfolgt in Abschnitt 5.3 die optische Modellierung des gesamten Schichtsystems der IR-transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle. Zunächst wird der Einfluss des Fensters untersucht. Unter Diskussion der Annahmen des optischen Modells folgt die Beschreibung der gesamten ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle. Es wird die umfassende Beschreibung von Transmission und Reflexion der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle durch physikalische Modelle resultieren.

### 5.1 Beschreibung des transparenten Rückkontakts

Der Abschnitt startet mit der Darstellung der Transmission verschiedener Typen SnO<sub>2</sub>:F (Abschnitt 5.1.1). Die dort ausgewählte Referenzschicht wird im nächsten Abschnitt (5.1.2) optisch modelliert: gemessene und modellierte Transmission bzw. Reflexion, Parameterwerte der Diplot-Modellierung, sowie Daten des extrahierten komplexen Brechungsindex ( $n, k$ ) sind gegeben. Einflussfaktoren der Transmission der SnO<sub>2</sub>:F-Schichten werden in Abschnitt 5.1.3 diskutiert. Besonders herausgestellt ist in Abschnitt 5.1.4 die Veränderung des transparenten Rückkontakts durch den Prozess der Absorberaufdampfung des CuGaSe<sub>2</sub>. Durch die in den verschiedenen Unterabschnitten untersuchten Eigenschaften des SnO<sub>2</sub>:F steht am Ende des Abschnittes ein als zuverlässig anzusehender Parametersatz zur Beschreibung des optischen Verhaltens des transparenten Rückkontakts.

#### 5.1.1 Transmission verschiedener SnO<sub>2</sub>:F-Typen

Abbildung 5.1 zeigt die Transmissionen verschiedener SnO<sub>2</sub>:F-Substrate. Dargestellt sind Kurven für die Typen Pilkington (schwarz), AsahiU (grün/mittelgrau), Solaronix 10 (cyan/hellgrau) und Solaronix 15 (magenta/dunkelgrau) (zu den SnO<sub>2</sub>:F-Schichten s. Tab. 2.1). Starke Unterschiede im Infraroten sind zu beobachten. Sie lassen sich teils auf die verschiedenen Schichtwiderstände und damit verbundenen Konzentrationen der freien Ladungsträger zurückführen (Schichtwiderstände entsprechend bestätigter Herstellerangabe zwischen 8 und 15  $\Omega/\square$ ). Für den Aufbau einer Topsolarzelle zur Tandemanwendung besonders interessant ist jedoch der Wellenlängenbereich bis 1200 nm, in dem eine Transmissionsmaximierung angestrebt wird. Auch hier zeigen die verschiedenen SnO<sub>2</sub>:F-Schichten stark unterschiedliches Verhalten. Für die Wahl des besten transparenten leitfähigen Substrats spielt seine Ausgangstransmission eine wesentliche Rolle.

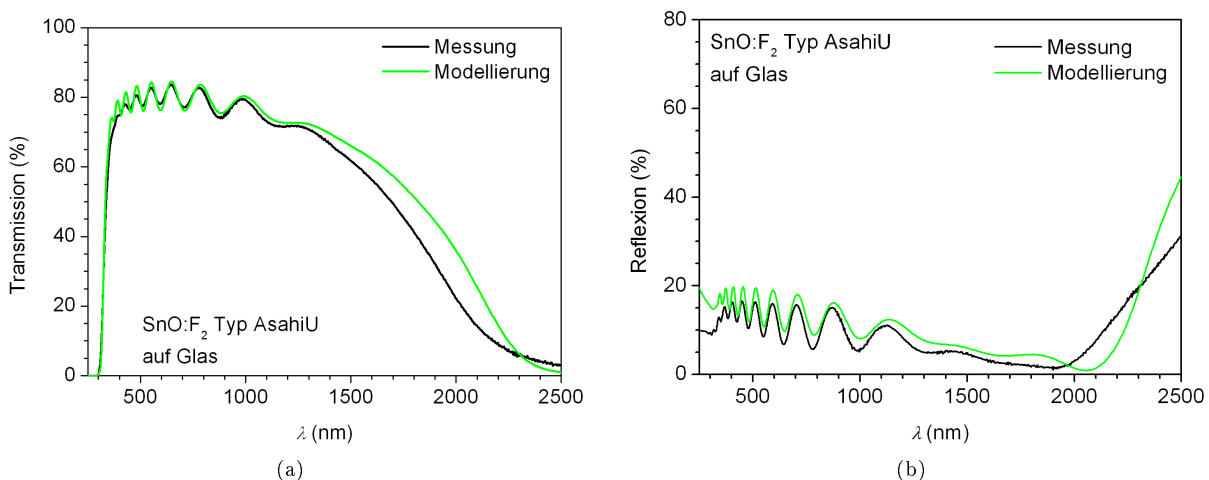


**Abbildung 5.1:** Transmission verschiedener Typen von  $\text{SnO}_2\text{:F}$ : Pilkington (schwarz), AsahiU (grün/mittelgrau), Solaronix 10 (cyan/hellgrau) und Solaronix 15 (magenta/dunkelgrau). Für Details zu den  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten s. Tabelle 2.1.

Aus Sicht der grundlegenden Transmission der  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten im genannten Wellenlängenbereich zeichnet sich gemäß den in Abbildung 5.1 dargestellten Messungen der Typ AsahiU aus. Soweit nicht anders erwähnt, wird daher im Folgenden, wenn von  $\text{SnO}_2\text{:F}$  die Rede ist, immer vom Typ AsahiU ausgegangen.

### 5.1.2 Optische Modellierung der $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht

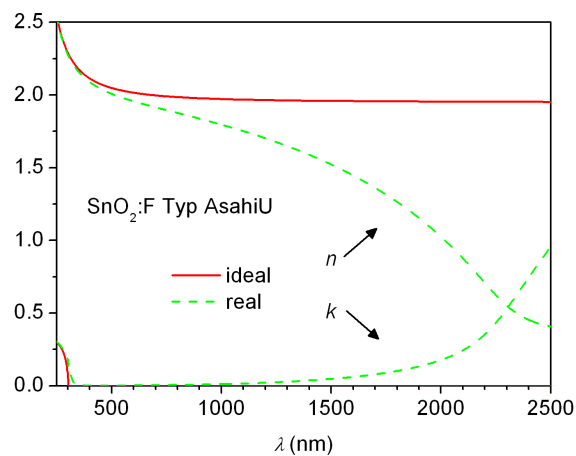
Für das  $\text{SnO}_2\text{:F}$  Typ AsahiU wurde eine detaillierte Modellierung der optischen Kurven vorgenommen. Dabei wurde analog zur Anpassung bei der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht vorgegangen. Zusätzlich sind im  $\text{SnO}_2\text{:F}$  freie Ladungsträger entsprechend der in Abschnitt 3.3 dargestellten physikalischen Modelle berücksichtigt. Die Startwerte der Diplot- ([10] und Anhang A.1) Modellierung beruhen auf einem Querschnitt der ausführlichen Literatur zu transparenten leitfähigen Oxiden (s. z.B. [54, 55]). In Abbildung 5.2(a) bzw. (b) sind die gemessene und modellierte Transmission bzw. Reflexion von  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (Typ AsahiU) dargestellt. Im Allgemeinen ist eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modellierung gegeben. Abweichungen im Bereich großer Wellenlängen gleichen die in Abschnitt 5.1.4 näher spezifizierten Schwankungen aus und sind ein allgemeines Charakteristikum der hier gezeigten Modellierungen transparenter leitfähiger Schichten, s. auch die Abbildung 5.9 für  $\text{ZnO:Al}$ .



**Abbildung 5.2:** Gemessene (schwarz) und mit Diplot ([10] und Anhang A.1) modellierte (grün/grau) (a) Transmission und (b) Reflexion einer  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht vom Typ AsahiU. Zum  $\text{SnO}_2\text{:F}$  s. Tabelle 2.1, für die Parameterwerte der Modellierung Tabelle 5.2, Schichtdicke 835 nm.

**Tabelle 5.1:** Vollständiger Satz der Parameter zur Beschreibung der optischen Materialeigenschaften der SnO<sub>2</sub>:F-Schicht in Diplot-Modellierung (durchgeführt am Typ AsahiU). Es wurde die Unterteilung in ideale und reale Materialeigenschaften plus zusätzliche Oberflächenrauigkeit gewählt (vgl. hierzu Abb. 3.2, für die physikalischen Modelle in denen die Parameter auftreten Abschnitte 3.2 und 3.3).

<b>SnO<sub>2</sub>:F</b>	
<b>IDEAL</b> (Basis:)	
Kohärenz-Koeffizient	1
<b>Brechungsindex (Realteil)</b>	
$n_{\infty} = n(E = 0)$	1.95
Resonanzenergie $E_R$ (eV)	7
Resonanzdämpfung $D_b$	0.125
<b>Band-Band-Absorption</b>	
Bandabstand $E_g$ (eV)	4.1
Bandexponent $x_g$	0.5
Absorptionsstärke (1/cm)	6e4
<b>REAL</b> (zusätzlich:)	
<b>Bandverbreiterung</b>	
Urbachenergie $E_U$ (meV)	120
Höhe $k_1$	9e5
Lage $k_3$	0
Glättung $k_2$	1
<b>Defekte</b>	
Defekt-Vorfaktor $A_D$ (1/cm)	1500
Defektexponent $x_D$ (eV)	1
<b>Freie Ladungsträger</b>	
Leitfähigkeit $\sigma$ (1/( $\Omega$ cm))	1900
Ladungsträgerdichte $N_m/m^*$ (1/cm <sup>3</sup> )	7.8e20
Bindungs-Energie $E_B$ (eV)	0.18
<b>Oberflächenrauigkeit</b>	
Streukoeffizient $s_k$	0
Dickenvariation $\Delta d$ (nm)	35



**Abbildung 5.3:** Real- ( $n$ ) und Imaginärteil ( $k$ ) des komplexen Brechungsindex von SnO<sub>2</sub>:F (ausgehend vom Typ AsahiU) für den Fall realer (rot/dunkel durchgezogen) und idealer (grün/hell gestrichelt) Materialeigenschaften. Die Werte wurden aus der Diplot-Modellierung der Schicht entsprechend der Parameter von Tabelle 5.2 erhalten – gelistet in Tabelle 1 von Anhang D; für die Bezeichnung ideal/real vgl. Abb. 3.2.

Die für die Modellierung in Diplot verwendeten Werte fasst Tabelle 5.1 (und Anhang B) mit der Zuordnung zu fundamentalen (idealen) und zusätzlichen (realen) Materialeigenschaften zusammen. Daraus extrahierte Daten des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex ( $n, k$ ) sind in Abbildung 5.3 für den Fall realer (rot/dunkel durchgezogene Linie) und idealer (grün/hell gestrichelte Kurve) Materialien aufgetragen und in Anhang D tabelliert.

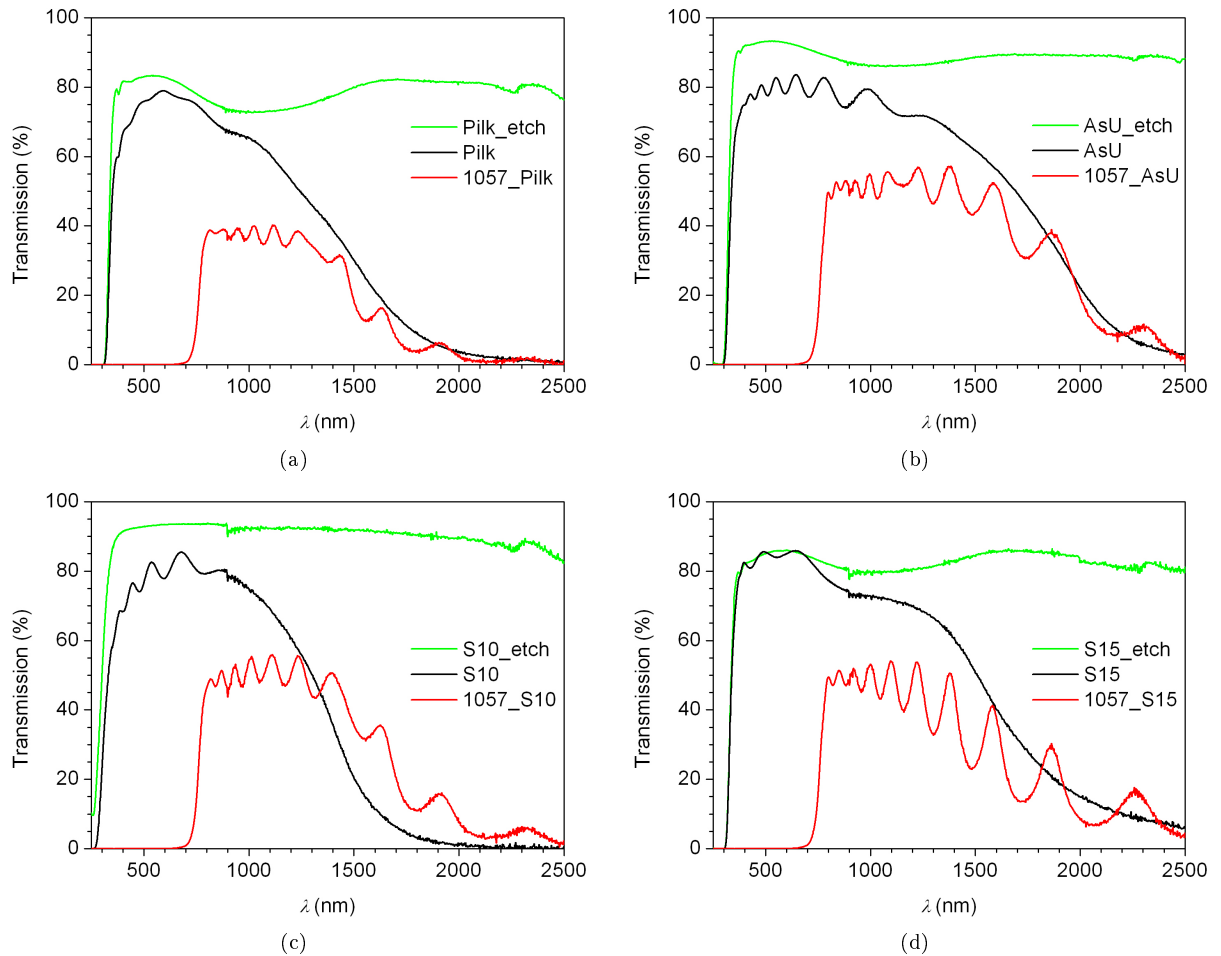
### 5.1.3 Einflussfaktoren der SnO<sub>2</sub>:F-Transmission

Das Wachstum des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers in Abhängigkeit des Substrates wurde in Abbildung 2.5 gezeigt und dort beschrieben. Bedingt durch die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften sind Variationen in den optischen Charakteristika zu erwarten. Abbildung 5.4 zeigt in rot (dunkelgrau) die Transmissionen einer 1600 nm dicken CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht auf SnO<sub>2</sub>:F vom Typ Pilkington (1057\_Pilk in (a)), AsahiU (1057\_AsU in (b)), Solaronix 10 (1057\_S10 in (c)) und Solaronix 15 (1057\_S15 in (d)); zu den Proben s. die Tabellen 2.2 und 2.1. Die Transmission bewegt sich zwischen 38 % (Pilkington) und 52 % (AsahiU, Solaronix 10) im Mittel nahe der Bandkante. Die Variationen werden stark von der Ausgangstransmission der SnO<sub>2</sub>:F-Substrate bestimmt (schwarz gezeichnet). Deren Transmissionsschwankungen wurden bereits in Abbildung 5.1 dargestellt. Zurückzuführen sind sie, neben den unterschiedlichen Eigenschaften der SnO<sub>2</sub>:F-Schichten selbst, auf das darunter liegende Glassubstrat. Die grün (hellgrau) in Abbildung 5.4 gezeichneten Kurven geben jeweils die Transmission des Glases an, welches durch Abätzen der SnO<sub>2</sub>:F-Schicht gemäß der in Abschnitt 2.5 beschriebenen Behandlung erhalten wurde. Eine Korrelation zwischen der Transmission des Glas-Substrates und derjenigen der SnO<sub>2</sub>:F-Schicht darauf ist zu erkennen. Der Typ Pilkington, welcher von den vier hier vorgestellten SnO<sub>2</sub>:F-Substraten zur niedrigsten Transmission von CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas (38 %) führte, erscheint bereits aufgrund des verwendeten Substrat-Glases mit einer Transmission von durchschnittlich nur 80 % nachteilhaft. Eine geringe Ausgangstransmission des SnO<sub>2</sub>:F-Substrates ist unvermeidlich. Ähnliches wird beim Typ Solaronix 15 beobachtet. Solaronix 10 und AsahiU hingegen sind auf Glas-Substraten mit einer Transparenz von im Mittel 90 % aufgebracht, sodass sie mit einer mittleren Ausgangstransparenz von 80 % nahe der Bandlücke für die CuGaSe<sub>2</sub>-Deposition zur Verfügung stehen. Aus dieser Sichtweise erscheinen die SnO<sub>2</sub>:F-Typen AsahiU und Solaronix 10 als Substrate zur Topzellenherstellung geeignet.

### 5.1.4 Veränderung des SnO<sub>2</sub>:F durch die Absorberaufdampfung

Eine gute Ausgangstransmission des SnO<sub>2</sub>:F ist eine wesentliche Voraussetzung für den effizienten Einsatz im Tandem. Diese Aussage bezieht sich auf die optischen Eigenschaften. Mit Blick auf die elektrischen Charakteristika des transparenten Rückkontakts ist – sofern noch nicht von einer 2-Terminal-Konfiguration, wie nur in der monolithischen Integration realisierbar, ausgegangen wird – eine gute elektrische Leitfähigkeit bereitzustellen. Diese wurde in Abschnitt 2.6.1 im Zusammenhang mit der Festlegung der besten Prozessparameter am Beispiel des Typs Pilkington untersucht. Für AsahiU wird ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet. Allen SnO<sub>2</sub>:F gleich ist, dass durch den Prozess der Absorberabscheidung ein Anstieg des Schichtwiderstands und demzufolge eine Degradation der elektrischen Leistung zu beobachten ist. Durch die enge Verknüpfung von elektrischen und optischen Eigenschaften sind ebenfalls Änderungen der Transmission und Reflexion zu erwarten. Abbildung 5.5 zeigt die Transmissionen der SnO<sub>2</sub>:F-Typen Pilkington ((a)), AsahiU ((b)), Solaronix 10 ((c)) und Solaronix 15 ((d)) nach der CuGaSe<sub>2</sub>-Abscheidung (gemäß PVD-Prozess von Abschnitt 2.3.1) bei anschließend herunter geätztem Absorber (Nachbehandlung laut Abschnitt 2.5). Den orange (hell) gezeichneten Kurven sind die Transmissionen des Ausgangs-SnO<sub>2</sub>:F in schwarz (dunkel) gegenübergestellt. Die Typen Pilkington und AsahiU zeigen im Wellenlängenbereich zwischen 700 und 1200 nm nur geringe Veränderungen durch die Prozessierung. Bei den Solaronix-Substraten sind deutliche Änderungen zu verzeichnen. Diese Substrate besitzen keine gute Prozessstabilität. Da der Typ Pilkington aufgrund seiner geringen Ausgangstransparenz bereits zuvor als Kandidat für die Topzellenherstellung herausfiel, und nun auch die Solaronix-Substrate erhebliche Mängel im Hinblick auf den PVD-Prozess aufweisen, hat sich der SnO<sub>2</sub>:F-Typ AsahiU erneut als Favorit für den transparenten leitfähigen Rückkontakt einer CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle bestätigt.

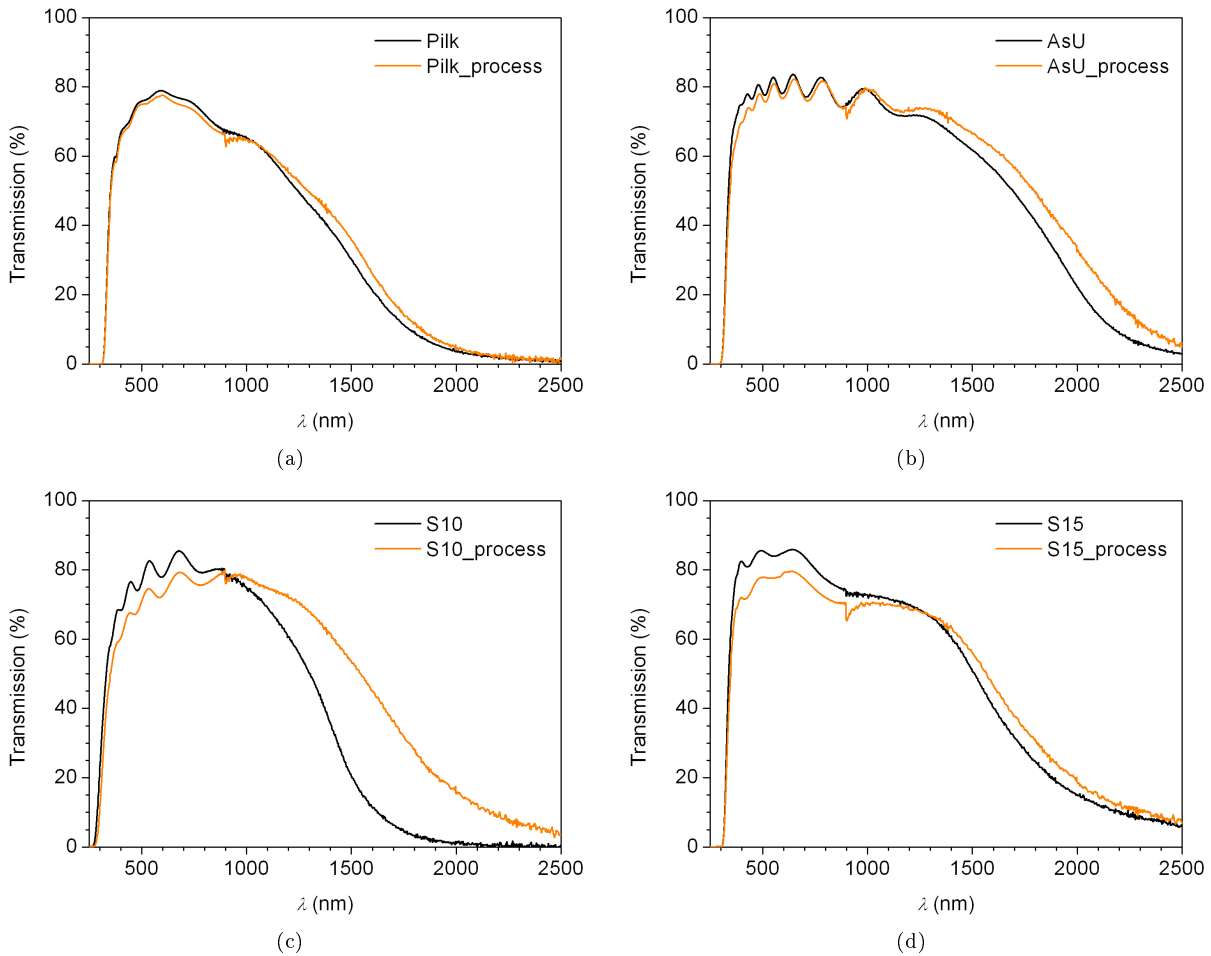
Die Frage, worauf die Degradation der SnO<sub>2</sub>:F-Schichten durch den PVD-Prozess letztendlich zurückzuführen ist – die hohen Temperaturen oder die Abscheidung des CuGaSe<sub>2</sub> – wurde am Beispiel des Typs AsahiU ausführlich untersucht. Zur Separation der Veränderungen gemäß der beiden Einflussfaktoren wurden folgende SnO<sub>2</sub>:F-Proben verglichen: (1) vor dem Prozess, (2) nach Heizen in Selen-Atmosphäre, allerdings ohne Kupfer- oder Gallium-Abscheidung (\_heat) und (3) nach dem Prozess mit herunter



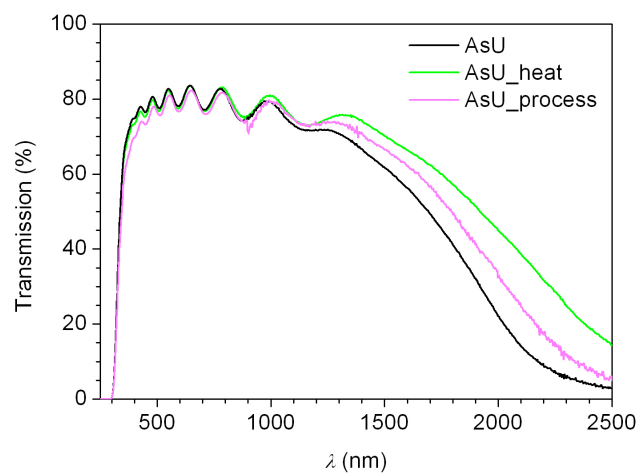
**Abbildung 5.4:** Transmission der Substratgläser von SnO<sub>2</sub>:F-Schichten vom Typ (a) Pilkington, (b) AsahiU, (c) Solaronix 10 und (d) Solaronix 15 (grün/hellgrau), sowie des auf den Substraten abgeschiedenen CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers (aus Prozess 1057, rot/dunkelgrau). Die Transmission der SnO<sub>2</sub>:F-Schichten selbst ist als Referenz eingetragen (schwarz). Zu den SnO<sub>2</sub>:F-Typen s. Tabelle 2.1, für die Prozessparameter Tabelle 2.2, hinsichtlich der Nachbehandlung Tabelle 2.4.

geätztem Absorber (`_process`); zur Probenbehandlung s. Abschnitt 2.5. Abbildung 5.6 zeigt die resultierenden Transmissionskurven. Ein Anstieg im Bereich großer Wellenlängen entsprechend dem erhöhten Schichtwiderstand ist demnach auf die hohen Prozesstemperaturen zurückzuführen ((2) `_heat` und (3) `_process` im Vergleich zu (1)). Das Aufbringen des Absorbermaterials hingegen führt zu einem Absinken der Transmission insbesondere im Bereich der Bandkante ((3) `_process`).

Mit der ausführlichen Untersuchung der Transmission des SnO<sub>2</sub>:F-Rückkontakts und den Einflussfaktoren ist ein bedeutender Aspekt der Modellierung angesprochen: im Modell wird die Konstanz der Schichteigenschaften vorausgesetzt, d.h. es wird angenommen, dass die einzelne Schicht auf einem Glassubstrat die gleichen Eigenschaften hat wie die Schicht bei Integration in eine Stapelstruktur. Prozessbedingte Veränderungen führen dazu, dass dies nur zum Teil erfüllt ist. Das Bewusstsein vorhandener Abweichungen ist ebenso bedeutsam, wie die Berücksichtigung durch Modellierungskurven, die einen Kompromiss zwischen den verschiedenen Eigenschaften darstellen. Beides sind wichtige Schritte zur Entwicklung eines Modells, das allgemeingültige Aussagen erlaubt. Die in Abbildung 5.2 gezeigte Modellierung der optischen Daten von SnO<sub>2</sub>:F ist im Hinblick auf die in Abbildung 5.6 gezeigten Veränderungen als guter Kompromiss anzusehen. Auf die Annahmen des optischen Modells wird in Abschnitt 5.3.2 eingegangen.



**Abbildung 5.5:** Veränderung der  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten durch den Prozess der Absorberabscheidung: Nach dem PVD-Prozess (s. hierzu Abschnitt 2.3.1) bei anschließend herunter geätztem Absorber (zur Behandlung der Proben s. Tab. 2.4) (orange/grau) im Vergleich zum Ausgangssubstrat (schwarz). Gezeigt ist das Verhalten für  $\text{SnO}_2\text{:F}$  vom Typ (a) Pilkington, (b) AsahiU, (c) Solaronix 10 und (d) Solaronix 15. (Zu den  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten s. Tab. 2.1.)



**Abbildung 5.6:** Veränderung der Transmission eines  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Substrates vom Typ AsahiU durch den PVD-Prozess: Gegenübergestellt sind der unbehandelten Referenz AsU (s. Tab. 2.1, schwarz) eine Probe nach Heizen bei Prozesstemperatur in Selen-Atmosphäre (\_heat, s. Tab. 2.4, in grün/hellgrau) sowie eine nach dem Aufdampfungsprozess und anschließend wieder herunter geätztem Absorber (\_process, s. Tab.2.4, in magenta/dunkelgrau).



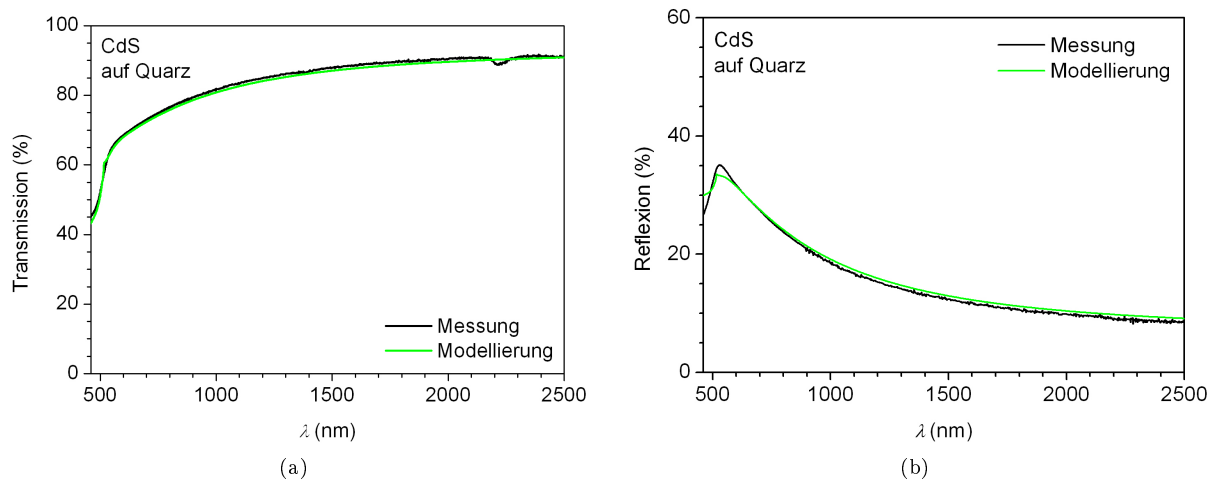
## 5.2 Modellierung des Frontkontakts

Abschnitt 5.2.1 startet mit der Modellierung der einzelnen Schichten des Frontkontakts: für CdS, i-ZnO und ZnO:Al werden die Beschreibung der optischen Messgrößen, die zugehörigen Parameter, sowie die  $(n, k)$ -Daten gezeigt. Das optische Verhalten der gesamten ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Fensterschicht schließt sich in Abschnitt 5.2.2 an.

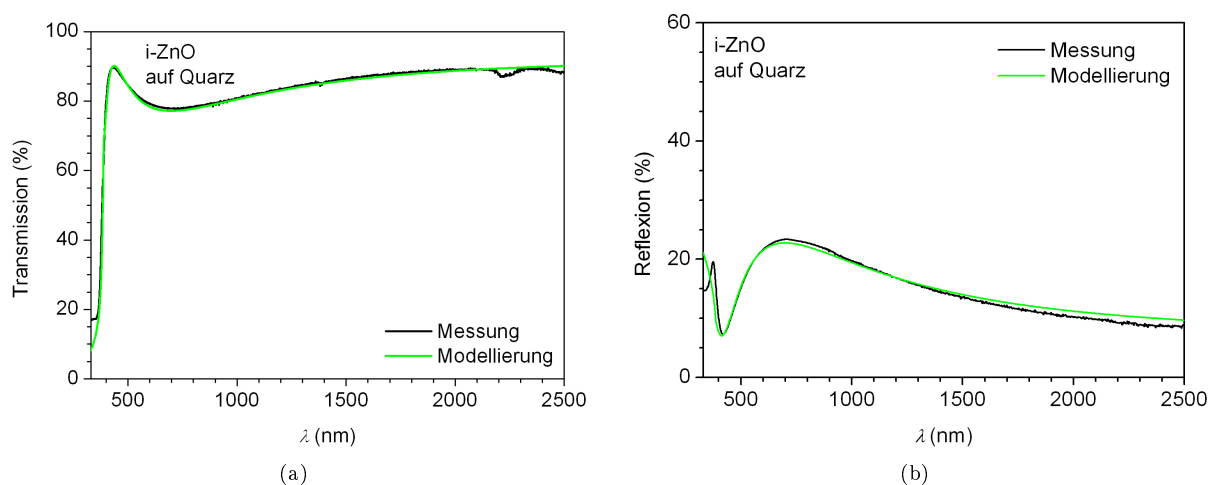
### 5.2.1 Optische Eigenschaften der Einzelschichten

Das sog. Fenster der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle ist, abgesehen von der CdS-Pufferschicht, durch transparente (leitfähige) Oxide bestimmt. Ausgehend von Startwerten aus der Literatur (s. z.B. [56, 57] für Kenngrößen von ZnO) wurde die Modellierung der einzelnen Fensterschichten CdS, i-ZnO und ZnO:Al entsprechend des am Beispiel von CuGaSe<sub>2</sub> in Abschnitt 4.1.2 ausführlich erläuterten Vorgehens durchgeführt. Freie Ladungsträger fanden gemäß der physikalischen Modelle von Abschnitt 3.3 Berücksichtigung.

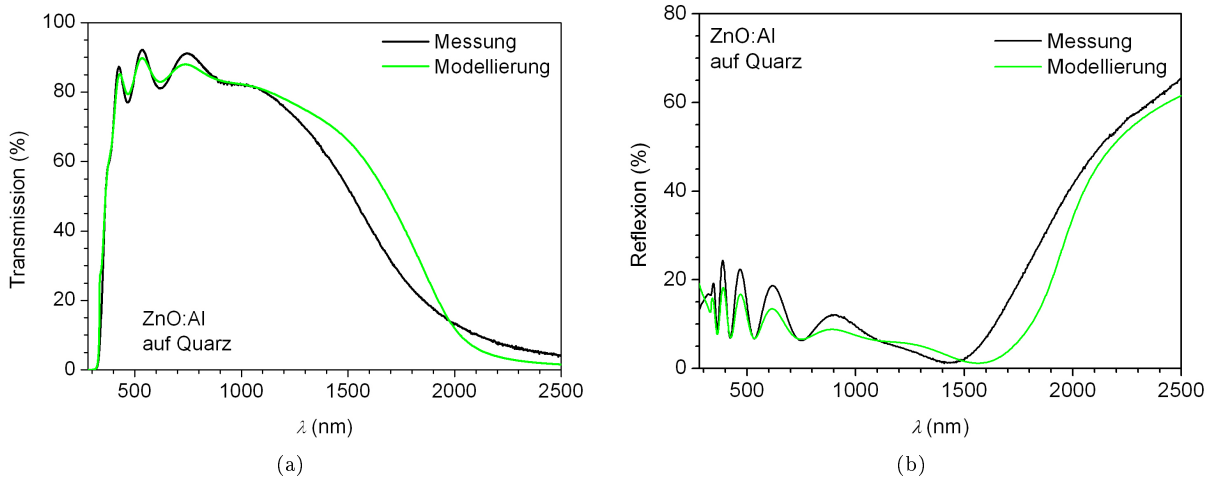
Abbildungen 5.7 bis 5.9 zeigen jeweils gemessene und modellierte Transmission und Reflexion von CdS, i-ZnO und ZnO:Al. Im Allgemeinen ist eine gute Übereinstimmung zwischen gemessener und modellierter



**Abbildung 5.7:** Gemessene (schwarz) und modellierte (grün/grau) (a) Transmission und (b) Reflexion einer CdS-Schicht auf Quarz. (Parameter der Modellierung s. Tab. 5.2, Schichtdicke 50 nm.)



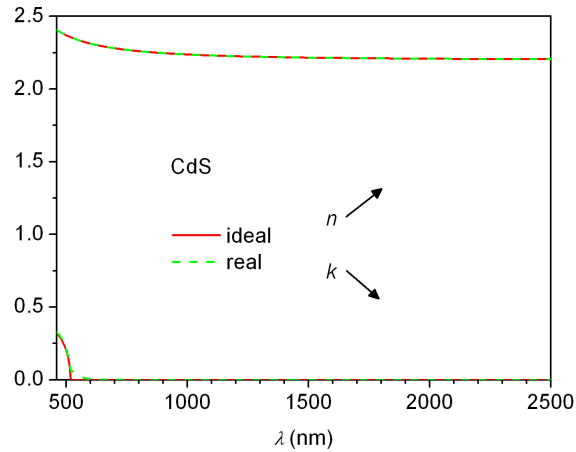
**Abbildung 5.8:** Gemessene (schwarz) und modellierte (grün/grau) (a) Transmission und (b) Reflexion einer i-ZnO-Schicht auf Quarz. (Parameter der Modellierung s. Tab. 5.2, Schichtdicke 95 nm.)



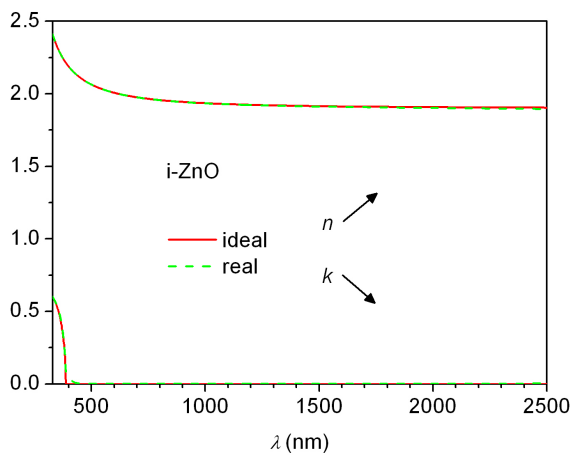
**Abbildung 5.9:** Gemessene (schwarz) und modellierte (grün/grau) (a) Transmission und (b) Reflexion einer ZnO:Al-Schicht auf Quarz. (Parameter der Modellierung s. Tab. 5.2, Schichtdicke 455 nm.)

**Tabelle 5.2:** Vollständiger Satz der Parameterwerte zur Beschreibung der optischen Materialeigenschaften der Einzelschichten des Frontkontakts der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle in der Diplot-Modellierung. Es wurde die Unterteilung in ideale und reale Materialeigenschaften plus zusätzliche Oberflächenrauigkeit gewählt (vgl. hierzu Abb. 3.2, für die physikalischen Modelle in denen die Parameter auftreten Abschnitte 3.2 und 3.3).

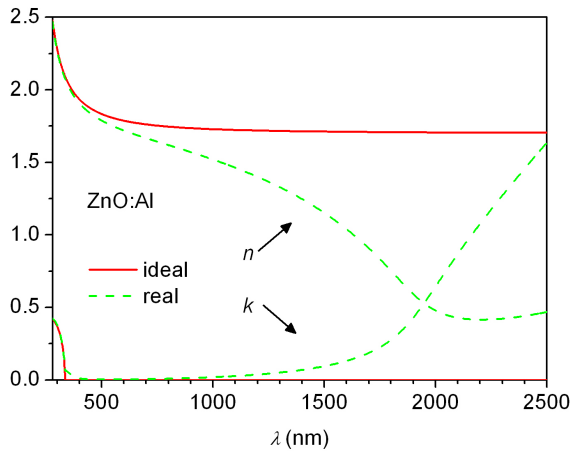
	CdS	i-ZnO	ZnO:Al
<b>IDEAL</b> (Basis:)			
Kohärenz-Koeffizient	1	1	1
<b>Brechungsindex (Realteil)</b>			
$n_{\infty} = n(E = 0)$	2.2	1.9	1.7
Resonanzenergie $E_R$ (eV)	6	5.5	5.5
Resonanzdämpfung $D_b$	0.125	0.125	0.125
<b>Band-Band-Absorption</b>			
Bandabstand $E_g$ (eV)	2.4	3.2	3.7
Bandexponent $x_g$	0.5	0.5	0.5
Absorptionsstärke (1/cm)	5.5e4	1.1e5	8.1e4
<b>REAL</b> (zusätzlich:)			
<b>Bandverbreiterung</b>			
Urbachenergie $E_U$ (meV)	100	100	220
Höhe $k_1$	3e5	5e5	2.1e5
Lage $k_3$	0	0	0
Glättung $k_2$	1	1	1
<b>Defekte</b>			
Defekt-Vorfaktor $A_D$ (1/cm)	100	400	500
Defektexponent $x_D$ (eV)	1	1	1
<b>Freie Ladungsträger</b>			
Leitfähigkeit $\sigma$ (1/( $\Omega$ cm))	-	10	1400
Ladungsträgerdichte $Nm/m^*$ (1/cm <sup>3</sup> )	-	5e18	7.8e20
Bindungs-Energie $E_B$ (eV)	-	0.30	0.27
<b>Oberflächenrauigkeit</b>			
Streukoeffizient $s_k$	0	0	0
Dickenvariation $\Delta d$ (nm)	5	5	10



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 5.10:** Real- ( $n$ ) und Imaginärteil ( $k$ ) des komplexen Brechungsindex von (a) CdS, (b) i-ZnO und (c) ZnO:Al. Die Werte wurden aus der Diplot-Modellierung der Schicht entsprechend der Parameter von Tabelle 5.2 erhalten – gelistet in Tabelle 1 von Anhang D; für die Bezeichnung ideal/real vgl. Abb. 3.2.

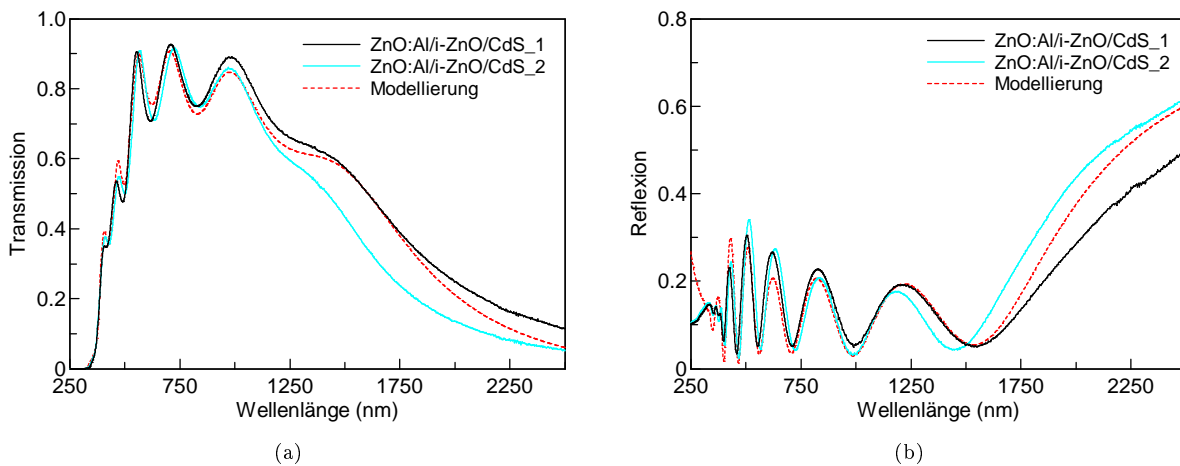
Kurve gegeben. Nur beim ZnO:Al folgt die Modellierung bei großen Wellenlängen nicht exakt den Messkurven. Die zugehörigen Parameter wurden jedoch so gewählt, dass bei der Betrachtung des gesamten Fenstersystems (CdS/iZnO/ZnO:Al) Schwankungen der optischen Eigenschaften im Kompromiss erfasst werden können (vgl. den nachfolgenden Abschnitt).

Die in der Modellierung verwendeten Parameterwerte der Fensterschichten sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Abbildung 5.10 zeigt die aus den Diplot-Modellierungen extrahierten Daten des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex ( $(n, k)$ -Werte) für die Schichten CdS ((a)), i-ZnO ((b)) und ZnO:Al ((c)).

### 5.2.2 Verhalten der kompletten Fensterschicht

Transmission und Reflexion zweier kompletter Fensterschicht-Stapel ZnO:Al/i-ZnO/CdS sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Trotz gleicher Parameter der Herstellung (vgl. hierzu Abschnitt 2.4) ist im Infraroten ein deutlich unterschiedliches optisches Verhalten zu erkennen. Diesen Schwankungen wurde Rechnung getragen mit einer Modellierung, welche sich wie eingezeichnet zwischen den beiden Messkurven einpasst. Die zugehörigen Parameterwerte des Diplot-Modells entsprechen den in Abschnitt 5.2.1 gezeigten. Daraus ist die dortige Abweichung zwischen Messung und Modellierung der Einzelschichten gerechtfertigt.



**Abbildung 5.11:** (a) Transmission und (b) Reflexion zweier ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Fensterschichten (schwarz und türkis/hellgrau), beide hergestellt gemäß der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Bedingungen. In rot/dunkelgrau gestrichelt ist die Simulation aus der Diplot-Modellierung gemäß den in Tabelle 5.2 gegebenen Parametern für die Einzelschichten gezeigt.

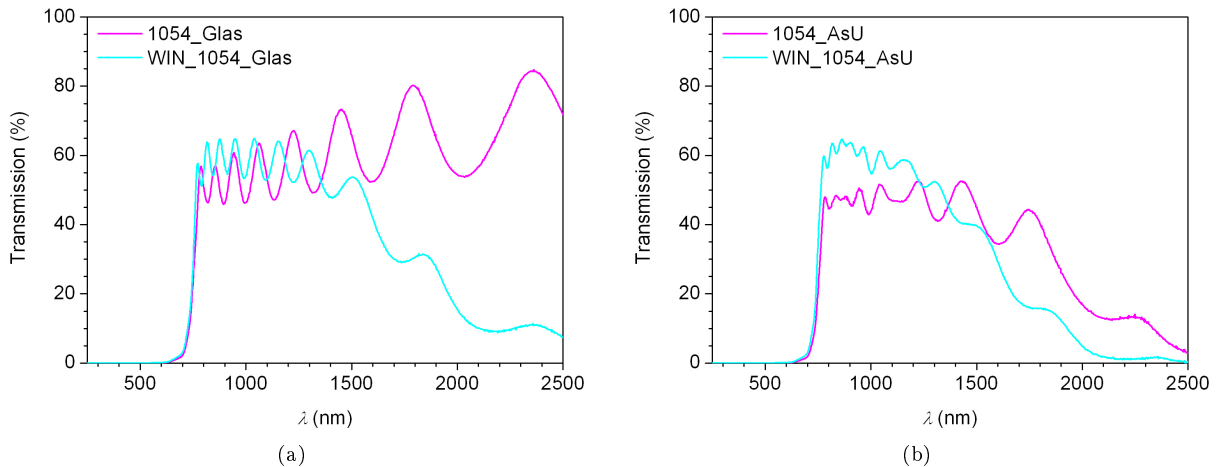
Erneut wurde die Beobachtung beschrieben, dass es bei der Kombination mehrerer Einzelschichten zur Veränderung der optischen Eigenschaften kommt und daher die einfache Übertragungen der Charakteristika der Einzelschichten auf ihr Verhalten in einer Stapelstruktur nicht ohne jegliche Diskussion möglich ist. In den in diesem und im vorangehenden Abschnitt gezeigten optischen Modellierungen wurde jedoch stets darauf geachtet, dass mögliche Schwankungen im Kompromiss durch die Modellparameter erfassbar sind.

## 5.3 Mehrschichtmodellierung der $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle

In den vorangehenden Abschnitten dieses Kapitels, sowie in Kapitel 4 wurden die Einzelschichten der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/ $\text{CuGaSe}_2$ / $\text{SnO}_2$ :F/Glas-Solarzelle ausführlich untersucht. Die ersten Kombinationen der einzelnen Schichten (Abschnitte 5.1.4 und 5.2.2) werden nun fortgesetzt bis zum vollständigen Aufbau der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle. Abschnitt 5.3.1 zeigt zunächst die beim Hinzufügen der Fensterschichten auftretenden Auswirkungen auf die Transmission. Nach einer Diskussion der Annahmen der Diplot-Modellierung ([10] und Anhang A.1) in Abschnitt 5.3.2 folgt in Abschnitt 5.3.3 die optische Beschreibung der gesamten  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle. Dem Modellierungskonzept von Abbildung 3.3 folgend, werden die einzelnen Schichten im Modell kombiniert und die Resultate mit den Messungen verglichen.

### 5.3.1 Aufbringen der Fensterschichten

Das Hinzufügen eines weiteren Films zu einem Schichtstapel lässt ein Absinken der Transmission durch zusätzliche Absorption erwarten. Beim Aufbringen der ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Fensterschichten (WIN, vgl.



**Abbildung 5.12:** Gemessene Transmissionen von CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten auf (a) Glas bzw. (b) SnO<sub>2</sub>:F vom Typ Asahi U. Die Abbildungen stellen die Kurven der Absorberschicht auf dem jeweiligen Substrat (magenta/dunkelgrau) die Transmission nach Aufbringen der ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Fensterschichten (WIN, vgl. Tab. 2.1) gegenüber (cyan/hellgrau). (Zu den Parametern des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers aus Prozess 1054 s. Tab. 2.2, zu den Rückkontakten Tab. 2.3.)

Tab. 2.3) auf den Chalkopyrit-Absorber ist jedoch ein Anstieg der Transmission im Wellenlängenbereich von 700 bis 1100 nm zu verzeichnen. Diese Beobachtung illustriert Abbildung 5.12. In (a) ist die gemessene Transmission des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers auf Glas (aus Prozess 1054, s. Tab. 2.2) in magenta/dunkelgrau gezeigt. Sie liegt bei ca. 52 % im Mittel nahe der Bandkante. Durch Hinzufügen des Fensters steigt sie auf ca. 59 % an (WIN\_1054\_Glas in cyan/hellgrau). Der Abfall im Infraroten ist auf die Absorption der freien Ladungsträger im dotierten ZnO zurückzuführen (vgl. Abb. 5.9). Er fällt bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Betrachtungen, die sich auf den Wellenlängenbereich bis 1200 nm konzentrieren, nicht merklich ins Gewicht, so dass fast ausschließlich vom Transmissionsanstieg profitiert werden kann. Dieser hat seine Ursache in der Abstimmung der Brechungsindizes der Fensterschichten im Hinblick auf Antireflexbeschichtung (detaillierte Diskussion s. Abschnitt 6.2.2). Der abgestufte Übergang durch ZnO:Al mit  $n_{\text{ZnO:Al}} = 1.7$ , i-ZnO mit  $n_{\text{i-ZnO}} = 1.9$  und CdS mit  $n_{\text{CdS}} = 2.2$  zu CuGaSe<sub>2</sub> mit  $n_{\text{CuGaSe}_2} = 2.7$  zeigt wesentlich weniger Reflexionen als der direkte Lichteintritt von Luft ( $n_{\text{Luft}} = 1$ ) in den Absorber. Neben der Abstufung der Brechungsindizes trägt außerdem eine geringere Oberflächenrauigkeit des ZnO im Vergleich zum CuGaSe<sub>2</sub> zur Verringerung der Reflexionsverluste bei.

Die Beobachtung des Transmissionsanstiegs durch Aufbringen der Fensterschichten auf den Absorber tritt genauso auf, wenn das CuGaSe<sub>2</sub> auf transparentem leitfähigen Rückkontakt gewachsen wurde. Abbildung 5.12(b) zeigt die Transmission der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht auf SnO<sub>2</sub>:F vom Typ AsahiU vor (in magenta/dunkelgrau 1054\_AsU, s. Tab. 2.2 und 2.1) und nach Hinzufügen des Fensters (in cyan/hellgrau WIN\_1054\_AsU, s. zusätzlich Tab. 2.3). Die Transmission steigt von 46 auf 60 % im Mittel nahe der Bandkante. Der durch die zusätzlichen freien Ladungsträger im SnO<sub>2</sub>:F verstärkte Abfall im Infraroten spielt sich erneut außerhalb des für uns interessanten Wellenlängenbereichs ab. Insgesamt wird der Transmissionsverlust aus Einbringen des stark absorbierenden und wechselwirkenden transparenten leitfähigen Oxids an der Zellenrückseite durch die Antireflexeigenschaften desjenigen an der Vorderseite kompensiert. Die Transmission der Probe WIN\_1054\_AsU ist nahe der Bandkante derjenigen von 1054\_Glas vergleichbar.

### 5.3.2 Annahmen der Diplot-Modellierung

Zur Modellierung von Transmission und Reflexion der Schichtkombinationen wurde das optische Modellierungswerkzeug Diplot ([10] und Anhang A.1) im Mehrschichtmodus eingesetzt. Durch Verwendung des Streumatrixformalismus [43] kann die kohärente Überlagerung mehrfach reflektierter Strahlung erfasst werden. Die Modellierung eines komplexen Schichtsystems kommt jedoch nicht ohne vereinfachende Annahmen aus. Diese sind eingehend zu begründen und werden im Folgenden diskutiert.

Als Referenzdaten der Einzelschichten ZnO:Al, i-ZnO, CdS, CuGaSe<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub>:F dienten die in Abbil-

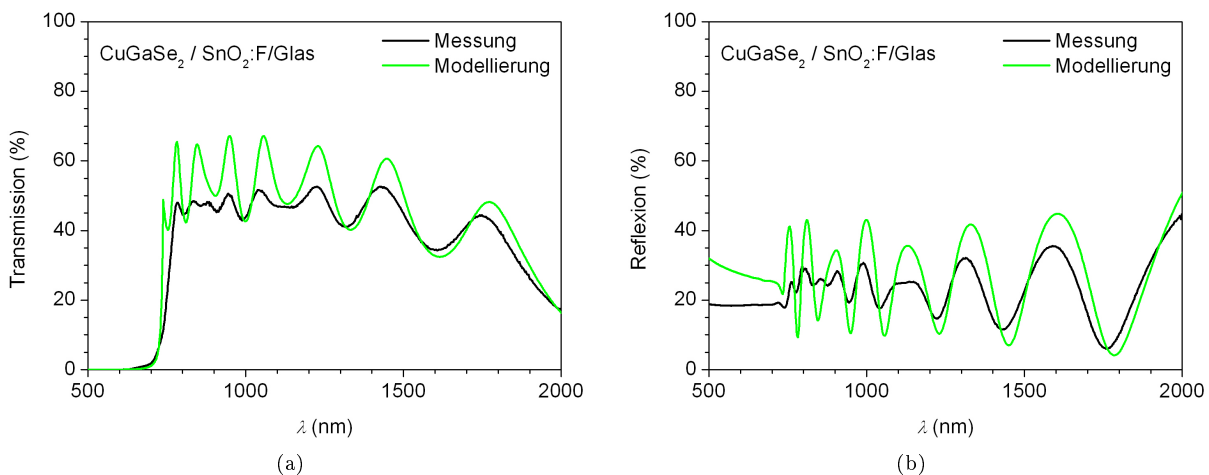
dung 5.9, 5.8, 5.7, 4.3 und 5.2 dargestellten Modellierungskurven mit den in Anhang B zusammengefasst tabellierten Parameterwerten (Tab. B.1). Die Wahl der Messkurven, die der Modellierung zu Grunde lagen, sowie ihre repräsentativste Beschreibung wurde in den einzelnen Abschnitten ausführlich begründet. Die Materialeigenschaften der Einzelschichten wurden beim Übergang zur Mehrschichtmodellierung als gleichbleibend betrachtet. Am Beispiel des  $\text{SnO}_2$ :F-Rückkontakts wurde diskutiert, dass dies nicht zwangsläufig erfüllt ist, und wie auftretende Veränderungen nach Möglichkeit in der Modellierung erfasst wurden (s. Abschnitt 5.1.4). Weiterhin ist beim Aufbringen der CdS-Schicht auf den Absorber eine Interdiffusion nicht auszuschließen und Materialveränderungen sind möglich. Ein Erhalt der Materialeigenschaften beim Übergang von der Einzelschicht zum Stapel ist eine stark vereinfachende Annahme, stellte aber eine wesentliche Voraussetzung des hier verfolgten optischen Modellierungskonzepts (s. Abb. 3.3) dar.

Im Modell wurden die Schichten als homogen betrachtet. Durch Materialinterdiffusion und substratabhängiges Wachstum (vgl. Abb. 2.5) auftretende vertikale Gradienten in Komposition und Struktur sind unvermeidlich. Die Erfassung graduell veränderlicher Schichteigenschaften in der Modellierung kann beliebig komplex erfolgen, wurde in den hier gezeigten Berechnungen allerdings nicht integriert. Laterale Inhomogenitäten hingegen konnten durch optische Messungen mit Blenden von Durchmessern größer als 0.4 mm in den Ausgangsdaten als herausgemittelt betrachtet werden.

Beim Übergang von der Einzel- zur Mehrschichtbeschreibung erlaubt die Diplot-Modellierung keine Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit mehr: die Parameter Streukoeffizient  $s_k$  und Dickenvariation  $\Delta d$  sind auf 0 gesetzt. Für den  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers konnte eine exakte Anpassung der Transmissionskurve nur unter Einbezug der Parameter  $s_k$  und  $\Delta d$  erreicht werden (vgl. Abb. 4.2). Ohne Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit bestanden Abweichungen zwischen Messung und Modellierung von im Mittel 8 %. Sie traten ebenso bei Schichtsystemen auf, die mit  $\text{CuGaSe}_2$  zur Luftseite hin abschlossen (s. im nachfolgenden Abschnitt Abb. 5.13). Wird der Übergang zu Luft durch eine weniger raue Schicht wie z.B.  $\text{ZnO}$  gebildet, ist die Nichtberücksichtigung der Oberflächenrauigkeit in der Mehrschichtmodellierung vernachlässigbar (vgl. Abb. 5.14). Bereits in der Einzelschichtbeschreibung galten für  $\text{ZnO}:\text{Al}$   $s_k = 0$  und  $\Delta d \approx 0$  (s. Tab. 5.2), so dass sich für den Eintritt des Lichts in den Schichtstapel keine Änderungen ergaben.

Die genannte Wahl der Schichtparameter, die Annahme ihrer Unveränderbarkeit bei der Integration in den Schichtstapel, die homogene Betrachtung der Schichten, sowie die Vernachlässigung von Rauigkeit im Schichtstapel stellten die Annahmen der Mehrschichtmodellierung dar. Sie waren einerseits die Ursachen auftretender Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten optischen Daten. Andererseits ermöglichten sie aber erst die optische Beschreibung der gesamten  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle.

### 5.3.3 Optische Beschreibung der gesamten $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle

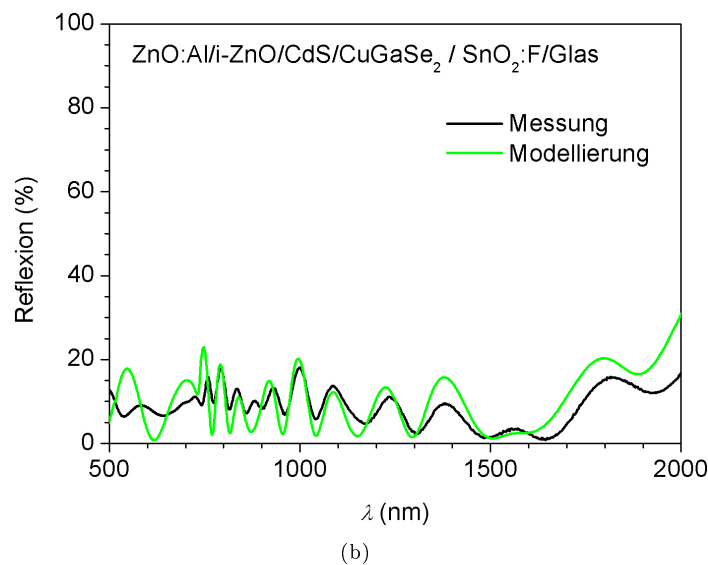
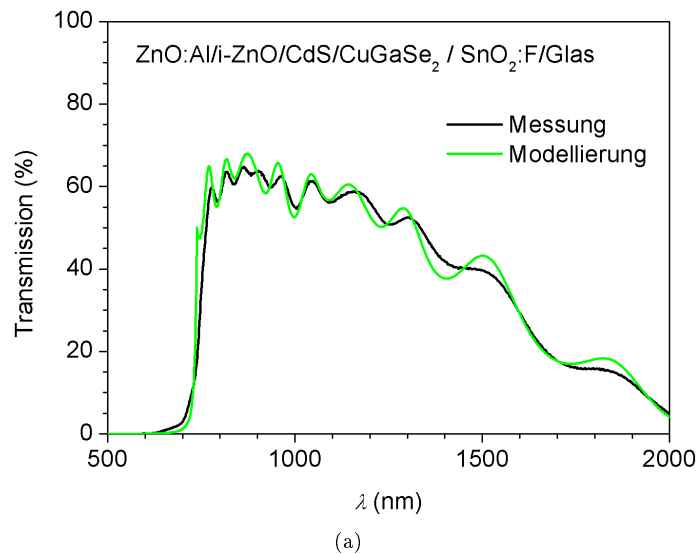


**Abbildung 5.13:** (a) Transmission und (b) Reflexion eines  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers auf  $\text{SnO}_2$ :F (1054\_AsU, s. Tab. 2.2 und 2.1). Die Messung (schwarz/dunkel) ist der Modellierung (grün/grau) gegenübergestellt.

Gemäß des Modellierungskonzepts von Abbildung 3.3 wurden die einzelnen Schichten der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle im Modell zusammengefügt und das Resultat den am entsprechenden Schichtstapel gemessenen

Werten gegenübergestellt.

Aufbauend auf den Daten der individuellen Schichten erfolgte deren schrittweise Kombination zum Gesamtstapel der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle. Abbildung 5.13 zeigt die gemessene und modellierte Transmission und Reflexion des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers auf SnO<sub>2</sub>:F-Substrat (1054\_AsU, vgl. Tab. 2.2 und 2.1). Wurden im Modell Absorber und transparenter Rückkontakt zusammengesetzt, fanden sich höhere Transmissionswerte als an diesem Schichtstapel gemessen - 66 gegenüber 58 % gemittelt nahe der Bandkante (Abb. 5.13(a)). Eine Ursache dieser Abweichung war die SnO<sub>2</sub>:F-Veränderung durch Absorbieraufdampfung (vgl. Abschnitt 5.1.4). Auch in der Reflexion gab es Abweichungen zwischen Messung und Modellierung (Abb. 5.13(b)). Besonders ausgeprägt kam hier der unterschiedliche Interferenzhub zum Vorschein, der aus der Nicht-Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit in der Mehrschichtmodellierung resultierte (vgl. Abschnitt 5.3.2). Dies war ein weiterer Grund für die Diskrepanz zwischen Messung und Modellierung.



**Abbildung 5.14:** Vergleich von Messung (schwarz) und Modellierung (grün/grau) der (a) Transmission und (b) Reflexion einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle (CuGaSe<sub>2</sub> aus Prozess 1054 – s. 2.2, SnO<sub>2</sub>:F Typ AsahiU – vgl. Tab. 2.1 und zu den Fensterschichten s. Tab. 2.3).

Wurde der CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Stapel durch das ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Fenster ergänzt, bildete das glattere (und in der Modellierung stets mit  $\sigma_{\text{rms}} \approx 0$  durch  $s_k = 0$  und  $\Delta d \approx 0$  beschriebene, s. Tab. 5.2) ZnO:Al den Übergang zur Luft. Die in der Mehrschichtmodellierung fehlende Oberflächenrauigkeit hatte geringeres Gewicht. Für die gesamte Struktur der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle ergab sich daher im Wellenlängenbereich der Bottomzellenabsorption bis 1200 nm eine sehr gute Übereinstimmung zwischen

Messung und Modellierung, sowohl in Transmission als auch in Reflexion, vgl. Abbildung 5.14(a) bzw. (b). Basierend auf der exakten und fundierten Beschreibung des optischen Verhaltens der Einzelschichten (vgl. Kap. 4, 5.1 und 5.2) resultierte schließlich eine präzise optische Modellierung der vollständigen  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle.



*Es ergibt sich als Resultat der Abschnitte 5.1 und 5.2 ein vollständiger und repräsentativer Satz an Parametern zur Beschreibung der optischen Eigenschaften der Kontaktschichten der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle: Parameter der Diplot-Modellierung sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 zu finden, Werte des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex in den Abbildungen 5.3 und 5.10 (tabelliert in Anhang D). In den Kontaktschichten spielen freie Ladungsträger als Ursache parasitärer Absorption eine bedeutende Rolle. Sie sind charakteristisch für das jeweilige transparente leitfähige Oxid und prozessbedingten Änderungen unterworfen.*

*Schließlich wurde in Abschnitt 5.3 unter Diskussion der Annahmen des optischen Modells der gesamte Stapel der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle beschrieben. Das Ziel der korrekten und repräsentativen Modellierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle als optisches Multi-Dünnschichtsystem ist erreicht. Die umfassende Beschreibung beruhend auf materialspezifischen Kenngrößen der Einzelschichten ermöglicht es nun, den Zusammenhang zwischen den identifizierten, optisch gesehen nicht-idealen Materialeigenschaften und den Transmissionsverlusten herzustellen. Dies wird die optische Optimierung der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle zur effizienten Anwendung im Tandem ausgehend von ihren realen Eigenschaften erlauben.*



## Kapitel 6

# Optimierte Solarzellenstruktur durch Verlustquantifizierung

Das vorangehende Kapitel lieferte die vollständige Beschreibung des optischen Verhaltens einer realen ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle. Die beobachtete im Mittel maximal 60 %-ige Transmission unterhalb der Absorberbandlücke von 1.68 eV bedarf einer deutlichen Verbesserung im Hinblick auf die Konstruktion eines effizienten Tandems.

Ausgehend vom optischen Modell wird daher in diesem Kapitel zunächst eine Quantifizierung der Transmissionsverluste der Topzelle, welche die Ursache einer deutlichen Verringerung des Photostroms der Bottomzelle sind, vorgenommen: parasitäre Absorptionsmechanismen werden ebenso untersucht wie Reflexionen an den verschiedenen Grenzflächen (Abschnitte 6.1.1 und 6.1.2). Daraus ergeben sich Ansätze für die optische Optimierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle: Schichtfolgen und -dicken sind zu revidieren (Abschnitte 6.2.1 und 6.2.2). Am Ende dieses Kapitels steht dann eine angepasste Struktur der Topzelle, die durch eine gesteigerte Transmission gekennzeichnet und für die Anwendung im Tandem geeignet ist (Abschnitt 6.2.3).

### 6.1 Quantifizierung von Verlusten

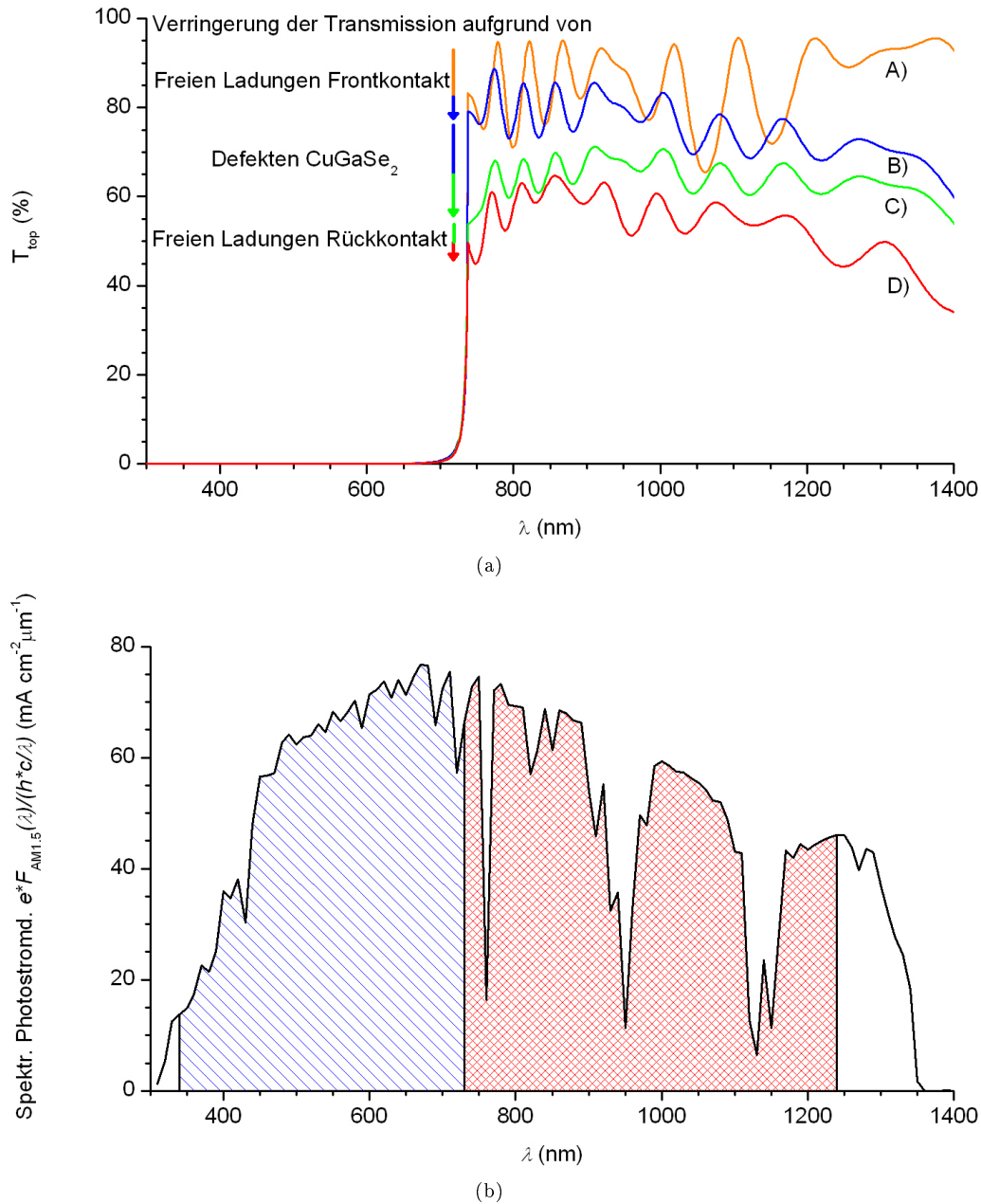
Das Diplot ([10] und Anhang A.1) optische Modell ergab die korrekte Beschreibung des Transmissions- und Reflexionsverhaltens der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle durch materialspezifische Kenngrößen der Einzelschichten (Kap. 4, 5.1 und 5.2). Eine schrittweise Berücksichtigung parasitärer Absorptionsmechanismen ermöglicht die Zuordnung von Transmissionsverlusten zu den Materialcharakteristika der Schichten. Die Quantifizierung erfolgt durch Gewichtung mit der spektralen Beleuchtung im Hinblick auf die Tandemanwendung (Abschnitt 6.1.1). Hinzu kommt in Abschnitt 6.1.2 eine Zuordnung von Reflexionsverlusten zu den individuellen Grenzflächen. Dafür wurde ein weiteres optisches Modellierungswerkzeug (SunShine-Simulator, [11] und Anhang A.2) eingesetzt, das den Zugriff auf das elektrische Feld und damit die Transmission nach jeder einzelnen Schicht erlaubt. Es resultiert die vollständige Aufschlüsselung der in der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle auftretenden Verluste.

#### 6.1.1 Verlustdiagramm

Die detaillierten Parameter der optischen Modellierung der einzelnen Schichten der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle sind in Tabelle B.1 im Anhang zusammengefasst. Dort wird auch die Begriffsbildung “ideal” und “real” zur Beschreibung der Materialien wiederholt. Kurz gefasst wird unterschieden zwischen dem idealen Absorptionsverhalten, das hauptsächlich durch die Größe der Bandlücke bestimmt ist, und den zusätzlichen parasitären Absorptionsmechanismen, die bei realen Materialien auftreten. Ursachen ungewollter Absorption sind freie Ladungsträger, sowie Bandkantenverbreiterungen und Defekte. Oberflächenrauigkeit, die in der Diplot-Mehrschichtmodellierung nicht integrierbar war, wird im Weiteren außer Acht gelassen.

Abbildung 6.1(a) zeigt die Transmissionskurven der Modellierung einer CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (entsprechend Abb. 5.14) unter schrittweiser additiver Berücksichtigung nicht-idealer Materialeigenschaften.

Kurve A) ist die hypothetische Transmission einer CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle mit idealen Materialeigenschaften (in der initialen Struktur, vgl. Abb. 2.1). Die Transmission liegt im Mittel bei über 85 %. Die Differenz



**Abbildung 6.1:** (a) Transmission  $T_{\text{top}}$  der gesamten CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle im Fall idealer Materialeigenschaften (A)), dann unter schrittweiser additiver Berücksichtigung parasitärer Absorptionen durch freie Ladungsträger im Frontkontakt (hauptsächlich im ZnO:Al (B)), durch Defekte und Bandverbreiterungen im Absorber (C)), sowie durch freie Ladungen im SnO<sub>2</sub>:F-Rückkontakt (D)). Zu den Materialparametern vgl. Anhang B. (b) Spektrale Photostromdichte, erzeugt aus der Konvertierung der Photonenflussdichte mit der Ladung; die blaue (leicht schraffierte) Fläche entspricht dem der Topzelle zuzuordnenden Anteil, die rote (stark schraffierte) demjenigen der Bottomzelle im Tandem.

zur 100 %-igen Transmission unterhalb der Bandlücke erklärt sich aus Reflexionen an den verschiedenen Grenzflächen aufgrund nicht übereinstimmender Brechungsindizes (ausführliche Analysen folgen in Abschnitt 6.2.2). Entsprechend der Reihenfolge der vom einfallenden Licht nacheinander erreichten Schichten werden nun Schritt für Schritt die nicht-idealen Absorptionsmechanismen einbezogen: Als erstes werden die Fensterschichten erreicht, welche schwerpunktmäßig durch freie Ladungsträger im ZnO:Al zur parasitären Absorption beitragen. Die Transmission der CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle sinkt auf ca. 80 % nahe der Bandlücke und fällt durch den Drude-Beitrag zu größeren Wellenlängen hin ab. Durch diesen Beitrag kommt auch die Verschiebung in den Interferenzen zu Stande (Kurve B)). Die nächste vom Licht erreichte Schicht ist der Absorber selbst. Für ihn wurden im optischen Modell keine freien Ladungsträger berücksichtigt. Hier sind es die Defekte und Bandverbreiterungen, die den Ausschlag für nicht nutzbare Absorption liefern: die Transmission sinkt um ca. 15 % absolut (Kurve C)). Schließlich sind im rückseitigen transparenten leitfähigen Oxid weitere freie Ladungsträger zu berücksichtigen. Sie liefern den verbleibenden Beitrag dazu, dass die nun vollständig real betrachtete CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle nur eine mittlere Transmission von 60 % nahe der Bandlücke und eine Abnahme zu größeren Wellenlängen hin aufweist (Kurve D)).

Der Einfluss der hervorgehobenen Materialcharakteristika ist zwar aus der Änderung der Transmission gemäß Abbildung 6.1(a) einzuschätzen, eine konkrete Quantifizierung jedoch liefert erst folgender Ansatz: In Abbildung 1.5 wurde die maximal nutzbare Anzahl von Photonen in einem Tandem mit Bandlücken 1.7 und 1.1 eV für Top- und Bottomzelle dargestellt. Dies konvertiert sich gemäß Gleichung 1.12 zur Photostromdichte, s. auch Abbildung 6.1(b). Für die Bottomzelle des Tandems wird der zugehörige Anteil des Spektrums  $e \cdot F_{AM1.5}/E$  in Abbildung 6.1(b) mit der reduzierten Transmission der Topzelle (Abb. 6.1  $T_{top}$  (a)) gewichtet. Die Integration über die Wellenlänge gemäß

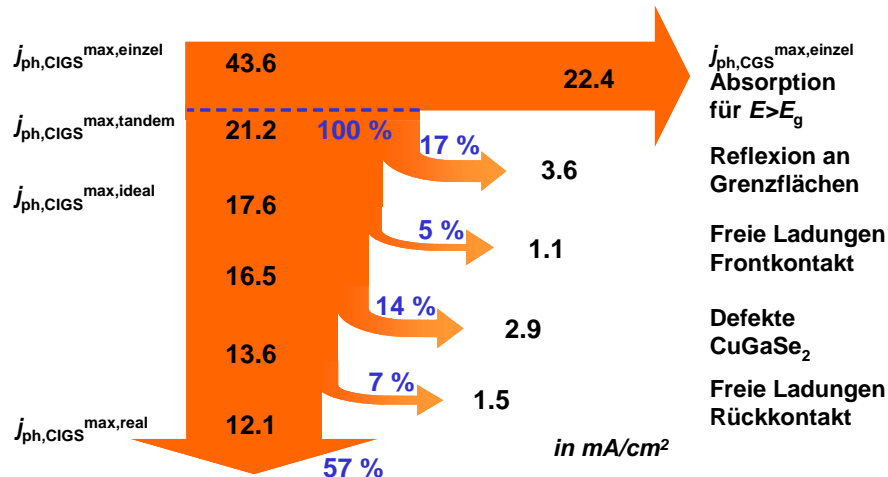
$$j_{ph,bottom}^{red}(T_{top}) = e \cdot \int_{\lambda_{g,ZnO}}^{\lambda_{g,bottom}} T_{top} \cdot F_{AM1.5}(\lambda)/(h \cdot c/\lambda) d\lambda \quad (6.1)$$

liefert die reduzierte Photostromdichte  $j_{ph,bottom}^{red}$  der Bottomzelle (in mA/cm<sup>2</sup>; vgl. auch Gl. 1.12 und 1.11). Dies ist der unter Abschattung durch die Top- in der Bottomzelle noch generierbare Photostrom, welcher dem Kurzschlussstrom entspricht. Er ist eine Funktion der Transparenz der Topzelle. Aus dem Vergleich mit dem Ergebnis der Integration der rot (stark) schraffierten Fläche in Abbildung 6.1(b) selbst (entsprechend  $T_{top} = 100$  %) erhält man daher ein quantitatives Maß für den Beitrag der verschiedenen parasitären Absorptionsmechanismen zur Verringerung der Transmission der Top- und damit der Effizienz der Bottomzelle.

In Abbildung 6.2 sind die erreichbaren Photostromdichten eingetragen. Ausgangspunkt sind die in Tabelle 1.3 gegebenen Werte für eine einfache Bottom- (hier  $E_{g,bottom} = 1.1$  eV für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, kurz CIGS) und eine einfache Topzelle (hier  $E_{g,bottom} = 1.7$  eV für CuGaSe<sub>2</sub>, kurz CGS) (vgl. Tab. 1.3), jeweils mit ZnO-Fenster ( $E_{g,ZnO} = 3.6$  eV):  $j_{ph,CIGS}^{max,einzel} = 43.6$  mA/cm<sup>2</sup> und  $j_{ph,CGS}^{max,einzel} = 22.4$  mA/cm<sup>2</sup>. Während der Abzug von 22.4 mA/cm<sup>2</sup> durch die Topzelle zu  $j_{ph,CIGS}^{max,tandem} = 21.2$  mA/cm<sup>2</sup> rein auf ihre Absorption gemäß der Bandlücke zurückzuführen ist, entspricht dies nicht  $j_{ph,CIGS}^{max,ideal}$ , welches sich aus der Gewichtung mit der Transmissionskurve idealer Materialeigenschaften (A)) von Abbildung 6.1(a) ergibt. Die Differenz sind Reflexionsverluste an den Grenzflächen der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle, die dazu führen, dass selbst im idealisierten Fall keine Transmission von 100 % unterhalb der Bandlücke erreicht wird. Die beste von der Bottomzelle erreichbare Photostromdichte beträgt somit in der Kombination mit der Ausgangsstruktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle nur 17.6 mA/cm<sup>2</sup>. Hiervon subtrahieren sich die parasitären Absorptionen in der wie in Abbildung 6.1(a) gewählten Reihenfolge (s. das Verlustdiagramm Abb. 6.2): freie Ladungsträgerabsorption im Frontkontakt der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle verringert die Photostromdichte der Bottomzelle um 1.1 mA/cm<sup>2</sup>, Defekte im CuGaSe<sub>2</sub> sind für 2.9 mA/cm<sup>2</sup> parasitäre Absorption verantwortlich und freie Ladungsträger im Rückkontakt tragen mit 1.5 mA/cm<sup>2</sup> zur Reduktion bei. Für die Bottomzelle verbleiben unter Abschattung durch eine reale CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle nur  $j_{ph,CIGS}^{max,real} = 12.1$  mA/cm<sup>2</sup>, was lediglich 57 % des theoretischen Maximalwertes entspricht. Auf current match wurde in dieser Betrachtung zunächst verzichtet, der Einbezug erfolgt in Kapitel 7.3 f. im Zusammenhang mit der Berechnung von Tandemwirkungsgraden.

Die enormen Transmissionsverluste der IR-“transparenten” CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle sind hiermit quantifiziert und die parasitären Absorptionen realer Materialeigenschaften mit Absorptionswerten in Einheiten von mA/cm<sup>2</sup> belegt. Die Reihenfolge ihrer Bedeutung lässt sich angeben als 1) Defekte im Absorbermaterial, 2) freie Ladungsträger im SnO<sub>2</sub>:F und 3) freie Ladungen im ZnO:Al.

Der quantitativ größte Beitrag im Verlustdiagramm von Abbildung 6.2 ist jedoch mit 17 % die Reflexion



**Abbildung 6.2:** Verluste in der Photostromdichte der Bottomzelle resultierend aus Reflexionen und parasitären Absorptionen einer CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle der Ausgangsstruktur von Abbildung 2.1; Resultat aus der Gewichtung der Photostromdichte der Bottomzelle im Tandem (Abb. 6.1(b)) mit den reduzierten Transmissionen der Topzelle (Abb. 6.1(a)) und Integration über die Wellenlänge. Die Betrachtung des Tandems erfolgte in der 4-Terminal-Konfiguration, d.h. ohne Forderung des current match.

an den Grenzflächen. Im Hinblick auf die Optimierung der Struktur ist er zu separieren und der Einfluss einzelner Grenzflächen zu bestimmen.

### 6.1.2 Reflexionsverluste an Grenzflächen

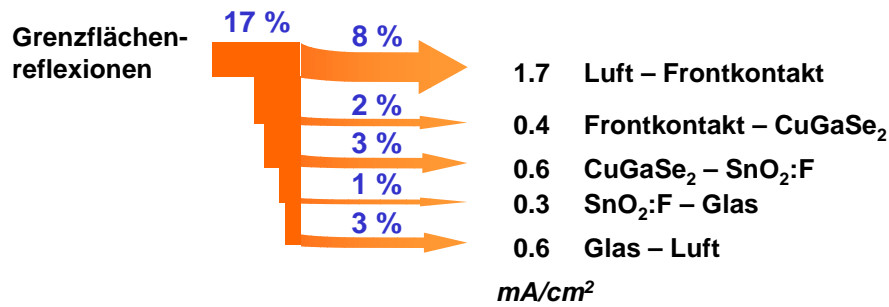
Die Reflexionsverluste waren im Verlustdiagramm (Abb. 6.2) nur als Summe über alle Einzelreflexionen zugänglich. Ihre Zuordnung zu den verschiedenen Grenzflächen der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle erfolgte unter Verwendung des optischen Modellierungswerkzeugs SunShine [11]. Dies ermöglicht die Erweiterung des Verlustdiagramms von Abbildung 6.2. Es ergeben sich auch technologisch interessante Aussagen über den Einfluss einzelner Grenzflächen auf Transmission, Reflexion und Absorption der IR-transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle.

#### SunShine-Modellierung

Zur Separation der Reflexionsverluste der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle wurde der SunShine-Simulator der Universität Ljubljana [11] eingesetzt. Vorgegeben werden die  $(n, k)$ -Werte der einzelnen Schichten (extrahiert aus der Diplot-Modellierung, s. Anhang A.1), sowie die Stapelstruktur. Bestimmt wird in einem ebenen Ansatz die Propagation und Überlagerung elektromagnetischer Wellen unter Einbezug von Mehrfachreflexionen. Die Berechnung der elektrischen Felder erfolgt an jeder Grenzfläche separat. Über die sich hieraus ergebenden Intensitäten ist der direkte Zugriff auf das jeweils transmittierte Licht und demzufolge die Absorption in den einzelnen Schichten möglich. Eine Gewichtung erfolgt wiederum mit der solaren Bestrahlungsdichte, weshalb sich die Größen als Photostromdichten in mA/cm<sup>2</sup> ergeben. Zwei spezielle Optionen sind es, die dann die Aufteilung der Reflexionsverluste sowie die anschließende Stapeloptimierung erlauben: erstens die Unterdrückung von Reflexionen an einzelnen Grenzflächen und somit die gezielte Untersuchung ihres Einflusses; zweitens eine Erweiterung zur numerischen Bestimmung optimaler Schichtdicken unter Maximierung oder Minimierung spezifischer Strombeiträge (Absorption, Reflexion, Transmission). Dadurch liefert der SunShine-Simulator die benötigten zusätzlichen Beschreibungsmöglichkeiten in Ergänzung zur Diplot-Modellierung. Zur Gegenüberstellung der beiden Modellierungswerkzeuge vgl. auch Anhang A.

#### Erweiterung des Verlustdiagramms

Allgemein wird jeder Übergang zwischen zwei benachbarten Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex mit einer Reflexion verbunden. Da es sich bei der vorliegenden Struktur der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle (Referenz-Abb. 2.1) um ein Dünnschichtsystem handelt, muss jedoch der gesamte



**Abbildung 6.3:** Aufteilung der Reflexionsverluste und Zuordnung zu den verschiedenen Grenzflächen der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle (in Ergänzung des Verlustdiagramms von Abb. 6.2).

Stapel berücksichtigt werden und die Berechnung einschließlich Mehrfachreflexionen gemäß des Transfermatrixformalismus [43] erfolgen. Diese Forderung wird vom SunShine-Modellierungswerkzeug erfüllt. Die Ausnutzung der unter erstens genannten Option des gezielten Ein- und Ausschließens von Reflexionen an einzelnen Grenzflächen erlaubte die Aufteilung des im Verlustdiagramm von Abbildung 6.2 nur als Summand zugänglichen Beitrags der Reflexionsverluste.

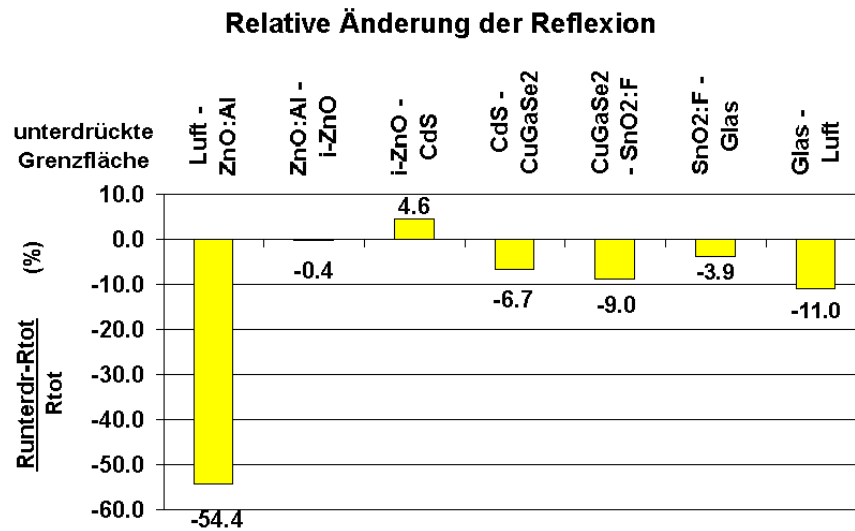
Entsprechend des Vorgehens zum Einbezug von parasitären Absorptionsmechanismen in Abschnitt 6.1.1 wurden auch die Reflexionen an den Grenzflächen Schritt für Schritt in der Reihenfolge der vom einfallenden Licht erreichten Übergänge berücksichtigt. So ergab sich die in Abbildung 6.3 gezeigte Aufteilung des Reflexionssummanden aus Abbildung 6.2. Beinahe die Hälfte der 3.6 mA/cm<sup>2</sup> Reflexionsverluste (1.7 mA/cm<sup>2</sup>) sind der Grenzfläche Luft – Frontkontakt zuzuordnen; dieser Anteil kann gar nicht in die Solarzelle eingekoppelt werden. Ein weiteres Viertel der Reflexionen lässt sich dem Rückkontakt zuschreiben: die Grenzflächen SnO<sub>2</sub>:F – Glas und Glas – Luft zusammengenommen tragen 0.9 mA/cm<sup>2</sup> bei. Nur das verbleibende letzte mA/cm<sup>2</sup> geht an den beiden Grenzflächen zum Absorber (zu etwa gleichen Anteilen) verloren. Damit ist das Verlustdiagramm Abbildung 6.2 um die Beiträge der einzelnen Grenzflächen zur Reflexion erweitert und durch Abbildung 6.3 ergänzt.

### Einfluss einzelner Grenzflächen

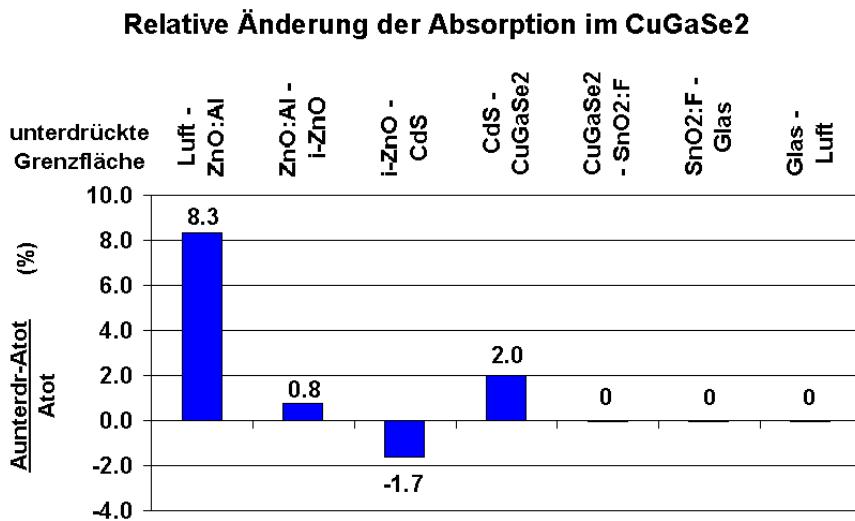
Aus technologischer Sicht ist es zudem interessant, den spezifischen Einfluss individueller Grenzflächen auf das gesamte Reflexions-, aber auch Transmissions- und Absorptionsverhalten der Struktur zu betrachten. Die verschiedenen Grenzflächenreflexionen der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle wurden daher einzeln unterdrückt (und nicht wie im vorhergehenden Abschnitt schrittweise additiv berücksichtigt). Die so erhaltenen Ergebnisse für Reflexion ( $R_{\text{unterdr}}$ ), Transmission ( $T_{\text{unterdr}}$ ), sowie Absorption im CuGaSe<sub>2</sub> ( $A_{\text{unterdr}}$ ) wurden mit der Ausgangssituation, in der alle Grenzflächen “aktiv” waren ( $R_{\text{tot}}$ ,  $T_{\text{tot}}$  und  $A_{\text{tot}}$ ), verglichen. Abbildung 6.4 zeigt die entsprechenden relativen Änderungen  $\frac{R_{\text{unterdr}} - R_{\text{tot}}}{R_{\text{tot}}}$  ((a)),  $\frac{A_{\text{unterdr}} - A_{\text{tot}}}{A_{\text{tot}}}$  ((b)) und  $\frac{T_{\text{unterdr}} - T_{\text{tot}}}{T_{\text{tot}}}$  ((c)).

Bei Betrachtung der Reflexionsänderungen (Abb. 6.4(a)) wird der bereits im vorherigen Abschnitt gefundene große Beitrag der Frontseite der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle an den Reflexionsverlusten deutlich. Wird die Reflexion an der Grenzfläche von Luft zu ZnO:Al unterdrückt, so sinkt die Gesamtreflexion des Schichtstapels auf 45.6 % ihres Ausgangswertes. Eine Passivierung der Frontseite hinsichtlich Reflexionen liefert demnach einen Gewinn von 54.4 % relativ. Die anderen Grenzflächen spielen im Vergleich hierzu eine geringere Rolle, was in der Betrachtungsweise der Gesamtreflexion der Struktur auch zu erwarten ist. Den zweitgrößten Beitrag liefert nichtsdestotrotz die Rückseite Glas – Luft (-11% relativ) in Übereinstimmung mit dem Ergebnis des vorangehenden Abschnitts schrittweiser Einbeziehung von Grenzflächenreflexionen. Die Einflüsse der Grenzflächen CdS – CuGaSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F auf die Änderung von  $R_{\text{tot}}$  belaufen sich auf -6.7 und -9.0 %. Innerhalb der Schichten des Frontkontakts ist zu bemerken, dass hier bei Unterdrückung von Grenzflächenreflexionen nicht nur eine Verringerung der Gesamtreflexion zu verzeichnen ist, sondern dass die Unterdrückung des Brechungsindexübergangs i-ZnO auf CdS eine Erhöhung der Reflexionsverlusten liefert. Das ist ein Hinweis auf den für die Fensterschichten bereits gut abgestimmten graduellen Übergang der Brechungsindizes (nähere Ausführungen hierzu folgen in Abschnitt 6.2.2).

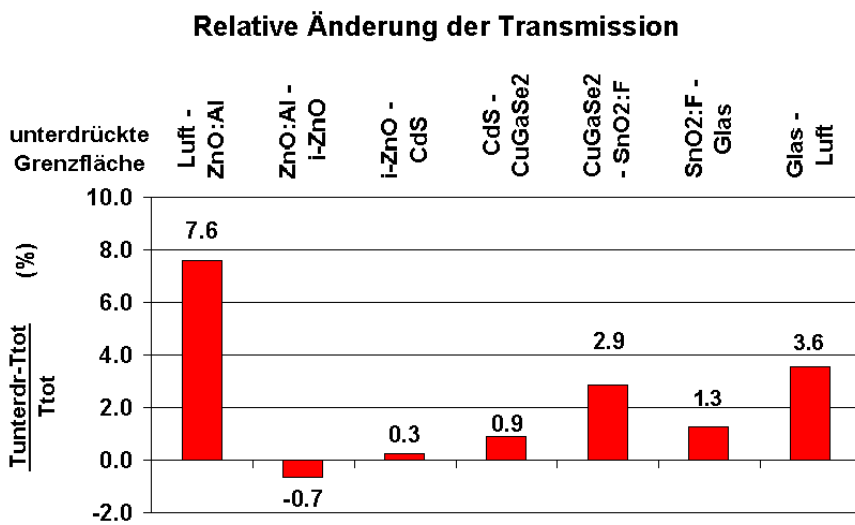
In der CuGaSe<sub>2</sub>-Absorption und der Solarzellentransmission sind die für die Gesamtreflexion aufgezeigten Tendenzen generell ähnlich. Bei der Absorption im CuGaSe<sub>2</sub> ist bedingt durch die vollständige Lichtauf-



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 6.4:** Relative Änderung von (a) Gesamt-Reflexion, (b) Absorption im CuGaSe<sub>2</sub> und (c) Transmission der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle in der initialen Struktur (Abb. 2.1) durch Unterdrückung der Reflexion an einzelnen Grenzflächen. Ergebnis von SunShine-Rechnungen ([11] und Anhang A.2).



nahme wie zu erwarten keine Beeinflussung durch rückseitige Grenzflächen vorhanden. Für die Transmission hingegen gewinnen gerade diese an Bedeutung, so dass sie von einer Größenordnung vergleichbar der Frontseitenbeiträge sind (z.B. relative Änderung der Transmission durch Unterdrückung der Grenzfläche Luft – ZnO:Al 7.6 %, Glas – Luft 3.6 %). Auch in Absorption und Transmission treten nachteilige Auswirkungen des Unterdrückens spezieller Grenzflächenreflexionen auf: -1.7 % für i-ZnO – CdS in der Absorption und -0.7 % für ZnO:Al – i-ZnO in der Transmission.

Das aus der Separation der Grenzflächenreflexionen gefundene Ranking der kritischsten Grenzflächen bleibt auch in der eben ausgeführten Betrachtungsweise individueller Grenzflächen innerhalb der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzellenstruktur erhalten und lautet: 1) Frontseite (Luft – ZnO:Al), 2) Rückseite (SnO<sub>2</sub>:F – Glas und insbesondere auch anschließender Austritt an Luft), 3) Grenzflächen des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers (zu SnO<sub>2</sub>:F und CdS). Zusammen mit dem Resultat der Untersuchungen parasitärer Absorptionen (s. Ende von Abschnitt 6.1.1) liegt nun die vollständige Quantifizierung der Transmissionsverluste der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle vor. Das umfassende Verlustdiagramm, zu sehen als Kombination aus den Abbildungen 6.2 und 6.3, ist Ausgangspunkt der Optimierung.

## 6.2 Optisch optimierte CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle

Bei der Entwicklung einer aus optischer Sicht verbesserten transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle sind zwei grundlegende Aspekte von Bedeutung: die Stapelung und die Schichtdicken. Erster Schritt ist die Anpassung des Topzellenstapels, welche ausgehend von den Beiträgen im Verlustdiagramm (Abb. 6.2 plus Abb. 6.3) den Übergang zur monolithischen Integration nahe legt. Verbunden damit ergeben sich bereits erste Ansätze zur Strukturoptimierung (Abschnitt 6.2.1). Die Schichtdickenoptimierung lässt sich durch eingehende optische Modellierung, insbesondere im Hinblick auf Antireflexions-Eigenschaften, weiter ausbauen (Abschnitt 6.2.2) und liefert schließlich die optisch optimierte CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (Abschnitt 6.2.3).

### 6.2.1 Ansätze zur Strukturoptimierung

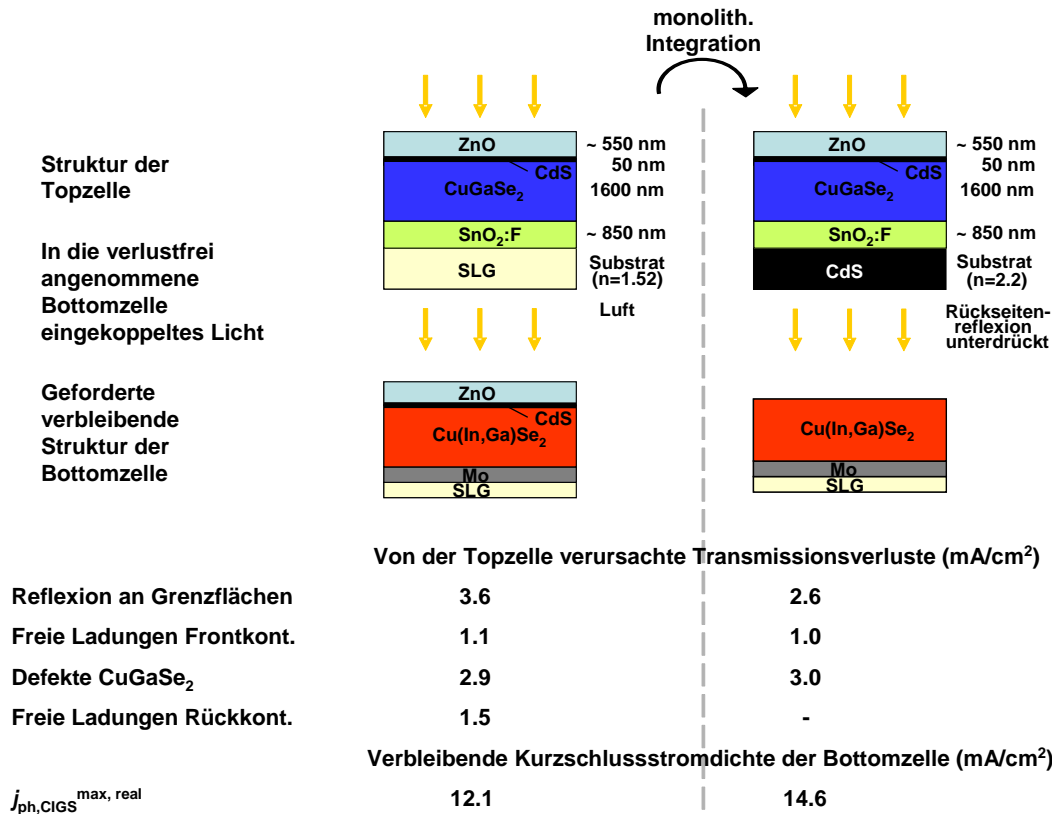
Unter Betrachtung der in Abschnitt 6.1 detailliert dargestellten Ursachen der Transmissionsverluste der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle gewinnt der bereits im Grundkonzept des Tandemaufbaus angestrebte Ansatz der monolithischen Integration (s. Abb. 1.8(a)) essenzielle Bedeutung. Des Weiteren spielt die Anpassung der Schichten eine Rolle: ihre Dicke und Antireflexeigenschaften.

#### Monolithische Integration

Wie in Abschnitt 1.4 ausgeführt, zeichnet sich die monolithische Integration von Top- und Bottomzelle im Vergleich zur mechanischen Kopplung durch eine verringerte Anzahl von Schichten aus: Das rückseitige transparente leitfähige Oxid der Topzelle stellt gleichzeitig das vorderseitige der Bottomzelle dar. Durch den Wegfall einer Kontaktschicht entfällt so zum einen deren Absorption. Hinzu kommt, dass in dieser 2-Terminal-Konfiguration auf die laterale Leitfähigkeit des nun Zwischen-Kontakts verzichtet werden kann. Parasitäre Absorptionen freier Ladungsträger sind zu vernachlässigen. Andererseits ist die geringere Anzahl von Grenzflächen der monolithischen Kombination in nahe liegender Weise mit weniger Reflexionen verbunden. Es entfällt auch der Austritt an Luft und die Rückseitenreflexion – Nummer 2 im Ranking der Reflexionsverluste – ist vermindert.

Abbildung 6.5 stellt den genannten Übergang in der Kombination von Top- und Bottomzelle dar: Während in der links gezeigten Konfiguration die Ausgangsstruktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (vgl. auch Abb. 2.1) mechanisch mit einer eigenständigen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle gekoppelt ist, wurde in der rechten Darstellung die monolithische Integration vollzogen. Sie wird in der optischen Modellierung durch ein CdS-Substrat und unterdrückte Rückseitenreflexion erfasst. Als Struktur der Bottomzelle verbleibt aufgrund des Wegfalls einer transparenten leitfähigen Schicht nur der Absorber auf dem Substrat. Dieser neue Stapel der Bottomzelle ist in der gewählten Betrachtungsweise der separaten Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle äquivalent: Im Zentrum steht die Transmission der Topzelle. Sie erhält ihre Quantifizierung aus der Stromdichte einer verlustfrei angenommenen und zwischen den Absorberbandlücken vollständig absorbierenden Bottomzelle. Eine zusätzliche ZnO-Schicht bedeutet für eine derart idealisierte Bottomzelle im Tandem keine Änderung in der Photostromdichte, s. auch Abbildung 6.1(b). Die angegebenen Transmissionsverluste der Topzelle, bedingt durch Reflexionen und parasitäre Absorptionen, sowie die in der Bottomzelle bei Abschattung durch eine Topzelle mit realen Materialeigenschaften letztendlich maximal erreichbaren

Photostromdichten sind daher direkt vergleichbar. In Gegenüberstellung der Ausgangssituation links, in der die Verluste gemäß Diagramm 6.2 auftreten, reduzieren sich für die rechte Struktur die Grenzflächenreflexionen um  $1 \text{ mA/cm}^2$  auf  $2.6 \text{ mA/cm}^2$ . Zusätzlich sind gemäß der Ausführungen am Anfang des Abschnitts freie Ladungsträgerabsorptionen im  $\text{SnO}_2\text{:F}$  zu vernachlässigen. Insgesamt könnte damit die maximal erreichbare Photostromdichte der Bottomzelle allein durch den Übergang zur monolithischen Integration von  $12.1$  auf  $14.6 \text{ mA/cm}^2$  ansteigen.



**Abbildung 6.5:** Ausgangsstruktur für die mechanische Tandemverschaltung (links) und Struktur zur Beschreibung der monolithischen Integration durch  $\text{CdS}$ -Substrat und unterdrückte Rückseitenreflexion (rechts). Eine Verringerung der Schichtanzahl wurde zu Gunsten der Bottomzelle durchgeführt, wodurch ein gerechter Vergleich der Verluste in der Optik der Topzelle und dadurch der Stromsammlung in einer verlustfreien Bottomzelle gegeben ist. Verlustanalyse entsprechend der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Vorgehensweise ist Hintergrund für die angegebenen Verlustwerte.

### Anpassung der Schichten

Eine weitere Erhöhung der Transmission ist durch die Reduzierung der Schichtdicken und damit parasitärer Absorptionen zu erwarten. Für die Reflexionsverringerung ist eine gute Anpassung der Brechungsindexfolge, evtl. ergänzt durch weitere Schichten, wünschenswert (vgl. die Ausführungen zu Antireflexschichten in Abschnitt 3.4). Unter diesen Aspekten lauten die Ansätze zu Optimierung der Struktur der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle (neben der monolithischen Integration):

#### Antireflexbeschichtung

Die Schichten des Fensters der Chalkopyrit-Solarzelle genügen mit  $n_{\text{CdS}} = 2.2$ ,  $n_{\text{i-ZnO}} = 1.9$  und  $n_{\text{ZnO:Al}} = 1.7$  (für  $\lambda \gtrsim 800 \text{ nm}$ ) der Beziehung 3.27, woraus sich das in Zusammenhang mit Abbildung 6.4 gefundene z.T. nachteilige Unterdrücken von Grenzflächenreflexionen innerhalb dieses Systems begründen lässt. Im Hinblick auf die Verringerung der Reflexionsverluste am Frontkontakt der  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle (kritischste Grenzfläche, vgl. Abschnitt 6.1.2) ist an eine zusätzliche Antireflex-Schicht zu denken. Gleichung 3.27 wird z.B. von  $\text{MgF}_2$  mit  $n_{\text{MgF}_2} = 1.4$  an der Grenzfläche von  $\text{ZnO:Al}$  zu Luft ( $n_{\text{Luft}} = 1$ ) erfüllt. Die Schichtdicke von  $\text{MgF}_2$ -Antireflexschichten liegt für experimentell realisierte Chalkopyrit-Solarzellen in der Größenordnung von  $100 \text{ nm}$  (vgl. z.B. [58, 59]).

ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Frontkontakt

Über den Frontkontakt muss stets ein Strom abfließen können – hier kann nicht wie beim Rückkontakt in der monolithischen Integration auf die laterale Leitfähigkeit verzichtet werden. Die aus optischer Sicht wünschenswerte Reduzierung der Schichtdicken muss auf dem Hintergrund des Erhalts der elektrischen Leistungsfähigkeit der Solarzelle durchgeführt werden. Das Minimum auf welches sich die Dicken der Fensterschichten einer Chalkopyrit-Solarzelle bei gleichzeitigem Erhalt ihrer elektrischen Funktionalität reduziert lassen, wurde von Jackson et al. bestimmt zu [59]: 100 nm ZnO:Al, 50 nm i-ZnO und 50 nm CdS.

CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber

In Abschnitt 4.2.3 wurde abgeleitet, dass bis zu einer Schichtdicke von ca. 1  $\mu\text{m}$  vollständige Absorption unterhalb der Bandlücke des CuGaSe<sub>2</sub> stattfindet. Im Hinblick auf die Minimierung der Defektabsorption bei gleichzeitigem Aufrechterhalten vollständiger Absorption des nutzbaren Lichtes kann dieser Werte als gute Ausgangsgröße angenommen werden.

SnO<sub>2</sub>:F-Rückkontakt

In der monolithischen Integration kann auf die laterale Leitfähigkeit des transparenten Rückkontakts verzichtet werden. Seine Schichtdicke lässt sich daher mindestens auf den Wert des frontseitigen transparenten Kontakts reduzieren; ca. 100 nm werden als Startwert verwendet.

Durch die monolithische Integration der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (Abb. 6.5 rechts) sind die Verlustmechanismen wesentlich verringert (Rückseitenreflexionen) oder sogar gänzlich unterdrückt (freie Ladungsträgerabsorption im Rückkontakt). Die Reduzierung der Schichtdicken bringt weitere Verbesserungen. Eine zusätzliche Antireflexschicht verringert Reflexionsverlusten an der Grenzfläche Luft – ZnO:Al. Für die so erhaltene verbesserte Struktur werden im folgenden Abschnitt die Schichtdicken im Detail optimiert.

## 6.2.2 Schichtdickenoptimierung

In den bisherigen Analysen wurden die Schichteigenschaften einer realer CuGaSe<sub>2</sub>-Topzellen eingehend betrachtet und insbesondere ihr Einfluss auf Transmissionsverluste der Top- und daraus resultierende elektrische Verluste der Bottomzelle ausführlich abgeleitet. Die folgende Schichtdickenoptimierung setzt daran an, die selbst im Fall idealer Materialien noch vorliegenden Reflexionsverluste zu minimieren und dadurch die Transmission zu steigern. Für die folgenden Rechnungen wurden  $(n, k)$ -Datensätze der idealen Materialien verwendet, s. Tabelle D.1 im Anhang.

Die Bedingungen für Antireflexverhalten einer Schicht wurden in Abschnitt 3.4 abgeleitet. Gleichung 3.27 ist bereits durch den Aufbau der Ausgangsstruktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (Abb. 2.1) gut erfüllt. Eine zusätzliche Antireflexschicht z.B. aus MgF<sub>2</sub> auf der Frontseite bringt weitere Verbesserungen (s. vorangehenden Abschnitt). Die Anpassung der Schichten setzt nun bei deren Schichtdicke an. Optimierung erfolgt zunächst ausgehend von Gleichung 3.26 in Form einer  $\lambda/4$ -Anpassung. Dann wird numerisch optimiert, um minimale Reflexion und maximale Transmission zu erhalten.

### $\lambda/4$ -Anpassung

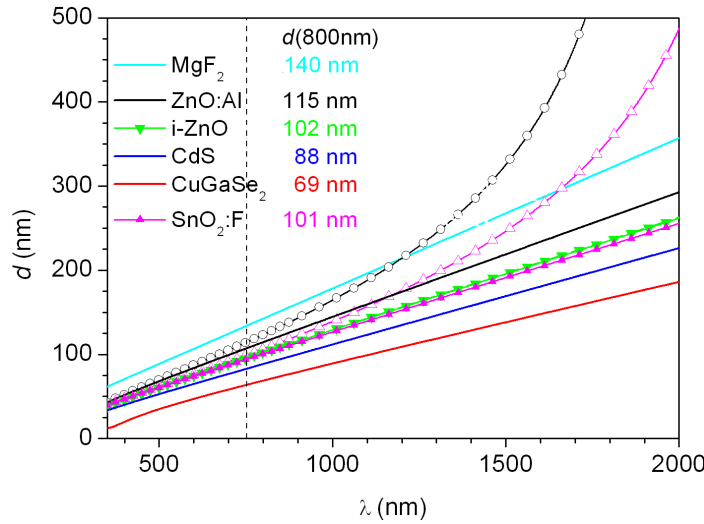
Die Anpassung der Schichtdicken der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle steht vor dem Hintergrund der Konstruktion eines Stapels mit möglichst optimalen Antireflexionseigenschaften und zwar als ganzes im Hinblick auf die zu steigende Transmission zur Bottomzelle. Aus diesem Grund wird als Bezugswellenlänge 800 nm gewählt, wo ein Maximum in der Absorption des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> auftritt. Erste Werte für optimierte Schichtdicken ergeben sich gemäß Gleichung 3.26 ausgehend vom Realteil der wellenlängenabhängigen Brechungsindizes der Materialien. Abbildung 6.6 zeigt die resultierenden Schichtdicken als Funktion der Wellenlänge, woraus die Werte bei  $\lambda_{\text{CIGS\_max}} = 800$  nm extrahiert wurden. Eingetragen sind zum Vergleich die Kurven  $d(\lambda)$ , die sich für die transparenten leitfähigen Oxide ZnO:Al und SnO<sub>2</sub>:F unter Berücksichtigung realer Materialeigenschaften, in vorliegendem Fall also insbesondere freier Ladungsträger (exakte Parameter vgl. Tab. B.1 im Anhang), ergeben (Kurven mit offenen Symbolen im Gegensatz zu gefüllten für ideale Materialeigenschaften). Ein Anstieg der geforderten Schichtdicke zu langen Wellenlängen hin ist zu beobachten, an der Stelle  $\lambda_{\text{CIGS\_max}}$  sind Abweichungen vom Fall idealer Materialien jedoch unmerklich. Die Einschränkung der Betrachtung auf ideale Materialeigenschaften ist gerechtfertigt. (Sie wurden sonst für die Untersuchungen in diesem Abschnitt verwendet.)

Das Resultat der Berechnung ist eine Antireflex-Schichtdicke von ca. 100 nm für die Oxide, CdS ebenfalls knapp unter 100 nm und 69 nm für CuGaSe<sub>2</sub>. Letzteres steht offensichtlich im Widerspruch zur

angestrebten vollständigen Absorption, wenn auch bei kleinstmöglicher Schichtdicke. Diese liegt gemäß Abschnitt 4.2.3 um die 1000 nm. Gleichung 3.26 ist jedoch allgemeiner als

$$d = \frac{\lambda}{4n} \cdot m, \quad m \text{ ungeradzahlig ganzzahlig,} \quad (6.2)$$

gültig. Damit wird für den Absorber durch  $d_{\text{CGS}} = \frac{\lambda}{4n} \cdot 15 = 1035 \text{ nm}$  ein Wert gefunden, der in die angestrebte Größenordnung fällt. Die aus dem  $\lambda/4$ -Abgleich erhaltenen Schichtdicken galten als Referenz für die weitere Optimierung.



**Abbildung 6.6:** Schichtdicken gemäß der  $\lambda/4$ -Bedingung 3.26, berechnet aus dem Realteil des wellenlängenabhängigen Brechungsindex der einzelnen Schichten der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle. Die Geraden gehen von idealen Materialeigenschaften aus, die beiden gekrümmten Linien berücksichtigen freie Ladungsträgern im  $\text{ZnO:Al}$  und  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (offene Symbole für diese realen Materialeigenschaften im Gegensatz zu gefüllten für ideale Materialien; Parameter s. Tab. B.1 im Anhang). Die angegebenen Antireflex-Schichtdicken wurden bei der Wellenlänge maximaler Absorption des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\lambda_{\text{CGIS\_max}} = 800 \text{ nm}$ , extrahiert.

## Numerischer Feinabgleich

**Tabelle 6.1:** Schichtdicken gemäß Antireflexbedingung Gleichung 6.2 ( $\text{CuGaSe}_2: 15\lambda/4n$ ), extrahiert bei der Wellenlänge der maximalen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Absorption  $\lambda_{\text{CGIS\_max}} = 800 \text{ nm}$  ( $d_{\lambda/4}$ ), bzw. aus SunShine-Optimierung für minimale Reflexion der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle oder maximale Transmission der Zelle und Absorption im  $\text{CuGaSe}_2$  ( $d_{\text{numerisch}}$ ).

Schicht	$d_{\lambda/4}$	$d_{\text{numerisch}}$
$\text{MgF}_2$	140 nm	120 nm
$\text{ZnO:Al}$	115 nm	90 nm
i-ZnO	102 nm	50 nm
CdS	88 nm	65 nm
$\text{CuGaSe}_2$	1035 nm	1050 nm
$\text{SnO}_2:\text{F}$	101 nm	90 nm

Für die Feinabstimmung der optimalen Schichtdicken der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle fand erneut der SunShine-Simulator (s. Abschnitt 6.1.2) Einsatz, speziell die erwähnte zweite Option: Minimierung bzw. Maximierung spezifischer Strombeiträge unter Variation von Schichtdicken. Minimale Reflexion der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle einerseits, sowie maximale Transmission der gesamten Zelle bei gleichzeitigem Erhalt der Absorption im  $\text{CuGaSe}_2$  andererseits, waren die Bedingungen unter denen die numerische Optimierung stattfand.

Dabei wurden iterativ die einzelnen Schichtdicken ausgehend von den gemäß der  $\lambda/4$ -Bedingung gefundenen Werten angepasst. Für MgF<sub>2</sub> ergab sich als erstes ein Wert von 120 nm. Anschließend wurden die übrigen Dicken revidiert. Das Resultat lautet: 90 nm für ZnO:Al und SnO<sub>2</sub>:F, 50 nm für i-ZnO, 65 nm für CdS und 1050 nm für CuGaSe<sub>2</sub>. Teilweise lieferte ein höherzahliges Vielfaches vergleichbare oder geringfügig bessere Werte. Für ideale Materialien ist eine höhere Schichtdicke auch vertretbar. Im realistischen Fall jedoch sollte der niedrigst mögliche Wert gewählt werden, um unnötige parasitäre Absorption zu verhindern, s. auch die Diskussion in Abschnitt 6.2.3. Tabelle 6.1 stellt die numerisch gefundenen Ergebnisse den Resultaten beruhend auf dem  $\lambda/4n$ -Ansatz gegenüber, Übereinstimmung ist gegeben. Für den optimierten Stapel wurden die numerisch abgestimmten Werte gesetzt.

Für die in Abschnitt 6.2.1 abgeleitete angepasste Struktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle sind damit die Schichtdicken eingehend angepasst. Es steht der optimierte Stapel zur Verfügung.

### 6.2.3 Optimierter Schichtstapel

Der optimierte Schichtstapel der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle wird hinsichtlich der Variation der Schichtsysteme und Parameter diskutiert. Seine optische Leistung wird im Vergleich mit der Ausgangsstruktur unter Berücksichtigung idealer und realer Materialparameter untersucht.

#### Variationen der Schichtsysteme und Parameter

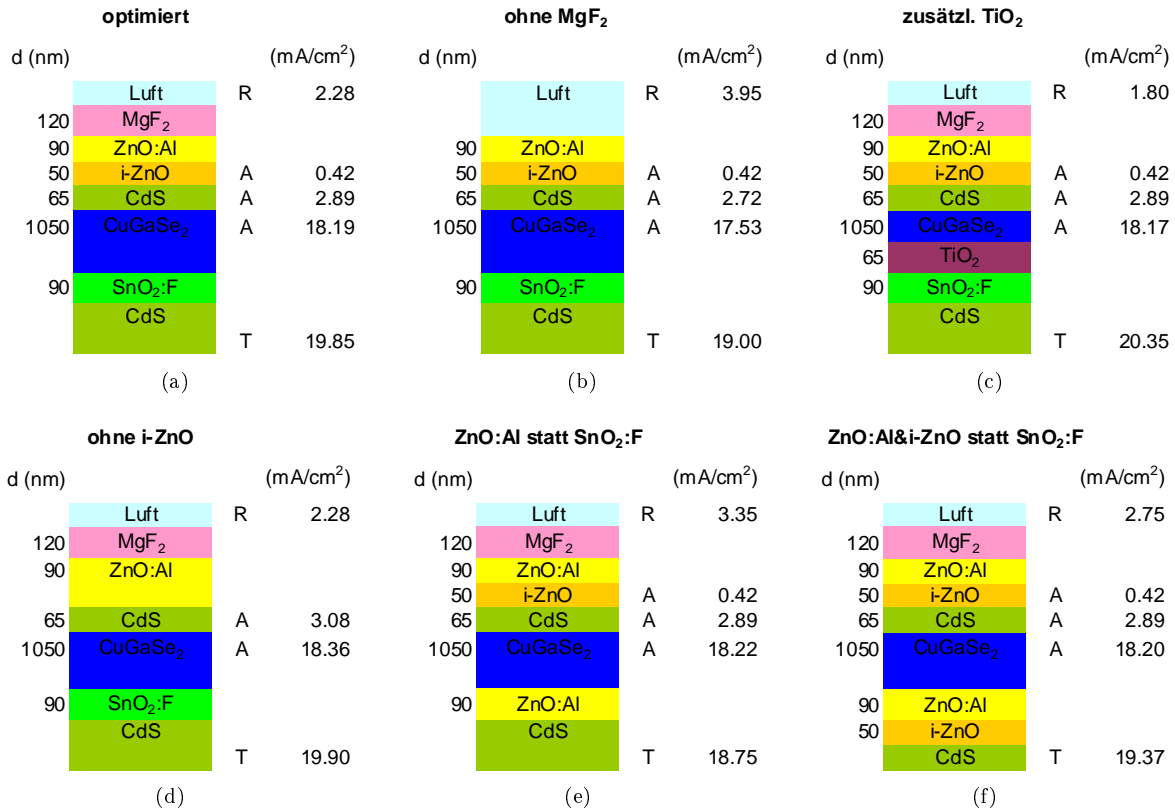
Der abgeleitete optimierte Stapel der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle, dargestellt in den Abbildungen 6.7 und 6.8 jeweils (a), wurde im Folgenden hinsichtlich verschiedener Variationen in der Stapelstruktur wie auch in den Materialparametern getestet. Die Ausgangsstruktur ist durch folgende im SunShine-Modell zugänglichen Beiträge charakterisiert: Reflexion 2.3, Transmission 19.9, Absorption im CuGaSe<sub>2</sub> 18.2, alle ausgedrückt in der Einheit mA/cm<sup>2</sup> unter Berücksichtigung des AM1.5-Sonnenspektrums (vgl. Ausführungen bei der Ableitung der Verlustdiagramme in Abschnitt 6.1.1). Weitere auftretende Absorptionen (im i-ZnO und CdS) sind auf deren Band-Band-Absorptionen zurückzuführen, parasitäre Absorptionsmechanismen wurden in der für die Ausgangssituation gewählten Beschreibung nicht berücksichtigt (also ideal, Parameter s. Tab. B.1 im Anhang).

Zunächst wird der Einfluss zusätzlicher Antireflexschichten ((b), (c)), sowie ein Wechsel im Material des Rückkontakts untersucht ((d)-(f) in Abb. 6.7).

Die Bedeutung der im Rahmen der Optimierung hinzugefügten MgF<sub>2</sub>-Antireflexschicht wird aus dem Vergleich mit der optimierten Struktur, in der erneut auf diese Schicht verzichtet wurde (s. Abb. 6.7(b)), deutlich: Ein Anstieg der Reflexion um 1.7 mA/cm<sup>2</sup> ist zu beobachten, was beinahe einer Verdoppelung der Reflexionsverluste entspricht. Verbunden damit wäre ein Absinken der Absorption im CuGaSe<sub>2</sub> auf 17.5 mA/cm<sup>2</sup> (statt 18.2) und der Transmission auf 19 mA/cm<sup>2</sup> (statt 19.9). Auf die MgF<sub>2</sub>-Schicht sollte daher nicht verzichtet werden. Das Einfügen einer weiteren Zwischenschicht an der Grenzfläche zwischen CuGaSe<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub>:F wurde am Beispiel einer TiO<sub>2</sub>-Schicht mit Brechungsindex 2.6 getestet (Abb. 6.7(c)). Es ergäbe sich ein Reflexions- und ein Transmissionsgewinn von je 0.5 mA/cm<sup>2</sup> bei gleich bleibender Absorption im CuGaSe<sub>2</sub>. Ein damit durchaus sinnvoller Ansatz, der aber auf die experimentelle Realisierbarkeit besonders im Hinblick auf elektrische Aspekte zu prüfen ist.

Überlegungen hinsichtlich der Anwendung der monolithischen Integration schließen sich in den Abbildungen 6.7(d)-(f) an. In der Einzelkonfiguration endet die Bottomzelle mit einem CdS/i-ZnO/ZnO:Al-Fenster. Daher ist die alternative Überlegung zum Übergang vom SnO<sub>2</sub>:F (als transparentem Rückkontakt der Topzelle) ins CdS der Bottomzelle, die Betrachtung eines ZnO-Rückkontakts für die Topzelle, der das ursprüngliche Fenster der Bottomzelle darstellt. Im Modell wurde die Ersetzung von SnO<sub>2</sub>:F durch ZnO:Al untersucht (6.7(e)). Trotz vergleichbarer Eigenschaften der beiden transparenten leitfähigen Oxide zeigt sich, dass der Austausch der Materialien bei sonst gleich bleibenden Bedingungen eine deutliche Verschlechterung von Topzellentransmission und -reflexion bewirkt (jeweils ca. 1 mA/cm<sup>2</sup>). Während der Einfluss der i-ZnO-Schicht im Fenster der Topzelle keinen merklichen Einfluss auf die optischen Verluste hat (6.7(d)), ja ein Entfernen mehr einen positiven Trend zeigt, wirkt es sich als Bestandteil des Fensters der Bottomzelle äußerst vorteilhaft aus. Die Ersetzung von SnO<sub>2</sub>:F durch ZnO:Al plus i-ZnO (6.7(f)) liefert Transmissions- und Reflexionswerte, die nur noch um weniger als 0.5 mA/cm<sup>2</sup> verringert sind. Dennoch bleibt eine verschlechterte optische Effizienz verglichen mit der optimierten Struktur von (a).

Im Zusammenhang mit den transparenten Kontakten ist zudem der Vergleich des optischen Verhaltens unter Berücksichtigung realer Materialeigenschaften von Interesse (Abb. 6.8).



**Abbildung 6.7:** Ausgehend von der optimierten Struktur der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle ((a)) Variation des Schichtsystems in der Betrachtung idealer Materialien: Bedeutung von Antireflexschichten ( $\text{MgF}_2$  ((b)) und  $\text{TiO}_2$  ((c))) und Überlegungen zur Realisierung der monolithischen Integration (Ersetzung von  $\text{SnO}_2:\text{F}$  durch  $\text{ZnO:Al}$  ((e)) und Einfluss von  $\text{i-ZnO}$  ((d),(f))). Die aus der SunShine-Modellierung ([11] und Anhang A.2) extrahierten Werte für Gesamtreflexion R, Absorption A in den einzelnen Schichten und Gesamttransmission T (in  $\text{mA/cm}^2$  durch Gewichtung mit dem Sonnenspektrum) sind angegeben.

Der optimierte Stapel mit den idealen Materialdaten ist in Abbildung 6.8(a) der realen Situation in (b) (Parameterwerte gem. Tab. B.1 im Anhang) gegenübergestellt. Freie Ladungsträger im  $\text{ZnO:Al}$  rufen eine parasitäre Absorption von  $0.7 \text{ mA/cm}^2$  hervor, im  $\text{SnO}_2:\text{F}$  tragen sie mit  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  bei. Die Defektabsorption im  $\text{CuGaSe}_2$  beläuft sich auf  $1.9 \text{ mA/cm}^2$ , was sich aus der zusätzlichen Absorption in der realen Betrachtungsweise ergibt. Diese aus den SunShine-Simulationen erhaltenen Werte für die parasitären Absorptionen können als absolute Angaben angesehen werden, da die Transmission nach jeder einzelnen Schicht berechnet wird. Die Ansätze ausgehend von der Diplot-Modellierung hingegen betrachteten nur die Transmissionsänderung der gesamten Struktur.

Bei der Schichtdickenoptimierung fand das SunShine-Optimierungswerkzeug zunächst Extrema für Schichtdicken der transparenten leitfähigen Oxide von  $275 \text{ nm}$ . Diese verhalten sich im Falle idealer Materialien leicht vorteilhaft im Hinblick auf maximale Transmission und minimale Reflexion. Beim Vorliegen realistischer Materialeigenschaften inklusive freier Ladungsträger wirkt sich jedoch eine dreimal so dicke Schicht mit einer deutlich höheren parasitären Absorption aus (s. Abb. 6.8(c) und (d)). Daher ist eine geringst mögliche Dicke aus vergleichbaren optimalen Werten zu wählen und es werden im weiteren die  $90 \text{ nm}$  für  $\text{ZnO:Al}$  und  $\text{SnO}_2:\text{F}$  verwendet.

Eine Variation der Schichtdicke des Absorbers wird im nachfolgenden Kapitel im Detail untersucht und daher an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt. Zusammenfassend zur Variation der Schichtsysteme und -parameter der optimierten Struktur lässt sich festhalten: geringfügige Anpassungen sind denkbar, z.B.  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht zur Reflexionsverminderung oder Ersetzung von  $\text{SnO}_2:\text{F}$  durch  $\text{ZnO:Al}$  und  $\text{i-ZnO}$  für die Realisierung der monolithischen Integration; insgesamt bestätigte sich jedoch die optimierte Struktur.

ideal				real			
d (nm)			(mA/cm <sup>2</sup> )	d (nm)			(mA/cm <sup>2</sup> )
	Luft	R	2.28		Luft	R	2.37
120	MgF <sub>2</sub>			120	MgF <sub>2</sub>		
90	ZnO:Al			90	ZnO:Al	A	0.70
50	i-ZnO	A	0.42	50	i-ZnO	A	0.47
65	CdS	A	2.89	65	CdS	A	3.11
1050	CuGaSe <sub>2</sub>	A	18.19	1050	CuGaSe <sub>2</sub>	A	20.11
90	SnO <sub>2</sub> :F			90	SnO <sub>2</sub> :F		0.18
	CdS	T	19.85		CdS	T	16.68
(a)				(b)			
ideal, 275nm ZnO:Al, SnO <sub>2</sub> :F				real, 275nm ZnO:Al, SnO <sub>2</sub> :F			
d (nm)			(mA/cm <sup>2</sup> )	d (nm)			(mA/cm <sup>2</sup> )
	Luft	R	1.72		Luft	R	1.67
120	MgF <sub>2</sub>			120	MgF <sub>2</sub>		
275	ZnO:Al			275	ZnO:Al	A	2.03
50	i-ZnO	A	0.42	50	i-ZnO	A	0.38
65	CdS	A	2.83	65	CdS	A	2.93
1050	CuGaSe <sub>2</sub>	A	18.10	1050	CuGaSe <sub>2</sub>	A	19.59
275	SnO <sub>2</sub> :F			275	SnO <sub>2</sub> :F		0.6
	CdS	T	20.54		CdS	T	16.42
(c)				(d)			

**Abbildung 6.8:** Gegenüberstellung des optischen Verhaltens idealer ((a), (c)) und realer ((b), (d)) Materialeigenschaften am Beispiel des optimierten Stapels der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle unter besonderer Berücksichtigung der Schichtdicken der transparenten leitfähigen Oxide ((a), (b) 90 nm ZnO:Al bzw. SnO<sub>2</sub>:F, (c), (d) 275 nm). Die aus der SunShine-Modellierung ([11] und Anhang A.2) extrahierten Werte für Gesamtreflexion R, Absorption in den einzelnen Schichten A und Gesamttransmission T (in mA/cm<sup>2</sup> durch Gewichtung mit dem Sonnenspektrum) sind angegeben.

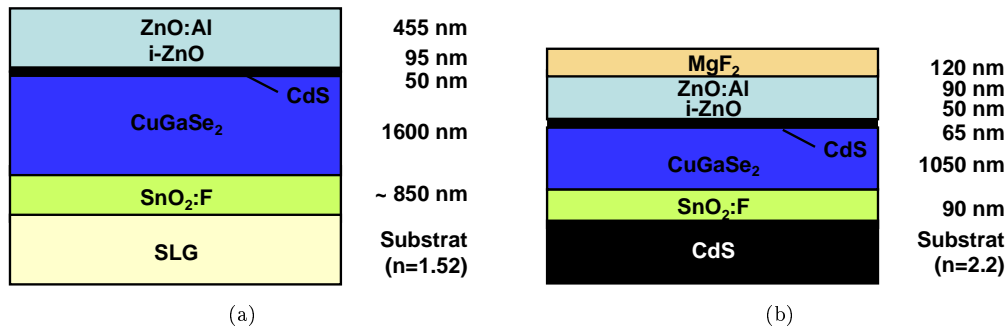
### Leistung der optimierten Struktur

In Abbildung 6.9 ist der optimierte Stapel der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle mit angepassten Schichtdicken und Berücksichtigung monolithischer Integration ((b)) der Ausgangssituation ((a), s. auch Abb. 2.1) gegenübergestellt. Allein der Übergang zur monolithischen Integration hatte eine erheblich verbesserte Leistung gezeigt (vgl. Abschnitt 6.2.1): Reduzierung der optischen Verluste der Topzelle derart, dass die Stromausbeute in der Bottomzelle von 12.1 auf 14.6 mA/cm<sup>2</sup> stieg. Des Weiteren spielte die detaillierte Stapel- und Schichtdickenanpassung eine fundamentale Rolle. Eingehende Optimierungen auf Dünnschicht-optischem Hintergrund führte zur optimierten Struktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle.

Der optimierte Stapel steht der initialen Struktur gegenüber. Außerdem waren reale und ideale Materialeigenschaften von Bedeutung. Die Begriffe “real”, “ideal”, “initial” und “optimiert” sind in Abbildung 6.10 gegenübergestellt. Real und ideal beziehen sich auf die Materialeigenschaften der Schichten, je nachdem, ob die in der experimentellen Ausgangssituation gegebenen sogenannten optischen Nicht-Idealtäten (freie Ladungsträger, Bandausläufer, Defekte) berücksichtigt sind oder nicht (vgl. Abschnitt 3.5, Parameterwerte Tab. B.1 im Anhang). Initial und optimiert hingegen beschreiben die Stapelstruktur: die (wiederum experimentelle) Ausgangsstruktur, sowie die im Rahmen der optischen Optimierung entwickelte (vgl. Abb. 6.9(b)). Von den vier Begriffen sind jeweils die beiden einer Kategorie komplementär, untereinander sind sie beliebig kombinierbar. Es ergibt sich die in Abbildung 6.10 gezeigte Matrix.

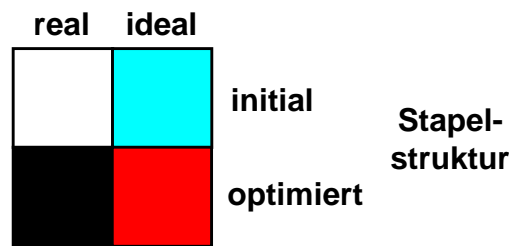
Abbildung 6.11 zeigt ausgehend von dieser Begriffsmatrix die Transmissionssteigerung durch Optimierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle. Ausgehend von der real beobachteten deutlich zu niedrigen Transmission der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle, die nahe der Bandkante bei gemittelt 60 % liegt (initial, real), zeigte ein Übergang zu idealisierten Materialeigenschaften bei sonst unverändertem Schichtstapel einen Transmissionsanstieg auf nahezu 90 % (initial, ideal). Bei der Betrachtung des optimierten Stapels sind eine Transmission von deutlich über 90 % und eine merklich sinkende Reflexion zu beobachten (optimiert, ideal). Selbst im Falle

realer Materialien verspricht der optimierte Stapel noch 80 % Transmission (optimiert, real).

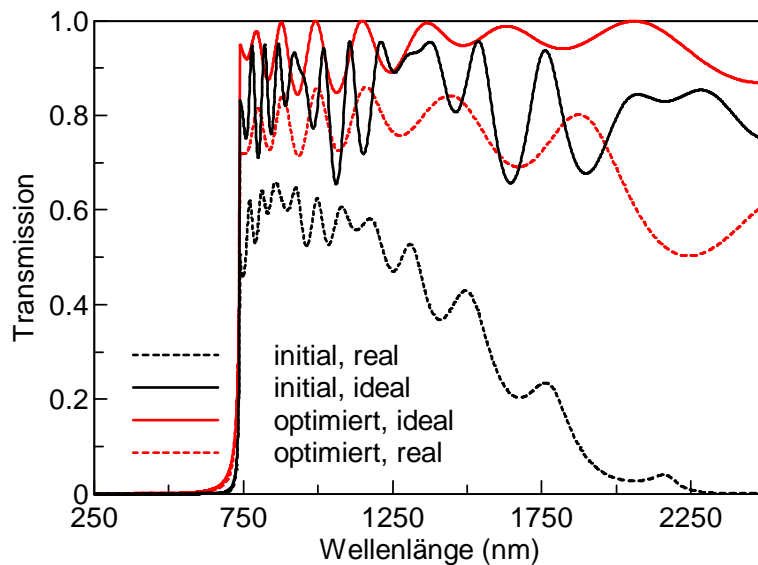


**Abbildung 6.9:** (a) Ausgangsstapel (s. auch Abb. 2.1) und (b) optimierte Struktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle. Der Übergang ist charakterisiert durch Stapelanpassung hinsichtlich monolithischer Integration (CdS-Substrat), Ergänzung durch eine MgF<sub>2</sub>-Schicht (Antireflex-Verhalten), sowie Schichtdickenreduzierung (zur Verminderung parasitärer Absorption) und detaillierte Dickenanpassung.

**Materialeigenschaften**



**Abbildung 6.10:** Begriffsmatrix zur Unterscheidung der Materialeigenschaften real – ideal (s. auch Abb. 3.2) und der Stapelstruktur initial – optimiert (vgl. Abb. 6.9) abgeleitet für die transparente CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle.



**Abbildung 6.11:** Transmission der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle: Anstieg durch Stapeloptimierung (initial in schwarz zu optimiert in rot/grau) mit (real - gestrichelt) und ohne (ideal - durchgezogen) Berücksichtigung parasitärer Absorptionsursachen (zur Begriffklärung vgl. Abb. 6.10).



Die Bestimmung parasitärer Absorptionsursachen einerseits, sowie die Aufschlüsselung von Reflexionsverlusten andererseits, ergaben ein detailliertes Verlustdiagramm. Es ist als Kombination aus den Abbildungen 6.2 und 6.3 zu sehen und quantifiziert die Transmissionsverluste der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle durch Verluste in der Photostromdichte der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle. Die daraus resultierende Stapeloptimierung führte zur Ableitung einer optimierten Struktur der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle (s. Abb. 6.9(a)). Sie ist charakterisiert durch reduzierte und auf Antireflexeigenschaften abgestimmte Schichtdicken. Eine zusätzliche Antireflexbeschichtung, sowie die Simulation eines monolithischen Übergangs stellten weitere Verbesserungen dar. Es resultierte eine deutlichen Steigerung der optischen Leistungsfähigkeit der transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle. Eine Transmissionserhöhung um 20 % absolut ist rein auf Grund einer verbesserten Struktur unter Beibehalt experimentell beobachteter Materialcharakteristika denkbar.

Der Transmissionsunterschied des optimierten Stapels mit idealen Materialeigenschaften im Vergleich zum realen Falls ist hauptsächlich auf die auch bei reduzierter Schichtdicke verbleibende hohe Defektdichte im  $\text{CuGaSe}_2$ , verbunden mit parasitärer Absorption, zurückzuführen. Eine aus optischer Sicht anzustrebende Materialverbesserung brächte ebenso eine elektrische Leistungssteigerung der Topzelle mit sich. Deren hohe Bedeutung wird im nächsten Kapitel deutlich, wo die Leistungsfähigkeit des optimierten Stapels in der Tandemanwendung getestet wird. Durch die signifikante Verbesserung des optischen Verhaltens der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle werden Tandemkonfigurationen wieder interessant. Die verbesserte Topzellenstruktur mit Transparenzen über 90 % (ideal) bzw. 80 % (real) stellt hierfür den Ausgangspunkt dar.



# Kapitel 7

## Chalkopyrit-Tandemsolarzelle im Modell

Mit den verbesserten optischen Eigenschaften der optimierten Struktur einer CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle rückt erneut die Tandemkonstruktion in den Blick, um neue Zellenstrukturen für Rekordwirkungsgrade zu identifizieren.

In Abschnitt 7.1 wird die Gewinnbedingung des Tandems gegeben und unter dem Aspekt optimaler und realer Solarzellen diskutiert. Die für die optische Modellierung des Chalkopyrit-Tandems benötigten Daten werden in Abschnitt 7.2 bereitgestellt. An diese Diplot-Modellierung ([10] und Anhang A.1) schließt sich in Abschnitt 7.3 die Berechnung der im Tandem erzeugten Photostromdichten im SunShine-Modell ([11] und Anhang A.2) an. Current match als ein wesentlicher Faktor für maximale Tandemeffizienz wird untersucht. Die Berechnung der Tandemwirkungsgrade selbst folgt in Abschnitt 7.4. Die Resultate werden abschließend den Effizienzen der einzelnen Top- und Bottomzelle gegenübergestellt (Abschnitt 7.5).

### 7.1 Gewinnbedingung des Tandems

Die allgemeine Forderung für die Wettbewerbsfähigkeit einer Tandemsolarzelle lautet

$$\eta_{\text{top}} + \eta_{\text{bottom}} > \eta_{\text{einzel}} \quad . \quad (7.1)$$

Die Summe der beiden Wirkungsgrade der im Tandem kombinierten Solarzellen  $\eta_{\text{top}}$  und  $\eta_{\text{bottom}}$  (Bottomzelle abgeschattet durch die Topzelle) muss größer sein als der Wirkungsgrad einer einzelnen Zelle  $\eta_{\text{einzel}}$ . Die optimalen Bandlücken der beiden Absorber einer Tandemsolarzelle wurden in Abschnitt 1.3 als 1.1 und 1.7 eV eingeführt. Maximale Einzelzellen-Effizienz wird nach Abschätzungen von Loferski et al. [8] für eine Absorberbandlücke von 1.4 eV erwartet. Dies sind im Allgemeinen die Grundlagen für eine Gegenüberstellung gemäß Gleichung 7.1.

Bei Chalkopyrit-Solarzellen im Speziellen wird der höchste experimentelle Wirkungsgrad von 19.9 % mit einer Bandlücke von 1.18 eV erreicht [7]. Wegen dieser kleinen Bandlücke ließe sie sich als Bottomzelle verwenden. Die Frage ist dann, unter welchen Bedingungen sich durch Hinzufügen einer Topzelle der Wirkungsgrad steigern lässt: die Gewinnbedingung des Tandems leitet sich aus Gleichung 7.1 ab zu

$$\eta_{\text{top}} + \eta_{\text{bottom,tandem}} > \eta_{\text{bottom,einzel}} \quad . \quad (7.2)$$

Für Chalkopyrit-basierte Tandemsolarzellen gilt somit: die Topzelle muss die Verringerung der abgegebenen elektrischen Leistung der Bottomzelle, resultierend aus der Filterung durch die Topzelle, kompensieren. In der ersten Näherung kann angenommen werden, dass sich gemäß Gleichung 1.5 die Verluste in der Photostromdichte (die hier äquivalent zur Kurzschlussstromdichte verwendet wird) der Bottomzelle nahezu linear auf den Wirkungsgrad übertragen:

$$\frac{j_{\text{ph,bottom,tandem}}}{j_{\text{ph,bottom,einzel}}} = \frac{\eta_{\text{bottom,tandem}}}{\eta_{\text{bottom,einzel}}} \quad . \quad (7.3)$$

Damit wird Gleichung 7.2 zu

$$\eta_{\text{top}} > \eta_{\text{bottom,einzel}} \cdot \left(1 - \frac{j_{\text{ph,bottom,tandem}}}{j_{\text{ph,bottom,einzel}}}\right) \quad (7.4)$$

Der Wirkungsgrad der Topzelle muss mehr als 50 % desjenigen der Bottomzelle betragen, um eine Tandemkonstruktion zu rechtfertigen. Dieses Ergebnis folgt aus Tabelle 1.3 für die Kombination zweier Solarzellen mit 1.1 eV bzw. 1.7 eV Bandlücke.

Die erste Abschätzung setzte voraus, dass die Topzelle unterhalb ihrer Bandlücke von 1.7 eV zu 100 % transparent ist. Bereits auf Grund immer vorhandener Reflexionen an Grenzflächen der etablierten Zellaufbauten ist dies in der Praxis nicht erfüllbar. Bei der Betrachtung der gegenwärtig eingesetzten (realistischen) Materialien sind zusätzlich Verluste durch parasitäre Absorptionen zu berücksichtigen. Tabelle 7.1 stellt die Photostromdichten zusammen, die eine Bottomzelle unter Abschattung durch verschiedene Topzellen liefern kann. Dabei wurde eine vollständig absorbierende und verlustfrei arbeitende Bottomzelle mit 1.1 eV Bandlücke vorausgesetzt. Als Topzellen dienten die verschiedenen in den vorherigen Kapiteln abgeleiteten Strukturen: Ausgangs- und optimierter Stapel, jeweils im Fall idealer (keine parasitären Absorptionen) und realer Materialien (zur Begriffsbildung s. Abb. 6.10, für die Transmissionen Abb. 6.11). Die für die Topzelle gemäß Gleichung 7.4 geforderten Wirkungsgrade sind in der Tabelle 7.1 eingetragen. Selbst in der optimierten Struktur muss die Topzelle bei Betrachtung idealer Materialien über 55 % des Wirkungsgrades der Bottomzelle liefern, unter realistischen Bedingungen sogar 62 %.

Diese starken Forderungen werden erst deutlich, wenn die unvollständige Transmission der Topzelle berücksichtigt wird. Bei der Herleitung der optimalen Bandlücken war das nicht der Fall. In der Literatur erfolgte bisher nur eine ansatzweise Berücksichtigung verringerter Topzellentransmission durch reduzierende konstante Vorfaktoren [9]. Für realistische Aussagen über Tandemeffizienzen ist hingegen das spezifische optische Verhalten der Topzelle in vollem Umfang in die Berechnung mit einzubeziehen. Dann ergeben sich tatsächliche Aussagen über die real erreichbaren maximalen Tandemwirkungsgrade und die dafür geforderten Parameter.

**Tabelle 7.1:** Maximal erreichbare Photostromdichte  $j_{\text{ph,bottom,tandem}}$  einer vollständig absorbierenden und verlustfrei arbeitenden Bottomzelle ( $E_g = 1.1$  eV) im Tandem unter Abschattung durch eine 1.7 eV-Topzelle mit den angegebenen Eigenschaften (vgl. zu diesen Abb. 6.10).  $\eta_{\text{top}}$  gibt den entsprechenden für die Topzelle geforderten Wirkungsgrad in Abhängigkeit desjenigen der Bottomzelle  $\eta_{\text{bottom,einzel}}$  ( $j_{\text{ph,bottom,einzel}} = 43.6$  mA/cm<sup>2</sup>) an, wofür eine Effizienzsteigerung des Tandems im Vergleich zur einzelnen Bottomzelle erreicht wird (gem. Gl. 7.4).

Topzelle	$j_{\text{ph,bottom,tandem}}$	gefordertes $\eta_{\text{top}}$
optimal	21.2 mA/cm <sup>2</sup>	$0.51 \cdot \eta_{\text{bottom,einzel}}$
initialer Stapel real	12.1 mA/cm <sup>2</sup>	$0.72 \cdot \eta_{\text{bottom,einzel}}$
initialer Stapel ideal	17.6 mA/cm <sup>2</sup>	$0.60 \cdot \eta_{\text{bottom,einzel}}$
optimierter Stapel ideal	19.7 mA/cm <sup>2</sup>	$0.55 \cdot \eta_{\text{bottom,einzel}}$
optimierter Stapel real	16.5 mA/cm <sup>2</sup>	$0.62 \cdot \eta_{\text{bottom,einzel}}$

Die Wirkungsgradforderungen von Tabelle 7.1 gingen von der maximal erreichbaren Photostromdichte der einzelnen Bottomzelle  $j_{\text{ph,bottom,einzel}}$  aus. Für diese Solarzelle sagte Shockley einen maximalen Wirkungsgrad von 30 % voraus (vgl. [2] und Abschnitt 1.2). Zum Einen fordert Tabelle 7.1 dann einen Wirkungsgrad von mindestens 15 % für die Topzelle. Nur so ergibt sich zusammen mit den verbleibenden 15 % der Bottomzelle ein Tandemwirkungsgrad von mindestens 30 %. Die 15 % Wirkungsgradforderung für die Bottomzelle sind nur ausreichend, wenn die Transmission der Topzelle unterhalb ihrer Bandlücke 100 % beträgt. Die realistische Betrachtung erhöht die Forderungen, wobei in den Abschätzungen von Tabelle 7.1 noch kein current match vorausgesetzt wurde (vgl. dazu die Diskussion in Abschnitt 7.2 ff.). Der vorhergesagte maximale Tandemwirkungsgrad von über 40 % [1] wird andererseits nur erreicht, wenn die Topzelle einen ähnlich guten Wirkungsgrad wie die Bottomzelle aufweist: bei einem maximalen Wert von  $\eta_{\text{bottom,tandem}} = 15$  % muss der Wirkungsgrad der Topzelle ebenfalls von der Größenordnung 30 % – also vergleichbar der maximalen Einzelzelleneffizienz – sein.

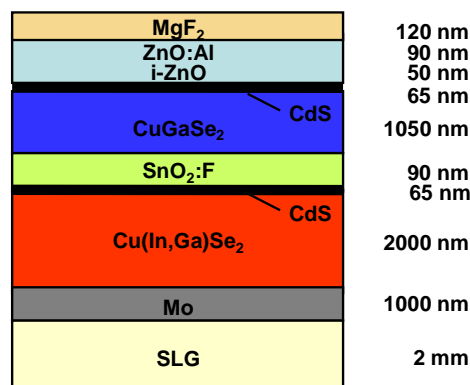
Eine Übertragung der Wirkungsgradforderungen aus Tabelle 7.1 auf Zellen, die dem heutigen Stand der Technik entsprechen, zeigt die Grenzen dieser Konzepte: Die beste experimentell realisierte Cu(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-Solarzelle mit einer Bandlücke von 1.18 eV erreicht  $\eta = 20$  % [7]. Der Stand der Technik begrenzt die Wirkungsgrade von CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen auf unter 10 % (9.7 % auf Molybdän-Substrat, nicht transparentem leitendem Rückkontakt [60], s. auch Tab. 1.1). Ein gewinnbringendes Tandem erscheint ausgehend

von diesen Daten gemäß der Forderungen von Gleichung 7.2 und Tabelle 7.1 schwer realisierbar. Eine fundamentale Überarbeitung der Konzepte wird nötig (s. Kap. 9). Nichtsdestotrotz sollen in diesem Kapitel maximale Effizienzen von Chalkopyrit-Tandems berechnet werden.

## 7.2 Optische Kenngrößen eines Chalkopyrit-Tandems

Bedingt durch die reduzierte Transmission der Topzelle ist für die theoretisch optimalen Bandlücken kein Stromabgleich (current match) mehr gegeben. Current match ist jedoch essentiell für den Aufbau eines effizienten Tandems in der monolithischen Verschaltung (vgl. Abb. 1.6 und 1.8, sowie Abschnitt 6.2.1). Daher müssen Anpassungen bei den Bandlücken und den Schichtdicken der Absorber vorgenommen werden, um den Stromabgleich herzustellen.

Die Bestimmung höchstmöglicher Tandemeffizienzen ging von einer Struktur aus, die auf der im vorhergehenden Kapitel abgeleiteten optimierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle (Abb. 6.9(b)) aufbaut. Diese wurde in der Konfiguration von Abbildung 1.8(a) mit einer standardmäßigen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle (s. z.B. [7, 59]) verschaltet. Es wurde die in Abschnitt 6.2 als essenziell belegte monolithische Integration gewählt. Der konkrete den nachfolgenden Rechnungen zugrunde liegende Stapel ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomabsorber mit einer Schichtdicke von  $2 \mu\text{m}$  ist auf einem Molybdän-Substrat aufgebracht. Aufgrund der monolithischen Verschaltung ersetzt das transparente leitfähige Rück- $\text{SnO}_2\text{:F}$  der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle das Front- $\text{ZnO}$  der Bottomzelle. Das  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS}$ -Fenster der Topzelle bleibt als solches erhalten.



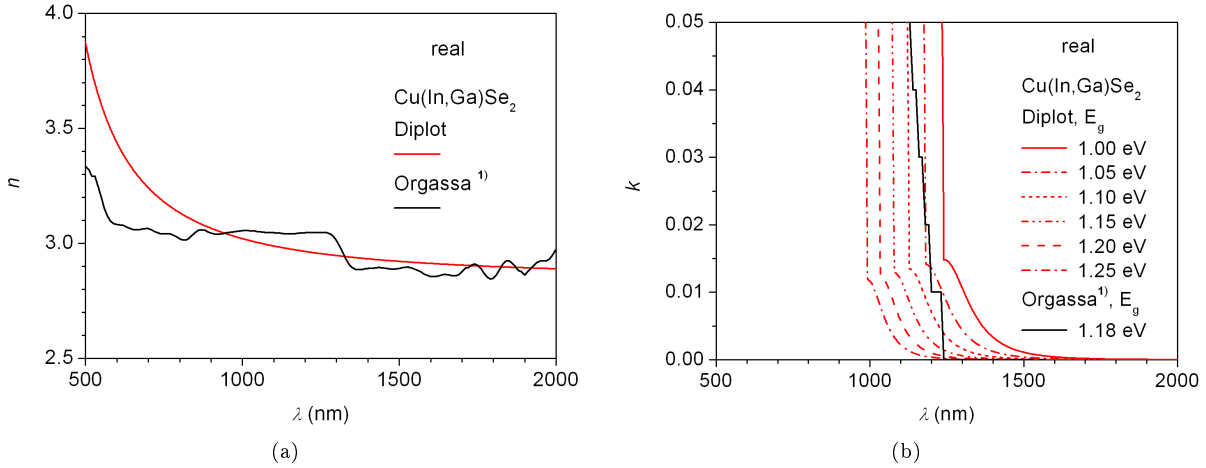
**Abbildung 7.1:** Für die Modellierung verwendete Struktur der monolithisch integrierten  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzelle. Kombiniert sind die in Abschnitt 6.2 abgeleitete optimierte Struktur der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle und eine Standard- $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle.

Die Anpassung der Chalkopyrit-basierten Tandemstruktur für maximalen Wirkungsgrad erfolgte bei beibehaltenem  $\text{CuGaSe}_2$ -Topabsorber und damit Bandlücke der Topzelle unter Variation der Energie- lücke des Bottomabsorbers. Stromanpassung wurde durch die Variation der Topabsorberdicke erreicht:  $E_{g,\text{bottom}}$  und  $d_{\text{top}}$  erhielten Variablencharakter.

Zur optischen Modellierung der Tandemstruktur im SunShine-Modell ([11] und Anhang A.2) mussten die  $(n, k)$ -Werte der einzelnen Schichten bereitgestellt werden. Zusätzlich zu den bereits bekannten Daten (s. Anhang D) wurden Kenngrößen für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit variabler Bandlücke benötigt.

Ausgangspunkt für Daten des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex  $(n, k)$  der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Absorber waren experimentell bestimmte Werte für  $\text{Cu(In}_{0.75}\text{,Ga}_{0.25}\text{)Se}_2$  von Orgassa [45]. Gemäß Gleichung 1.13 entspricht diese Komposition einer Bandlücke von 1.18 eV. Eine Extrapolation der Werte auf Bandlücken von 1.00 bis 1.25 eV erfolgte mit dem Diplot-([10] und Anhang A.1) Modellierungswerkzeug. Angewandt wurde die für  $\text{CuGaSe}_2$  abgeleitete Modellierung (s. Abschnitt 4.1) unter der Annahme der Übertragbarkeit der Materialeigenschaften auf  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

Abbildung 7.2 (a) und (b) zeigt Real- und Imaginärteil der so erhaltenen Werte des komplexen Brechungsindex von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit Bandlücken 1.00, 1.05, 1.10, 1.15, 1.20 und 1.25 eV (rot/grau). Sie sind den Ausgangswerten von  $\text{Cu(In}_{0.75}\text{,Ga}_{0.25}\text{)Se}_2$  gegenübergestellt (schwarz). Die Realteile  $n$  stimmen im Langwelligen gut überein (Abb. 7.2 (a)). Abweichungen im Bereich unterhalb von 800 nm sind unwesentlich, da hier die Absorption der Topzelle dominiert. Der Extinktionskoeffizient  $k$  ist in Abbildung



**Abbildung 7.2:** Wellenlängenabhängiger komplexer Brechungsindex ( $n, k$ ) ((a) Realteil, (b) Imaginärteil) von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit Bandlücken  $E_g$  von 1.00 bis 1.25 eV (rot/grau). Die Extrapolation erfolgte in Diplot ausgehend von experimentellen Daten für  $\text{Cu(In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{)Se}_2$  ( $E_g = 1.18$  eV) von Orgassa<sup>(1)</sup> [45] (schwarz). Dargestellt ist der Fall realer Materialien.

7.2 (b) dargestellt. Die Ausgangswerte von  $\text{Cu(In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{)Se}_2$  mit einer Bandlücke von 1.18 eV fügen sich zwischen denen von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit  $E_{g,\text{bottom}} = 1.15$  und  $E_{g,\text{bottom}} = 1.20$  eV ein, was gut im Bereich des steilen Abfalls des Extinktionskoeffizienten zu erkennen ist. Die Absorption unterhalb der Bandlücke ist für die extrapolierten Werte stärker ausgeprägt. Ursache dafür ist, dass die Parameter der Modellierung des  $\text{CuGaSe}_2$  (s. Tab. B.1 im Anhang) übertragen wurden. Dieses Material war durch hohe parasitären Absorptionen gekennzeichnet.

Werden parasitäre Absorptionen durch Übergang zu idealen Materialien unterdrückt, so verbleibt nur der steile Abfall des Extinktionskoeffizienten an der Bandkante. Diese Situation ist in Abbildung 7.3 (b) gezeigt. Gegenübergestellt sind hier die Werte von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit  $E_g$  von 1.00 bis 1.25 eV (rot/grau) den Vergleichsdaten von  $\text{CuGaSe}_2$  (schwarz). Abbildung 7.3 (a) zeigt den Realteil des Brechungsindex für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  gegenüber dem von  $\text{CuGaSe}_2$ .

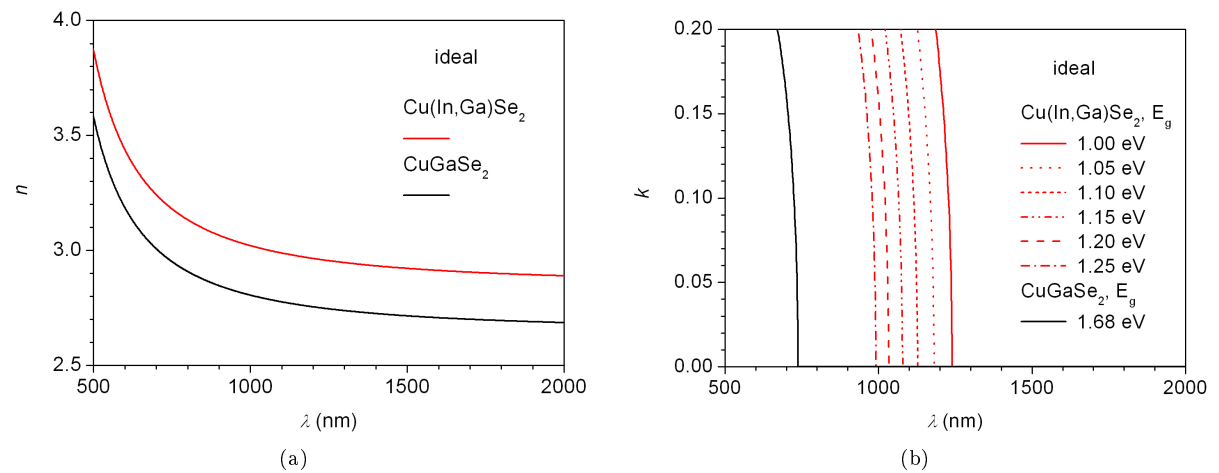
Mit diesen zusätzlichen ( $n, k$ )-Daten ist aus optischer Sicht die Grundlage zur Beschreibung des  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandems (Abb. 7.1) gelegt.

### 7.3 Photostromdichten im Tandem

Aus elektrischer Sicht ist optimale Stromanpassung eine wesentliche Voraussetzung für den Aufbau eines effizienten Tandems.

Die in den beiden Absorbern generierten Stromdichten wurden mit dem SunShine-Simulator ([11] und Anhang A.2) bestimmt. Dabei ist elektrisch verlustfreie Umwandlung des absorbierten Sonnenlichtes (entsprechend AM1.5-Spektrum [3]) in elektrischen Strom angenommen. Untersucht wurde der Fall idealer und der realer Materialien. In der realistischen Situation tritt neben der fundamentalen auch parasitäre Absorption auf. Da letztere nicht zur Stromerzeugung beiträgt, muss sie bei der Berechnung der Photostromdichten ausgenommen werden. Parasitäre Absorptionsmechanismen wurden daher zwar hinsichtlich ihres transmissionsvermindernden Einflusses berücksichtigt. Zur Bestimmung der in den Absorbern generierten Stromdichten hingegen dienten jeweils für die aktuell betrachtete Schicht die ( $n, k$ )-Daten des idealen Materials. Dadurch wurde ausgeschlossen, dass parasitäre (Defekt-)Absorption als Stromgewinn gewertet wird.

Abbildung 7.4 stellt die aus dieser Berechnung resultierenden Photoströme in Top- und Bottomabsorber für verschiedene Bottomabsorber-Bandlücken ( $E_{g,\text{bottom}}$ ) als Funktion der Topabsorber-Dicken ( $d_{\text{top}}$ ) im idealen ((a)) bzw. realen Fall ((b)) dar. Die im  $\text{CuGaSe}_2$  erzeugte Stromdichte ist in der idealen und der realen Betrachtungsweise des Tandemstapels gleich. Es trägt jeweils ausschließlich die zur Stromerzeugung nutzbare Absorption zur Photostromdichte bei. In Übereinstimmung mit den Ableitungen von Abschnitt 4.2.3 geht sie ab einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke von  $1 \mu\text{m}$  in die Sättigung. Dass dabei nur ein Wert von  $18.5 \text{ mA/cm}^2$  (anstatt der theoretischen  $22.4 \text{ mA/cm}^2$ , vgl. Tab. 1.3) erreicht wird, ist auf

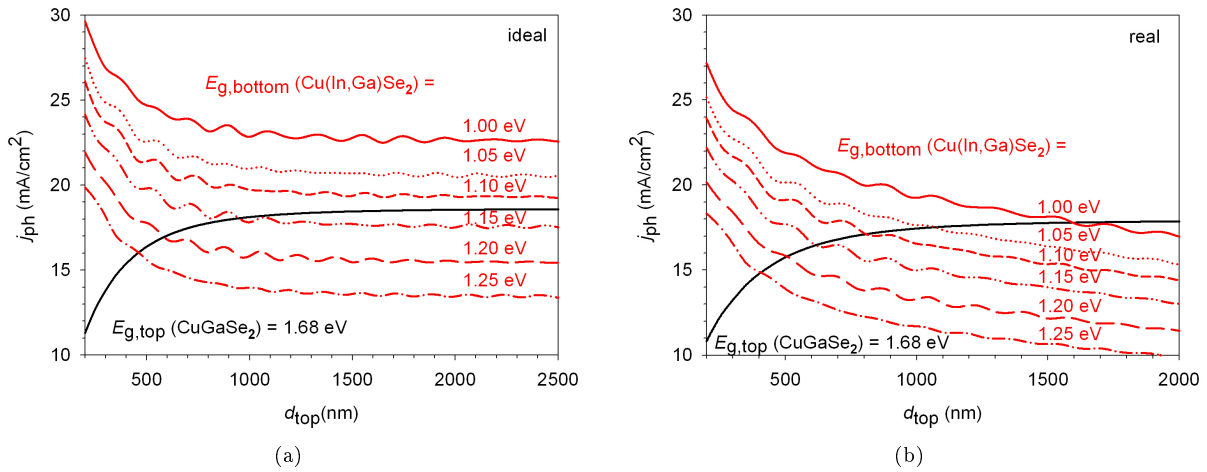


**Abbildung 7.3:** Wellenlängenabhängiger komplexer Brechungsindex ( $n, k$ ) ((a), (b)) von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> mit Bandlücken  $E_g$  von 1.00 bis 1.25 eV für den Fall idealer Materialien (d.h. keine parasitären Absorptionen). Die im Dipol-Modell ([10] und Anhang A.1) aus Daten für Cu(In<sub>0.25</sub>,Ga<sub>0.75</sub>)Se<sub>2</sub> ( $E_g = 1.18$  eV, s. Orgassa [45]) extrapolierten Werte (rot/grau) sind den Referenzgrößen der Modellierung von CuGaSe<sub>2</sub> (schwarz) gegenübergestellt.

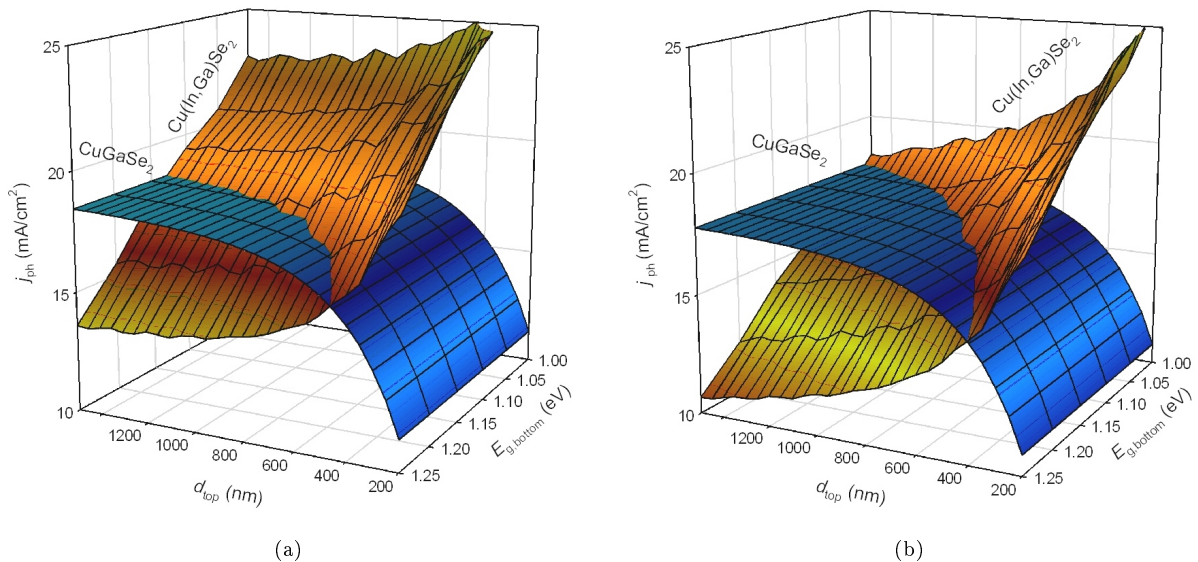
Reflexionsverluste, sowie Absorption in den Fensterschichten (hauptsächlich CdS) der Topzelle zurückzuführen. Mit der Sättigung von  $j_{\text{ph,top}}$  (in schwarz) nimmt im idealen Fall auch  $j_{\text{ph,bottom}}$  (in rot/grau) einen konstanten Wert an (Abb. 7.4(a)). Im realen Fall (Abb. 7.4(b)) hingegen ist bei der Berechnung der (nutzbaren) Absorption in der Bottomzelle die durch die parasitären Absorptionen zunehmend verminderte Transparenz der Topzelle zu berücksichtigen. Demzufolge sinkt die Photoströmdichte der Bottomzelle mit wachsender Topabsorberdicke weiter und kommt nicht zur Sättigung: je dicker die CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht, umso größer ist die darin stattfindende Defektabsorption, und umso geringer das transmittierte Licht. Dies führt dazu, dass ein exakter Stromabgleich von  $j_{\text{ph,top}}$  und  $j_{\text{ph,bottom}}$  für das ganze betrachtete Spektrum von Bottomabsorberbandlücken (1.00 bis 1.25 eV) durch geeignete Wahl der Topabsorberschichtdicke erreicht werden kann. Im Fall idealer Materialien (Abb. 7.4(a)) ist dies nur für  $E_{g,\text{bottom}} > 1.10$  eV möglich.

Anschaulicher als in diesen 2-dimensionalen Grafiken von Abbildung 7.4 findet der Sachverhalt der Stromanpassung seinen Ausdruck in den 3-dimensionalen Darstellungen der Photoströmdichten von Abbildung 7.5. Deutlich erkennbar ist der current match als Schnittlinie von  $j_{\text{ph,bottom}} = j_{\text{ph,CIGS}}$  und  $j_{\text{ph,top}} = j_{\text{ph,CIGS}}$  im Fall realer Materialien über einen weiten Bereich von Bottomabsorberbandlücken erfüllbar. In der idealisierten Situation sind zwar im betrachteten Bereich höhere Ströme erreichbar, jedoch liegen diese weiter von der Schnittpunktlinie entfernt. Das Parameterfenster erscheint stärker eingeschränkt.

Ein Maß für die Erfüllung des current match stellt die Differenz  $j_{\text{ph,CIGS}} - j_{\text{ph,CGS}}$  dar (Annahme gleicher Flächen von Top- und Bottomzelle). Sie ist in Abbildung 7.6 als Karte der Variablen  $E_{g,\text{top}}$  und  $d_{\text{top}}$  für den Fall idealer ((a)) bzw. realer Materialien ((b)) aufgetragen. Im idealen Fall (Abb. 7.6(a)) wird  $j_{\text{ph,CIGS}} - j_{\text{ph,CGS}} = 0$  bei einer Bottomabsorberbandlücke von 1.15 eV und ab einer Topabsorberdicke von 1000 nm erreicht. Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass optimaler current match nur für wachsende  $E_{g,\text{bottom}}$  möglich, und dazu eine Verringerung von  $d_{\text{top}}$  bis auf 500 nm bei  $E_{g,\text{bottom}} = 1.25$  eV nötig ist. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen der Abbildungen 7.4(a) und 7.5(a). Da in der Beschreibung idealer Materialien keine parasitären Absorptionsmechanismen berücksichtigt werden, kann alles absorbierte Licht zur Stromgewinnung eingesetzt werden. Schichtdicken größer als 1  $\mu\text{m}$  führen zu keiner Erhöhung des Photostroms der Top- und der Bottomzelle. Werden hingegen nicht in Strom umwandelbare Absorptionen unterhalb der Bandlücke im Topabsorber berücksichtigt (Abb. 7.7(b)), kommt mit zunehmender Schichtdicke zwar die nutzbare, nicht jedoch die Defekt-Absorption zur Sättigung. Die demzufolge sinkende Topzellen-Transmission führt dazu, dass die Absorption im Bottomabsorber die kleinere wird. Sie bestimmt nun den current match. An der gleichen Parameter-Stelle wo im idealen Fall  $j_{\text{ph,CIGS}} - j_{\text{ph,CGS}} = 0$  war, ist in der realistischen Situation ein negativer Wert ( $j_{\text{ph,CIGS}} < j_{\text{ph,CGS}}$ ) zu finden. Entgegenwirkend kann die Topabsorberdicke verringert werden, sie wird zum kritischen Parameter. Im realen Fall (Abb. 7.6(b)) ist  $j_{\text{ph,CIGS}} - j_{\text{ph,CGS}} = 0$  über den ganzen betrachteten Bereich von Bottomabsorberbandlücken  $1.00 \leq E_{g,\text{bottom}} \leq 1.25$  eV erfüllbar. Eine entsprechende Einstellung

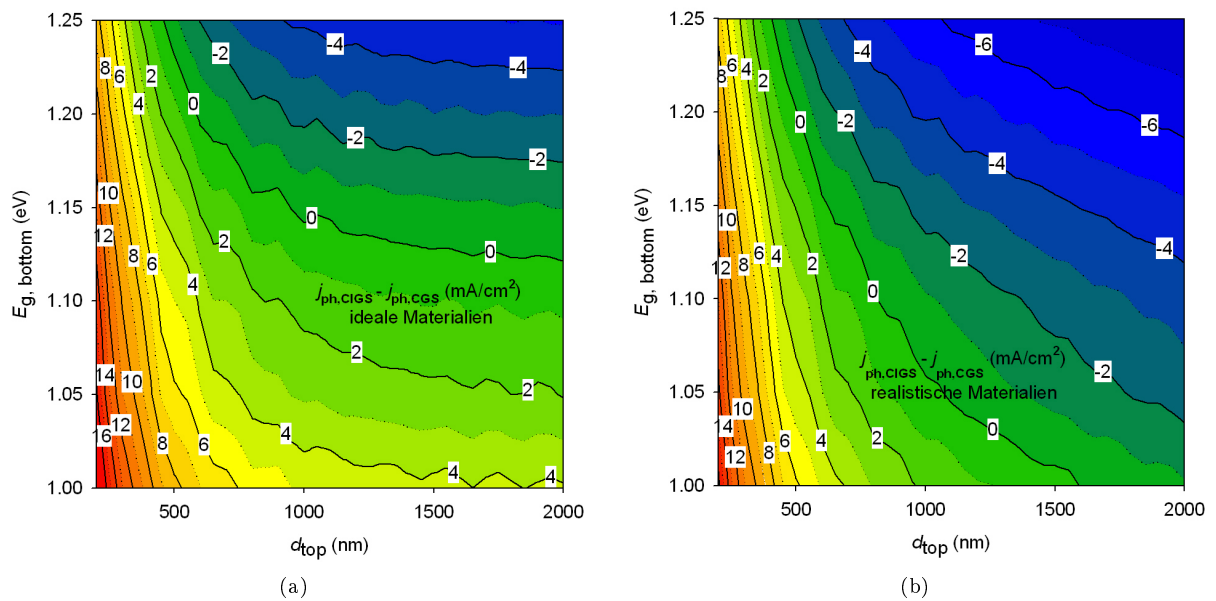


**Abbildung 7.4:** Im  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandem der Struktur von Abbildung 7.1 erzeugte Stromdichten im Topabsorber mit Bandlücke  $E_{g,top} = 1.68$  eV (schwarz) und Bottomabsorber mit Bandlücke  $E_{g,bottom}$  von 1.00 bis 1.25 eV (rot/grau). Die Ergebnisse der SunShine-Simulation ([11] und Anhang A.2) sind in (a) für ideale und in (b) für reale Materialien als Funktion der Topabsorberdicke  $d_{top}$  aufgetragen.



**Abbildung 7.5:** Stromdichten  $j_{ph}$  in den Absorbern einer  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzelle der Struktur von Abbildung 7.1. Auftragung für feste Bandlücke des Topabsorbers,  $E_{g,top} = 1.68$  eV, als Funktion der Bandlücke des Bottomabsorbers,  $E_{g,bottom}$  von 1.00 bis 1.25 eV, und der Dicke des Topabsorbers  $d_{top}$ . Diese Resultate der SunShine-Simulation ([11] und Anhang A.2) sind in (a) für ideale, in (b) für reale Materialien gezeigt.





**Abbildung 7.6:** Differenz der in Bottom- (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, abgekürzt CIGS) und Top- (CuGaSe<sub>2</sub>, abgekürzt CGS) Absorber einer CuGaSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemsolarzelle der Struktur von Abbildung 7.1 erzeugten Photoströmdichten  $j_{\text{ph,CIGS}} - j_{\text{ph,CGS}}$ . Berechnung ausgehend von optischen Simulationen für den Fall (a) idealer und (b) realer Materialien in der SunShine-Modellierung ([11] und Anhang A.2). Auftragung für feste Topabsorberbandlücke (1.68 eV) als Funktion der Bottomabsorberbandlücke  $E_{\text{g,bottom}}$  und der Topabsorberdicke  $d_{\text{top}}$ . Gleich große Flächen der beiden Solarzellen wurden angenommen.

der Topabsorberdicke  $500 \text{ nm} \leq d_{\text{top}} \leq 1600 \text{ nm}$  muss dafür gewährleistet werden. Die Bedeutung der genauen Wahl der Parameter in der realistischen Situation wird bereits hier deutlich. Sie wird bei der Betrachtung der Tandemwirkungsgrade erneut herausgestellt werden.

## 7.4 Maximal erreichbare Wirkungsgrade von Chalkopyrit-Tandemsolarzellen

Für definitive Aussagen über die Leistungsfähigkeit eines Tandems ist der tatsächlich erreichte Wirkungsgrad und nicht allein die Erfüllung des current match ausschlaggebend. Für die in Abbildung 7.1 vorgeschlagene Struktur einer Chalkopyrit-Tandemsolarzelle wurde der Tandemwirkungsgrad berechnet. Die beiden Solarzellen waren entsprechend der monolithischen Integration seriell verschaltet (s. Abschnitt 1.4). Die Einzelspannungen werden aufaddiert und die Leistung als Funktion der gemeinsamen Stromdichte bestimmt. Der Wirkungsgrad des Tandems ergab sich nach Gleichung 1.6 aus dem numerisch bestimmten Maximum der Leistung.

Die in Gleichung 1.6 eingehende Kennlinie der Solarzelle ist durch die elektrischen Kenngrößen bestimmt. Einerseits werden die Photoströmdichten  $j_{\text{ph,top}}$  und  $j_{\text{ph,bottom}}$  von Top- und Bottomzelle benötigt, die sich aus Berechnungen im SunShine-Simulator [11] ergaben (s. Abschnitt 7.3). Andererseits gehen die elektrischen Parameter Diodenfaktor  $A$  und Sperrsättigungsstromdichte  $j_0$  ein. Sie werden aus Charakteristika von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen, welche dem aktuellen Stand der Forschung entsprechen, abgeleitet: ein Diodenfaktor von  $A = 1.14$  und eine Sperrsättigungsstromdichte von  $j_0 = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$  sind hier genannt [7]. Die zugehörige Bandlücke kann laut weiterer Mitteilungen zu 1.18 eV angenommen werden. Rückrechnungen gemäß Gleichungen 1.1 und 1.5, ausgehend von diesen in Tab. 7.2 zusammengefassten Werten, bestätigen den gemessenen Wirkungsgrad von 19.9 % mit einer Abweichung von + 2 %. Eine Extrapolation von  $j_0$  auf andere Bandlücken gemäß Gleichung 1.7 erfolgte für die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzellen und für die CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle. Es wird also angenommen, dass die elektrischen (wie auch oben die materialspezifischen) Eigenschaften der zwei Absorber/Zellen übertragbar sind.

Abbildung 7.7 zeigt den maximal erreichbaren Wirkungsgrad einer Chalkopyrit-Tandemsolarzelle als Funktion der Topabsorberdicke  $d_{\text{top}}$  und Bottomabsorberenergieelücke  $E_{\text{g,bottom}}$  für den Fall idealer ((a))

**Tabelle 7.2:** Elektrische Kenngrößen gegenwärtig realisierter Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen ([7] und persönliche Mitteilungen).

Bandlücke $E_g$ (eV)	Sperrsättigungsstromdichte $j_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Diodenfaktor $A$
1.18	$2.1 \cdot 10^{-9}$	1.14

bzw. realer Materialien ((b)). Bei angenommenen idealen Materialeigenschaften (Abb. 7.7(a)) ist ein Wirkungsgrad von mehr als 28 % über einen weiten Bereich zu erwarten: Der maximale Wirkungsgrad wird zwischen den Bandlücken 1.05 bis 1.15 eV des Bottomabsorbers erreicht. Ein Wirkungsgrad von bis zu 26 % erscheint im gesamten Bandlückenbereich unterhalb von 1.20 eV greifbar. Kritischer als die Bandlücke der Bottomzelle ist der Einfluss der Topabsorberdicke auf den erreichbaren Tandemwirkungsgrad. Das Maximum von 28 % wird nur ab einem Mindestwert von  $d_{\text{top}} \approx 1000$  nm erhalten. Dies entspricht vollständiger Absorption im Topabsorber und deckt sich mit den Befunden aus Abschnitt 7.3. Bei der Berücksichtigung parasitären Absorptionsmechanismen im realen Fall (Abb. 7.7(b)) hingegen wächst mit steigender Schichtdicke die Defektabsorption stetig an. Das Maximum des Wirkungsgrades verschiebt sich zu kleineren Topabsorberdicken hin. Ein Tandemwirkungsgrad von 24 % findet sich im Bereich von  $d_{\text{top}} = 500$  bis 1500 nm. Die zugehörige Bottomabsorberbandlücke  $E_{g,\text{bottom}}$  beträgt für diesen Wirkungsgrad maximal 1.20 eV. Für Bottomabsorberbandlücken unter 1.20 eV sind auch im Falle realer Materialien Wirkungsgrade von bis zu 26 % erreichbar. Hier ist jedoch die Topabsorberdicke präziser einzustellen. Maximale Effizienz von 26 % findet sich nur in einem sehr engen Parameterfenster um  $d_{\text{top}} = 750$  nm und  $E_{g,\text{bottom}} = 1.10$  eV. Die Betrachtung realer Materialien führt also zu stringenten Vorgaben für Bottomabsorberbandlücke und Topabsorberdicke. Werden die Parameter genau eingestellt, wird selbst im Falle realistischer Materialien ein Wirkungsgrad von 26 % für die CuGaSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemsolarzelle erwartet.

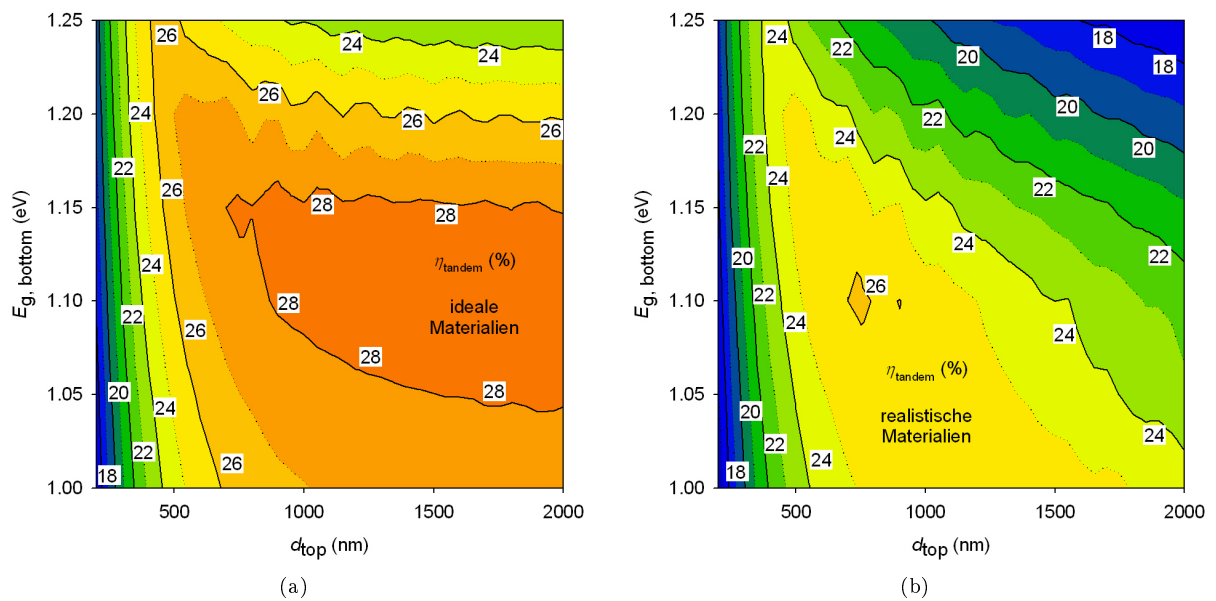
Die Analogie der Karten für den Tandemwirkungsgrad (Abb. 7.7) mit denen des current match (Abb. 7.6) verdeutlicht die Bedeutung möglichst optimaler Stromanpassung für ein effizientes Tandem. Die Lage der bestmöglichen Erfüllung  $j_{\text{ph,CIGS}} - j_{\text{ph,CGS}} = 0$  (in Abb. 7.6(a) bzw. (b)) deckt sich nahezu mit dem Maximum des Tandemwirkungsgrads (in Abb. 7.7(a) bzw. (b)). Eine genaue Betrachtung zeigt die Tendenz, dass der Maximalwert von  $\eta_{\text{tandem}}$  dann erreicht wird, wenn  $j_{\text{ph,CIGS}} - j_{\text{ph,CGS}}$  leicht positiv ist ( $\approx 2$ ). Die erzeugte Photostromdichte in der Bottomzelle ist etwas größer als diejenige der Topzelle. Dies unterstreicht die Bedeutung der in der Bottomzelle noch erzeugbaren Photostromdichte, welche durch die Transmission der Topzelle bestimmt wird.

Die Optik der Topzelle bestimmt die Elektrik der Bottomzelle und wird dadurch ein Haupteinflussfaktor des Tandems. Diese Sichtweise erweitert frühere Aussagen aus der Literatur. Eine optisch ideale Betrachtung des Tandems von Coutts et al. [9] sagte Tandemwirkungsgrade von über 28 % voraus. Der Wert ist mit der in dieser Arbeit gezeigte Betrachtung idealer Materialien (Abb. 7.7(a)) in Einklang. Zusätzlich werden nun auch realistische Materialeigenschaften und deren Einfluss auf das optische Verhalten berücksichtigt. Abbildung 7.7(b) erlaubt Aussagen über den real zu erwartenden Wirkungsgrad von Chalkopyrit-Tandemsolarzellen: 26 % Effizienz sind für exakt eingestellte Parameter greifbar.

## 7.5 Vergleich mit den Effizienzen der Einzelzellen

In Abschnitt 7.1 wurde die Bedingung für den Effizienzgewinn durch ein Tandem diskutiert. Diese Frage aufgreifend, sollen die in Abschnitt 7.4 bestimmten Wirkungsgrade der Tandemsolarzellen den Effizienzen der zugrunde liegenden Einfachzellen gegenübergestellt werden. Die Berechnung erfolgte wiederum über die Maximierung der Leistung (Gl. 1.5) wie in Abschnitt 7.4 für den Tandemwirkungsgrad beschrieben, hier allerdings ausgehend von Gleichung 1.1 für die Einzelzelle. Die elektrischen und optischen Parameter blieben unverändert. In Abbildung 7.8 ist jeweils links der Schichtstapel und rechts die berechneten Wirkungsgrade für reale (durchgezogene schwarze Linie) und ideale (gestrichelte rote/grau Kurve) Materialeigenschaften dargestellt.

Die einzelne Top- und Bottomzelle mit einer Struktur entsprechend ihrer Integration im Tandem (Abb. 7.1) wurde untersucht. Der Wirkungsgrad der einfachen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzellen als Funktion ihrer Bandlücke ist in Abbildung 7.8(a) gezeigt. Bei Betrachtung realistischer Materialeigenschaften wird gerade der experimentelle Wirkungsgrad von 20 % bei einer Bandlücke von 1.18 eV reproduziert. Eine weitere Erhöhung der Bandlücke bringt kaum eine Wirkungsgradsteigerung, bei kleineren Bandlücken hingegen

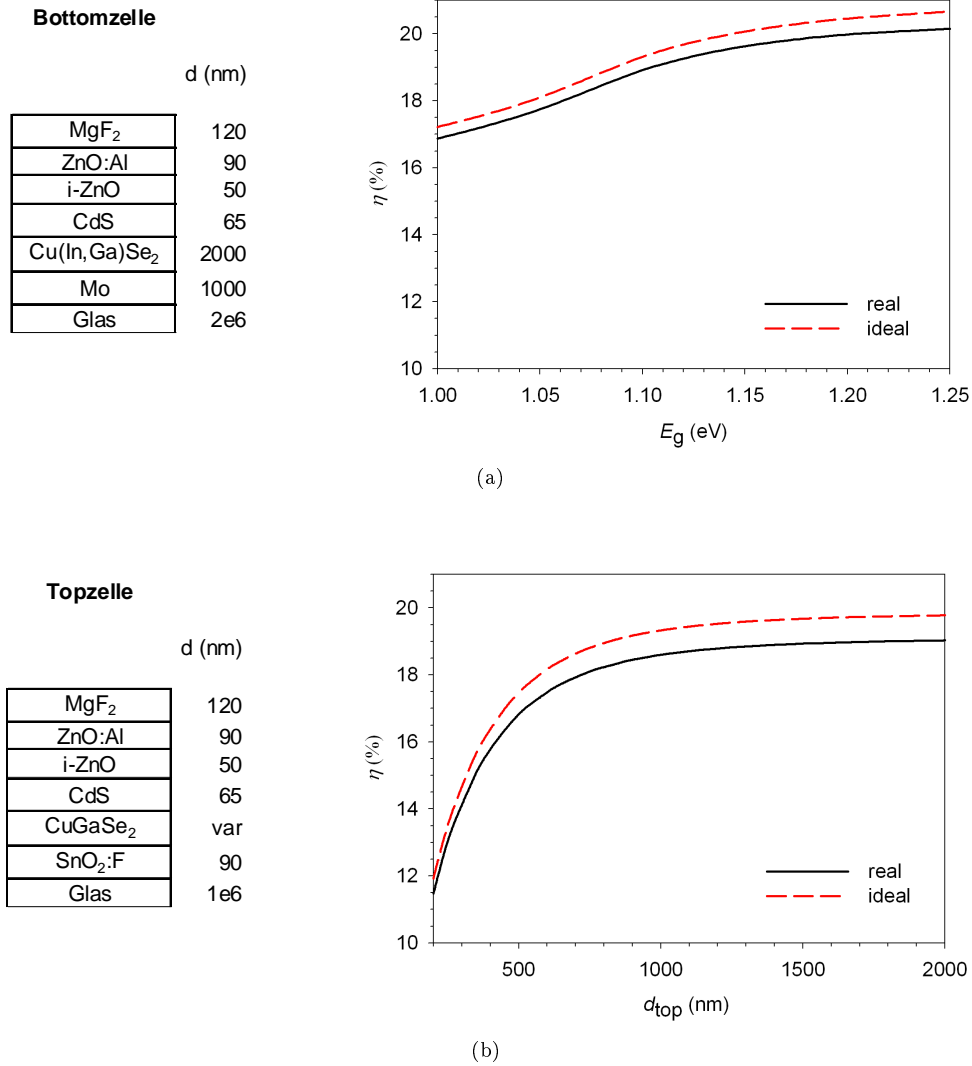


**Abbildung 7.7:** Maximal erreichbarer Wirkungsgrad einer  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzelle der Struktur von Abbildung 7.1, dargestellt als Funktion von Bottomabsorberbandlücke  $E_{g,\text{bottom}}$  und Topabsorberdicke  $d_{\text{top}}$ . Berechnung ausgehend von optischen Simulationen für den Fall (a) idealer und (b) realer Materialien in der SunShine-Modellierung ([11] und Anhang A.2). Elektrische Parameter beruhen auf dem aktuellen Stand der Technik von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen mit niedriger Bandlücke (s. Tab. 7.2).

fällt der Wirkungsgrad ab. Bei  $E_{g,\text{bottom}} = 1.00$  eV wird nur noch  $\eta_{\text{bottom}} = 17\%$  erreicht (durchgezogene schwarze Linie). Eine Idealisierung der Materialeigenschaften lässt den Wirkungsgrad um etwa ein halbes Prozent steigen (gestrichelte rote/graue Linie). Der Grund ist, dass keine parasitäre Absorption in den Fensterschichten ( $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{i-ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ) auftritt und dadurch mehr Licht den Absorber ( $\text{CuGaSe}_2$  bzw.  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ) erreicht.

In Abbildung 7.8(b) ist das Wirkungsgradverhalten der einzelnen Topzelle (in der optimierten Konfiguration) in Abhängigkeit ihrer Absorberdicke  $d_{\text{top}}$  gezeigt. Auch für die einfache  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle werden knapp 19% Wirkungsgrad in der optimierten Konfiguration und mit realen Materialien erwartet. Dieser Wert wird mit vollständiger Absorption ab  $d_{\text{top}} = 1000$  nm erreicht. Mit abnehmender Schichtdicke sinkt der Wirkungsgrad bis auf 12% bei  $d_{\text{top}} = 250$  nm. Der Übergang von realen zu idealisierten Materialeigenschaften liefert bei der Topzelle im Vergleich zur Bottomzelle eine etwas größere Wirkungsgradsteigerung von ca. +1% absolut.

In die elektrischen Rechnungen gingen die Werte für die beste realisierte  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle ein (vgl. Tab. 7.2). Sie wurden extrapoliert auf die  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle angewandt (vgl. Abschnitt 7.4). Daraus resultierten zugehörige hohe Wirkungsgrade für diese Einfachzelle. Davon sind die experimentellen Ergebnisse noch weit entfernt (zum aktuellen Stand vgl. Abb. 1.10). Mit einer Verbesserung der Materialeigenschaften des  $\text{CuGaSe}_2$  wird jedoch auch eine deutliche Steigerung der elektrischen Eigenschaften erwartet. Eine effiziente Einfachsolarzelle mit großer Bandlücke ist dann denkbar. Chalkopyrit-Tandemkonstruktionen mit Wirkungsgraden über 26% stellen folglich in der Tat eine zusätzliche Steigerung der Einzeleffizienzen von maximal 20% dar. Damit schließt sich der Kreis zu den Gegenüberstellungen von Einzel- und Tandemeffizienzen in Abschnitt 7.1. Dort wurde einerseits angemerkt, dass maximale Tandemwirkungsgrade vergleichbar gute Effizienzen der Einzelzellen voraussetzen. Andererseits wurde auf die Beschränkungen in der experimentellen Umsetzung hingewiesen. Experimentelle Ergebnisse zur Verbesserung des Chalkopyrit-Tandems durch eine optisch optimierte  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle folgen in Abschnitt 8.3.



**Abbildung 7.8:** Wirkungsgrade der jeweils links gezeigten Solarzellen-Strukturen für reale (durchgezogene schwarze Kurve) und ideale (gestrichelte rote/grau Linie) Materialien (s. hierzu Abb. 6.10): (a) Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle und (b) CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (in der optimierten Struktur). Die optischen Materialeigenschaften der Schichten wurden aus der Diplot-Modellierung ([10] und A.1) extrahiert, elektrische Parameter wurden von Werten der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen, die dem aktuellen Stand entsprechen [7], extrapoliert.

*Die Abschätzungen maximal erreichbarer Tandemwirkungsgrade in früheren Veröffentlichungen gehen von optischen und oft auch elektrisch idealen Materialeigenschaften aus. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit ein realistisches Verhalten angesetzt. Optische Daten der Berechnung basierten auf eingehenden Untersuchungen an der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle, elektrische Kenngrößen beruhten auf den aktuell erreichbaren Werten von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Zellen. Extrapolationen ausgehend hiervon lieferten reale Materialbedingungen, die sich auf ideales Verhalten eingrenzen ließen. Die im vorherigen Kapitel gezeigte Optimierung der Topzellenstruktur war Ausgangspunkt für neue Vorhersagen über maximale Wirkungsgrade von Chalkopyrit-Tandemsolarzellen. Eine obere Grenze von 28 % wurde für den idealen Fall gefunden. Selbst für real erreichbare Materialeigenschaften wird bei präziser Einstellung der Struktur ein Tandemwirkungsgrad von 26 % erwartet (vgl. Abb. 7.7).*



## Kapitel 8

# CuGaSe<sub>2</sub>-Topzellen zur Tandemanwendung: Experimentelle Umsetzung

In den vorangehenden Kapiteln 6 und 7 waren auf Ebene der optischen Modellierung ein optimierter Stapel der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle entwickelt und die damit maximal erreichbaren Wirkungsgrade bei Integration ins Tandem diskutiert worden. Diese theoretischen Rechnungen werden im vorliegenden Kapitel experimentellen Daten gegenübergestellt, und so der Kreis experimentelle Ausgangsdaten – Modellierung der realen Situation – Optimierung im Modell – experimentell greifbare Verbesserungen geschlossen.

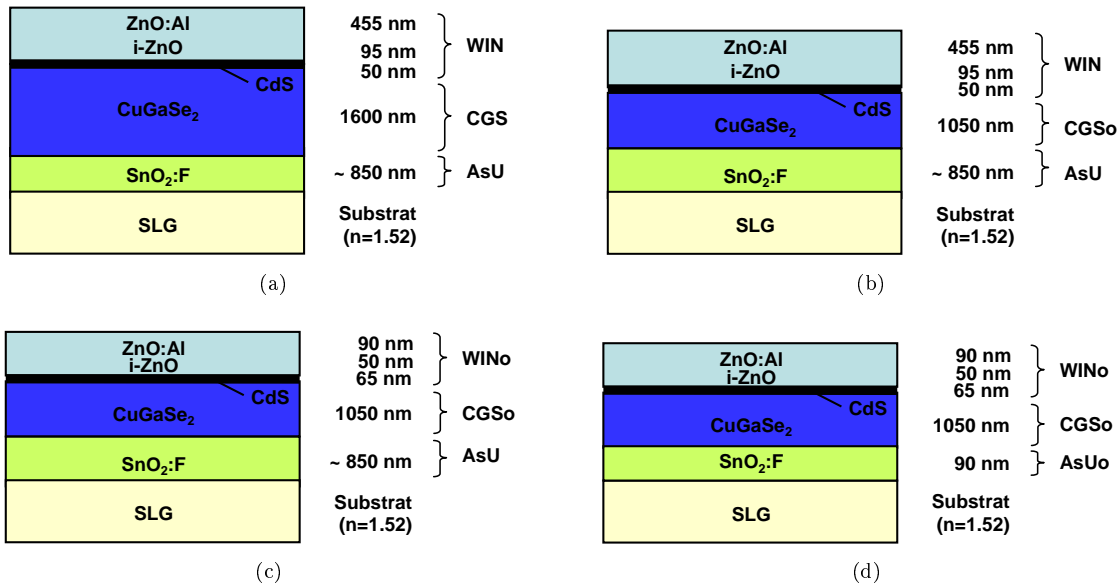
In Abschnitt 8.1 werden Strukturen zur schrittweisen Annäherung der Struktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle an den optisch optimierten Stapel (s. Abb. 6.9(b)) vorgestellt. Abschnitt 8.2 beschäftigt sich mit deren experimentellen Umsetzung. Gemessene Transmissionsspektren werden mit der Modellierung verglichen. Der Einsatz der optimierten Strukturen im Chalkopyrit-Tandem folgt in Abschnitt 8.3. Nach einer Gegenüberstellung der im Modell und im Experiment zu erwartenden Gewinne durch Optimierung der Topzellenstruktur werden Solarzellenparameter und Kennlinien der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle im Tandem gezeigt. Aussagen über die Umsetzungsmöglichkeit von Chalkopyrit-Tandemsolarzellen in der Praxis werden getroffen.

Da es sich um die Bestätigung der optimierten Struktur im Experiment handelt, wird in diesem Kapitel durchwegs von realen Materialien ausgegangen (s. Abb. 3.2).

### 8.1 Strukturen der Stapeloptimierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle

Zur experimentellen Überprüfung des im optischen Modell entwickelten optimierten Stapels der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle erfolgte die allmähliche Anpassung der Ausgangsstruktur (s. Abb. 6.9(a)) an die optimierte Struktur (s. Abb. 6.9(b)). Die Schichtfolge blieb dabei so wie in der Struktur von Abbildung 6.9(a) dargestellt. Ein CdS-Substrat als Beschreibung der monolithischen Integration von Top- und Bottomzelle, wie in der optimierten Struktur gewählt, war ein rein modellhaftes Konstrukt. Einflüsse einer MgF<sub>2</sub>-Antireflexschicht bedürften im Experiment einer ausführlichen separaten Betrachtungen, sodass auf sie hier nicht näher eingegangen wird. Die Anpassung der Ausgangsstruktur Richtung optimierter Stapel erfolgte also unter Reduzierung der Schichtdicken: additiv in der Reihenfolge (1) Absorber, (2) Fensterschichten und (3) rückseitiges transparentes leitfähiges Oxid.

Abbildung 8.1 zeigt die zugehörigen Stapel der allmählichen Optimierung. In (a) ist nochmals der Ausgangsstapel mit einer Absorberdicke von 1600 nm gezeigt (WIN\_CGS\_AsU). Eine CuGaSe<sub>2</sub>-Schichtdicke von ca. 1  $\mu$ m wurde in Abschnitt 4.2.3 (s. Abb. 4.10) als ausreichend für vollständige Absorption abgeleitet. Dieser mit verminderter Defektabsorption verbundene Wert wurde in der optimierten Struktur verwendet. Der erste Schritt, um eine verbesserte Struktur der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle zu erhalten, bestand also in einer reduzierten Absorberdicke. Abbildung 8.1(b) gibt den entsprechenden Schichtstapel WIN\_CGSo\_AsU (o steht für optimiert) mit einer CuGaSe<sub>2</sub>-Schichtdicke von 1050 nm wieder. Im nächsten Schritt wurden zusätzlich die Fensterschichtdicken reduziert, um parasitäre Absorption durch freie Ladungsträger zu verringern. Es wurden die



**Abbildung 8.1:** Schichtstrukturen der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle zur Anpassung des Ausgangsstapels (s. Abb. 6.9(a)) an den optimierte Stapel (s. Abb. 6.9(b)): (a) Ausgangsstruktur (WIN\_CGS\_AsU, entspricht Abb. 6.9(a)), dann additive Reduzierung der Schichtdicken von (b) Absorber (WIN\_CGSo\_AsU), (c) Frontkontakt (WINo\_CGSo\_AsU) und (d) Rückkontakt (WINo\_CGSo\_AsUo, entspricht Stapel von Abb. 6.9(a) mit den Schichtdicken von (b)).

in Abschnitt 6.2.1 mit Referenz auf [59] motivierten und in der Optimierung von Abschnitt 6.2.2 verfeinerten minimalen Dicken für den Frontkontakt gewählt, die noch einen Erhalt seiner elektrischen Leistungsfähigkeit gewährleisten. Der Übergang von  $\text{ZnO:Al}(455 \text{ nm})/\text{i-ZnO}(95 \text{ nm})/\text{CdS}(50 \text{ nm})$  zu  $\text{ZnO:Al}(90 \text{ nm})/\text{i-ZnO}(50 \text{ nm})/\text{CdS}(65 \text{ nm})$  wurde in Abbildung 8.1(c) vollzogen (WINo\_CGSo\_AsU). Schließlich wurde die Schichtdicke des transparenten leitfähigen Rückkontakts auf den Wert des optisch optimierten Stapels verringert: 90 statt 835 nm  $\text{SnO}_2\text{:F}$  charakterisieren die Struktur WINo\_CGSo\_AsUo in Abbildung 8.1(d) - zusätzlich zu den vorher bereits vorgenommenen Schichtdickenanpassungen. Der Stapel WINo\_CGSo\_AsUo entspricht also der Ausgangsstruktur von Abbildung 6.9(a) mit den Schichtdicken von (b). Experimentell werden sich leichte Abweichungen davon ergeben, vgl. den nachfolgenden Abschnitt.

## 8.2 Experimentelle Realisierung der optimierten Struktur

Die in Abschnitt 8.1 eingeführten Stapel zur schrittweisen optischen Optimierung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle werden in diesem Abschnitt im Experiment umgesetzt. Für die zugehörigen in Abschnitt 8.2.1 einzuführenden Proben werden in Abschnitt 8.2.2 Transmissionsmessungen gezeigt und den Modellwerten gegenübergestellt. Die ursprüngliche optische Modellierung wird durch eine verfeinerte Anpassung erweitert.

### 8.2.1 Topzellenstapel im Experiment

Die Ausgangsstruktur der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle (WIN\_CGS\_AsU, s. Abb. 8.1(a)) mit einer Absorberdicke von ca. 1600 nm wird durch WIN\_1072\_AsU repräsentiert (zu den Absorber-Prozessen s. Tab. 2.2, zu Front- und Rückkontakt Tab. 2.3 und 2.1). Dem ersten Schritt der Anpassung der Topzellenstruktur entsprechend (s. Abb. 8.1(b)) wurde die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke reduziert. Die Proben des Prozesses 1090 zeigten eine Absorberdicke von  $1.1 \mu\text{m}$  in der Röntgenfluoreszenzanalyse (Variationen und eine etwas höhere Dicke von ca. 1220 nm in der optischen Modellierung, vgl. Tab. 8.2). Es wurde zunächst mit diesem dünneren Absorber eine  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle mit unveränderten Schichtdicken für Front- und Rückkontakt aufgebaut (WIN\_1090\_AsU als experimentelle Entsprechung für WIN\_CGSo\_AsU). Dann wurden die  $\text{ZnO:Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}$ -Fensterschichten optimiert: Die Schichtdicken für  $\text{ZnO:Al}$  und  $\text{i-ZnO}$  wurden reduziert und so nahe wie experimentell realisierbar (WINd\_1090\_AsU) auf die Werte der optimierten



Struktur (WINo\_CGSo\_AsU, s. 8.1(c)) eingestellt. Bei der Optimierung im Modell spielte nicht nur die Dickenreduzierung, sondern insbesondere die Abstimmung auf Antireflexeigenschaften gemäß der  $\lambda/4n$ -Bedingung eine Rolle (s. Abschnitt 6.2.2). Letztere ist jedoch im Experiment schwer exakt erreichbar. Die Fensterschichtdicken im Experiment weichen mit  $d_{\text{ZnO:Al}} = 105$  nm,  $d_{i\text{-ZnO}} = 50$  nm und  $d_{\text{CdS}} = 50$  nm etwas von den theoretischen Werten der optimierten Struktur (s. Abb. 6.9(b)) ab. In der Praxis war zudem die Verringerung der Schichtdicke des  $\text{SnO}_2\text{:F}$  nicht möglich, da dieser Rückkontakt mit vorgegebener Dicke vom Hersteller bezogen wurde (vgl. Abschnitt 2.2). ZnO:Al, welches am Helmholtz-Zentrum Berlin und damit mit einer ausgewählten Schichtdicke (entsprechend der optimierten Struktur) hergestellt werden konnte, ersetzte daher  $\text{SnO}_2\text{:F}$  als transparenten Rückkontakt mit reduzierter Schichtdicke (WIND\_1090\_ZnO als Realisierung von WINo\_CGSo\_AsUo). Da in einer monolithisch verschalteten Tandemsolarzelle das frontseitige ZnO:Al gleichzeitig der Rückkontakt der Bottomzelle wird (vgl. Abb. 1.8), ist dieser Ansatz durchaus sinnvoll. Die erläuterten Proben und ihre Schichtdicken (Resultate aus der optischen Modellierung, s. auch Tab. 8.2) sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Sie sind die experimentellen Entsprechungen der Schichtstrukturen von Abbildung 8.1(a)-(d).

**Tabelle 8.1:** Proben zur schrittweisen Optimierung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle entsprechend Abbildung 8.1; Angabe der experimentellen Schichtdicken  $d$  gemäß optischer Modellierung (vgl. Tab. 8.2). Für Details zu den Absorberprozessen, sowie Front- und Rückkontakten siehe die Tabellen 2.2, 2.3 und 2.1.

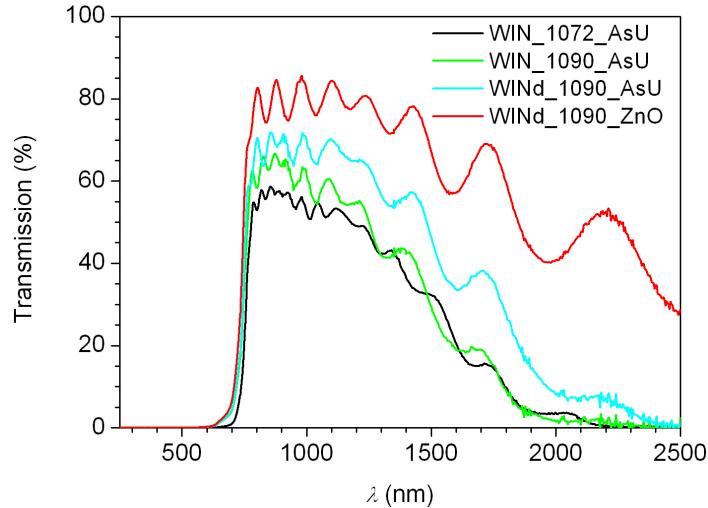
	$d_{\text{ZnO:Al}}$ (nm)	$d_{i\text{-ZnO}}$ (nm)	$d_{\text{CdS}}$ (nm)	$d_{\text{CuGaSe}_2}$ (nm)	$d_{\text{SnO}_2\text{:F}}$ (nm)	$d_{\text{ZnO:Al}}$ (nm)	$d_{\text{Glas}}$ (mm)
WIN_1072_AsU	455	95	50	~ 1600	835		1
WIN_1090_AsU	455	95	50	~ 1220	835		1
WIND_1090_AsU	105	50	50	~ 1220	835		1
WIND_1090_ZnO	105	50	50	~ 1220		105	2

### 8.2.2 Optische Betrachtung der angepassten Topzellenstapel

Abbildung 8.2 zeigt die an den Proben WIN\_1090\_AsU, WIND\_1090\_AsU und WIND\_1090\_ZnO gemessenen Transmissionen. Im Vergleich zur Transmission einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle mit einer Absorberschichtdicke von 1600 nm (WIN\_1072\_AsU, schwarze Referenzkurve), welche unter 60 % lag, erreichte die Struktur mit dem dünneren Absorber bei sonst unveränderten Kontakten (WIN\_1090\_AsU in grün/mittelgrau) ca. 65 % im Mittel nahe der Bandkante. Mit der geringeren Absorberschichtdicke rücken die Interferenzen weiter auseinander und sind stärker ausgeprägt. Ein größerer Interferenzhub bei den Proben mit Absorbern aus Prozess 1090 weist auf eine geringere Oberflächenrauigkeit dieser  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten hin. Die Reduzierung der Fensterschichtdicke lieferte 10 % Transmissionsgewinn absolut (WIND\_1090\_AsU in cyan/hellgrau). Die Anpassung des Rückkontakts schließlich ließ die Transmission auf durchschnittlich 80 % im gesamten Wellenlängenbereich zwischen Bandlücke von Top- und Bottomabsorber (730 bis 1130 nm) ansteigen (WIN\_1090\_ZnO in rot/dunkelgrau). Im optischen Modell wurde dieser Wert für die optimierte Struktur (in der Betrachtung realer Materialien, wie im Experiment stets der Fall) vorhergesagt (s. Abb. 6.11). Die angestrebte Transmissionserhöhung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle durch Anpassung des Schichtstapels wurde damit im Experiment bestätigt.

Die Modellierung der optischen Kurven, gemessen an den Stapeln der schrittweise verbesserten optischen Struktur (WIN\_1090\_AsU, WIND\_1090\_AsU, WIND\_1090\_ZnO), erfolgte in der Diplot-Beschreibung ([10] und Anhang A.1). Abbildung 8.3 zeigt in schwarz die Messwerte. In der linken Spalte ((a), (c), (e)) sind sie der Modellierung mit den Parametern der Einzelschichten gemäß Tabelle B.1 (Anhang B) mit den exakten Schichtdicken der optimierten Strukturen (s. Abb.8.1(b)-(d), in (d) allerdings  $\text{SnO}_2\text{:F}$  ersetzt durch ZnO:Al wie experimentell vorgegeben) gegenübergestellt (rot/dunkelgrau). Eine Übereinstimmung der Interferenzen ist bei dieser ursprünglichen Modellierung (gesammelte Werte s. Tab. 8.2) nicht gegeben, da die Schichtdicken in Modell und Experiment nicht exakt gleich waren. Die Größenordnung der Transmissionswerte wird jedoch für WIN\_1090\_AsU ((a)) und WIND\_1090\_AsU ((c)) nahe der Bandkante gut getroffen. Abweichungen treten hier erst zu großen Wellenlängen hin auf. Bei WIND\_1090\_ZnO ((e)) wurde hingegen eine höhere Transmission gemessen als im Modell erwartet.

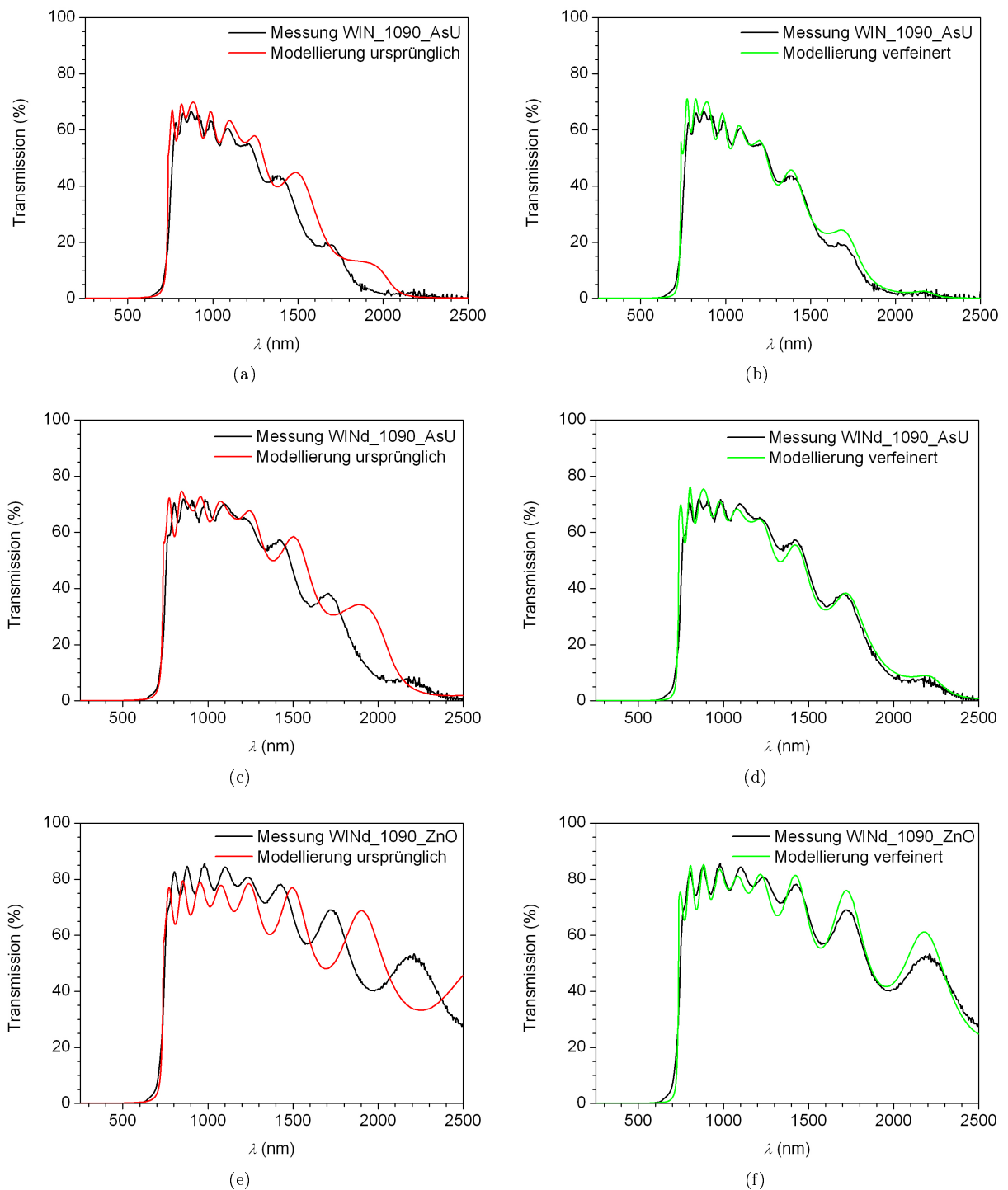
Eine Erklärung liegt in der beobachteten Transmission der Einzelschicht des Absorbers (1090 auf Glas; ohne Abbildung). Sie ist im Vergleich zu anderen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ähnlicher Dicke bemerkenswert hoch. Große Verbesserungen durch kontrollierte Wahl der Prozessparameter war gemäß Abbildung 2.9 nicht zu



**Abbildung 8.2:** Transmissionserhöhung bei Anpassung der Ausgangs- (s. Abb. 2.1, repräsentiert durch WIN\_1072\_AsU in schwarz) an die optimierte Struktur (s. Abb. 6.9(b)): additive Reduzierung der Schichtdicken in der Reihenfolge (1) Absorber (WIN\_1090\_AsU in grün/mittelgrau), (2) Fenster (WINd\_1090\_AsU in cyan/hellgrau) und (3) rückseitiges transparentes leitfähiges Oxid (WINd\_1090\_ZnO in rot/dunkelgrau). Für die exakte Probenbeschreibung s. Tab. 8.1.

erwarten. Das optische Verhalten des Absorbers aus Prozess 1090 ließ sich demnach auch von einer Diplot-Modellierung mit den Standardparametern erfassen. Eine bessere Anpassung der in diesem Experiment unerwartet hohen Transmission wurde erreicht, wenn die Defektdichte, beschrieben durch den Defektvorfaktor  $A_D$ , von 1500 auf 700  $1/\text{cm}$  reduziert wurde. (Für die physikalischen Modelle zur Beschreibung der fundamentalen Absorption eines Halbleiters s. Abschnitt 3.2.) In Anbetracht eines Prozesses mit defektärmerem Absorber konnte angenommen werden, dass die Heizertemperatur höher war als der vorgewählte Wert. Dies implizierte eine verstärkte Degradation des transparenten leitfähigen Rückkontakts. In den Ausgangsparametern der Modellierung war eine moderate Änderung der optischen Eigenschaften berücksichtigt (vgl. Abschnitt 5.1.4). Eine ausgeprägte Veränderung wurde für die angepasste Modellierung der Proben aus Prozess 1090 durch Verringerung der Leitfähigkeit  $\sigma$  auf ca.  $2/3$  des Ausgangswertes erfasst ( $\text{SnO}_2:\text{F}$   $\sigma = 1200$  statt  $1900$   $1/(\Omega\text{cm})$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$   $\sigma = 900$  statt  $1400$   $1/(\Omega\text{cm})$ ). Weiterhin erforderte die Beschreibung von Schichten transparenter leitfähiger Oxide mit einer deutlich verringerten Schichtdicke eine Anpassung der Parameter der freien Ladungsträger. Ihre Konzentration  $Nm/m^*$  wurde mit Reduzierung der  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Schichtdicke von  $7.8$  auf  $6.0 \cdot 10^{20}$   $1/\text{cm}^3$  herabgesetzt. Gleichzeitig wurde der Parameter Bindungsenergie  $E_B$  zur Beschreibung teilweise freier Ladungsträger von  $0.27$  auf  $0.32$  eV angehoben. (Für die physikalischen Modellen zur Beschreibung der Absorption durch freie Ladungsträger s. Abschnitt 3.3.) Modellierungen mit weiteren optischen Simulationsprogrammen (z.B. RIG-VM [61]) bestätigten den Trend geringerer Ladungsträgerkonzentrationen bei dünneren  $\text{ZnO}$ -Schichten. Eine einwandfreie Beschreibung freier Ladungsträgerabsorption ist jedoch immer eine Herausforderung (vgl. [61]) und selbst innerhalb eines Programms werden stets Anpassungen nötig (zur kritischen Diskussion der Diplot-Modellierung s. Anhang C). Die angepassten Parameterwerte (Modellierung verfeinert) zur Diplot-Modellierung der optimierten Struktur sind in Tabelle 8.2 den Ausgangsparametern (Modellierung ursprünglich) gegenübergestellt. Angegeben sind zudem die Schichtdicken, wie sie dem Optimum entsprechen bzw. im Experiment umgesetzt werden konnten.

Die rechte Spalte von Abbildung 8.3 ((b), (d), (f)) zeigt die mit den angepassten Parametern erhaltene Diplot-Modellierung der Proben WIN\_1090\_AsU ((b)), WINd\_1090\_AsU ((d)) und WINd\_1090\_ZnO ((f)) in grün/hellgrau gegenüber den Messwerten in schwarz. Der Interferenzabgleich wurde durch die Anpassung der Schichtdicken erreicht. Die verfeinerte Modellierung konnte die Messkurven gut beschreiben, indem einerseits die unerwartet verbesserte Absorberqualität, eine im Zusammenhang damit angenommene höhere Prozesstemperatur und daraus resultierende verstärkte Degradation des Rückkontakts berücksichtigt wurden. Andererseits wurden die veränderten Eigenschaften des dünnen  $\text{ZnO}:\text{Al}$  integriert. Diese Anpassbarkeit der Modellierung auf beliebige Prozesse zur Herstellung von  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Glas}$ -Solarzellen stützt das optische Modell.



**Abbildung 8.3:** Transmissionen der Schichtstapel zur Optimierung der Struktur der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle entsprechend Abbildung 8.1: Verringerung der Schichtdicke (1) des Absorbers ((a) und (b)), (2) der Fensterschichten ((c) und (d)) und (3) des rückseitigen transparenten leitfähigen Oxids ((e) und (f)). Gegenübergestellt sind in (a), (c) und (e) die Messdaten der experimentellen Strukturen (von Tab. 8.1 – in schwarz) den Ergebnissen der ursprünglichen Modellierung (der optimierten Stapel von Abb. 8.1(b)-(d), Werte vgl. Tab. 8.2 Modellierung ursprünglich – in rot/dunkelgrau). In (b), (d) und (f) wurde die Modellierung hinsichtlich Schichtdicken und Materialparametern an die konkrete experimentelle Situation angepasst – s. Tab. 8.2 Modellierung verfeinert (grüne/hellgraue Kurven, erneut gegenüber der Messung in schwarz). Die Absorber stammen aus dem Prozess 1090 (vgl. Tab. 2.2), abgeschieden auf SnO<sub>2</sub>:F vom Typ AsahiU bzw. auf ZnO:Al Substrat auf Glas (s. Tab. 2.1) und unter variablen Fensterschichtdicken (s. Tab. 2.3).

**Tabelle 8.2:** Auszug aus den Schichtdicken und Materialparametern der Modellierung der IR-transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle bei schrittweiser Verbesserung der Struktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (entsprechend Prinzip von Abb. 8.1(a)-(d)). Die theoretischen Parameter (s. Tab. B.1 im Anhang) und optimierten Dicken (s. Abb. 8.1(d)) sind den für die Modellierung der experimentellen Daten (schwarze Messkurven von Abb. 8.2) angepassten Werten (Modellierung verfeinert) gegenübergestellt. Die Änderungen sind hervorgehoben. Angegeben sind für die Einzelschichten jeweils die Parameter zur Beschreibung der Hauptursache parasitärer Absorption (freie Ladungsträger in den transparenten leitfähigen Oxiden, Defekte im Absorber). Die Ungenauigkeit der Parameter ist im Bereich einiger Prozent einzuschätzen (für eine Fehlerbetrachtung im Diplot optischen Modell s. auch Anhang C).

Parameter	Modellierung ursprünglich	Modellierung verfeinert
<b>ZnO:Al (im Frontkontakt)</b>		
Schichtdicke $d$ (nm)	90	<b>105</b>
Leitfähigkeit $\sigma$ (1/( $\Omega\text{cm}$ ))	1400	1400
Ladungsträgerdichte $Nm/m^*$ (1/cm <sup>3</sup> )	7.8e20	<b>6e20</b>
Bindungs-Energie $E_B$ (eV)	0.27	<b>0.32</b>
<b>i-ZnO</b>		
Schichtdicke $d$ (nm)	50	50
<b>CdS</b>		
Schichtdicke $d$ (nm)	65	<b>50</b>
<b>CuGaSe<sub>2</sub></b>		
Schichtdicke $d$ (nm)	1050	<b>1220 ± 30</b>
Defekt-Vorfaktor $A_D$ (1/cm)	1500	<b>700</b>
<b>SnO<sub>2</sub>:F</b>		
Schichtdicke $d$ (nm)	835	835
Leitfähigkeit $\sigma$ (1/( $\Omega\text{cm}$ ))	1900	<b>1200</b>
Ladungsträgerdichte $Nm/m^*$ (1/cm <sup>3</sup> )	7.8e20	7.8e20
Bindungs-Energie $E_B$ (eV)	0.18	0.18
<b>ZnO:Al (als Rückkontakt)</b>		
Schichtdicke $d$ (nm)	90	<b>105</b>
Leitfähigkeit $\sigma$ (1/( $\Omega\text{cm}$ ))	1400	<b>900</b>
$Nm/m^*$ (1/cm <sup>3</sup> )	7.8e20	<b>6e20</b>
Bindungs-Energie $E_B$ (eV)	0.27	<b>0.32</b>

### 8.3 Mechanisch verschaltete Chalkopyrit-Tandems

Anschließend an die optische Betrachtung der Strukturen zur Stapeloptimierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle erfolgte ihre Untersuchung im Hinblick auf die elektrische Leistungsfähigkeit des Tandems. Den Topzellen in Annäherung der optimierten Struktur im Modell (s. Abb. 8.1) werden die experimentellen Schichtstrukturen von Tabelle 8.1 gegenübergestellt. Die verwendete theoretische bzw. experimentelle Bottomzelle wird spezifiziert (Abschnitt 8.3.1) und die in ihr aus der Optimierung der Topzellenstapel resultierenden Gewinne in den Photostromdichten untersucht (Abschnitt 8.3.2). Abschnitt 8.3.3 gibt abschließend die Strom-Spannungs-Kennlinien der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle im Tandem wieder.

#### 8.3.1 Topzellenstapel im Modell und Bottomzellen

Als Bottomzellen für die Konstruktion der mechanischen Tandems wurden die in Tabelle 8.3 spezifizierten Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen verwendet. Die in der Bottomzelle im Tandem erzeugbaren Photostromdichten wurden einerseits im Modell berechnet und andererseits experimentell bestimmt. Für die theoretischen Berechnungen, ausgehend von den Topzellen im Modell (s. Abb. 8.1), wurde eine verlustfrei arbeitende Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle mit Bandlücke  $E_{g,\text{bottom}} = 1.1$  eV angenommen. Eine vollständige Energiekonversion von Photonen mit  $E_{g,\text{bottom}} \leq E_{\text{photon}} < E_{g,\text{ZnO}}$  (vgl. Tab. 1.3) ergibt die maximale Photostromdichte von 43.6 mA/cm<sup>2</sup> (s. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottom\_optimal in Tab. 8.3). Für die Tandemmessungen mit den experimentellen Topzellen (s. Tab. 8.1) diente die in Tabelle 8.3 spezifizierte Solarzelle Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottom\_real mit einer Kurzschlussstromdichte von 38.9 mA/cm<sup>2</sup>. Ihre Kennlinie ist in Abbildung 8.5 als Referenz eingetragen (schwarze Kurve).

**Tabelle 8.3:** ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo/Glas-Bottomzellen mit  $E_{g,bottom} = 1.1$  eV: Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottom\_optimal bei Annahme vollständiger Umwandlung der einfallenden Strahlungsleistung in elektrischen Strom (für  $E_{g,bottom} \leq E_{Photon} < E_{g,ZnO}$ ) und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottom\_real wie experimentell erreichbar (s. hierzu auch die schwarze Kennlinie in Abb. 8.5).

	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Bottom_optimal	43.6	k.A.	k.A.	k.A.
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Bottom_real	38.9	603	72.8	17.1

Die unter Abschattung durch eine Topzelle mit einer Bandlücke von 1.7 eV in der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle höchsten erzeugbaren Photostromdichten liegen um 51% tiefer als die Werte der Einzelzelle (s. Tab. 1.3). Es ergeben sich 21.2 mA/cm<sup>2</sup> für die theoretische und entsprechend 19.1 mA/cm<sup>2</sup> für die experimentelle Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Zelle im Tandem. Dies sind die Startwerte der im folgenden Abschnitt dargestellten Gewinnprogramme.

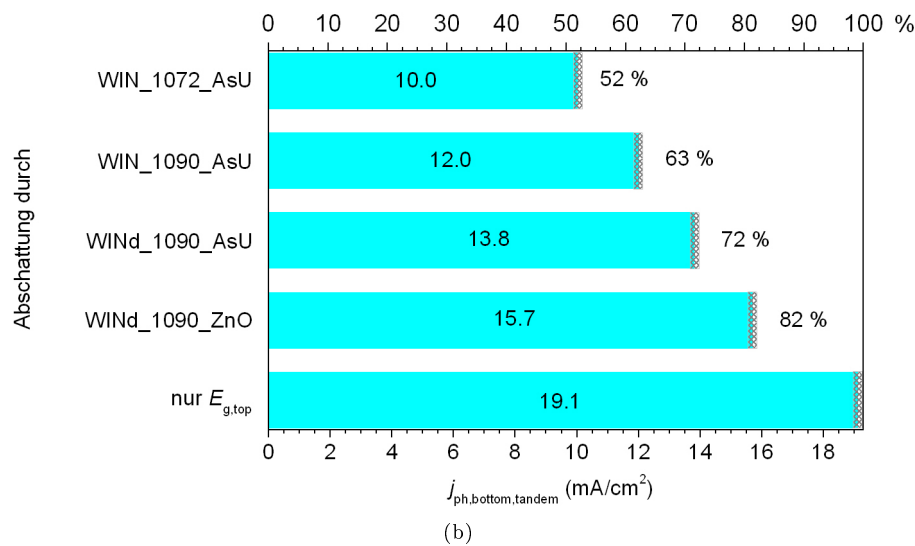
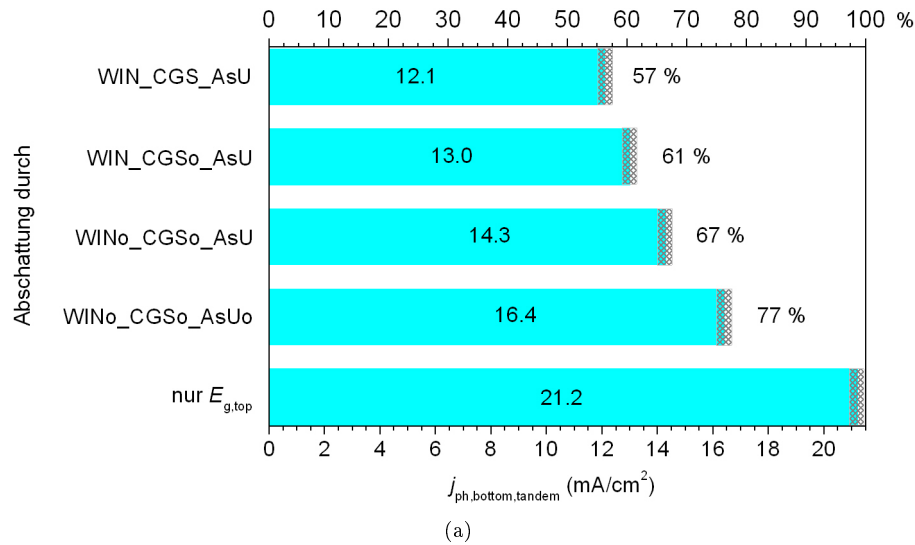
### 8.3.2 Gewinnprogramme

Im Modell wie auch im Experiment wurden die in einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottomzelle unter Abschattung durch die verschiedenen CuGaSe<sub>2</sub>-Topzellenstapel (s. Abb. 8.1 bzw. Tab. 8.1) erzeugbaren Photostromdichten berechnet bzw. gemessen.

Im Modell lieferte Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottom\_optimal unter Abschattung durch die CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle der Ausgangsstruktur (WIN\_CGS\_AsU) eine Photostromdichte von 12.1 mA/cm<sup>2</sup> (s. Abb. 8.4(a)). Dies entspricht auch dem Endwert des Verlustdiagramms von Abbildung 6.2. Während in der dortigen Betrachtung jedoch bei gleich bleibender Ausgangsstruktur die Materialeigenschaften idealisiert wurden, werden im vorliegenden Fall die Materialeigenschaften real gehalten und die Schichtdicken optimiert. Die entsprechende Reduzierung der Absorberdicke von 1600 auf 1050 nm (WIN\_CGSo\_AsU) ergab einen Gewinn von 0.9 mA/cm<sup>2</sup> in der Photostromdichte der Bottomzelle (zu 13.0 mA/cm<sup>2</sup>). Eine zusätzlich angepasste ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Fensterstruktur (WINo\_CGSo\_AsU) lieferte weitere 1.3 mA/cm<sup>2</sup> (auf 14.3 mA/cm<sup>2</sup>). Durch den Übergang zu einem dünneren transparenten Rückkontakt konnte unter der damit bezüglich der Schichtdicken vollständig optimierten Struktur (WINo\_CGSo\_AsUo) eine Photostromdichte von 16.4 mA/cm<sup>2</sup> für die Bottomzelle bestimmt werden (vgl. Abb. 8.4(a)). Dies entspricht 77 % des maximal erreichbaren Wertes von  $j_{ph,bottom,tandem} = 21.2$  mA/cm<sup>2</sup>. Letzterer ergibt sich rein aufgrund der bandlückenbedingten Abschneidung hoher Frequenzen durch die CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle.

Die im Experiment gemessenen Photostromdichten der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle sind in Abbildung 8.4(b) aufgetragen. Unter einer CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle der Ausgangsstruktur (WIN\_1072\_AsU) konnten 10.0 mA/cm<sup>2</sup> Photostromdichte in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bottom\_real gemessen werden. Beim Übergang zum dünneren Absorber (aus Prozess 1090, vgl. Tab. 2.2, für WIN\_1090\_AsU) war ein Plus von 2.0 mA/cm<sup>2</sup> Photostromdichte zu verzeichnen. Dieser absolute Gewinn ist höher als im Modell. Bezogen auf die maximal erreichbare Photostromdichte im Tandem entspricht der Prozentsatz von 63 % jedoch dem theoretisch gefundenen Wert von 61 % mit einer Abweichung von 2 %. Eine experimentelle Optimierung der Fensterschichten (WIND\_1090\_AsU) ließ  $j_{ph,bottom,tandem}$  auf 13.8 mA/cm<sup>2</sup> ansteigen. Die in der Praxis erreichbare optimierte Struktur der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle (WIND\_1090\_ZnO) ermöglichte eine Photostromdichte von 15.7 mA/cm<sup>2</sup> in der Bottomzelle. Mit 82 % bezogen auf den maximal möglichen Wert von 19.1 mA/cm<sup>2</sup> ist dieses experimentelle Ergebnis sogar besser als die theoretische Vorhersage (77 %, s. Abb. 8.4(a)).

Ungenauigkeiten in der Modellierung liegen im Bereich von  $\pm 0.3$  mA/cm<sup>2</sup>, in der Messung bei  $\pm 0.2$  mA/cm<sup>2</sup>. Beim Vergleich der Mittelwerte der zusammengehörigen theoretischen und experimentellen Struktur finden sich Abweichungen von maximal 5 %. Fehler von  $\pm 1$  % in der Modellierung und  $\pm 0.5$  % in der Messung reduzieren die Ungenauigkeit in der Aussage des Modells auf unter 4 %. Daraus kann auf eine sehr hohe Aussagestärke des optischen Modells für die Praxis geschlossen werden.



**Abbildung 8.4:** In der Bottomzelle des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CuGaSe}_2$ -Tandems erzeugbare Photostromdichten  $j_{\text{ph,bottom,tandem}}$  bei Abschattung durch die angegebenen Stapel zur Optimierung der Topzellenstruktur. (a) Berechnet im Modell mit Topzellen aus Abb. 8.1 und Bottomzelle  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottom\_optimal (s. Tab. 8.3); (b) gemessen im Experiment:  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottom\_real (s. Tab. 8.3) unter den Topzellenstruktur gemäß Tabelle 8.1. Die Fehlerbalken, welche einer Ungenauigkeit der Modellierung von  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  und der Messung von  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  beschreiben, sind eingetragen. Den Balken zugeordnete Angaben in  $\text{mA/cm}^2$  bzw. % bezeichnen die Mittelwerte.

### 8.3.3 Strom-Spannungs-Kennlinien der $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle im Tandem

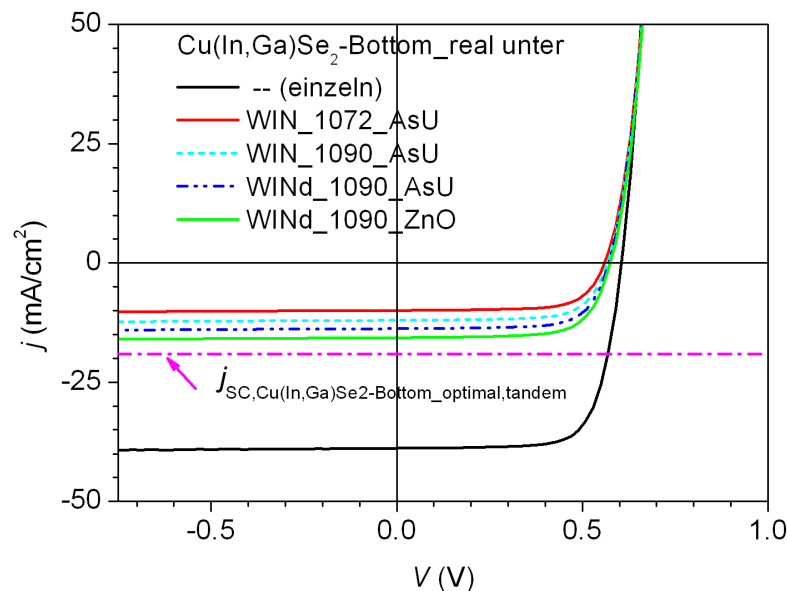
Die gesammelten Kenndaten der realen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle unter Abschattung durch die verschiedenen Topzellenstapel von Tabelle 8.1 sind in Tabelle 8.4 gegeben. Die Kurzschlussstromdichten  $j_{\text{SC}}$  entsprechen den in Abbildung 8.4(b) eingetragenen Photostromdichten  $j_{\text{ph,bottom,tandem}}$ . Leerlaufspannung  $V_{\text{OC}}$  und Füllfaktor  $FF$  ändern sich nur geringfügig im Vergleich zur einzelnen Bottomzelle (für die Referenzwerte s. Tab. 8.3). Der Wirkungsgrad der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle wurde bei Abschattung durch die  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle der Ausgangsstruktur (WIN\_1072\_AsU) von 17.1 auf 3.9 % gesenkt. Die nach der Gewinnbedingung des Chalkopyrit-Tandems (Gl. 7.2) für die Topzelle geforderten mindestens 13.2 % Wirkungsgrad sind fern von der Realität (vgl. [60]). Durch die Anpassung der Absorberschichtdicke der Topzelle konnte ein Prozentpunkt mehr beim Wirkungsgrad der abgeschatteten Bottomzelle erhalten werden ( $\eta = 4.8 \%$ ). Die Verringerung der Fensterschichtdicke erlaubte einen

Anstieg auf 5.6 %. Unter der im Experiment bestmöglichst optimierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle erzielte die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle einen Wirkungsgrad von 6.3 %. Das entspricht 75 % des maximal möglichen Wertes. Dieser beträgt 8.4 %, was sich aus Gleichung 7.3 ausgehend von  $\eta_{\text{bottom,einzel}} = 17.1$  % und  $j_{\text{ph,bottom,tandem}}/j_{\text{ph,bottom,einzel}} = 0.49$  (vgl. Tab. 1.3) ergibt. Die verbleibende Forderung an die Topzelle von über 10.8 % Wirkungsgrad ist nach wie vor enorm. Ohne eine signifikante Verbesserung der elektrischen Leistungsfähigkeit der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle bleibt ein Chalkopyrit-Tandem stets fern von einer Effizienzsteigerung. Aus optischer Sicht hingegen wurden die Möglichkeiten bereits deutlich ausgeschöpft.

**Tabelle 8.4:** Solarzellendaten der experimentellen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottom\_real, s. Tab. 8.3) unter Abschattung durch die Topzellenstapel aus Tabelle 8.1. Der Messfehler liegt im Bereich weniger Prozent.

$\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottom_real unter	$j_{\text{SC}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{OC}}$ (mV)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
WIN_1072_AsU	10.0	560	70.4	3.9
WIN_1090_AsU	12.0	567	70.5	4.8
WINd_1090_AsU	13.8	572	70.8	5.6
WINd_1090_ZnO	15.7	575	70.1	6.3

Auch Abbildung 8.5 verdeutlicht die erfolgreiche Annäherung an die theoretischen Grenzen. Aufgetragen sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzellen unter Abschattung durch die verschiedenen Topzellen (gemäß Tab. 8.1). Mit der Optimierung der Topzellenstruktur nähern sie sich dem asymptotischen Limit der maximal möglichen Kurzschlussstromdichte im Tandem (magentafarbene Linie bei 19.1 mA/cm<sup>2</sup>). Durch die experimentell erreichte optimierte Struktur (WINd\_1090\_ZnO in grün/hellgrau) wurde eine wesentliche Verbesserung im Vergleich zur Ausgangssituation (repräsentiert durch WIN\_1072\_AsU in rot/mittelgrau) erreicht. Mit über 6 % Wirkungsgrad der Bottomzelle im Tandem und unter Annahme einer elektrisch der einzelnen Bottomzelle vergleichbar guten Topzelle mit über 17 % Wirkungsgrad wäre in der Tat eine Tandemeffizienz von nahezu 24 % denkbar. Dies deckt sich mit den im optischen Modell gemachten Vorhersagen maximal möglicher Effizienzen im Chalkopyrit-Tandem (vgl. Abb. 7.7(b)).



**Abbildung 8.5:** Experimentelle  $jV$ -Kennlinien der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottom\_real, s. Tab. 8.3), gemessen unter Abschattung durch verschiedene Topzellenstapel (s. zu diesen Tab. 8.1). Die Asymptote maximalen Kurzschluss-(/Photo-)stroms einer optimalen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottomzelle ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bottom\_optimal von Tab. 8.3) im Chalkopyrit-Tandem ist eingezeichnet (gestrichelte Linie). Eingetragen ist zusätzlich die Referenzkurve der einzelnen Bottomzelle (schwarz).

*In diesem Kapitel wurde die experimentelle Umsetzung theoretisch optimierter Strukturen der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle gezeigt. Das gemessene optische Verhalten konnte durch die nur geringfügig und begründet angepassten Parameter der ursprüngliche Modellierung wiedergegeben werden. Die in der Bottomzelle unter Abschattung durch verschiedene Topzellen-Strukturen erreichbaren Photostromdichten stimmten in Modell und Experiment in einem Fehlerbereich von maximal 5 % überein. Dadurch wurden die Vorhersagen des optischen Modells experimentell bestätigt. Aus optischer Sicht ist damit die Optimierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle für eine effiziente Tandemanwendung gezeigt. Eine Bottomzelle die 80 % ihrer maximal möglichen Effizienz im Tandem erreichen kann, ist zugänglich. Dies bestätigt eine signifikante Verbesserung der optischen Eigenschaften der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle. Ihre elektrische Effizienzsteigerung steht noch offen.*



## Kapitel 9

# Plasmonische Verstärkung in Chalkopyrit-Solarzellen

Eine optimierte Struktur der  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzelle wurde in Abbildung 7.1 gezeigt. Sie verspricht einen Wirkungsgrad von bis zu 26 % im Fall realer Materialien (vgl. Abb. 7.7(b)). Eine grundlegende Verbesserung des Wirkungsgrades zur Annäherung an das theoretische Limit von 44 % [1] verlangt neue Ideen abweichend von der Standardstruktur. In diesem Kapitel wird untersucht, wie materialbedingte Begrenzungen durch fortgeschrittene Konzepte der Lichtführung umgangen werden können: Ziel ist, durch eine verringerte Absorberschichtdicke die Defektabsorption zu reduzieren und gleichzeitig die nutzbare Absorption zu erhalten. Hinsichtlich der angestrebten Absorptionsverstärkung wird das Konzept der plasmonischen Kopplung untersucht.

Abschnitt 9.1 motiviert die Übertragung des im Bereich von Silizium-Solarzellen erfolgreich angewandten Konzepts plasmonischer Kopplung auf Chalkopyrit-Solarzellen. Die grundlegende Wirkungsweise wird eingeführt. Experimenteller Hintergrund hinsichtlich Herstellung und Charakterisierung von Metall-Nanoteilchen als Mediatoren der Kopplung stellt Abschnitt 9.2 bereit. Die detaillierten Theorien nach Mertz [12] und Mie [13] werden in Abschnitt 9.3 für die Berechnung der Plasmonenstreuung diskutiert. Zusammen mit Parametern aus experimentellen Beobachtungen liefern sie die Eingangsdaten der Plasmonenmodellierung. Ein erweitertes optisches Modell zur Integration plasmonischer Konzepte in die Dünnschichtoptik wird Aussagen über das Potenzial plasmonischer Absorptionsverstärkung in Chalkopyrit-Solarzellen liefern.

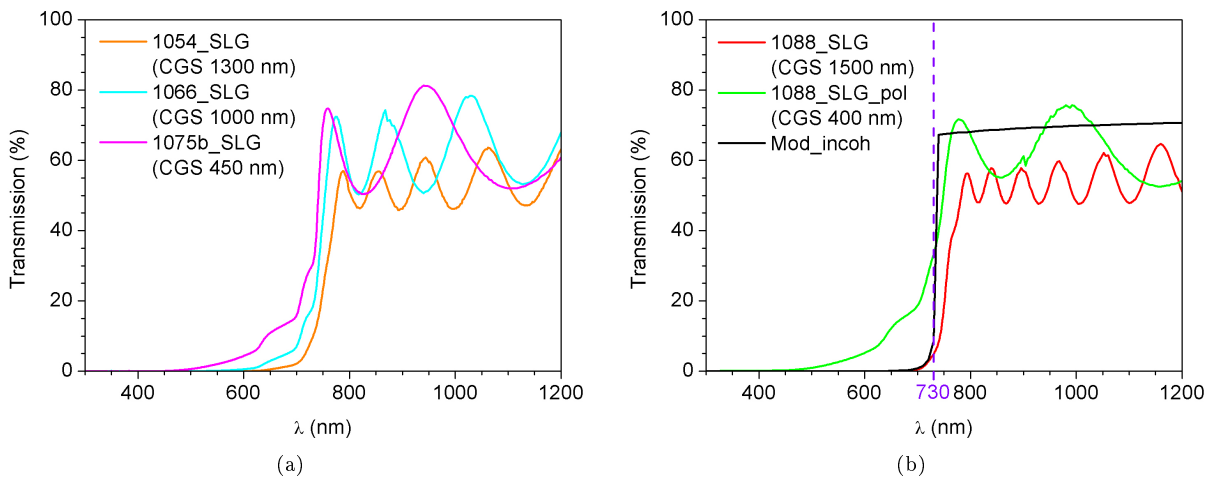
### 9.1 Neues Konzept der plasmonischen Kopplung für Chalkopyrit-Solarzellen

Die Anwendung neuer Konzepte auf ein System, das an die Grenzen seiner Leistungsmöglichkeiten stößt, verspricht einen neuen Schritt nach vorne. Aus den vorangegangenen Kapiteln wurden die Richtungen zur Verbesserung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle zur Tandemanwendung aufgezeigt. Es sind dies besonders reduzierte und hinsichtlich Antireflexeigenschaften abgestimmte Schichtdicken. Um einen grundlegenden Fortschritt zu erzielen, braucht es jedoch neue Ideen. Als eine hat sich das Konzept der plasmonischen Kopplung ausgezeichnet, das in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen hat. Die Ausbildung einer plasmonischen Resonanz, insbesondere im Zusammenhang mit Metall-Nanoteilchen, wird für gesteigerte Lichtstreuung genutzt. Leuchtdioden, aber auch Solarzellen sind Anwendungsgebiete für dieses neue Konzept. Plasmonische Absorptionsverstärkung in Silizium-Solarzellen wurde z.B. von Derkacs et al. [62], Pillai et al. [63] und Moulin et al. [64] untersucht. Eine gute Literaturübersicht der Anwendungen, aber auch der Funktionsweise plasmonischer Kopplung ist bei Temple [65] zu finden.

In Abschnitt 9.1.1 wird die Verwendung neuer Konzepte in Chalkopyrit-Solarzellen motiviert. Die Grundprinzipien des viel versprechenden Ansatzes plasmonischer Absorptionsverstärkung werden in Abschnitt 9.1.2 gegeben.

### 9.1.1 Motivation für die Verwendung neuer Konzepte in Chalkopyrit-Solarzellen

Die Reduzierung der Absorber-Schichtdicke der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle ermöglichte eine Verringerung der parasitären Defektabsorption. Dies ist im Hinblick auf eine erhöhte Transparenz der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle im Infraroten von Bedeutung. In der hohen Transparenz unterhalb der Bandlücke von CuGaSe<sub>2</sub> besteht eine wesentliche Forderung für den Aufbau eines effizienten CuGaSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandems (vgl. Abschnitt 1.4). Die Verringerung der Topabsorber-Schichtdicke darf jedoch nicht zu Lasten des erzeugten Photostroms erfolgen. Auch bei verringerter Schichtdicke muss eine gleichbleibende elektrische Leistungsfähigkeit gewährleistet sein. Neue Konzepte sind notwendig, die eine effektive Einkopplung des nutzbaren Lichtes fördern.



**Abbildung 9.1:** Optische Transmission von CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten unterschiedlicher Dicken auf Glassubstrat. Während die in (a) dargestellten Schichten unterschiedlich dick mittels physikalischer Gasphasenabscheidung gewachsen wurden, erfolgte die Dickenreduktion der Probe in (b) durch Brom-Methanol-Ätzen (vgl. hierzu Abschnitt 2.5, zur Nomenklatur der Proben allgemein Tabelle 2.1 und 2.2; die Schichtdicken des CuGaSe<sub>2</sub>(CGS)-Absorbers sind angegeben). Eingetragen ist zudem der berechnete Grenzfall vollständig inkohärenter Streuung am System Luft/CuGaSe<sub>2</sub>/Glas/Luft (Mod\_incoh). Die Bandlücke von CuGaSe<sub>2</sub> bei 730 nm ist in (b) markiert.

**Tabelle 9.1:** Quantifizierung der optischen Kurven aus Abbildung 9.1 durch Gewichtung mit dem AM1.5-Sonnenspektrum und Integration zwischen den angegebenen Wellenlängen (in nm). Resultate ausgedrückt in Photostromdichten in mA/cm<sup>2</sup>. Zu den Proben s. Tabelle 2.2 und 2.1. Mod\_incoh steht für die rein inkohärente Berechnung des Systems Luft/CuGaSe<sub>2</sub>/Glas/Luft.

Integrationsgrenzen (nm)	1054_SLG	1066_SLG	1075b_SLG	1088_SLG	1088_SLG	Mod_incoh
340 ... 730	0.2	0.6	1.5	0.1	1.7	0.1
740 ... 1130	10.6	13.1	13.0	10.5	13.4	14.6

Wie in Abbildung 9.1 dargestellt ließ sich durch Verringerung der Dicke des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers die Transmission der Schicht deutlich steigern. Dargestellt sind in (a) die Transmissionen von Schichten, die mittels physikalischer Gasphasenabscheidung unterschiedlich dick gewachsen wurden. 1300 nm (1054\_SLG), 1000 nm (1066\_SLG) und 450 nm (1075b\_SLG) Absorberschichtdicke sind gegenübergestellt (zur genauen Nomenklatur der Proben s. Tab. 2.1 und 2.2). Aufgrund der Porösität des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers in den letzten ca. 500 nm der Aufdampfung (s. z.B. Abb. 2.5 und 2.6), ist bei dünner gewachsenen Schichten mit Lochstrukturen zu rechnen, die sich bis zum Rückkontakt durchziehen. Der Frontkontakt kann durch diese Hohlräume den Rückkontakt berühren und die Solarzelle kurzschließen. Daher rührte der alternative Ansatz, die Schichten anschließend an ein Wachstum mit einer Standard-Schichtdicke von ca. 1.5  $\mu\text{m}$  bis zur gewünschten Dicke abzutragen. Dies erfolgte mittels des in Abschnitt 2.5 erläuterten Ätzverfahrens.

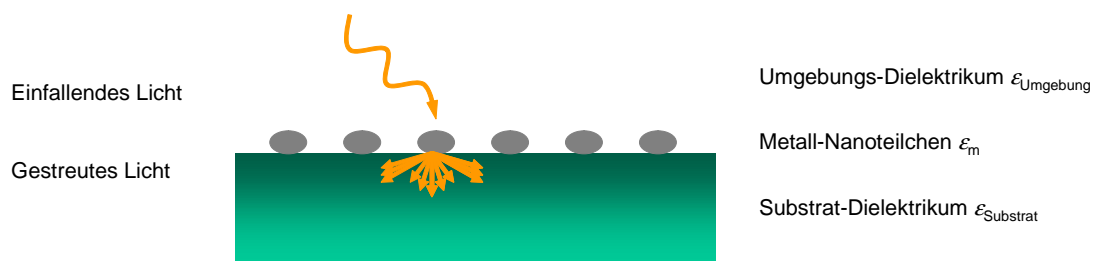
rens. Der Transmission einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorberschicht auf Glas, die auf eine Dicke von 400 nm reduziert wurde, ist in Abbildung 9.1(b) das Verhalten der Ausgangsprobe mit einer Dicke von 1500 nm gegenübergestellt. Sowohl Teilabbildung (a) als auch (b) unterstreichen den optischen Transmissionsgewinn mit Reduzierung der Absorberschichtdicke. Eine Faltung mit dem AM1.5-Sonnenspektrum und Integration von  $\lambda = 740 - 1130$  nm (Bandlücke von  $\text{CuGaSe}_2$  bzw.  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ) liefert die in Tabelle 9.1 Zeile drei angegebenen Photostromdichten (zu dieser Art der Quantifizierungen vgl. Abschnitt 1.2). Ausgehend von 10.6 bzw. 10.5  $\text{mA/cm}^2$  für den ca. 1.5  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorber (1054\_SLG bzw. 1088\_SLG) wird ein Anstieg auf 13.0  $\text{mA/cm}^2$  für den dünn gewachsenen (1075b\_SLG) bzw. 13.4  $\text{mA/cm}^2$  für den polierten Absorber (1088\_SLG\_pol) erzielt. Der maximal erreichbare Wert liegt bei 14.6  $\text{mA/cm}^2$ . Er wurde durch den Grenzfall vollständig inkohärenter Lichtstreuung am System Luft/ $\text{CuGaSe}_2$ /Glas/Luft bestimmt. Die zugehörige Kurve ist in Teilabbildung (b) als Mod\_incoh eingetragen. Die Linie bei 730 nm kennzeichnet die Bandlücke. Für die Tandemanwendung soll insbesondere die Transparenz unterhalb der Bandlücke, also oberhalb von 730 nm maximiert werden. Wie aus den Abbildungen zu erkennen, stieg gleichzeitig auch die Transmission oberhalb der Bandlücke an, was auf eine unvollständige Absorption nutzbarer Photonen zurückzuführen ist. Das verdeutlichen die Werte in Zeile zwei von Tabelle 9.1. Integration der Transmissionskurven von 340 (Bandlücke des Fenster-ZnO) bis 730 nm ergibt für die dünnen Schichten Werte von 1.5 (1075b\_SLG) bzw. 1.7  $\text{mA/cm}^2$  (1088\_SLG\_pol). Dieser Wert fehlt als nutzbare Absorption oberhalb der Bandlücke.<sup>1</sup>

Um die zur Stromerzeugung in der Topzelle nutzbare Absorption bei reduzierter Schichtdicke hoch zu halten, müssen Konzepte zur verstärkten Lichteinkopplung angewandt werden. Sie müssen wellenlängenspezifisch sein, um ausschließlich im Energiebereich oberhalb der Bandlücke zu wirken.

### 9.1.2 Grundprinzipien lokalisierter Oberflächenplasmonen

Wellenlängenspezifische Streuung von Licht durch Nanoteilchen ist seit dem 4. Jahrhundert bekannt, wie der vielzitierte Lykurgus Kelch (Britisches Museum, [66]) beweist. Je nach Betrachtung in Durchlicht oder rückgestreutem Licht erscheint er rot oder grün. 1908 verfasste Mie seine Theorie zur Optik trüber Medien [13]. Die Grundprinzipien der Lichtstreuung durch Nanoteilchen sind im Folgenden ausgehend von Kreibitz und Vollmer [67], sowie Bohren und Huffman [68] zusammengestellt.

In einem Metall-Nanoteilchen führt das oszillierende elektrische Feld des einfallenden Lichtes zur Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen. Die Abregung erfolgt entweder strahlend, d.h. durch Streuung, oder wird durch energetische Relaxation intrinsisch in Wärme umgewandelt und damit dem optischen Energiesystem entzogen. An einer Grenzfläche zweier Dielektrika ist die Lichtstreuung bevorzugt in Richtung des Mediums mit dem größeren Brechungsindex gerichtet. Die Winkel, in welche das Licht gestreut wird, schließen selbst die Bereiche ein, die sonst der Totalreflexion unterliegen. Dadurch kann es zur Einkopplung des Lichtes in die Schicht kommen. Dies ist der aus Sicht der Absorptionsverstärkung in Solarzellen interessante Aspekt. Abbildung 9.2 stellt das Grundprinzip der Anregung von Oberflächenplasmonen dar. Die Metall-Nanoteilchen sind entsprechend einer typischen Konfiguration auf einem dielektrischen Substrat aufgebracht. Details zur Streuung des einfallenden Lichts durch die Nanoteilchen folgen in Abschnitt 9.3.1.



**Abbildung 9.2:** Schematik der Anregung und Streuung lokalisierter Oberflächenplasmonen in Metall-Nanoteilchen. Die Teilchen mit dielektrischer Funktion  $\epsilon_m$  befinden sich an der Grenzfläche zweier Dielektrika (Umgebung mit  $\epsilon_{\text{Umgebung}}$  und Substrat mit  $\epsilon_{\text{Substrat}}$ ). Die Streuung des einfallenden Lichts erfolgt gemäß der in Abschnitt 9.3.1 ausgeführten Theorien.

<sup>1</sup>Die in diesem Abschnitt berechneten Kurzschlussstromdichten dienen zur Quantifizierung von Abbildung 9.1. Da es sich bei den zugehörigen Proben nicht um die in Kapitel 6 ff. betrachteten kompletten Solarzellen-Strukturen handelte, kann keine direkte Vergleichbarkeit mit den dort erhaltenen Werten gewährleistet werden.

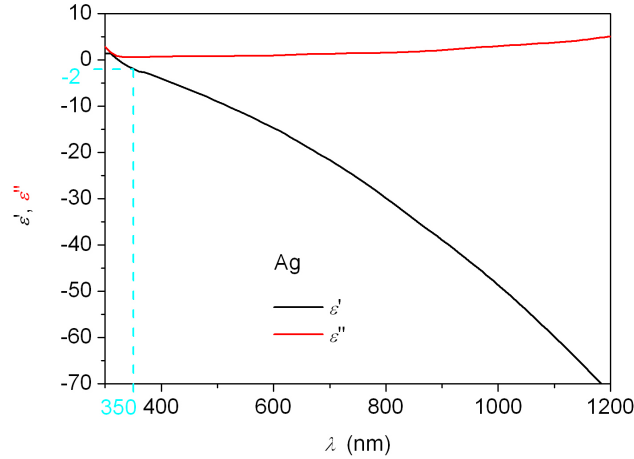
Das Auftreten einer Resonanz lokalisierter Oberflächenplasmonen in Nanoteilchen lässt sich ausgehend von plasmonischen Schwingungen in Metallen ableiten. Trifft Licht auf ein Metall, so wird durch das elektrische Feld des einfallenden Lichtes die Bewegung der Leitungselektronen angeregt. Im Volumen-Material führt dies zur materialspezifischen Plasmaresonanz unter der Drude-Beschreibung (s. Gl. 3.15). Werden Metall-Nanoteilchen betrachtet, so gibt es zusätzliche Randbedingungen. Die kollektiven Oszillationen der Elektronen sind durch die Oberflächenvorgabe eingeschränkt. Die Polarisierung eines sphärischen Metallteilchens mit Radius  $r$  im elektrischen Feld ist gegeben durch [67]

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \quad (9.1)$$

$\epsilon_m$  die Dielektrizitätskonstante des Metalls,  $\epsilon_d$  diejenige des umgebenden Dielektrikums ( $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ , s. Gl. 3.7). Das Extremum tritt auf für kleines  $\epsilon_m''$  und

$$\epsilon_m' = -2\epsilon_d, \quad (9.2)$$

d.h. der Realteil der dielektrischen Funktion des Metalls entspricht gerade dem negativen doppelten Wert des umgebenden Mediums. Abbildung 9.3 zeigt beispielhaft die dielektrische Funktion von Silber. Die Werte sind [69] entnommen. Demnach wird  $\epsilon_m' = -2$  für  $\lambda \approx 350$  nm erreicht. Dies entspricht der Plasmonenresonanz des freien Silberteilchens in Luft.



**Abbildung 9.3:** Bedingung der Plasmonenresonanz eines sphärischen Nanoteilchens an Luft (s. Gl. 9.2 mit  $\epsilon_d = 1$ ), eingezeichnet am Beispiel von Silber. Real- ( $\epsilon'$ ) und Imaginär- ( $\epsilon''$ ) Teil der dielektrischen Funktion nach [69].

Die Lage der Resonanz bestimmt sich in erster Linie aus den dielektrischen Funktionen des Metalls und des umgebenden Dielektrikums. Als Einflussfaktoren der Plasmonenresonanz von Metall-Nanoteilchen sind zu diskutieren:

#### Teilchengröße

Sie bestimmt das Streu- und Absorptionsverhalten der Nanoteilchen (Details s. Abschnitt 9.3.2), hat aber gemäß Stuart und Hall [70] keinen Einfluss auf die Lage der Resonanz. Eine Beeinflussung tritt erst dann auf, wenn eine zunehmende Teilchengröße zu einer Verformung der Teilchen führt.

#### Teilchenform

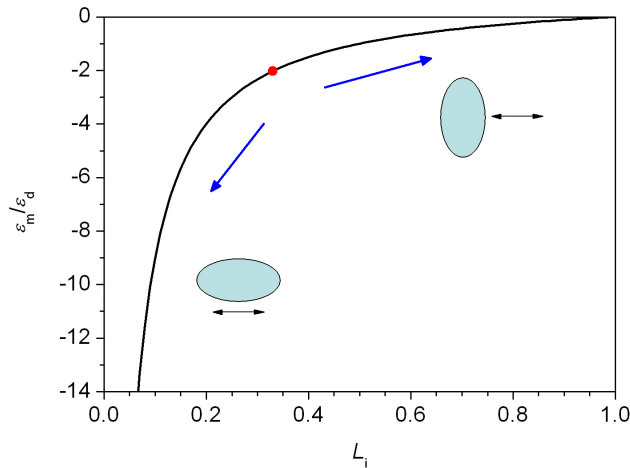
Eine Abweichung von der sphärischen Form führt zu einer Verschiebung der Resonanz. Die Polarisierbarkeit (s. Gl. 9.1) ändert sich für ellipsoide Teilchen durch Berücksichtigung der geometrischen Depolarisierungsfaktoren  $L_i$  zu [68]

$$\alpha = 4\pi abc \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_d + L_i(\epsilon_m - \epsilon_d)}, \quad (9.3)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$  die Hauptachsen des Ellipsoids. Während speziell für sphärische Teilchen  $L_1 = L_2 = L_3 = 1/3$  gilt, muss allgemein nur  $\sum L_i = 1$  erfüllt werden. Es kommt zum Auftreten einer mehrfachen Resonanz. In Abbildung 9.4 ist die sich aus Gleichung 9.3 ergebende Resonanzbedingung

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} = \frac{L_i - 1}{L_i} \quad (9.4)$$

gezeichnet. Der Fall  $L_i = 1/3$  entspricht dem sphärischen Teilchen (roter Punkt). Für eine ellipsoidale Verformung mit  $a = b \neq c$  erfolgt eine Aufspaltung in zwei Zweige. Einer entspricht der Polarisation des elektrischen Feldes parallel zur großen (Werte  $L_i < 1/3$ ), der andere derjenigen parallel zur kleinen Hauptachse (Werte  $L_i > 1/3$ ). Für Materialien mit realen dielektrischen Funktionen, die zu großen Wellenlängen hin stärker negativ werden (wie z.B. Silber, vgl. Abb. 9.3) wird eine Rotverschiebung des dominanten Resonanzpeaks beobachtet. Für eine detaillierte Diskussion des Einflussfaktors Form auf die Nanoteilchenstreuung s. z.B. Catchpole und Polman [71].



**Abbildung 9.4:** Bedingung der Plasmonenresonanz von Nanoteilchen für verschiedene Depolarisationsfaktoren  $L_i$  (s. Gl. 9.4). Der rote Punkt kennzeichnet den Fall eines sphärischen Teilchens ( $L_i = 1/3$ ). Die beiden davon abzweigenden Äste bestimmen ellipsoidale Teilchen mit Hauptachsen  $a = b \neq c$  und elektrischem Feld parallel zur großen ( $L_i < 1/3$ ) bzw. kleinen ( $L_i > 1/3$ ) Hauptachse.

#### Moden höherer Ordnung

Bei Teilchen mit Durchmessern größer als die halbe Wellenlänge können zudem Moden höherer Ordnung angeregt werden. Sie sind durch zusätzliche Resonanzen bei höheren Energien gekennzeichnet. Für kleine Teilchendurchmesser dominiert hingegen die Dipolmode und selbst bei einem Durchmesser von  $\sim 100$  nm können laut Meier et al. [72] höhere Moden in guter Näherung vernachlässigt werden.

#### Metall

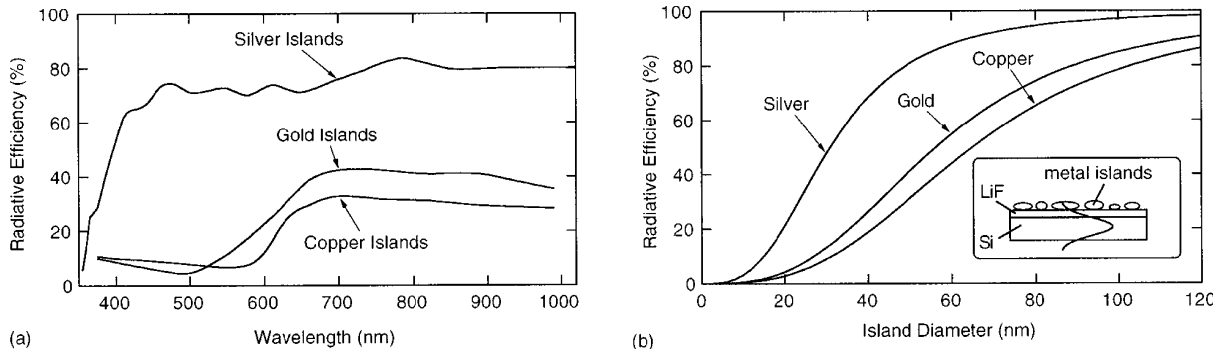
Unter den meist betrachteten Materialien Gold, Silber, Kupfer und Aluminium zeichnet sich Silber mit der höchsten Strahlungseffizienz aus. Wie bei Stuart und Hall [70] gezeigt (s. Abb. 9.5) wird oberhalb von 400 nm ein Wert von ca. 80 % erreicht. Bei Gold und Kupfer hingegen ist der Anstieg erst bei 600 nm zu verzeichnen und das Maximum liegt bei ca. 40 % (Gold) bzw. 35 % (Kupfer). Abbildung (b) zeigt zudem, dass Silber bei gleichen Teilchenradien stärker streut. Sowohl aus Sicht der Strahlungseffizienz als auch bezüglich der Lage der Resonanz erscheint Silber als das geeignete Material für eine Absorptionsverstärkung in einer CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle mit einem Absorptionsbereich zwischen 300 und 700 nm.

#### Umgebendes Dielektrikum

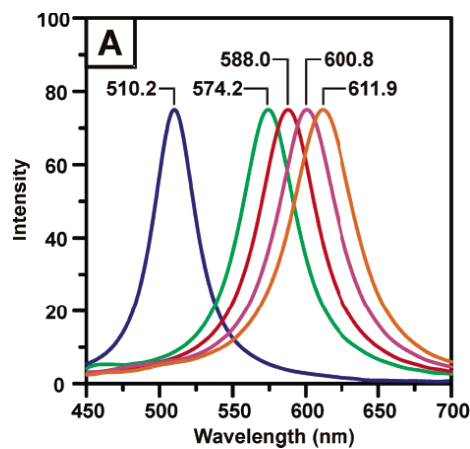
Mit der Änderung des die Nanoteilchen umgebenden Mediums verschiebt sich die Plasmonenresonanz. Abbildung 9.6 von McFarland und Van Duyne [73] illustriert dies für Silber-Nanoteilchen in verschiedenen Lösungen. Das Streuspektrum wurde für Lösungs-Umgebungen mit verschiedenen Brechungsindizes aufgenommen und die gezeigte Schar von Resonanzkurven erhalten.

Für Nanoteilchen auf Substrat kann die Plasmonenresonanz durch Bedecken mit einem zusätzlichen Dielektrikum gezielt verschoben werden. Beispiele sind bei Pillai et al. [74] und Beck et al. [75] gegeben. Xu et al. [76] geben an, dass die dielektrische Funktion des umgebenden Medium als Mittel aus denjenigen des Substrates und der Umgebung angesetzt werden kann:

$$\epsilon_d = \epsilon_{av} = (\epsilon_{\text{Substrat}} + \epsilon_{\text{Umgebung}})/2. \quad (9.5)$$



**Abbildung 9.5:** (a) Strahlungseffizienz sphärischer Teilchen von Silber, Gold und Kupfer mit einem Durchmesser von 50 nm. (b) Strahlungseffizienz der drei Materialien als Funktion des Teilchendurchmessers für eine Wellenlänge von 800 nm. Abbildung 1 aus Stuart und Hall [70].



**Abbildung 9.6:** Streuspektrum von Silber-Nanoteilchen in verschiedenen Lösungs-Umgebungen (von links nach rechts): Stickstoff, Methanol, 1-Propanol, Chloroform und Benzen; Abbildung 2 aus [73].

Die genaue Bestimmung der Plasmonenresonanz und das optische Verhalten von Metall-Nanoteilchen werden in Abschnitt 9.3.2 ff. untersucht. Ziel dieses Abschnittes war es, die grundlegende Funktionsweise plasmonischer Kopplung vorzustellen und einen ersten Einblick in die Vielfalt der Beeinflussungsmöglichkeiten zu geben. Durch geeignete Wahl der Parameter besteht ein großes Potenzial, die angestrebte plasmonische Absorptionsverstärkung im Chalkopyrit-Absorber zu erreichen.

## 9.2 Herstellung und Charakterisierung von Metall-Nanoteilchen

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Aspekte von (Silber-)Nanoteilchen zur plasmonischen Absorptionsverstärkung diskutiert: ihre Herstellung und strukturelle (Abschnitt 9.2.1), sowie optische Charakterisierung (Abschnitt 9.2.2). Dies fördert einerseits das Verständnis für die Wirkungsweise plasmonischer Kopplung. Andererseits ist es ein Ausgangspunkt für die optische Modellierung.

### 9.2.1 Wachstum von Nanoteilchen

Ein verbreiteter Ansatz zur Herstellung von Metall-Nanoteilchen besteht im thermischen Aufdampfen eines dünnen Metallfilms, gefolgt von einer nachträglichen Wärmebehandlung. Zu den drei Mechanismen der Teilchenbildung aus dem Film – Rekristallisation, Koaleszenz und Brownsche Bewegung – siehe [77]. Im Gegensatz zu Methoden der Teilchenbildung wie Abscheidung aus einer kolloidalen Lösung hat das Verfahren des thermischen Verdampfens den Vorteil, lösungsmittelfrei zu arbeiten. Andererseits fordert es mindestens einen Vakuumschritt und thermische Nachbehandlung.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Metall-Nanoteilchen handelte es sich durchwegs um Silber-Teilchen. Sie wurden durch die Methode des thermischen Verdampfens gefolgt von Heizen erhalten. Die Silber-Aufdampfung fand in einem Vakuum im  $10^{-6}$ mbar-Bereich statt. Das Material wurde zunächst ohne Deposition auf dem Substrat zum Schmelzen gebracht, um das Abdampfen von Verunreinigungen zu ermöglichen. Erst dann wurde die Blende zum Substrathalter geöffnet und die Abscheidung fand statt. Obwohl keine Substratrotation verwendet wurde, kann aufgrund eines Abstandes Quelle – Substrate von ca. 40 cm eine weitestgehend homogene Aufdampfung angenommen werden. Die abgeschiedene Schichtdicke zwischen 3 und 18 nm wurde mittels einer in-situ Mikrowaage kontrolliert. Anschließend wurden die Proben aus dem Vakuum entnommen und einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Heizen bei ca. 200 °C für mindestens eine Stunde ist der allgemein in der Literatur gefundene Ansatz, vgl. z.B. [63, 64]. Für die in dieser Arbeit gezeigten Proben wurde daher keine spezielle Variation dieser Parameter durchgeführt.

Tabelle 9.2 fasst die im Folgenden gezeigten Proben zusammen und spezifiziert die Herstellungsbedingungen. Angegeben sind zu den Probennummern, die verwendeten Substrate ( $d_{\text{ZnO:Al}} = 100$  nm), die Schichtdicke des ursprünglichen Silberfilms, sowie die Bedingungen der thermischen Nachbehandlung (sofern diese erfolgte – gekennzeichnet durch \_ann). Während die Temperatur des Heizens stets 200 °C betrug, wird bei der Zeit zwischen 55 min und 2 h, bei der jeweiligen Atmosphäre zwischen Stickstoff- und Luft-Umgebung unterschieden.

**Tabelle 9.2:** Proben zur Herstellung von Silber-Nanoteilchen; angegeben sind die Indizierungen, welche die Probennummer näher spezifizieren: Erster Index ist das gezeigte Substrat (Schichtdicken: Glas 1-2 mm, Quarz 1 mm, ZnO:Al 100 nm). Auf diesem wurde der Silberfilm mit entsprechender Dicke durch physikalische Gasphasenabscheidung aufgedampft. Proben mit weiterem Index \_ann wurden bei 200 °C für die angegebene Zeit in der jeweiligen Atmosphäre geheizt.

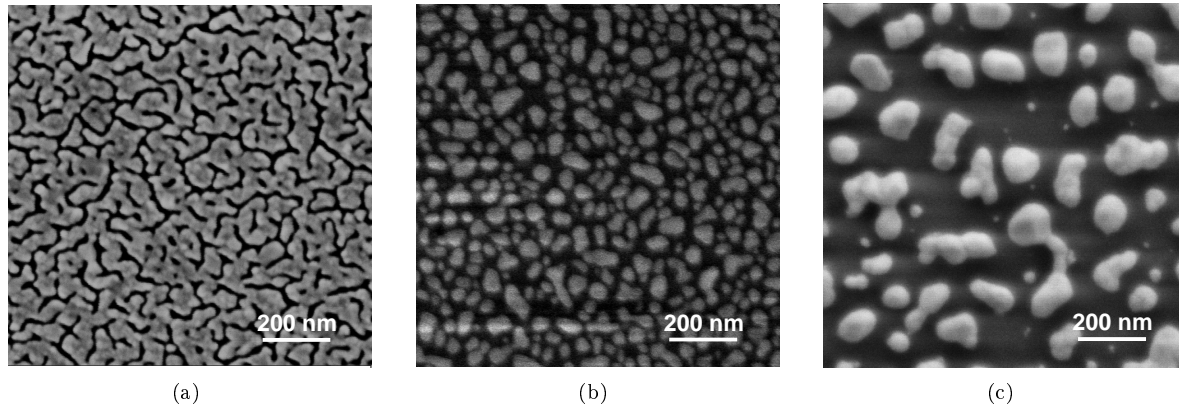
Probennr.	Substrate	Ag-Filmdicke	geheizt	für	bei 200 °C in
A105	_Glas	8 nm	_ann	55 min	N <sub>2</sub>
A107	_Glas	6 nm	_ann	55 min	N <sub>2</sub>
C103	_Glas	15 nm			
C108	_Glas, _Quarz, _ZnO:Al/Quarz	12 nm	_ann	2h	Luft
C109	_Glas	18 nm	_ann	2 h	Luft

Die Teilchenbildung ist eine Funktion von Substrat und Atmosphäre der thermischen Nachbehandlung. Exemplarisch sind in Abbildung 9.7 Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen typischer Proben zur Bildung von Silber-Nanoteilchen gezeigt. (a) stellt einen Silberfilm dar, wie er als Ausgangspunkt für die Teilchenbildung verwendet wurde (15 nm, C103 \_Glas, s. Tab. 9.2). Er ist nicht geschlossen und durch zusammenhängende Strukturen gekennzeichnet. Durch Heizen bei 200 °C in Stickstoffatmosphäre konnten nur aus Silberfilmen mit wenigen Nanometern Dicke Nanoteilchen erzeugt werden. (b) zeigt als Beispiel die Teilchenverteilung als Resultat aus Heizen eines 8 nm dicken Silberfilms auf Glas in Stickstoffatmosphäre (A105 \_Glas \_ann). Der mittlere Radius liegt deutlich unter 50 nm. Hinsichtlich einer hohen Streueffizienz sind große Teilchen vorteilhaft (für Details s. Abschnitt 9.3.2). Die bei thermischer Nachbehandlung in Stickstoffatmosphäre gefundenen Begrenzungen in der Teilchengröße ließen sich nicht merklich durch Verlängern der Heizzeit verbessern. Als experimentell einfache und gleichzeitig zielführende Lösung ergab sich das Heizen in Luftumgebung. Selbst aus 18 nm dicken Silberfilmen konnten wohlseparierte Teilchen, hier mit einem mittleren Durchmesser von bis zu 150 nm, erzeugt werden, vgl. Abbildung 9.7(c) (C109 \_Glas \_ann). Zudem war die Größenverteilung weitestgehend homogen. Der Radius lag in diesem Beispiel bei  $r = 50 \pm 25$  nm. Eine Streuung der Teilchenradien in diesem Bereich zur Verbreiterung der Resonanz ist für die Anwendung zur plasmonischen Absorptionsverstärkung über einen Wellenlängenbereich mehrerer 100 nm durchaus erwünscht.

Als Methode zur Erzeugung von Referenzproben kleiner und großer Nanoteilchen für die optische Modellierung in Abschnitt 9.3 wurde das Aufdampfen dünner Metallfilme und thermische Nachbehandlung in Luftumgebung gewählt.

## 9.2.2 Optische Charakterisierung

Die optische Charakterisierung der Proben zur Untersuchung plasmonischer Absorptionsverstärkung erfolgte mittels UV-Vis-Spektrophotometern mit integrierender Kugel. Transmissions- und Reflexionsmes-



**Abbildung 9.7:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zur Bildung von Nanoteilchen aus dünnen Metall-Filmen. (a) Unbehandelter Silberfilm auf Glas (15 nm, C103\_Glas), (b) nach thermischer Nachbehandlung in Stickstoffatmosphäre (8 nm, A105\_Glas\_ann) und (c) nach Heizen in Luftumgebung (18 nm, C109\_Glas\_ann). Zu den genauen Prozessierungsbedingungen der Proben s. Tabelle 9.2.

sungen lieferten einen ersten Einblick in das Absorptionsverhalten der Probe. Die Absorption ( $A$ ) wurde aus Transmission ( $T$ ) und Reflexion ( $R$ ) gemäß Gleichung 3.2 als  $A=1-R-T$  berechnet.

Die Bildung der Nanoteilchen und das Auftreten des Resonanzpeaks illustriert Abbildung 9.8. In (a) sind Transmission, Reflexion und Absorption eines 6 nm Silberfilms auf Glas dargestellt. Eine dicke Silberschicht würde im Bereich großer Wellenlängen fast alles Licht reflektieren, so dass die Transmission auf Null abfiel. Bei einem dünnen Metallfilm hingegen verschwindet die Transmission nicht, da ein Teil des Lichtes die geringe Schichtdicke des Metallfilms durchdringen kann. Entsprechend ist die Reflexion in diesem Wellenlängenbereich signifikant kleiner als 100 %. Für hohe Frequenzen, genauer für Wellenlängen unterhalb der Plasmakante können die Elektronen der Lichtanregung nicht mehr folgen und die Transmission steigt stark an, die Reflexion nähert sich Null. Dieses Verhalten ist für Silber um 400 nm zu beobachten. Zusätzlich auftretende Änderungen der optischen Eigenschaften der Probe bei  $\lambda = 300$  nm sind auf die Absorption des Substratglases zurückzuführen. Die Änderung des optischen Verhaltens eines dünnen Metallfilms geschieht an der Plasmakante. Der Temperatur-behandelte Film hingegen zeigt ein deutlich anderes Verhalten (Abb. 9.8(b)). Durch die Teilchenbildung kommt es zu einer erhöhten Transparenz und einer verringerten Reflexion im Langwelligen. Mehr Licht kann ungehindert von Silber-Abscheidungen das Substratglas durchdringen. Bei einer Wellenlänge von ca. 500 nm tritt jedoch ein deutliches Minimum in der Transmission und ein Maximum in der Reflexion auf. Die genauen Werte von Transmission und Reflexion vor und nach der thermischen Behandlung, sowie im Langwelligen und an der Position der Resonanz sind Funktionen der Silber-Filmstärke und der Qualität der Nanoteilchen-Bildung. Mit der Entstehung von Teilchenstrukturen verbunden ist jedoch stets ein Absorptionsmaximum an der Stelle der Resonanz, das die Absorption im Langwelligen um ca. 20 % übersteigt.

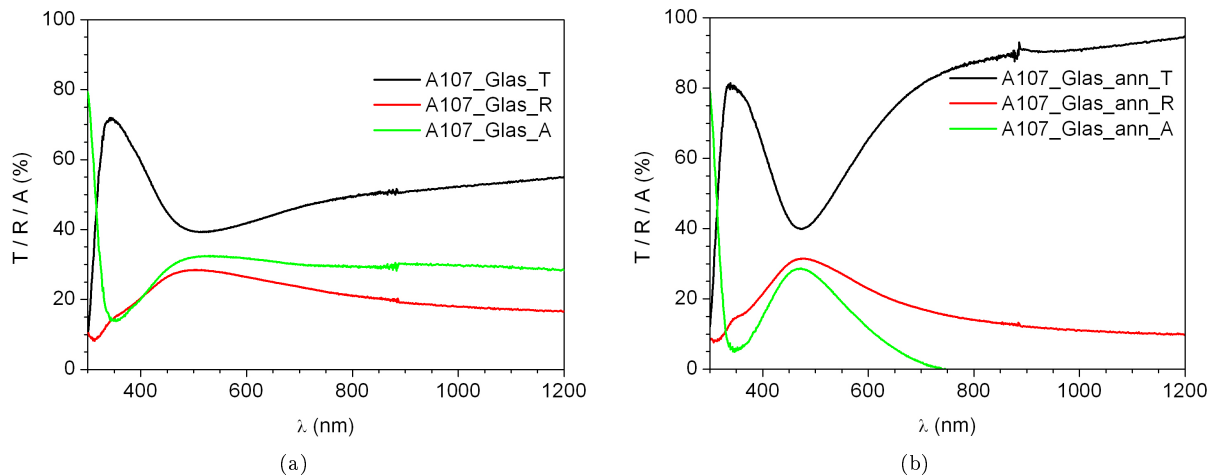
Das Auftreten einer Resonanz und eine verstärkte Absorption in Verbindung mit Silber-Nanoteilchen konnte in den optischen Messungen beobachtet werden. Zusätzlich zu den Ergebnissen der Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wurde so die Bildung von Silber-Nanoteilchen durch thermische Nachbehandlung dünner Metallfilme nachgewiesen. Als am besten geeignete Methode zur Erzeugung großer ( $r > 50$  nm) Silber-Nanoteilchen erwies sich das Heizen in Luftatmosphäre.

### 9.3 Optische Modellierung des Effekts lokalisierter Oberflächenplasmonen

In diesem Abschnitt wird die Beschreibung plasmonischer Effekte (vgl. Abschnitt 9.1.2) in die optische Modellierung eines Dünnschicht-Systems integriert. Das optische Modell einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/-CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle wurde in den Abschnitten 4 ff. abgeleitet. Dieses wird nun um plasmonische Konzepte mit Schwerpunkt auf dem Beispiel Nanoteilchen erweitert. Es sollen Aussagen über das Potenzial plasmonischer Kopplung in Chalkopyrit-Solarzellen resultieren.

Ziel ist der möglichst effektive Einsatz von Metall-Nanoteilchen zum Zweck der plasmonischer Absorpti-





**Abbildung 9.8:** Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption eines 6 nm Silberfilms (a) vor und (b) nach thermischer Nachbehandlung. Zu den Details der Proben A107\_Glas und A107\_Glas\_ann ((a) bzw. (b)) s. Tabelle 9.2.

onsverstärkung. Dies birgt viele ungeklärte Punkte. Hierzu zählen die optimale Größe der Teilchen und ihre beste Position in einem Mehrschicht-System. Aus optischen Messungen von Stapelstrukturen können keine Aussagen über den Ort der zusätzlichen Absorption gemacht werden. Insbesondere die Frage, ob vermehrt Licht in einer – und welcher – der Schichten absorbiert wird, oder die Nanoteilchen selbst die Hauptursache vermehrter Absorption sind, bleibt offen. Letztendlich wird die Absorptionsverstärkung im  $\text{CuGaSe}_2$  angestrebt. Um dieses Ziel zu erreichen, ist ein fundamentales Verständnis der Funktionsweise plasmonischer Kopplung notwendig. Nur eingehende optische Modellierung kann Informationen über die Absorptionen in den einzelnen Schichten und ihre mögliche Verstärkung geben.

Die mathematische Beschreibung eines Dipols – als Abstraktion des Nanoteilchens – an einer Grenzfläche wird in Abschnitt 9.3.1 ausgehend von der Theorie von Mertz [12] vorgestellt. Hierauf aufbauende Berechnungen für das konkrete System der  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe}_2/\text{SnO}_2\text{:F}$ -Solarzelle werden gezeigt. Die Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung des Nanoteilchens führt auf die Bestimmung von Absorptions- und Streuquerschnitten, wie in Abschnitt 9.3.2 beschrieben. Aus diesen Rechnungen gemäß Mie-Theorie ergeben sich Forderungen für die Teilchengröße. Abschnitt 9.3.3 zeigt experimentelle Daten, die zusätzliche Information für die optische Modellierung liefern. In Abschnitt 9.3.4 wird der Ansatz zur optischen Modellierung plasmonischer Effekt vorgestellt. Die Modellierung erfolgt in Abschnitt 9.3.5 zunächst für Nanoteilchen auf Substrat bzw. auf einem Film auf Substrat. Eine Übertragung auf das Schichtsystem und Aussagen über die Wirkungsweise von Nanoteilchen an verschiedenen Positionen der gesamten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle schließen sich in Abschnitt 9.3.6 an.

### 9.3.1 Mathematische Beschreibung eines Dipols an einer Grenzfläche

Metall-Nanoteilchen sind ein möglicher Mediator plasmonischer Kopplung. Eine andere Option wären z.B. Nanolöcher in einem Metallfilm [78]. Eine erste Näherung zur allgemeinen mathematischen Beschreibung ist die Betrachtung eines Dipols und der von ihm abgestrahlten elektromagnetischen Energie. Durch das Einbringen eines Dipols an eine Grenzfläche ergeben sich einerseits Änderungen in seiner Abstrahlungscharakteristik verglichen mit dem freien Fall. Andererseits wird durch den Dipol die Lichtstreuung an der Grenzfläche modifiziert. In diesem Abschnitt werden winkelabhängige Leistungsverteilungen der Dipolstrahlung berechnet, die Informationen über die bevorzugte Richtung der Streuung liefern. Der Einfluss des Abstandes des Dipols von der Grenzfläche auf die Streuacharakteristik wird untersucht. Betrachtet werden als Grenzflächen die vom  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe}_2/\text{SnO}_2\text{:F/Glas}$ -System vorgegebenen Kombinationen, sowie eine Luft/Glas-Referenz. Daraus ergeben sich Aussagen über die mögliche Lichtkopplung im System. Zudem resultieren winkelabhängige Verteilungsfunktionen als Eingangsdaten für die Plasmonenmodellierung.

Zur Beschreibung der Lichtabstrahlung eines Dipols an einer planaren Grenzfläche zweier Dielektrika gibt es verschiedene Ansätze: Das Modell von Benisty et al. [79] basiert auf der in der Modellierung

dünnschichtoptischer Systeme verwendeten Transfermatrix-Methode [43]. Der Dipol wird in Form von additiven Quelltermen für das elektrische Feld erfasst. Trotz der direkten Anknüpfungen an die Dünnschichtoptik erfordert der Ansatz die erneute Berechnung aller Transfermatrizen.

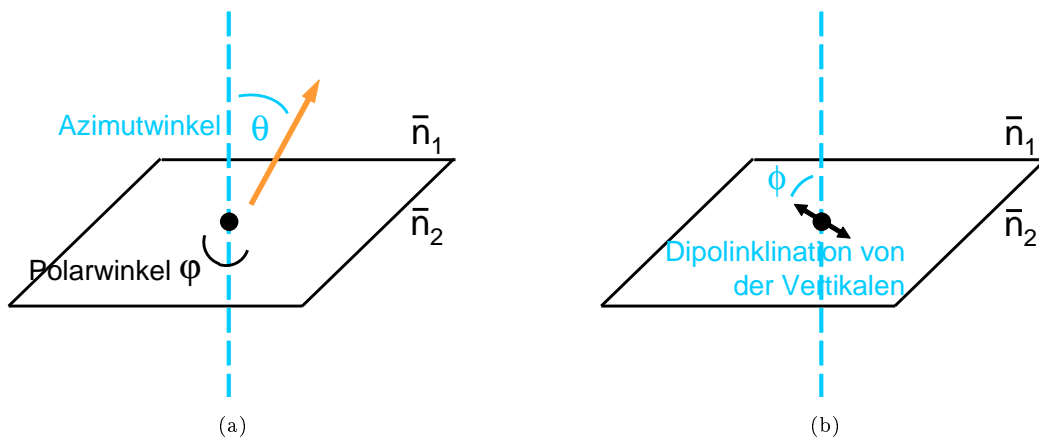
Ein anderer Ansatz, der sich auf eine einzelne Grenzfläche konzentriert, kommt von Mertz [12]. Er beruht auf dem Lorentz'schen Reziprozitäts-Theorem [80]. Demnach sind die Beschreibungen der Generierung eines Dipols durch einfallendes Licht und diejenige der Abstrahlung eines Dipols äquivalent. Aus der Beschreibung nach Mertz lässt sich insbesondere die Winkelabhängigkeit der Leistungsverteilung ableiten. Sie liefert die für die Wirkungsweise plasmonischer Verstärkung interessanten Aussagen über potenzielle Lichteinkopplung in eine Schicht. Durch die Grenzfläche kann die Dipolstrahlung derart verändert werden, dass Licht in Winkelbereiche gestreut wird, die sonst der Totalreflexion unterliegen. Dieses Licht kann in einer angrenzenden Schicht eingefangen und während seines mehrfachen Durchlaufens absorbiert werden. Dadurch kommt es zu einer Absorptionsverstärkung. Sie ist in Richtung des Materials mit dem höheren Brechungsindex zu erwarten. Den theoretischen Hintergrund liefern die erwähnten Formeln von Mertz für die winkelabhängige Leistungsverteilung der Dipolstrahlung. Die Ableitung der entsprechenden Beziehungen startet vom Lorentz'schen Reziprozitäts-Theorem, das in der Formulierung von Mertz ausgedrückt wird als (Gl. 7 in [12])

$$\mathcal{E}_d = \mathcal{K}(\theta_{\text{in}})\mathcal{E}_{\text{in}}, \quad (9.6)$$

wobei  $\mathcal{E}_{\text{in}}$  das extern einfallende und  $\mathcal{E}_d$  das an der Position des Dipols antreibende elektromagnetische Feld ist. Die Transfermatrix  $\mathcal{K}$  als Funktion des Einfallswinkels  $\theta_{\text{in}}$  (gemessen gegenüber der Senkrechten zur Grenzflächenebene) ist von der Form (Gl. 12 in [12])

$$\mathcal{K}(\theta_{\text{in}}) = \begin{bmatrix} 0 & K_{\parallel}^p(\theta_{\text{in}}) \\ K_{\parallel}^s(\theta_{\text{in}}) & 0 \\ 0 & K_{\perp}^p(\theta_{\text{in}}) \end{bmatrix}, \quad (9.7)$$

mit den Strahlungsamplituden  $K_{\parallel/\perp}^{s/p}$ , die durch rechts- und linkslaufende elektromagnetische Wellen bestimmt werden. In diese geht der Abstand des Dipols zur Grenzfläche,  $z_0$ , ein. Die hochgestellten Bezeichnungen  $s$  und  $p$  bzw. die tiefgestellten Angaben  $\parallel$  und  $\perp$  kennzeichnen die Polarisation des elektromagnetischen Feldes im Bezug auf die Einfallsebene bzw. die Grenzfläche. Die Strahlungsamplituden  $K$  werden mit den Brechungsindizes der beiden Materialien der Grenzfläche zu den realen Größen der Strahlungsleistungen  $L$  kombiniert. Letztere sind eine Funktion des Beobachtungswinkels  $(\theta, \varphi)$ .  $\theta$  bezeichnet den Azimutwinkel bezogen auf die Vertikale (Senkrechte zur Grenzfläche). Der Polarwinkel  $\varphi$  bewegt sich in der Ebene der Grenzfläche. Abbildung 9.9 veranschaulicht in (a) den Beobachtungswinkel  $(\theta, \varphi)$ . In (b) ist die Orientierung des Dipols gezeigt. Der Winkel  $\phi$  spezifiziert die Inklination des Dipols von der Vertikalen.



**Abbildung 9.9:** Winkel zur Bestimmung der (a) Abstrahlungsrichtung eines Dipols und (b) Orientierung des Dipols an der Grenzfläche zweier Materialien mit Brechungsindizes  $\bar{n}_1$  bzw.  $\bar{n}_2$  ( $\bar{n} = n + ik$ , s. Gl. 3.6); Bezeichnungen entsprechend [12].

Die Gleichung für die winkelabhängige Leistungsverteilung eines Dipols an einer Grenzfläche zweier Materialien lautet dann (Gl. 22 aus [12]):

$$L_\phi(\varphi, \theta) = L_{\parallel}^{\text{s,p}}(\varphi, \theta) \sin^2 \phi + L_{\perp}^{\text{p}}(\theta) \cos^2 \phi + \text{Re}[L_{\times}^{\text{p}}(\varphi, \theta)] \sin 2\phi, \quad (9.8)$$

die Strahlungsleistungen  $L_{\parallel}^{\text{s,p}}$ ,  $L_{\perp}^{\text{p}}$  und  $L_{\times}^{\text{p}}$ , sowie die Winkel  $\varphi$ ,  $\theta$  und  $\phi$  wie oben erläutert.

Die in alle Richtungen in einer Ebene parallel zur Grenzfläche abgestrahlte Leistung ergibt sich durch Integration über die Polarwinkel  $\varphi$  von 0 bis  $2\pi$ . Dadurch geht Gleichung 9.8 über in

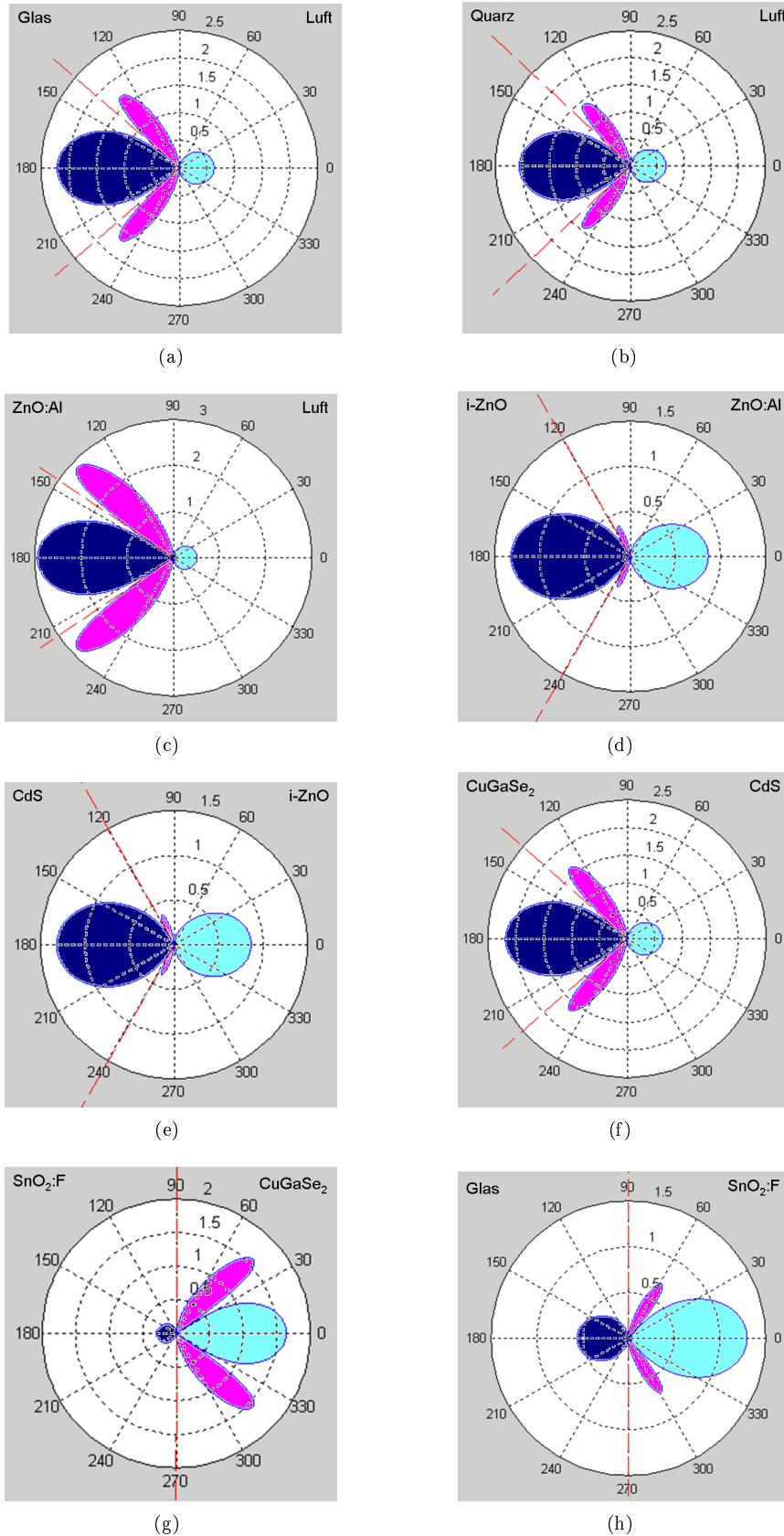
$$L_\phi(\theta) = \pi[L_{\parallel}^{\text{s}}(\theta) + L_{\parallel}^{\text{p}}(\theta)] \sin^2 \phi + 2\pi L_{\perp}^{\text{p}}(\theta) \cos^2 \phi. \quad (9.9)$$

Abbildung 9.10 zeigt die nach Gleichung 9.8 berechnete Abstrahlung eines Dipols an der Grenzfläche zweier Dielektrika. Aufgetragen sind die Werte als Funktion des Azimutwinkels  $\theta$  für den Fall eines Polarwinkels  $\varphi = 0$ . Die Inklination des Dipols wurde zu  $\phi = \pi/2$  gesetzt, d.h. er befindet sich in der Ebene. Für diesen Fall wird maximale Anregung bei senkrecht einfallendem Licht – wie es dem Messaufbau entspricht – angenommen. Die Wellenlänge des einfallenden Lichts wurde als mittlerer Wert zwischen den Bandlücken von ZnO ( $\sim 300$  nm) und CuGaSe<sub>2</sub> ( $\sim 700$  nm) zu 500 nm gewählt. In diesem Bereich soll die Absorptionsverstärkung erzielt werden. Die für die Berechnung verwendeten Werte der Brechungsindizes sind ebenfalls bei dieser Wellenlänge genommen. Sie sind in Tabelle 9.3 zusammengestellt. Hintergrund sind die in den vorherigen Kapiteln abgeleiteten und in Anhang D tabellierten Daten. Gegenübergestellt ist das Verhalten auf Glas und an den verschiedenen in der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle auftretenden Grenzflächen. Im Folgenden werden die Bezeichnungen Vorwärts- und Rückwärtsstreuung im Bezug auf einen Lichteinfall von der Seite des zuerst genannten Materials der Grenzflächenangabe verwendet. Aufgrund der Symmetrie des Problems sind die inversen Fälle in gleicher Weise nur mit umgekehrten Bezeichnungen enthalten.

Die Abstrahlungscharakteristika eines Dipols an der Grenzfläche Luft – (Natronkalk-)Glas und Luft – Quarz(glas) sind, wie in Abbildung 9.10(a) bzw. (b) gezeigt, von der Form identisch. Aufgrund des etwas höheren Brechungsindex von Natronkalk-Glas ist der Anteil des vorwärts gestreuten Lichtes hier leicht größer. In beiden Fällen tritt das für eine potenzielle Lichteinkopplung typische Streuverhalten auf. Zunächst wird deutlich mehr Licht nach vorne gestreut (transmittiert, Winkelbereich 90 - 270°) als zurück (reflektiert, Winkelbereich 270 - 90°). Während die Keule der Reflexion die Form der freien Dipolstrahlung beibehält, tritt in Transmission zusätzlich zu der Keule in direkte Vorwärtsrichtung (dunkelblau/dunkelgrau im Vergleich zu türkis/hellgrau für die Rückwärtsrichtung) ein schalenförmiger Bereich auf, der im Schnitt für  $\varphi = 0$  als zwei weitere Keulen sichtbar ist (in magenta/mittelgrau). Sie zeigen in Bereiche von Winkeln, die eigentlich der Totalreflexion unterliegen (verbotene Zonen). Dieser von den Brechungsindizes der benachbarten Materialien abhängige Grenzwinkel, ab dem Totalreflexion auftritt, ist jeweils als rot gestrichelte Linie symmetrisch in den Graphen eingezeichnet. Bei den Grenzflächen Luft – Glas zeigen zwei deutlich ausgeprägte Keulen der Dipolstrahlung in diese eigentlich verbotenen Zonen. In einer mit der Grenzfläche verbundenen Schicht wird dieses Licht eingefangen. Daher wird auch von *trapped modes* gesprochen.

Für einen Dipol an der Grenzfläche Luft – ZnO:Al (Abb. 9.10(c)) sind die zusätzlichen Keulen in die verbotenen Zonen noch deutlicher ausgeprägt als beim Fall Luft – Glas. Der Grund liegt darin, dass der Brechungsindex-Unterschied der beiden Materialien an der Grenzfläche größer ist. Die Grenzflächen ZnO:Al – i-ZnO und i-ZnO – CdS hingegen ((d) bzw. (e)) bedeuten nur eine geringe Änderung im Brechungsindex. Deshalb ist die Dipolstrahlung in die trapped modes verschwindend gering und der Anteil von vorwärts und rückwärts gestreutem Licht nahezu gleich. An der Grenzfläche CdS – CuGaSe<sub>2</sub> ((f)) hingegen tritt erneut eine höhere Brechungsindex-Änderung auf, so dass wiederum eine signifikante Streuung in die trapped modes vorhergesagt wird. Den Grenzflächen der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle folgend, schließen sich Übergänge zum Material mit kleinerem Brechungsindex an. Da das Licht bevorzugt in das Medium mit dem höheren Brechungsindex gestreut wird, dominiert in den Fällen CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F und SnO<sub>2</sub>:F – Glas ((g) bzw. (h)) die Rückwärtsstreuung. Dies ist aus Sicht der Anwendung vorteilhaft, denn erneut bedeutet es eine Einkopplung in Richtung CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber. Aufgrund des höchsten Brechungsindex im gesamten Stapelsystem ist er die Schicht, in die alle Strahlung gelenkt wird. Für eine Quantifizierung der Beobachtungen vgl. die Ausführungen in Verbindung mit Tabelle 9.4.

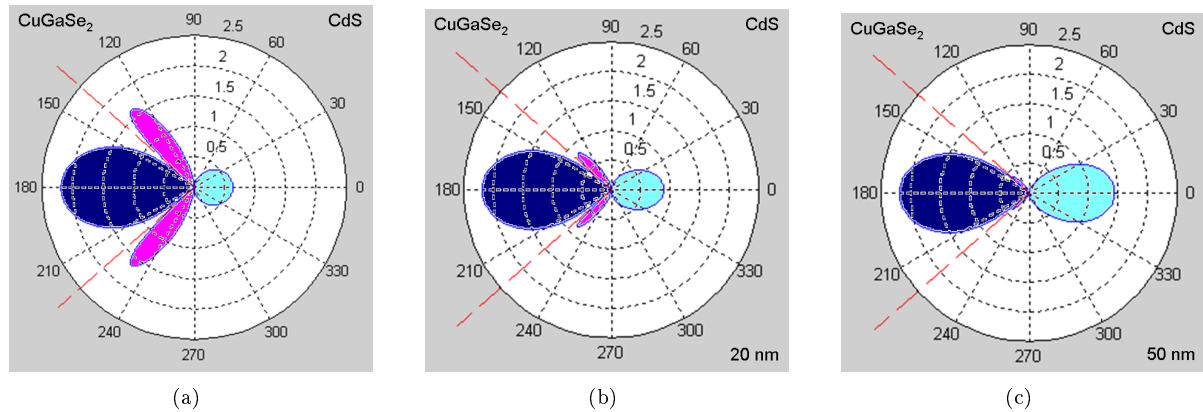
Aus optischer Sicht wären besonders die Grenzflächen CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F und CdS – CuGaSe<sub>2</sub> als Position für Zentren plasmonischer Streuung interessant: Zum einen liegt eine starke Streuung in den CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber, insbesondere auch in die trapped modes vor (s. Abb. 9.10(f) bzw. (g)). Andererseits ist durch den direkten Kontakt zur CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht die effektivste Einkopplung und Verstärkung zu erwarten. Mit wachsendem Abstand zum Absorber wird der Anteil des eingefangenen Lichtes immer geringer. Schließlich



**Abbildung 9.10:** Winkelabhängige Leistungsverteilung der Strahlung eines Dipols an der Grenzfläche (a) Luft – (Natronkalk-)Glas, (b) Luft – Quarz(glas), (c) Luft – ZnO:Al, (d) ZnO:Al – i-ZnO, (e) i-ZnO – CdS, (f) CdS – CuGaSe<sub>2</sub>, (g) CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F und (h) SnO<sub>2</sub>:F – Glas. Berechnung nach Gleichung 9.8 für einen Polariswinkel  $\varphi = 0$  und eine Dipolinklination  $\phi = \pi/2$  bei einer Wellenlänge von 500 nm. Bezogen auf einen Lichteinfall unter  $0^\circ$  kennzeichnen die dunkelblauen/dunkelgrauen Bereiche direkte Vorwärts-, die türkisen/hellgrauen Rückwärtsstreuung. Die roten gestrichelten Linien markieren die Grenze der Totalreflexion, wodurch magentafarbene/mittelgraue Flächen die in sog. verbotene Zonen gerichtete Streuung hervorheben.

**Tabelle 9.3:** Brechungsindex  $n$  der verschiedenen Materialien von Substratglas und einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle bei der Wellenlänge  $\lambda = 500$  nm (vgl. auch Tab. 1 im Anhang D).

Material	Luft	Glas	Quarz	ZnO:Al	i-ZnO	CdS	CuGaSe <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> :F
$n$	1	1.52	1.46	1.79	2.06	2.37	3.58	2.01



**Abbildung 9.11:** Winkelabhängige Leistungsverteilung der Strahlung eines Dipols an der Grenzfläche CdS – CuGaSe<sub>2</sub>. Berechnet nach Mertz [12] gemäß Gleichung 9.8 für einen Polarwinkel  $\varphi = 0$  und eine Dipolinklination  $\phi = \pi/2$  bei einer Wellenlänge von 500 nm. Der Abstand des Dipols von der Grenzfläche betrug in (a) 0, in (b) 20 und in (c) 50 nm. Bezogen auf einen Lichteinfall unter 0° kennzeichnen die dunkelblauen/dunkelgrauen Bereiche direkte Vorwärts-, die türkisen/hellgrauen Rückwärtsstreuung. Die roten gestrichelten Linien markieren die Grenze der Totalreflexion, wodurch magentafarbene/mittelgraue Flächen die in sog. verbotene Zonen gerichtete Streuung hervorheben.

**Tabelle 9.4:** Aufteilung des an den angegebenen Grenzflächen gestreuten Lichts: totale Transmission  $T_{\text{tot}}$  und Reflexion  $R_{\text{tot}}$ ; zudem Angabe des in trapped modes gestreuten Lichts ( $T_{\text{trap}}$  oder  $R_{\text{trap}}$ ). Die Werte beziehen sich auf  $T_{\text{tot}} + R_{\text{tot}} = 1$ . Berechnung ausgehend von Gleichung 9.9 für  $L_{\phi}(\theta)$  (Integration über  $\varphi = 0 \dots 2\pi$  erfolgt) für eine Dipolinklination von  $\phi = \pi/2$  und bei einer Wellenlänge von 500 nm. Zur Veranschaulichung der Streuteile vgl. die in Abbildung 9.10 dargestellten Schnitte von  $L_{\phi}(\varphi, \theta)$  für  $\varphi = 0$ .

in % von 100	Luft – Glas	Luft – Quarz	Luft – ZnO:Al	ZnO:Al – i-ZnO	i-ZnO – CdS	CdS – CuGaSe <sub>2</sub>
$R_{\text{tot}}$	17.7	19.5	11.8	33.6	33.7	18.0
$T_{\text{tot}}$	82.3	80.5	88.2	66.4	66.3	82.0
$T_{\text{trap}}$	38.1	35.4	48.0	17.7	17.7	37.7

in % von 100	CuGaSe <sub>2</sub> – SnO <sub>2</sub> :F	SnO <sub>2</sub> :F – Glas
$R_{\text{tot}}$	88.1	75.4
$T_{\text{tot}}$	11.9	24.6
$R_{\text{trap}}$	47.7	28.4

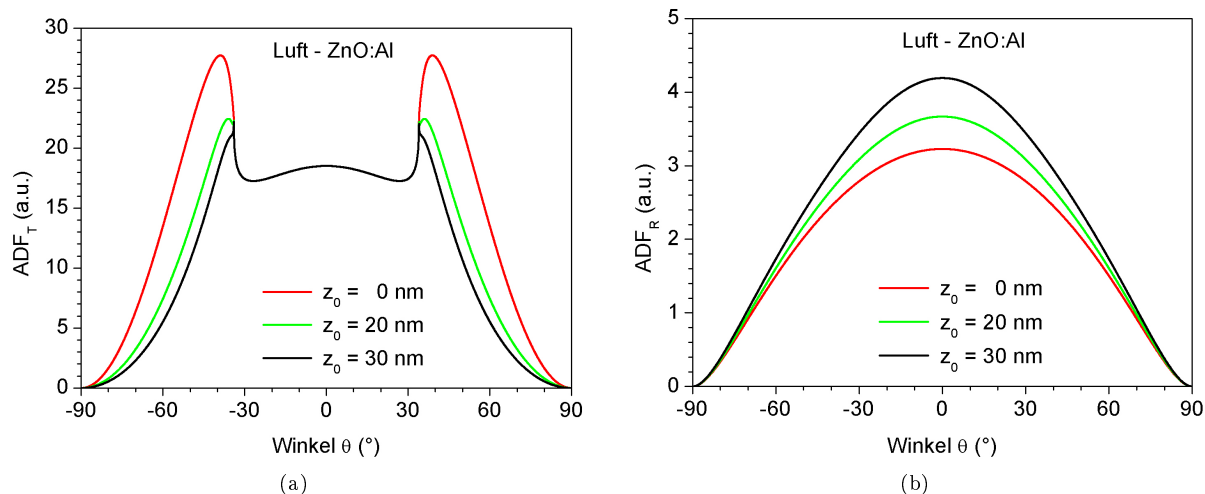
erfolgt der Übergang zur reinen Dipolstrahlung ohne Beeinflussung durch eine Grenzfläche. Abbildung 9.11 illustriert dieses Verhalten. Betrachtet ist die Grenzfläche CdS – CuGaSe<sub>2</sub>. Ausgangspunkt war die Situation in Abbildung 9.10(f) (wiederholt in 9.11(a)), bei der der Dipol direkt an der Grenzfläche positioniert ist. In Abbildung 9.11(b) wurde er um  $z_0 = 20$  nm von der Grenzfläche in Richtung der CdS-Schicht entfernt. Die Keulen der Dipolstrahlung in die verbotenen Zonen sind merklich geschrumpft, der Reflexionsanteil wächst. In (c) betrug  $z_0 = 50$  nm und die zusätzlichen Keulen sind nahezu verschwunden. Die in Abbildung 9.11 gezeigte Serie deckt den Bereich zwischen den Extremfällen eines Dipols unmittelbar an der Grenzfläche CdS – CuGaSe<sub>2</sub> ((a)) bis hin zu einer Position in 50 nm Entfernung, d.h. in der konkreten Solarzellenkonfiguration bis unmittelbar unterhalb der Grenzfläche von CdS zu i-ZnO, ((c)) ab. Der Dipol wurde also nicht nur von der Absorberschicht, sondern auch von der Grenzfläche entfernt. Kamen zusätzliche Schichten als trennende Bereiche zwischen den Absorber und das Nanoteilchen und verblieb der Dipol direkt an einer Grenzfläche, so konnte durchaus eine verstärkte Vorwärtsstreuung auftreten (ohne Abbildung).

Über eine Absorptionsverstärkung in einer weiter entfernten Schicht und die Möglichkeit der “Durchkoppelung” des verstärkt gestreuten Lichts bis zum Absorber machte die hier gezeigte Berechnung nach Mertz allerdings keine Aussage. Sie lieferte jedoch eine wichtige Eingangsgröße für die optische Modellierung: die winkelabhängige Verteilungsfunktion (ADF) als Charakteristikum der Streuung.

Zur Ableitung einer winkelabhängigen Streufunktion aus der Leistungsverteilung muss über alle Polarwinkel  $\varphi$  von 0 bis  $2\pi$  aufintegriert werden, um die gesamte in einer Ebene parallel zur Grenzfläche abgestrahlte Leistung zu erfassen. Dies erfüllt Gleichung 9.9 für  $L_\phi(\theta)$ . Es wurde wiederum  $\phi = \pi/2$  gewählt. Eine Integration über verschiedene Azimutwinkel  $\theta$  liefert die Beiträge transmittierten ( $T_{\text{tot}}$ ), reflektierten ( $R_{\text{tot}}$ ) und eingefangenen Lichts ( $T_{\text{trap}}$  oder  $R_{\text{trap}}$  je nach bevorzugter Streurichtung). Die genannten Beiträge wurden – bezogen auf eine Einfallrichtung von  $0^\circ$  – erhalten durch Integration von  $90$  bis  $270^\circ$ , von  $0$  bis  $90$  plus  $270$  bis  $360^\circ$ , bzw. über die Bereiche, die ohne die Anwesenheit von Dipolen der Totalreflexion unterliegen. Für die in Abbildung 9.10 gezeigten Fälle fasst Tabelle 9.4 die prozentualen Anteile des an der Grenzfläche unter Anwesenheit eines Dipols in die verschiedenen Bereiche gestreuten Lichts zusammen.  $T_{\text{tot}}$ ,  $R_{\text{tot}}$  und  $T_{\text{trap}}$  bzw.  $R_{\text{trap}}$  sind angegeben. Die Einfallrichtung des Lichts wurde wiederum von der Seite des zuerst genannten Materials gewählt. Daher ist bei den in der ersten Zeile aufgeführten Grenzflächen der eingefangene Anteil der Transmission, bei den in der zweiten Zeile folgenden der Reflexion zuzuschreiben. Die erhaltenen Werte verstärken die Resultate von Abbildung 9.10 in der die Schnitte für  $\varphi = 0$  dargestellt waren.

Abbildung 9.10, wie auch Tabelle 9.4 verdeutlichen das Potenzial, das Dipole an Grenzflächen der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Struktur hinsichtlich des Lichteinfangs im Absorber bieten. Die Grenzfläche CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F zeigt mit einem Streuanteil von 48 % in trapped modes im CuGaSe<sub>2</sub> und nur 12 % Streuung in Richtung SnO<sub>2</sub>:F die besten Werte. Zudem befindet sich der Dipol (als Repräsentation des Nanoteilchens) in direktem Kontakt zum Absorber. Diese in der Theorie vorteilhafte Konfiguration stellt jedoch experimentell eine Herausforderung dar. Eine Diffusion von Silber des Nanoteilchens in den Absorber ist möglich, welche durch den in der Substratkonfiguration folgenden Hochtemperaturprozess der CuGaSe<sub>2</sub>-Aufdampfung verstärkt werden kann. Die Diffusionsmöglichkeit des Nanoteilchenmaterials in den Absorber besteht auch beim Einbringen an die Grenzfläche CdS – CuGaSe<sub>2</sub>. Gemäß Tabelle 9.4 lieferte diese Konfiguration einen Streuanteil in trapped modes im CuGaSe<sub>2</sub> von 38 %. Damit wäre sie eine interessante Position für Zentren plasmonischer Streuung. Die Metall-Nanoteilchen befänden sich jedoch dann innerhalb des p-n-Übergangs. Als mögliche Rekombinationszentren könnten sie die elektrische Leistungsfähigkeit der Solarzelle negativ beeinflussen. Daher rührt der Ansatz, die Nanoteilchen in Distanz zur Grenzfläche CdS – CuGaSe<sub>2</sub> zu bringen. Innerhalb der Fensterschichten (i-ZnO – CdS und ZnO:Al – i-ZnO) ist die gerichtete Streuung durch geringe Brechungsindexunterschiede jedoch nur gering. Zudem handelt es sich weiterhin um Bereiche des p-n-Übergangs. Diese Überlegungen führten auf die Wahl der Grenzfläche Luft – ZnO:Al als Position für die Nanoteilchen. Für sie wurde ebenfalls ein Streuanteil von 48 % in trapped modes berechnet. Weitere Untersuchungen zeigen daher schwerpunktmäßig den Fall der Grenzfläche Luft – ZnO:Al. Zur Entwicklung der optischen Modellierungen anhand von experimentellen Referenzen wird außerdem die Grenzfläche Luft – Glas untersucht.

Für die Grenzfläche Luft – ZnO:Al ist in Abbildung 9.12 die mit Gleichung 9.9 berechnete Verteilungsfunktion  $L_\phi(\theta)$  gezeigt. Es sind die über alle Polarwinkel  $\varphi$  von 0 bis  $2\pi$  integrierten Werte gemäß Gleichung 9.9 aufgetragen. Die Inklination des Dipols wurde als  $\phi = \pi/2$  beibehalten. Variiert wurde der Abstand des Dipols von der Grenzfläche von  $z_0 = 0$  nm (rot/dunkelgrau) über  $z_0 = 20$  nm (grün/hellgrau) zu  $z_0 = 30$  nm (schwarz); zur Wahl von  $z_0 = 30$  nm siehe unten. (a) stellt die Verteilung der Transmission ( $ADF_T$ ), (b) diejenige der Reflexion ( $ADF_R$ ) dar. Durch die Integration über alle Polarwinkel verbinden sich die Keulen der Transmission in direkte Vorwärtsrichtung mit den in die verbotenen Zonen zeigenden Streu-



**Abbildung 9.12:** Winkelabhängige Verteilungsfunktion ADF in (a) Transmission und (b) Reflexion der Abstrahlung eines Dipols an der Grenzfläche Luft – ZnO:Al. Berechnung nach Gleichung 9.9 für eine Dipolinklination von  $\phi = \pi/2$  bei einer Wellenlänge von 500 nm. Der Abstand des Dipols von der Grenzfläche wurde von  $z_0 = 0$  nm (rot/dunkelgrau) über  $z_0 = 20$  nm (grün/hellgrau) bis  $z_0 = 30$  nm (schwarz) variiert.

anteilen. Eine Entfernung des Dipols von der Grenzfläche führt zu einer Verringerung des Streuanteils in die trapped modes. Zudem steigt der Reflexionsanteil. Die generelle Form der Verteilungsfunktionen bleibt jedoch durch diese Serie mit einem Abstand von bis zu 30 nm erhalten.

Die Theorie nach Mertz [12] liefert den ersten Satz fundamentaler Eingangsgrößen für die optische Modellierung plasmonischer Effekte am Beispiel von Nanoteilchen. Die Betrachtung des Nanoteilchens als in der Resonanz oszillierender Dipol an einer Grenzfläche erlaubte die Ableitung der winkelabhängigen Leistungsverteilung der Streuung (s. Abb. 9.10). Sie zeigt Streubeiträge in Bereiche, die sonst der Totalreflexion unterliegen und begründet so das Potenzial der Lichteinkopplung durch Nanoteilchen an Grenzflächen. Bei Betrachtung der Grenzflächen des Systems ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas zeichnete sich besonders der direkte Kontakt zum Absorber (CdS – CuGaSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F), sowie die Vorderseite Luft – ZnO:Al durch hohe Streuung in die eigentlich verbotenen Bereiche aus. Der Anteil des in diese trapped modes gestreuten Lichts wächst mit größerer Differenz der Brechungsindizes der Materialien der Grenzfläche. Mit einem zunehmenden Abstand  $z_0$  des Dipols von der Grenzfläche sinkt er hingegen. Für verschiedene  $z_0$  wurden die winkelabhängigen Verteilungsfunktionen (ADF) berechnet. Sie stellen Eingangsdaten für die Integration plasmonischer Effekte in die optische Modellierung dar (vgl. Abschnitt 9.3.4). Mit der Einführung eines endlichen Abstands des Dipols von der Grenzfläche wurde bereits in diesem Ansatz auf eine Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung des Nanoteilchens (als Quelle der Dipolstrahlung) hingearbeitet. Weitere Aspekte werden im folgenden Abschnitt 9.3.2 diskutiert.

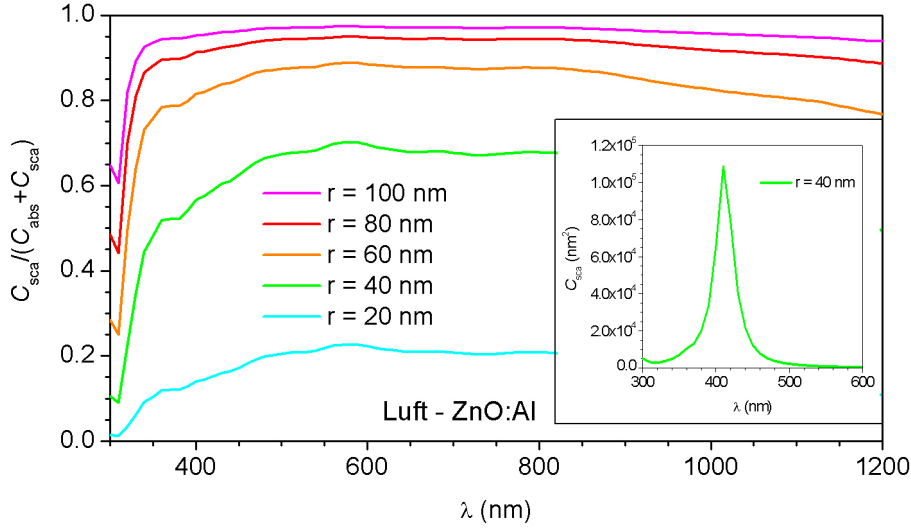
### 9.3.2 Absorptions- und Streuquerschnitt von Nanoteilchen

Die Berechnungen nach Mertz (vgl. Abschnitt 9.3.1) erfassen ein mit Oberflächenplasmonen verbundenes Metall-Nanoteilchen als Dipol, der verlustfrei in seiner Resonanz oszilliert. Wird die endliche Ausdehnung des Nanoteilchens berücksichtigt, so tritt zusätzlich zum Streubeitrag ein Absorptionsanteil auf. Mit dem optischen Verhalten von kleinen Teilchen beschäftigte sich Mie bereits 1908 [13]. Absorption und Streuung als Funktion der Teilchengröße liefern die Bedingungen für bestmögliche Streuung und wenig Absorptionsverluste. Die Betrachtungsweise liefert zusätzliche Aussagen über die Lage der Plasmonen-Resonanz, die in der Theorie von Mertz [12] nicht enthalten sind.

Für Absorption und Streuung werden in der Mie-Theorie Querschnitte angegeben, die eine Funktion der Polarisation  $\alpha$  (s. Gl. 9.1 bzw. 9.3) und damit der Teilchengröße sind. Es gilt für den Absorptionsquerschnitt [68]

$$C_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha] \quad (9.10)$$

und für den Streuquerschnitt



**Abbildung 9.13:** Streueffizienz  $C_{sca}/(C_{sca} + C_{abs})$  eines Silber-Nanoteilchens an der Grenzfläche Luft – ZnO:Al. Gezeigt ist das wellenlängenabhängige Verhalten für verschiedene Radien  $r$  des sphärischen angenommenen Teilchens. Der Einsatz zeigt den Streuquerschnitt eines Silber-Nanoteilchens mit 40 nm Radius.

$$C_{sca} = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2 . \quad (9.11)$$

Aufgrund der Definition von  $\alpha$  gemäß Gleichung 9.1 für sphärische und Gleichung 9.3 für ellipsoide Teilchen gelten die Proportionalitäten

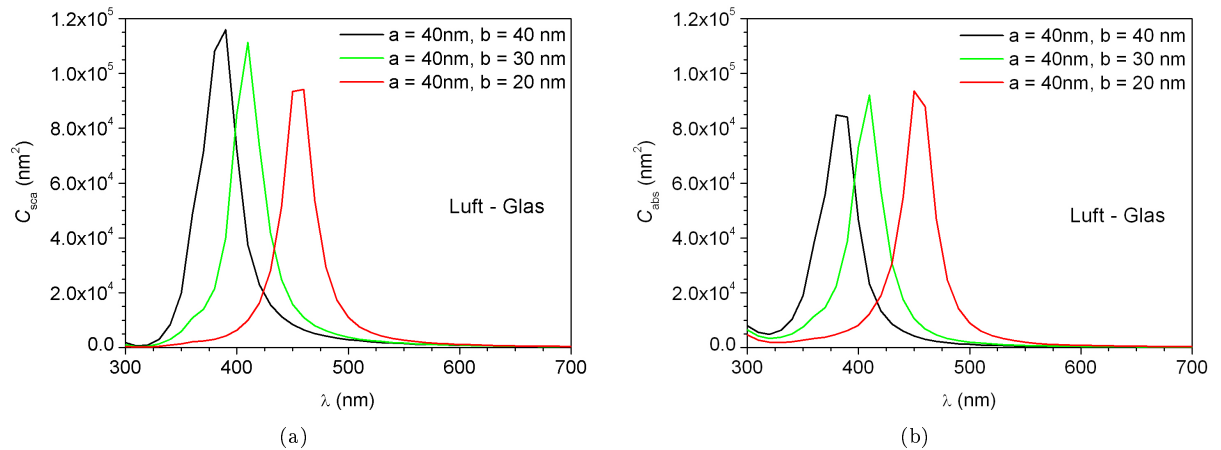
$$C_{abs} \propto V \propto \begin{cases} r^3 & \text{(sphärisch)} \\ abc & \text{(ellipsoidal)} \end{cases} \text{ bzw.} \quad (9.12)$$

$$C_{sca} \propto V^2 \propto \begin{cases} r^6 & \text{(sphärisch)} \\ (abc)^2 & \text{(ellipsoidal)} \end{cases} , \quad (9.13)$$

mit der Bestimmung des Volumens  $V$  durch den Radius  $r$  im sphärischen bzw. die Hauptachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  im ellipsoidalen Fall. Während  $C_{abs}$  proportional zu  $r^3$  bzw. jeder Hauptachse  $a$ ,  $b$  und  $c$  ist, hängt  $C_{sca}$  quadratisch vom Volumen und damit von  $r^6$  bzw.  $a^2$ ,  $b^2$  und  $c^2$  ab. Große Teilchen streuen stärker, für kleine dominiert die Absorption. Die Streueffizienz, definiert als  $C_{sca}/(C_{sca} + C_{abs})$ , wächst mit dem Volumen (d.h. dem Teilchenradius), da sie als  $1/(1 + \frac{C_{abs}}{C_{sca}}) \propto 1/(1 + 1/V)$  (vgl. Gl. 9.12 und 9.13). Dieses Verhalten illustriert Abbildung 9.13 für ein Silber-Nanoteilchen an der Grenzfläche von Luft zu ZnO:Al. Als zu berücksichtigende dielektrische Funktionen in Gleichung 9.1 ergeben sich  $\epsilon_{Ag}$  für  $\epsilon_m$ , sowie  $\epsilon_{Luft}$  und  $\epsilon_{ZnO:Al}$  als Mischbeiträge gemäß Gleichung 9.5 für  $\epsilon_d$ . Die verwendeten Werte für Silber beruhen auf den Angaben von [69], diejenigen von ZnO:Al auf den Daten aus Tabelle 1 im Anhang D. Der Radius der sphärischen angenommenen Teilchen wurde schrittweise von 20 bis 100 nm erhöht. Während die Streueffizienz für Teilchen mit einem Radius von 20 nm nur maximal 20 % beträgt, steigt sie für einen Radius von 100 nm auf 95 % an. Eine Streueffizienz von über 80 % ist ab einem Radius von 60 nm zu erwarten. Nanoteilchen mit einem Radius ab 40 nm sind notwendig, damit die Streuung die Absorption übersteigt. Der Einsatz in Abbildung 9.13 zeigt den Streuquerschnitt  $C_{sca}$  selbst eines Silber-Nanoteilchens mit  $r = 40$  nm. Klar sichtbar ist die Resonanz bei  $\lambda \approx 400$  nm.

Absorptions- und Streuquerschnitt von Silber-Nanoteilchen an der Grenzfläche Luft – Glas sind in Abbildung 9.14 dargestellt. Der Fall Luft – Glas wurde gezeigt, um die Referenzdaten für die folgenden Modellierungen zu verdeutlichen. Die Form der Nanoteilchen wurde gemäß experimentellen Beobachtungen variiert. Diese zeigten eine ellipsoide Verformung (besonders bei größeren Teilchen) in der Ebene der Grenzfläche (vgl. Abb. 9.15). Beispielhaft wurde für das Nanoteilchen ausgehend von einem Ellipsoid mit gleichen Hauptachsen  $a = b = 40$  nm (sphärisch;  $c = 40$  nm = const. für die dritte Dimension) zunächst die kleine Hauptachse auf  $b = 30$ , dann weiter auf  $b = 20$  nm reduziert. Mit der zunehmenden Verformung





**Abbildung 9.14:** (a) Streuquerschnitt  $C_{sca}$  und (b) Absorptionsquerschnitt  $C_{abs}$  eines Silber-Nanoteilchens an der Grenzfläche Luft - (Natronkalk-)Glas. Das Teilchen wurde ellipsoidal angenommen mit Länge der großen Hauptachse  $a = 40 \text{ nm}$  und Variation der kleinen Hauptachse von  $b = 40 \text{ nm}$  (- sphärisch, in schwarz) über  $b = 30 \text{ nm}$  (in grün/hellgrau) zu  $b = 20 \text{ nm}$  (in rot/dunkelgrau). Die Länge der dritten Achse war  $c = a = 40 \text{ nm}$ .

verschiebt sich die Lage des Resonanzpeaks von 385 nm (schwarze Kurve für  $a = 40 \text{ nm}$ ,  $b = 40 \text{ nm}$ ) über 410 nm (grüne/hellgraue Kurve für  $a = 40 \text{ nm}$ ,  $b = 30 \text{ nm}$ ) zu 455 nm (rote/dunkelgraue Kurve für  $a = 40 \text{ nm}$ ,  $b = 20 \text{ nm}$ ). Außerdem ist zu erkennen wie durch die Abnahme des Teilchenvolumens (bedingt durch die Reduzierung von  $b$ ) die Höhe des Streupeaks merklich sinkt ((a), vgl. Gl. 9.13). Der Absorptionspeak erfährt aufgrund geringerer  $V$ -Abhängigkeit keine deutliche Höhenänderung ((b), vgl. Gl. 9.12).

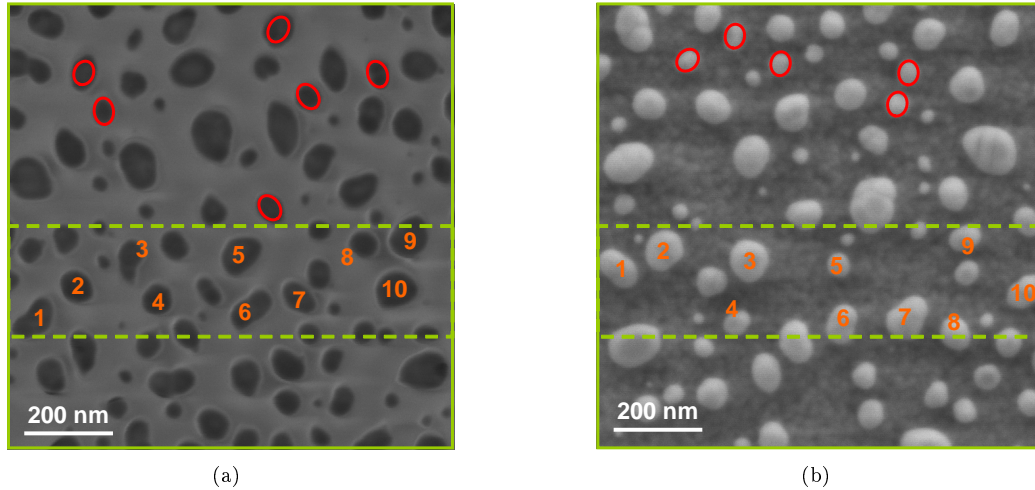
Während sich die Streueffizienz als Verhältnis von Streuquerschnitt zur Summe aus Streu- und Absorptionsquerschnitt zwischen 0 und 1 bewegt, tragen  $C_{sca}$  und  $C_{abs}$  die Einheiten  $\text{nm}^2$  und nehmen Werte bis zur Größenordnung  $10^6$  an. Im Blick auf eine Anwendung in der geometrischen Optik, die sich im Wertebereich von 0 bis 1 bewegt, ist dies nicht geeignet. Es musste eine Konvertierung der Ergebnisse der Streutheorie zu in der Optik anwendbaren Werten gefunden werden. Informationen hierzu kamen aus experimentellen Beobachtungen, die im Zusammenhang mit Abbildung 9.17 und 9.19 dargestellt werden.

Als Ergebnisse dieses Abschnitts resultieren: 1) Große Teilchen streuen stärker, bei kleinen überwiegt die Absorption. Für sphärische Silber-Nanoteilchen ab einem Radius von 40 nm übersteigt die Streueffizienz 60 %, ab 80 nm werden über 90 % erreicht. 2) Die Wellenlänge der Plasmonenresonanz ist durch die dielektrischen Funktionen der Materialien bestimmt. Sie verschiebt sich zudem mit einer ellipsoidalen Verformung der Teilchen ins Rote. Als Parameter für die Plasmonenmodellierung sind wellenlängenabhängige Absorption und Streuung in Form von Querschnitten abgeleitet.

### 9.3.3 Modellierungsparameter aus experimentellen Beobachtungen

Theoretische Berechnungen nach Mertz ([12] und Abschnitt 9.3.1), sowie Mie ([13] und Abschnitt 9.3.2) liefern die Grundlagen für die Beschreibung plasmonischer Streuung durch Nanoteilchen. Hinsichtlich einer Kombination der Theorien und ihrer Anwendung auf die geometrische Optik sind zusätzliche Informationen notwendig. Weitere Parameter der Plasmonenmodellierung werden in diesem Abschnitt aus experimentellen Daten extrahiert. Untersucht werden Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen, sowie optische Messungen.

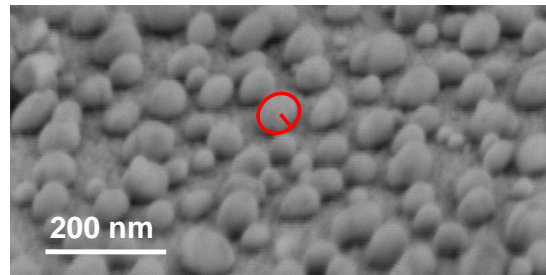
In Abschnitt 9.2.1 wurden Rasterelektronenmikroskopie (SEM) -Bilder von Nanoteilchen zur Illustration ihrer Bildung aus dünnen Metallfilmen dargestellt. Abbildung 9.15 zeigt ergänzend hierzu zwei SEM-Aufnahmen von typischen Nanoteilchen, die durch thermische Nachbehandlung eines 12 nm dicken Silberfilms erhalten wurden. Die Teilchenbildung auf Glas (C108\_Glas\_ann in (a)) und ZnO:Al (C108\_ZnO:Al/Quarz in (b)) ist hinsichtlich Größe und Verteilung ähnlich. Unterschiede im Kontrast der Bilder waren auf die unterschiedliche Aufladung des isolierenden (Glas) bzw. des halbleitenden Materials (ZnO:Al) zurückzuführen. Dadurch erschienen die Teilchen einmal heller, das andere Mal dunkler als das Substrat. Zur Extraktion von Informationen für die optische Modellierung sind einerseits rote Ellipsoide in die Bilder eingezeichnet. Mit einer Abmessung von große Hauptachse  $a \approx 40 \text{ nm}$  und kleine Hauptachse  $b \approx 30 \text{ nm}$  (im entsprechenden Maßstab) umschreiben sie ein Teilchen mittlerer Größe.



(a)

(b)

**Abbildung 9.15:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme von Silber-Nanoteilchen gebildet durch thermische Nachbehandlung eines 12 nm dicken Silberfilms auf (a) Glas und (b) ZnO:Al/Quarz (Proben C108\_Glas\_ann bzw. C108\_ZnO:Al/Quarz\_ann, vgl. Tab. 9.2). Ellipsen mit Hauptachsen  $a \approx 40$  und  $b \approx 30$  nm sind als Hilfsobjekte für die Bestimmung der mittleren Größe der Nanoteilchen eingezeichnet. Auf einem Ausschnitt von  $1/4 \mu\text{m}^2$  wurde zudem eine Zählung der Teilchen vorgenommen (Nummern 1-10).



(a)

**Abbildung 9.16:** Rasterelektronenmikroskopische Abbildung unter einem Kippwinkel von  $70^\circ$ : Silber-Nanoteilchen aus einem thermisch behandelten 12 nm Silberfilm auf ZnO:Al/Quarz (Probe C108\_ZnO:Al/Quarz\_ann, vgl. Tab. 9.2). Eine Ellipse mit halber Höhe  $c \approx 35$  nm ist als Hilfsobjekte zur Größenbestimmung eingezeichnet.

Abbildung 9.16 zeigt zusätzlich die Querschnittsaufnahme der Probe C108\_ZnO:Al/Quarz (für Details zu den Proben vgl. Tab. 9.2). Obwohl die Nanoteilchen – wie in der Aufsicht gesehen – eine deutliche ellipsoidale Verformung in der Ebene aufweisen, sind sie kaum abgeflacht. Für ein Teilchen typischer Größe liefert die Bestimmung der halben Höhe  $c \approx 35$  nm. Für den Dipol, der das Nanoteilchen in der Beschreibung nach Mertz [12] repräsentiert, wurde ein Abstand  $z_0$  von der Grenzfläche angenommen, der in etwa die Hälfte von  $c$  beträgt. Dies berücksichtigt, dass der Dipol in der Beschreibung nach Mertz zwar von der Grenzfläche entfernt, nicht jedoch das angrenzende Material geändert wird: das Nanoteilchen mit endlicher Ausdehnung verbleibt weiterhin an der Grenzfläche, auch wenn sich sein Zentrum davon entfernt. Im konkreten Fall kleiner Teilchen war  $z_0 = 20$  nm.

Aus den Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen stehen einerseits wichtige Information über mittlere Teilchengröße und -form zur Verfügung. Andererseits ließen sich die Teilchendichte und -verteilung entnehmen. Auf einem viertel Quadrat- $\mu\text{m}$  – begrenzt durch die grün gestrichelten Linien – ist in Abbildung 9.15 eine grobe Zählung der Teilchen erfolgt. Auf beiden Substraten fanden sich ca. 10 Teilchen, woraus auf eine Teilchendichte von  $40/\mu\text{m}^2$  geschlossen wird. Jedem Teilchen ist demnach eine Fläche von  $A_m = 2.5 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$  zuzuschreiben. Die Fläche eines Teilchens selbst betrug  $A = 2 \cdot 40 \cdot 30 \cdot \pi \text{ nm}^2 \approx 7.5 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ . Dies entsprach einem Bedeckungsgrad von  $A_{g\text{perc}} \approx 30 \%$ .

Mit  $A_m$  ist die wichtige Größe für die Konvertierung von  $C_{\text{abs}}$  und  $C_{\text{sca}}$  zu Größen der geometrischen Optik mit einem Wertebereich von 0 bis 1 gegeben. Absorptions- und Streuquerschnitt können Werte

annehmen, die selbst die Teilchengröße deutlich übersteigen. Zu ihrer Reskalierung sind sie auf die gesamte Querschnittsfläche eines Teilchens zu beziehen. Wie in Abbildung 9.17 veranschaulicht, kann es zur Überlappung von Querschnittsflächen (schwarze Kreise) verschiedener Teilchen (grau schraffiert gezeichnet) kommen. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Modellen ist die Wechselwirkung zwischen den Teilchen nicht berücksichtigt. Daher wurde die mittlere Fläche pro Teilchen  $A_m$  (gezeichnet als Quadrate) gerade so gewählt, dass die Flächen der verschiedenen Teilchen dicht liegen. Auf diese Fläche sind Streu- und Absorptionsquerschnitt eines Teilchens zu beziehen. Ein einzelner Wert  $A_m$  entspricht einer  $\delta$ -förmigen Verteilung von Querschnittsflächen. Realistisch ist von einer stärker Gaußschen Verteilung auszugehen. Um dem Rechnung zu tragen, wurden zwei weitere Flächen  $A_l$  und  $A_h$  eingeführt. Sie bezeichnen die minimale und die maximale Fläche, die einem Teilchen im Rahmen der experimentellen Beobachtungen zustehen kann. Es gilt  $A_m \in [A_l, A_h]$ . Berechnungen erfolgten für  $A_m$ ,  $A_l$  und  $A_h$  gefolgt von Mittelung der Resultate. Die folgenden Überlegungen werden exemplarisch für  $A_m$  gezeigt.

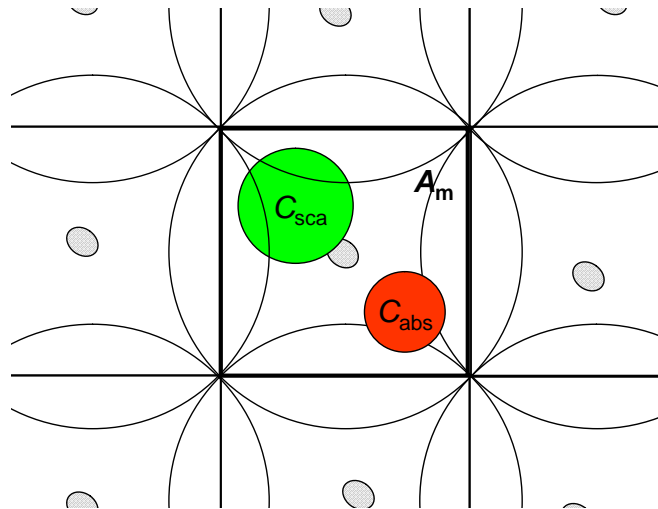
Die mittlere Fläche pro Teilchen  $A_m$  ist also einerseits Reskalierungsfaktor für  $C_{\text{abs}}$  und  $C_{\text{sca}}$ . Zudem darf die Summe von Absorptions- und Streuquerschnitt (rot/dunkelgrau bzw. grün/hellgrau in Abb. 9.17 eingezeichnet) die einem Teilchen zur Verfügung stehende Fläche nicht übersteigen, so dass  $A_m$  andererseits als Abschneidewert eingesetzt wurde. Dies stellte sicher, dass aufgrund der Bedingung

$$C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}} \leq A_m \quad (9.14)$$

für die reskalierten Größen der Nanoteilchenabsorption ( $A_{\text{nano}}$ ), -transmission ( $T_{\text{nano}}$ ) und -reflexion ( $R_{\text{nano}}$ ) in der geometrischen Optik gilt:

$$A_{\text{nano}} + T_{\text{nano}} + R_{\text{nano}} = C_{\text{abs}}/A_m + C_{\text{sca}}/A_m \leq 1. \quad (9.15)$$

Der Beitrag der Streuung war in den Berechnungen von  $C_{\text{sca}}$  nach Mie (s. Gl. 9.11) nur in der Summe zugänglich. Seine Aufteilung zu Transmission und Reflexion der Nanoteilchen ( $T_{\text{nano}}$  und  $R_{\text{nano}}$ ) erfolgte ausgehend von den Berechnungen nach Mertz für das vorwärts- und rückwärts gestreute Licht (vgl. Abb. 9.10 und Tab. 9.4), Details siehe Abschnitt 9.3.4.

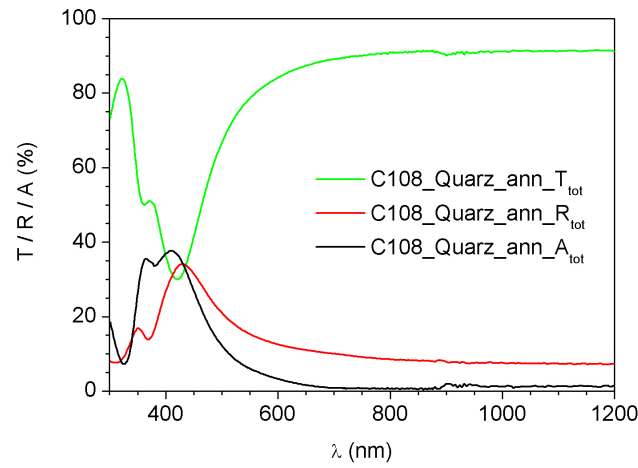


**Abbildung 9.17:** Schematische Darstellung der Querschnittsflächen von (grau schraffiert gezeichneten) Nanoteilchen. Während sich die kreisförmigen Bereiche überlappen, sind die quadratischen Flächen  $A_m$  gerade so gewählt, dass sie dicht liegen. Absorptions- und Streuquerschnitt sind in rot/dunkelgrau bzw. grün/hellgrau exemplarisch eingezeichnet.

Bislang wurde nur die plasmonische Streuung durch die Nanoteilchen diskutiert. In optischen Messungen von Nanoteilchen zwischen zwei Dielektrika wird jedoch auch eine Wechselwirkung des Lichts mit der Grenzfläche, an der die Nanoteilchen angebracht sind, beobachtet. Diesen ‘Hintergrundbeitrag’ illustriert Abbildung 9.18. Gezeigt sind totale Transmission (in grün/hellgrau), Reflexion (in rot/dunkelgrau) und daraus gemäß Gleichung 3.2 berechnete Absorption (in schwarz) eines thermisch nachbehandelten 12 nm Silberfilms auf Quarz (Probe C108\_Quarz\_ann, vgl. Tab. 9.2). Die Resonanz der plasmonischen Streuung bei  $\lambda \approx 450$  nm ist als Minimum in Transmission, sowie Maximum in Reflexion und Absorption deutlich

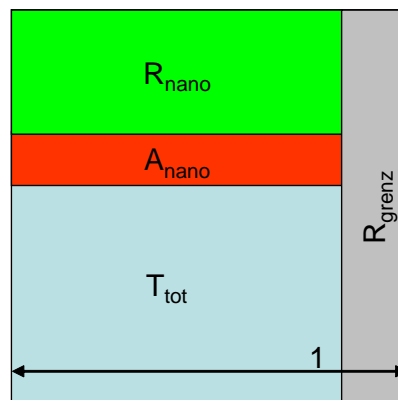
zu erkennen. Für Wellenlängen  $\lambda \geq 800$  nm sinkt die Reflexion allerdings nicht – wie ausgehend von rein plasmonischer Streuung mit Resonanz bei 450 nm zu erwarten – auf Null ab. Vielmehr nähert sie sich einem konstanten Wert von 8 %. Für den Beitrag der Grenzflächenreflexion spielen einerseits die beiden Dielektrika, an deren Grenze die Nanoteilchen angebracht sind, eine Rolle. Doch auch die Durchmischung des Umgebungsmaterials mit dem Metall der Teilchen in einem der Bedeckung entsprechendem Verhältnis ist zu berücksichtigen.

Eine Modellierung des Grenzflächensystems Luft – Silber-Luft-Mix – Quarz in SunShine ([11] und Anhang A.2) bestätigte den experimentell bestimmten Wert von 8 %. Für den Brechungsindex der Schicht Silber-Luft-Mix wurde eine arithmetische Mittelung der Brechungsindizes der einzelnen Materialien mit einem Anteil, der dem Bedeckungsgrad  $A_{g_{perc}}$  entspricht, vorgenommen. Der mit diesen theoretischen Berechnungen bestätigte ‐Hintergrundbeitrag‐ ist bei der vollständigen Beschreibung von Nanoteilchen an einer Grenzfläche zu berücksichtigen.



**Abbildung 9.18:** Optische Spektren der Probe C108\_Quarz\_ann (Nanoteilchen aus einem thermisch nachbehandelten 12 nm Silberfilm auf Quarz, vgl. Tab. 9.2): gemessene totale Transmission  $T_{tot}$  und Reflexion  $R_{tot}$ , sowie daraus berechnete (Gl. 3.2) Absorption  $A_{tot}$ .

Abbildung 9.19 fasst die verschiedenen auftretenden Beiträge der Streuung von Nanoteilchen an einer Grenzfläche zusammen: Ein Teil des einfallenden Lichts wird unmittelbar von der Grenzfläche reflektiert – gekennzeichnet durch  $R_{grenz}$ . Das mit den Nanoteilchen wechselwirkende Licht wird teilweise von ihnen absorbiert ( $A_{nano}$ ), zu einem Anteil aber auch reflektiert ( $R_{nano}$ ). Der verbleibende Beitrag des Lichtes, der das System in Transmission verlässt,  $T_{tot}$ , ergibt sich als Differenz von  $1 - A_{nano} - R_{nano} - R_{grenz}$ , so dass die Bedingungen der geometrischen Optik erfüllt werden.



**Abbildung 9.19:** Wechselwirkung von Licht mit Metall-Nanoteilchen an einer Grenzfläche zweier Dielektrika: Darstellung der Größen Reflexion durch die Grenzfläche ( $R_{grenz}$ ), Reflexion und Absorption durch die Nanoteilchen ( $R_{nano}$  und  $A_{nano}$ ), sowie verbleibende Transmission  $T_{tot}$  entsprechend geometrischer Optik (Normierung auf 1).

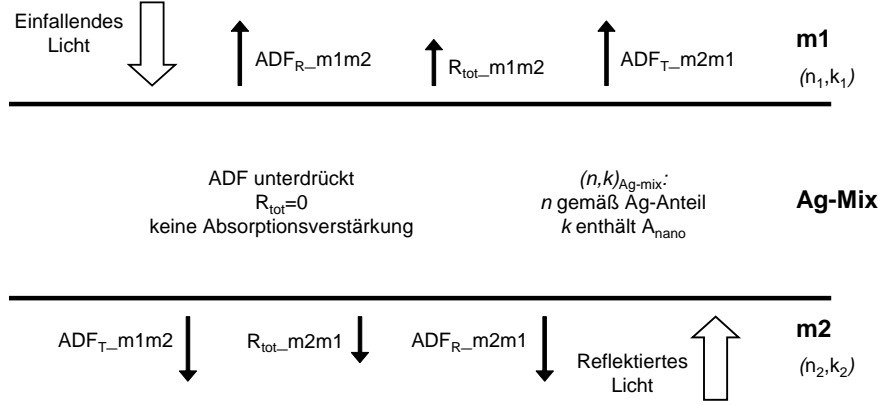
Die gezeigten experimentellen Untersuchungen geben essentielle Informationen für die Modellierung plasmonischer Effekte durch Nanoteilchen. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen erlauben die Bestimmung von Teilchengröße, -form und -dichte. Mit der mittleren Fläche pro Teilchen liefern sie den Reskalierungsfaktor für Absorptions- und Streuquerschnitt aus der Mie-Theorie (s. Abschnitt 9.3.2). Optischen Messungen zeigten einen zusätzlichen Reflexionsbeitrag der Grenzfläche, der in den Theorien von Mertz ([12] und Abschnitt 9.3.1), sowie Mie ([13] und Abschnitt 9.3.2) nicht enthalten war. Er ist bei einer umfassenden Beschreibung plasmonischer Streuung durch Nanoteilchen an einer Grenzfläche zu berücksichtigen. Insgesamt wurden die Größen Reflexion durch die Grenzfläche, Reflexion und Absorption durch die Nanoteilchen, sowie gesamte Transmission spezifiziert und liefern die Grundlage für Beschreibungen in der geometrischen Optik.

### 9.3.4 Ansatz zur optischen Modellierung plasmonischer Effekte

Ziel war die Integration plasmonischer Effekte in die optische Modellierung, um dadurch Aussagen über eine potenzielle Absorptionsverstärkung ableiten zu können. Der theoretische Hintergrund zur Beschreibung plasmonischer Streuung wurde in den Abschnitten 9.3.1 und 9.3.2 abgeleitet. Ergänzt wird er durch die zusätzlichen Informationen aus experimentellen Beobachtungen (s. Abschnitt 9.3.3). Die damit bereitgestellten Parameter der Plasmonenmodellierung werden in diesem Abschnitt umfassend miteinander verknüpft. So liefern sie die Eingangsdaten für die Integration von Plasmonenstreuung in die dünnschichtoptische Modellierung.

Die Idee zur Modellierung plasmonischer Effekte bestand darin, das optische Verhalten der Nanoteilchen in den SunShine-Simulator [11] erstmalig zu integrieren. Die Möglichkeit hierzu bildet die Option, Streuung an rauen Grenzflächen in umfassender Weise in der Multi-Dünnschichtmodellierung zu berücksichtigen. Wie in Zusammenhang mit Abbildung 9.18 gezeigt, setzt sich die Streuung von Nanoteilchen an einer Grenzfläche aus einem annähernd konstanten Anteil der Grenzflächenreflexion (sichtbar bei großen Wellenlängen) und einem resonanten Beitrag der Plasmonenstreuung (im Beispiel um 500 nm) zusammen. In optischer Modellierung wird in der einfachsten Betrachtungsweise die Streuung an einer (ebenen) Grenzfläche rein spekulär behandelt. Für raue Grenzflächen kann auftretende winkelabhängige Streuung des transmittierten und reflektierten Lichts in Form der Verteilungsfunktionen  $ADF_T$  und  $ADF_R$  berücksichtigt werden. Für Nanoteilchen sind der genannte spekuläre und der winkelabhängige Anteil zu kombinieren. Zusätzlich sind unterschiedliche ADF-Funktionen nicht nur für Transmission und Reflexion, sondern auch in Bezug auf die Einfallrichtung des Lichts zu spezifizieren: es werden  $ADF_{T\_m1m2}$ ,  $ADF_{T\_m2m1}$ ,  $ADF_{R\_m1m2}$  und  $ADF_{R\_m2m1}$  unterschieden.  $m1$  und  $m2$  stehen hierbei für die beiden Materialien der Grenzfläche, so dass der Index  $\_m1m2$  bzw.  $\_m2m1$  die Lichtrichtung beschreibt. Die Integration dieser Parameter lässt sich im Modell durch Einfügen einer künstlichen Schicht an der Grenzfläche vornehmen. Abbildung 9.20 zeigt die Konfiguration dieser Schicht Ag-Mix, die die (Silber-) Nanoteilchen eingebettet in ihrem Umgebungsmedium mit dem realistischen Mischverhältnis repräsentiert. Sie befindet sich zwischen den beiden Materialien  $m1$  und  $m2$ . Die Zuordnung der ADF-Funktionen für die verschiedenen Richtungen ist eingetragen. Innerhalb der Schicht findet keine Veränderung der Lichtführung statt: nach innen gerichtete ADF ist unterdrückt, totale Reflexion gleich Null gesetzt und eine mögliche Absorptionsverstärkung durch mehrfaches Durchlaufen der Schicht wird ausgeschlossen. Die nach außen gerichtete Reflexion an den Grenzflächen ( $R_{tot\_m1m2}$  bzw.  $R_{tot\_m2m1}$ ) wird entsprechend der theoretisch berechneten Werte erzwungen. Die Absorption durch die Nanoteilchen ( $A_{nano}$ ) wird über den Imaginärteil des komplexen Brechungsindex der Mischschicht  $k_{Ag-mix}$  ins System eingebracht. Der Realteil  $n_{nano}$  berechnet sich in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades anteilig aus den Werten von Silber und Umgebungsmaterial.

Ausgehend von Abbildung 9.20 sind die geforderten Eingangsgrößen für die Modellierung plasmonischer Effekte in SunShine bestimmt:  $ADF_T$ ,  $ADF_R$  und  $R_{tot}$  – jeweils für die Richtungen  $\_m1m2$  und  $\_m2m1$ , sowie  $(n, k)_{Ag-mix}$  der Silber-Schicht sind bereitzustellen. Sie können abgeleitet werden aus den Parametern, die in den Abschnitten 9.3.1 - 9.3.3 eingeführt wurden. Diese Parameter der Plasmonenmodellierung sind (vgl. Abb. 9.21): 1) Aus Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (s. Abb. 9.15 und 9.16) die Teilchengröße und -form, bestimmt durch große Hauptachse  $a$ , kleine Hauptachse  $b$  und halbe Höhe  $c$ ; letztere lieferte den Abstand  $z_0$  des Dipols von der Grenzfläche (in der Berechnung nach Mertz [12]); weiterhin die mittlere einem Teilchen zuzuschreibende Fläche  $A_m$  im Intervall  $[A_l, A_h]$ , sowie der Bedeckungsgrad der Grenzfläche mit Silber  $Ag_{perc}$ . 2) Aus Berechnungen nach Mertz die winkelabhängige Streufunktion eines Dipols an einer Grenzfläche (s. Gl. 9.9); außerdem den Anteil des reflektierten Lichts  $r_{anteil}$ . 3) Aus der Mie-Theorie Absorptions- und Streuquerschnitt  $C_{abs}$  bzw.  $C_{sca}$  des Nanoteilchens (s. Gl. 9.10



**Abbildung 9.20:** Einbau der Parameter zur Berücksichtigung plasmonischer Effekte in der SunShine-Modellierung. Die Mischschicht Ag-Mix mit komplexem Brechungsindex  $(n, k)_{\text{Ag-mix}}$  befindet sich zwischen den beiden Materialien m1 und m2. Die auf die Grenzflächen angewandten Werte von ADF, sowie die speziellen Optionen für die Schicht sind angegeben.  $R_{\text{tot}}$  steht für die Gesamtreflexion an der jeweiligen Position,  $A_{\text{nano}}$  für die Absorption in den Nanoteilchen.

und 9.11). 4) Aus optischen Messungen (s. Abb. 9.18) und bestätigt durch SunShine-Simulationen die Hintergrundreflexion des Grenzflächensystems Material m1 – Ag-Mix – Material m2:  $R_{\text{grenz}}$ .

Eine Verknüpfung dieser Parameter der Plasmonenmodellierung führte auf die geforderten Eingangsdaten für SunShine. Abbildung 9.21 veranschaulicht, wie aus den verschiedenen Theorien und Experimenten (linke Spalte) zunächst die einzelnen Parameter der Modellierung und schließlich die Eingangsdaten für SunShine (rechte Spalte) gewonnen wurden.

Die winkelabhängigen Verteilungsfunktionen ADF für die Lichtstreuung an Nanoteilchen ergaben sich direkt aus den Berechnungen nach Mertz ([12] und Gl. 9.9). Hierbei wurde der aus den SEM-Abbildungen abgeleitete Abstand des Dipols von der Grenzfläche  $z_0$  berücksichtigt. Zudem lieferten die Streufunktionen Informationen über den reflektierten Anteil des gestreuten Lichts (vgl. Tab. 9.4). Er erhielt die Bezeichnung  $r_{\text{anteil}}$  und genügt der Beziehung

$$r_{\text{anteil}} = R_{\text{nano}} / (R_{\text{nano}} + T_{\text{nano}}) , \quad (9.16)$$

mit  $R_{\text{nano}}$  und  $T_{\text{nano}}$  der Reflexion bzw. Transmission der Nanoteilchen. Dieser Reflexionsanteil spielte bei der Aufteilung von  $C_{\text{sca}}$  eine Rolle (s.u.). Damit sind zunächst die Eingangsgrößen  $ADF_{\text{T}}$  und  $ADF_{\text{R}}$ , jeweils für beide Richtungen, abgeleitet.

Die Mie-Theorie [13] lieferte Absorption und Streuung als Querschnitte ( $C_{\text{abs}}$ , s. Gl. 9.10 und  $C_{\text{sca}}$ , s. Gl. 9.11). Ihre Umskalierung zu Werten der geometrischen Optik konnte durch Bezug auf die einem Teilchen zur Verfügung stehende Fläche  $A_{\text{m}}$  vorgenommen werden (vgl. die Ausführungen in Abschnitt 9.3.3). Die Aufteilung der Streuung zu Transmission und Reflexion erfolgte ausgehend vom Reflexionsanteil  $r_{\text{anteil}}$  wie aus den Berechnungen nach Mertz erhalten (s. Gl. 9.16). Es ergaben sich somit für Absorption  $A_{\text{nano}}$ , Reflexion  $R_{\text{nano}}$  und Transmission  $T_{\text{nano}}$  der Nanoteilchen:

$$A_{\text{nano}} = C_{\text{abs}} / A_{\text{m}} , \quad (9.17)$$

$$R_{\text{nano}} = C_{\text{sca}} / A_{\text{m}} \cdot r_{\text{anteil}} \text{ und} \quad (9.18)$$

$$T_{\text{nano}} = C_{\text{sca}} / A_{\text{m}} \cdot (1 - r_{\text{anteil}}) . \quad (9.19)$$

$A_{\text{nano}}$  wurde mit Hilfe von  $T_{\text{nano}}$  als

$$k_{\text{Ag-mix}} = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \frac{A_{\text{nano}} + T_{\text{nano}}}{T_{\text{nano}}} \quad (9.20)$$

(s. auch Gl. 3.2, 3.4 und 3.5) zum Imaginärteil des komplexen Brechungsindex der Silber-Mischschicht mit Dicke  $d$  umgerechnet. Der Realteil  $n_{\text{Ag-mix}}$  ergab sich als arithmetisches Mittel der Brechungsindizes

<u>Untersuchung</u>	<u>Information für Modellierung</u>	<u>Parameter Plasmonenmodellierung</u>	<u>Eingangsdaten SunShine</u>
SEM-Abbildungen $\Rightarrow$	<b>Teilchengröße und -form</b> (+ Fläche pro Teilchen)	$\Rightarrow$ $a, b$ (Hauptachsen d. Ellipse) $c \rightarrow z_0$ (Abstand Dipol – Grenzfläche) $A_m, A_l, A_h$ (Fläche pro Teilchen) $Ag_{perc}$ (Bedeckungsgrad)	$n_{Ag-mix}$ (Brechungsindex Ag-Mix)
Mertz-Berechnungen $\Rightarrow$	<b>Winkelabhängige Streufunktion</b> (+ Vorwärts- bzw. Rückwärtsstreuung)	$\Rightarrow$ $r_{anteil}(R_{nano}/(R_{nano}+T_{nano}))$	$ADF_T, ADF_R$
Mie-Theorie $\Rightarrow$	<b>Absorption / Streuung</b> (zu reskalieren)	$\Rightarrow$ $C_{abs}, C_{sca}$ (Abs.-/Streuquerschnitt)	$k_{Ag-mix}$ (aus $A_{nano}$ )
Optik-Messungen $\Rightarrow$	<b>Hintergrundreflexion</b>	$\Rightarrow$ $R_{grenz}$ (Hintergrundreflexion)	$R_{tot}$ (Reflexion Grenzflächen Ag-Mix)
SunShine-Rechnung $\Rightarrow$	<b>Reflexion an Grenzflächensystem</b>	$\Rightarrow$ $R_{grenz}$ (Grenzflächenreflexion)	

**Abbildung 9.21:** Überblick über Methoden zur Bestimmung optischer Charakteristika von Nanoteilchen zur plasmonischen Verstärkung. Die aus den verschiedenen Untersuchungen erhaltenen Informationen für die Modellierung, die extrahierten Parameter und die für die SunShine-Modellierung generierten Eingangsdaten sind dargestellt.

des umgebenden Materials  $m_1$  und von Silber mit dem Anteil  $Ag_{perc}$ . Damit sind auch die Eingangsdaten  $(n, k)_{Ag-mix}$  für die SunShine-Modellierung bestimmt. Es steht noch  $R_{tot}$  aus.

Die Reflexion durch die Nanoteilchen  $R_{nano}$  ist durch Gleichung 9.18 gegeben. Wie aus den Optik-Messungen gesehen (vgl. Abb. 9.18), muss zusätzlich eine konstante Reflexion durch die Grenzfläche berücksichtigt werden. Sie war in Abbildung 9.19 als  $R_{grenz}$  eingezeichnet. SunShine-Modellierungen des Grenzflächensystems Umgebung – Silber-Mischschicht – Substrat bestätigten die gemessene Reflexion im Bereich von Wellenlängen deutlich oberhalb der Plasmonenresonanz. Bei der Integration in ein komplettes Schichtsystem wurde jedoch bemerkt, dass der Parameter für die konstante Reflexion,  $R_c$ , halb so groß wie  $R_{grenz}$  zu wählen ist, um die gemessenen Kurven des Gesamtsystems korrekt beschreiben zu können. Dies war für alle betrachteten Beispiele konsistent und wurde daher allgemein zur Bestimmung des Parameters  $R_c$  für beliebige Grenzflächen verwendet. Die gesamte Reflexion setzte sich dann aus dem plasmonischen Beitrag  $R_{nano}$  und dem konstanten Hintergrundbeitrag  $R_c$  zusammen. Es fand eine Gewichtung statt, so dass an der Stelle der Resonanz  $R_{nano}$  dominiert, bei Wellenlängen deutlich oberhalb hingegen  $R_c$ . Dieses Vorgehen lieferte schließlich  $R_{tot}$ , wiederum für die beiden Richtungen  $_m1m2$  und  $_m2m1$ .

Ausgehend von den Parametern der Plasmonen-Modellierung, die sowohl theoretischen Berechnungen nach Mertz und Mie, wie auch experimentellen Beobachtungen entnommen waren, sind nun die Eingangsdaten für SunShine bereitgestellt (vgl. Abb. 9.21). Eine Erfassung plasmonischer Effekte in der SunShine-Modellierung (gemäß Abb. 9.20) verspricht umfassende Informationen über das optische Verhalten, wenn Nanoteilchen in ein Schichtsystem eingebaut werden.

### 9.3.5 Optische Modellierung von Nanoteilchen an Grenzflächen

In den Abschnitten 9.3.1 - 9.3.4 wurden – speziell im Zusammenhang mit Nanoteilchen – die Theorien zur Berechnung plasmonischer Effekte, ihre experimentellen Kenngrößen, sowie deren Verknüpfung zur Erzeugung von Eingangsdaten der plasmonischen Modellierung in der Dünnschicht-Optik dargestellt. An den grundlegenden Beispielen von Nanoteilchen auf Substrat und Nanoteilchen auf Schicht auf Substrat soll das Prinzip des Ansatzes bestätigt werden. Es wurden Silber-Nanoteilchen auf Quarz als Substrat betrachtet, bzw. Silber-Nanoteilchen auf einer 100 nm dicken ZnO:Al-Schicht auf Quarz. Die Grenzfläche Luft – ZnO:Al des zweiten Beispiels wurde gewählt, da sie der Vorderseite einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle entspricht. Dadurch wurde die Übertragbarkeit auf das gesamte Schichtsystem bereitgestellt.

Werte für die in den vorherigen Abschnitten eingeführten Parameter der Plasmonen-Modellierung sind in Tabelle 9.5 gegeben. Sie beruhen auf den theoretischen Berechnungen nach Mertz und Mie und sind nach Möglichkeit mit den experimentellen Beobachtungen abgestimmt. Betrachtet ist der dem Probensatz C108 (vgl. Tab. 9.2) entsprechende Fall. Die exakte Abstimmung der Teilchengröße in der Modellierung ergab eine große Hauptachse der Ellipse von  $a = 45$  nm und eine kleine Hauptachse von  $b = 25$  nm. In der Berechnung nach Mertz wurde der Abstand des Dipols von der Grenzfläche, an der die Nanoteilchen angebracht ist, ( $z_0$ ) zu 20 nm gewählt. Als Bedeckungsgrad  $Ag_{perc}$  wurde 0.3 verwendet, woraus der Re-

anteil des Brechungsindex der Silber-Mischschicht berechnet wurde. (Der Imaginärteil ergab sich gemäß Gl. 9.20 aus der Nanoteilchenabsorption.) Die verwendeten Brechungsindizes der Materialien entsprachen den in vorangehenden Kapiteln abgeleiteten Werten (s. auch Tab. 1 im Anhang D). Die Daten für Silber wurden [69] entnommen.  $A_m$  wurde gemäß der mittleren Teilchenzahl von  $40/\mu\text{m}^2$  (vgl. Abb. 9.15) auf  $2.5 \cdot 10^4$  gesetzt,  $A_l$  auf  $1 \cdot 10^4$  und  $A_h$  auf  $6 \cdot 10^4$ . Die Aufteilung des gestreuten Lichtes zu Transmission und Reflexion folgte den Ergebnissen der Berechnung nach Mertz (vgl. Abb. 9.10 und zusätzliche Berücksichtigung von  $z_0 \neq 0$ ). Die Werte für den Reflexionsanteil  $r_{\text{anteil}}$  (s. Gl. 9.16) sind angegeben. Die Größe der Hintergrundreflexion  $R_c$  resultierte aus SunShine-Modellierungen der absorptionsfreien Mischschicht Ag-Mix zwischen den beiden Materialien m1 und m2. Für die Erzeugung des kompletten Satzes an Eingangsdaten für die SunShine-Modellierung ist jeweils auch die Betrachtung der invertierten Grenzfläche nötig. Hinsichtlich der Parameter ändert sich hier nur der aus den Mertz-Berechnungen extrahierte Wert  $r_{\text{anteil}}$ . Aufgrund der Symmetrie des Reziprozitätstheorems, auf dem der Ansatz von Mertz beruht, resultiert näherungsweise eine Inversion von Transmissions- und Reflexionsverhalten. Abweichungen treten aufgrund eines Wertes  $z_0 \neq 0$  auf.

**Tabelle 9.5:** Satz der Parameterwerte zur Beschreibung plasmonischer Effekte kleiner ( $a = 45$ ,  $b = 25$  nm) Metall-Nanoteilchen an einer Grenzfläche zweier Dielektrika. In vorliegendem Fall handelt es sich um Silber-Nanoteilchen an den Grenzflächen Luft – Quarz(glas) oder Luft – ZnO:Al. Die Werte verknüpfen theoretische Berechnungen nach Mertz und Mie mit experimentellen Beobachtungen aus Rasterelektronenmikroskopie und optischen Messungen und liefern die Eingangsdaten der Plasmonenmodellierung in SunShine (vgl. Abb. 9.21).

	Luft – Quarz	Quarz – Luft	Luft – ZnO:Al	ZnO:Al – Luft
<b>Teilchengröße und -verteilung</b>	klein	klein	klein	klein
große Hauptachse $a$ (nm)	45	45	45	45
kleine Hauptachse $b$ (nm)	25	25	25	25
Abstand Dipol – Grenzfläche $z_0$ (nm)	20	20	20	20
untere Abschneidefläche $A_l$ (nm <sup>2</sup> )	1e4	1e4	1e4	1e4
mittlere Abschneidefläche $A_m$ (nm <sup>2</sup> )	2.5e4	2.5e4	2.5e4	2.5e4
obere Abschneidefläche $A_h$ (nm <sup>2</sup> )	6e4	6e4	6e4	6e4
Bedeckungsgrad $A_{g\text{perc}}$	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Nanoteilchen-Streuung</b>				
Reflexionsanteil $r_{\text{anteil}}$	0.2	0.8	0.2	0.8
<b>Grenzflächenbeitrag</b>				
Hintergrundreflexion $R_c$	0.04	0.04	0.06	0.06

Mit diesen in Tabelle 9.5 angegebenen Parametern wurden aus den Berechnungen nach Mertz bzw. der um Grenzflächenreflexion erweiterten Mie-Theorie Daten für die winkelabhängigen Verteilungsfunktionen  $\text{ADF}_T$  und  $\text{ADF}_R$ , die  $(n, k)$ -Daten der plasmonischen Schicht und die Reflexionen an den Grenzflächen zu dieser erhalten. Ihre Zuordnung zu den Grenzflächen der Schichtstruktur in der SunShine-Modellierung erfolgte gemäß der Angaben in Abbildung 9.20. Die Resultate der Modellierung kleiner ( $a = 45$ ,  $b = 25$  nm) Silber-Nanoteilchen auf einem Quarz-Substrat sind in Abbildung 9.22 gezeigt. Die berechneten Daten (in grün/grau) sind den an der Probe C108\_Quarz\_ann gemessenen (in schwarz) gegenübergestellt (Details zur Probe s. Tab. 9.2). Eine geringfügige Anpassung der aus SEM-Bildern abgeschätzten Werte für die Größe der Hauptachsen ( $a = 45$  nm,  $b = 25$  nm, vgl. Tab. 9.5 aus  $a \approx 40$  nm,  $b \approx 30$  nm, vgl. Abb. 9.15) führte zu einer guten Wiedergabe der Resonanzposition. Die Lage des gemessenen Minimums in Transmission (9.22(a)) bzw. des Maximums in Reflexion ((b)) und Absorption ((c)) wird von der Modellierung korrekt beschrieben. Die Höhe des Absorptionspeaks wird exakt getroffen. Das Verhältnis von Absorption zu Streuung folgte den Ergebnissen der Mie-Theorie. Die Aufteilung der Streuung zu Transmission und Reflexion wurde rein aufgrund der Resultate der Berechnungen nach Mertz vorgenommen. Das in der Modellierung auftretende Plateau an der Resonanzposition ist auf den Abschneidewert  $A_m$  zurückzuführen. Ein Berücksichtigen von  $A_l$  und  $A_h$  führte zu einer leichten Abflachung der Flanken.  $A_l$ ,  $A_m$  und  $A_h$  waren experimentellen Ergebnissen entnommen. Die aus dem Parameter  $A_{g\text{perc}}$  und der Berechnung des Systems Umgebung – Ag-Mix – Substrat extrahierte Hintergrundreflexion  $R_c$  konnte die Messkurve im Bereich großer Wellenlängen annähern. Ausgehend von den verschiedenen Theorien und experimentellen Ergänzungsdaten konnte somit eine korrekte Modellierung des charakteristischen Streuverhaltens von Nanoteilchen an einer Grenzfläche erhalten werden. Diese Ergebnisse der Modellierung



von Nanoteilchen auf nicht-absorbierendem Quarz zeigen, dass die Integration der Plasmonen-Theorie in die SunShine-Modellierung eine realistische Beschreibung plasmonischer Streuung ermöglicht.

Die Modellierung plasmonischer Effekte von Nanoteilchen auf Substrat wurde dann auf das System Silber-Nanoteilchen auf ZnO:Al/Quarz übertragen. Die Parameter waren in Tabelle 9.5 enthalten. Das Resultat der Modellierung (in grün/grau) ist in Abbildung 9.23 den Messungen (in schwarz) an der Probe C108\_ZnO:Al/Quarz\_ann (Details zur Probe s. Tab. 9.2) gegenübergestellt. Erneut wird in Transmission (9.23(a)), Reflexion ((b)) und Absorption ((c)) eine Übereinstimmung in der Lage der Resonanz gefunden. Abweichungen von weniger als 30 nm lassen sich damit erklären, dass die Resonanzposition empfindlich auf leichte Änderungen in der Teilchengometrie reagiert. Aufgrund der Substratabhängigkeit der Teilchenbildung ist eine Verschiebung der Größenparameter möglich. Es wurden jedoch aus Gründen der Konsistenz die unveränderten Werte wie für Quarz-Substrat verwendet. Das Verhältnis  $r_{\text{anteil}}$  wurde gemäß Rechnungen nach Mertz für die Grenzfläche Luft – ZnO:Al aktualisiert.  $R_c$  ergab sich in vorliegendem Fall aus Berechnungen des Systems Luft – Ag-Mix – ZnO:Al. Mit der resultierenden Modellierung wird der gemessene Absorptionspeak unter Berücksichtigung einer stärkeren Ausprägung der zweiten Resonanz richtig erfasst. Transmissions- und Reflexionspeak werden mit der gleichen Genauigkeit wie bei der Modellierung der Probe auf Quarz beschrieben. Abweichungen zwischen Messung und Modellierung im Wellenlängenbereich unterhalb der Plasmonenresonanz mögen mit Absorptionscharakteristika des ZnO:Al zusammenhängen. Da die Messkurven im Bereich langer Wellenlängen nicht vollständig sättigen, kommt es hier zu Diskrepanzen zur Modellierung. Insgesamt liefert die Übertragung der Parameter der Modellierung von Silber-Nanoteilchen auf Quarz und die Anpassung auf die veränderte Grenzfläche eine realistische Wiedergabe experimentell beobachteter Charakteristika von Nanoteilchen auf ZnO:Al/Quarz. Ausgehend von den theoretisch berechneten und experimentell ergänzten Parametern der Plasmonenmodellierung war die Modellierung von Nanoteilchen erfolgt. Für die Fälle von Silber-Nanoteilchen auf Substrat, sowie auf einer dünnen (100 nm ZnO:Al) Schicht auf Substrat wurde eine realistische Wiedergabe von Messkurven durch die optische Modellierung einschließlich plasmonischer Effekte erreicht. Nach dieser Bestätigung des Modellierungs-Konzepts kann es auf weitere Schichten und Schichtsysteme übertragen werden.

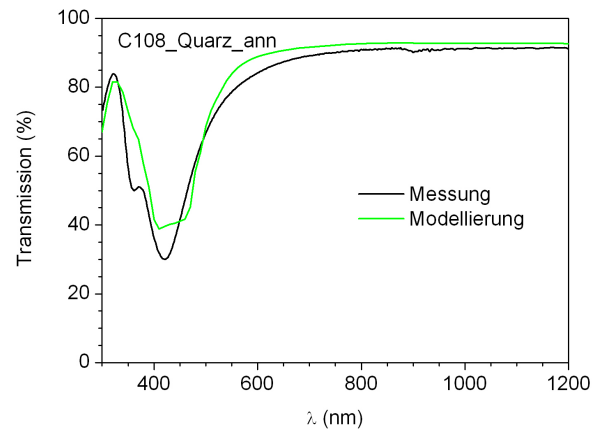
### 9.3.6 Optische Modellierung von Nanoteilchen im Schichtsystem

Ziel war es, Nanoteilchen unterschiedlicher Größen an den verschiedenen Grenzflächen der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle zu modellieren. Daraus sollten Schlüsse über die mögliche Absorptionsverstärkung in CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen durch plasmonische Kopplung mittels Silber-Nanoteilchen gezogen werden: die Fragen nach der beste Position der Nanoteilchen im Schichtsystem und den Anforderungen an die Teilchengröße waren zu klären.

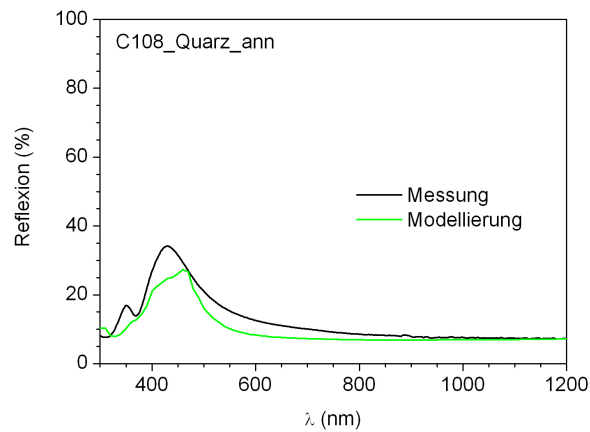
Für kleine Teilchen (Hauptachsen  $a = 45$ ,  $b = 25$  nm) an den Grenzflächen Luft – Glas bzw. Luft – ZnO:Al wurden die Parameter zur Modellierung plasmonischer Effekte in Tabelle 9.5 gegeben. Sie waren das Resultat der Untersuchungen von Abschnitt 9.3.1 - 9.3.3 und dienten zur Erzeugung der Eingangsdaten in der SunShine-Modellierung. Die Modellierung der Silber-Nanoteilchen auf Substrat bzw. Schicht auf Substrat zeigte gute Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Abb. 9.22 und 9.23). Für das System Silber-Nanoteilchen auf Quarz abgeleitete Parameter konnten erfolgreich auf das System Silber-Nanoteilchen auf ZnO:Al/Quarz angepasst und angewandt werden. Die Theorien von Mertz und Mie, sowie deren Verknüpfung lassen sich nun einerseits auf andere Grenzflächen übertragen. Andererseits werden weitere Teilchengrößen berücksichtigt: große Teilchen (Hauptachsen  $a = 75$ ,  $b = 50$  nm) konnten aus 18 nm Silberfilmen durch thermische Nachbehandlung (Probe C109\_Glas\_ann, vgl. Tab. 9.2 und Abb. 9.7(c)) erzeugt werden. Davon ausgehende Berechnungen wurden in die Modellierung integriert.

Betrachtet wurde eine ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle mit Schichtdicken des optimierten Stapels (vgl. Abb. 6.9(b)). Zusätzlich wurde die Dicke des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers im Modell von 1050 auf 200 nm reduziert, um eine potenzielle Absorptionsverstärkung nachweisen zu können. Dieser Stapel bildete die Referenzstruktur für die Modellierung von Silber-Nanoteilchen in CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen. Erfüllt sich die Bestrebung eine Absorptionsverstärkung durch plasmonische Kopplung zu erreichen, sollte eine erhöhte Absorption für die Struktur mit Teilchen gefunden werden. Die dazu relevante Aussage liefern die im SunShine-Modell zugänglichen Absorptionen in den einzelnen Schichten der Struktur.

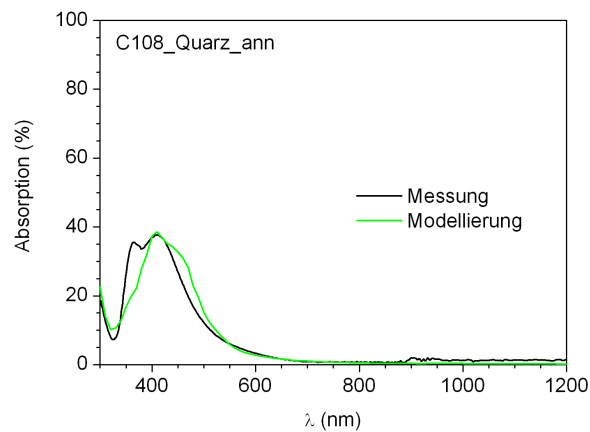
Im ersten Schritt wurde der Fall kleiner Nanoteilchen untersucht (vgl. Abb. 9.24 linke Spalte ((a), (c), (e))). Zunächst wurden die für die Grenzfläche Luft – ZnO:Al in Tabelle 9.5 gezeigten Werte auf das gesamte System Ag/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas angewandt. Beim Hinzufügen weiterer Schichten unterhalb des ZnO:Al ist nicht mit einer Änderung der Charakteristika der Schicht Ag-Mix aus



(a)

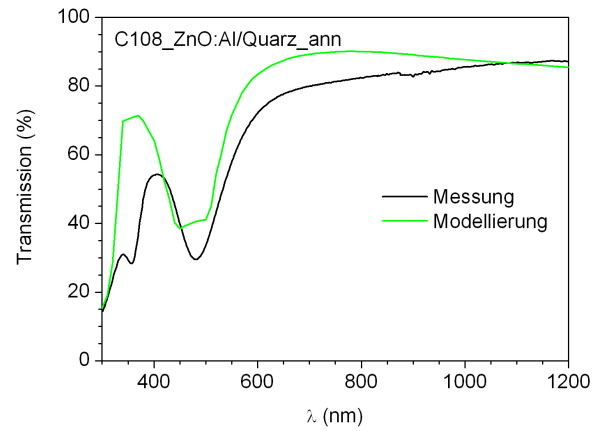


(b)

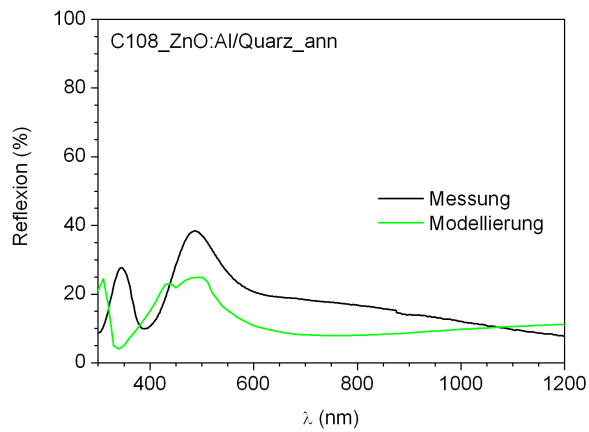


(c)

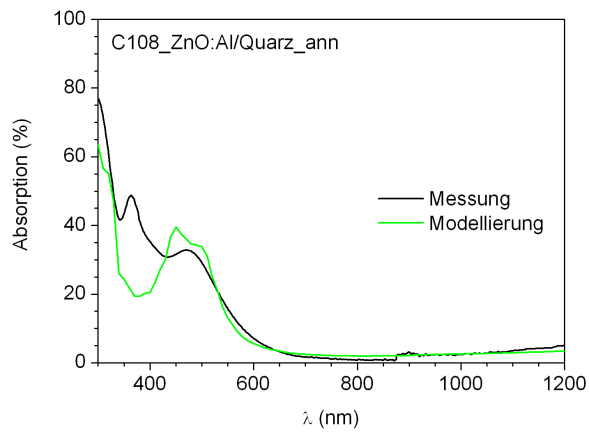
**Abbildung 9.22:** Gemessene und berechnete (a) Transmission, (b) Reflexion und (c) Absorption von Silber-Nanoteilchen auf Quarzglas. Messungen durchgeführt an der Probe C108\_Quarz\_ann mit Nanoteilchen aus einem thermisch nachbehandelten 12 nm Ag-Film (vgl. Tab. 9.2); Modellierung entsprechend der Parameter für Luft – Quarz und Quarz – Luft aus Tabelle 9.5, Brechungsindex von Silber nach [69].



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 9.23:** Gemessene und berechnete (a) Transmission, (b) Reflexion und (c) Absorption von Silber-Nanoteilchen auf ZnO:Al/Quarz. Messungen durchgeführt an der Probe C108\_ZnO:Al/Quarz\_ann mit Nanoteilchen aus einem thermisch nachbehandelten 12 nm Ag-Film (vgl. Tab. 9.2); Modellierung entsprechend der Parameter für Luft – ZnO:Al und ZnO:Al – Luft aus Tabelle 9.5, Brechungsindex von Silber nach [69] und von ZnO:Al gemäß Tabelle 1 in Anhang D.

der Struktur Silber auf ZnO:Al/Quarz zu rechnen, da die Grenzflächen für die Nanoteilchen gleich bleiben. Durch die Integration plasmonischer Effekte in die SunShine-Modellierung sind jedoch Auswirkungen auf das Schichtsystem zu erwarten. Abbildung 9.24(a) zeigt die resultierende Transmission  $T_{\text{tot}}$  ( $T_{\text{tot}}$ ) (in schwarz), Reflexion  $R_{\text{tot}}$  ( $R_{\text{tot}}$ ) (in rot/dunkelgrau), Absorption in den Silber-Nanoteilchen  $A_{\text{Ag-Mix}}$  (in grün/hellgrau) und Absorption im CuGaSe<sub>2</sub>  $A_{\text{CuGaSe}_2}$  (in magenta/mittelgrau). Die Daten sind den jeweils gestrichelt gezeigten Messungen an der Referenzprobe (gleiche Struktur ohne Silber) gegenübergestellt. Die Transmission für die Referenzprobe, wie auch für die Probe mit kleinen Teilchen auf ZnO:Al, liegt oberhalb der Bandkante im Mittel über 80 %. Die geringe Absorber-Schichtdicke führte zudem zu einer signifikanten Transmission unterhalb der Bandkante von 730 nm, bedingt durch die unvollständige Absorption (vgl. auch Abb. 9.1). Im vorliegenden Fall kann  $A_{\text{CuGaSe}_2}$  durch das Aufbringen der Nanoteilchen nicht einmal auf den Referenzwert der Struktur ohne Silber zurück gebracht werden – eine Absorptionsverstärkung durch die Nanoteilchen ist nicht zu erkennen. Ursache dafür ist einerseits ein deutlicher Reflexionspeak zwischen 600 und 700 nm. Er ist hauptsächlich durch die Reflexion der Silber-Nanoteilchen verursacht: eine Reflexion von 15 % zwischen 550 und 700 nm und ein Spitzenwert von über 20 % bei 500 nm sind zu erkennen. Auf der anderen Seite führt der Absorptionspeak der Nanoteilchen, der auf ZnO:Al um 480 nm liegt, zu einem deutlichen Defizit in der Absorption des CuGaSe<sub>2</sub>. In der Konfiguration kleine Teilchen oben auf der CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle verursachten die Nanoteilchen keine Absorptionsverstärkung in der Zelle.

Aufgrund des dominanten Absorptionspeaks der kleinen Silber-Nanoteilchen auf ZnO:Al bei ca. 500 nm ist dieser Ansatz zur Erzeugung einer Absorptionsverstärkung ungeeignet, auch wenn die in Abbildung 9.10(c) gezeigten Berechnungen nach Mertz die Grenzfläche Luft – ZnO:Al als vielversprechend auszeichneten. Um die Absorption des Lichts im Silber noch vor einem Auftreffen auf den Absorber zu verhindern, wurden die Teilchen im nächsten Schritt unterhalb des Absorbers angebracht. Die Parameterwerte kleiner ( $a = 45$ ,  $b = 25$  nm) Silber-Nanoteilchen an der Grenzfläche CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F, wie auch SnO<sub>2</sub>:F – Glas sind in Tabelle 9.6 angegeben. Hinsichtlich Teilchengröße und -verteilung wurden die Werte von Tabelle 9.5 für kleine Teilchen an den Grenzflächen Luft – Glas bzw. Luft – ZnO:Al übernommen. Die Bestimmung der Parameterwerte der Nanoteilchen-Streuung an den neuen Grenzflächen erfolgte gemäß der Berechnungen nach Mertz (s. Abschnitte 9.3.1 und 9.3.4). Der Grenzflächenbeitrag  $R_c$  ergab sich aus SunShine-Berechnungen des Grenzflächensystems Material m1 – Silber-Mix – Material m2, mit m1 und m2 den Dielektrika zwischen denen die Silber-Nanoteilchen eingebracht wurden.  $ADF_T$ ,  $ADF_R$ ,  $R_{\text{tot}}$  und  $(n, k)_{\text{Ag-mix}}$  wurden wie in den Abschnitten 9.3.1 - 9.3.4 beschrieben berechnet und in die SunShine-Modellierung integriert.

**Tabelle 9.6:** Satz der Parameterwerte zur Beschreibung plasmonischer Effekte kleiner ( $a = 45$ ,  $b = 25$  nm) Metall-Nanoteilchen an einer Grenzfläche zweier Dielektrika. In vorliegendem Fall handelt es sich um Silber-Nanoteilchen an den Grenzflächen CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F oder SnO<sub>2</sub>:F – Glas. Die Werte verknüpfen theoretische Berechnungen nach Mertz und Mie mit experimentellen Beobachtungen aus Rasterelektronenmikroskopie und optischen Messungen und liefern die Eingangsdaten der Plasmonenmodellierung in SunShine (vgl. Abb. 9.21).

	CuGaSe <sub>2</sub> – SnO <sub>2</sub> :F	SnO <sub>2</sub> :F – CuGaSe <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> :F – Glas	Glas – SnO <sub>2</sub> :F
<b>Teilchengröße und -verteilung</b>	klein	klein	klein	klein
große Hauptachse $a$ (nm)	45	45	45	45
kleine Hauptachse $b$ (nm)	25	25	25	25
Abstand Dipol – Grenzfläche $z_0$ (nm)	20	20	20	20
untere Abschneidefläche $A_l$ (nm <sup>2</sup> )	1e4	1e4	1e4	1e4
mittlere Abschneidefläche $A_m$ (nm <sup>2</sup> )	2.5e4	2.5e4	2.5e4	2.5e4
obere Abschneidefläche $A_h$ (nm <sup>2</sup> )	6e4	6e4	6e4	6e4
Bedeckungsgrad $A_{g\text{perc}}$	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Nanoteilchen-Streuung</b>				
Reflexionsanteil $r_{\text{anteil}}$	0.8	0.2	0.7	0.3
<b>Grenzflächenbeitrag</b>				
Hintergrundreflexion $R_c$	0.01	0.01	0.01	0.01

Die Grenzfläche CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle war ausgehend von Abbildung 9.10(g) ein vielversprechender Kandidat für effiziente plasmonische Kopplung. Zudem zeichnete sie sich durch den direkten Kontakt der Mediatoren plasmonischer Streuung zur Absorberschicht aus. Abbildung

9.24(c) zeigt die Resultate der Modellierung kleiner ( $a = 45$ ,  $b = 25$  nm) Silber-Nanoteilchen an dieser Grenzfläche.  $T_{\text{tot}}$ ,  $R_{\text{tot}}$ ,  $A_{\text{Ag-Mix}}$  und  $A_{\text{CuGaSe}_2}$  sind aufgetragen und den Referenzen der Struktur ohne Silber (gestrichelt) gegenübergestellt. Absorptions- und Reflexionspeak der Nanoteilchen sind im Vergleich zur Grenzfläche Luft – ZnO:Al auf 740 nm verschoben und fallen so gerade in den Bereich der Bandkante von CuGaSe<sub>2</sub>. Eine Absorption durch die Nanoteilchen bei dieser Wellenlänge geht also nicht zu Lasten der Absorption im CuGaSe<sub>2</sub>. Wie die Resultate zeigen, erfährt  $A_{\text{CuGaSe}_2}$  allerdings auch keine Erhöhung durch die Anwesenheit der Nanoteilchen, vgl. die durchgezogene und die gestrichelte magentafarbene (mittelgrau) Kurve.

Experimentell ist die Grenzfläche CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F aufgrund möglicher Diffusion von Silber ins CuGaSe<sub>2</sub> kritisch. Daher und ausgehend von den Beobachtungen, dass die Nanoteilchen unterhalb des Absorbers angebracht werden sollten, wurde im nächsten Schritt die Situation von Silber-Nanoteilchen an der Grenzfläche SnO<sub>2</sub>:F – Glas untersucht. Abbildung 9.24(e) beweist, dass in dieser Konfiguration eine verstärkte Absorption im CuGaSe<sub>2</sub> auftritt. Sie konzentriert sich auf einen engen Bereich um 550 nm. Eine erfolgversprechende Position der Nanoteilchen in der Struktur der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle ist mit der Grenzfläche SnO<sub>2</sub>:F – Glas identifiziert.

Für ein effizienteres Absorptions- zu Streuverhältnis sind, wie in Abbildung 9.13 gezeigt, größere Teilchen vorteilhafter. Deshalb wurden die Parameter der plasmonischen Modellierung auf größere Teilchen übertragen. Tabelle 9.7 gibt die extrapolierten und angepassten Werte für Nanoteilchen mit Hauptachsen  $a = 75$  und  $b = 50$  nm an. Der Abstand des Dipols von der Grenzfläche wurde entsprechend auf  $z_0 = 30$  nm erhöht. Mit steigender Teilchengröße kommen weniger Teilchen auf eine bestimmte Fläche. Die mittlere Fläche pro Teilchen, die gleich der mittleren Abschneidefläche ist, wurde auf  $A_m = 4 \cdot 10^4$  nm<sup>2</sup> erhöht. Eine vermehrte Abscheidung von Silber zur Erzeugung größerer Teilchen führte zudem zu einem größeren Bedeckungsgrad  $A_{g\text{perc}} \approx 60$  %. Die Bestimmung der Hintergrundreflexion  $R_c$  erfolgte für die Struktur Material m1 – Ag-Mix – Material m2 unter Berücksichtigung eines Brechungsindex für die Silber-Mischschicht, der dem Bedeckungsgrad Rechnung trägt. Die Informationen zur Nanoteilchen-Streuung sind wiederum den Berechnungen nach Mertz für einen Dipol an der Grenzfläche entnommen (s. Abschnitt 9.3.1). Da sich im Vergleich zu den kleinen Teilchen als einziger Eingangsparameter der Abstand  $z_0$  des Dipols von der Grenzfläche – und dieser auch nur geringfügig (von 20 auf 30 nm) – änderte, sind die Werte für große und kleine Teilchen identisch. Die den Daten von Tabelle 9.5 und 9.6 entsprechenden Werte für große Teilchen sind in Tabelle 9.7 zusammengestellt.

**Tabelle 9.7:** Satz der Parameterwerte zur Beschreibung plasmonischer Effekte großer ( $a = 75$ ,  $b = 50$  nm) Metall-Nanoteilchen an einer Grenzfläche zweier Dielektrika. Die Werte verknüpfen theoretische Berechnungen nach Mertz und Mie mit experimentellen Beobachtungen aus Rasterelektronenmikroskopie und optischen Messungen und liefern die Eingangsdaten der Plasmonenmodellierung in SunShine (vgl. Abb. 9.21).

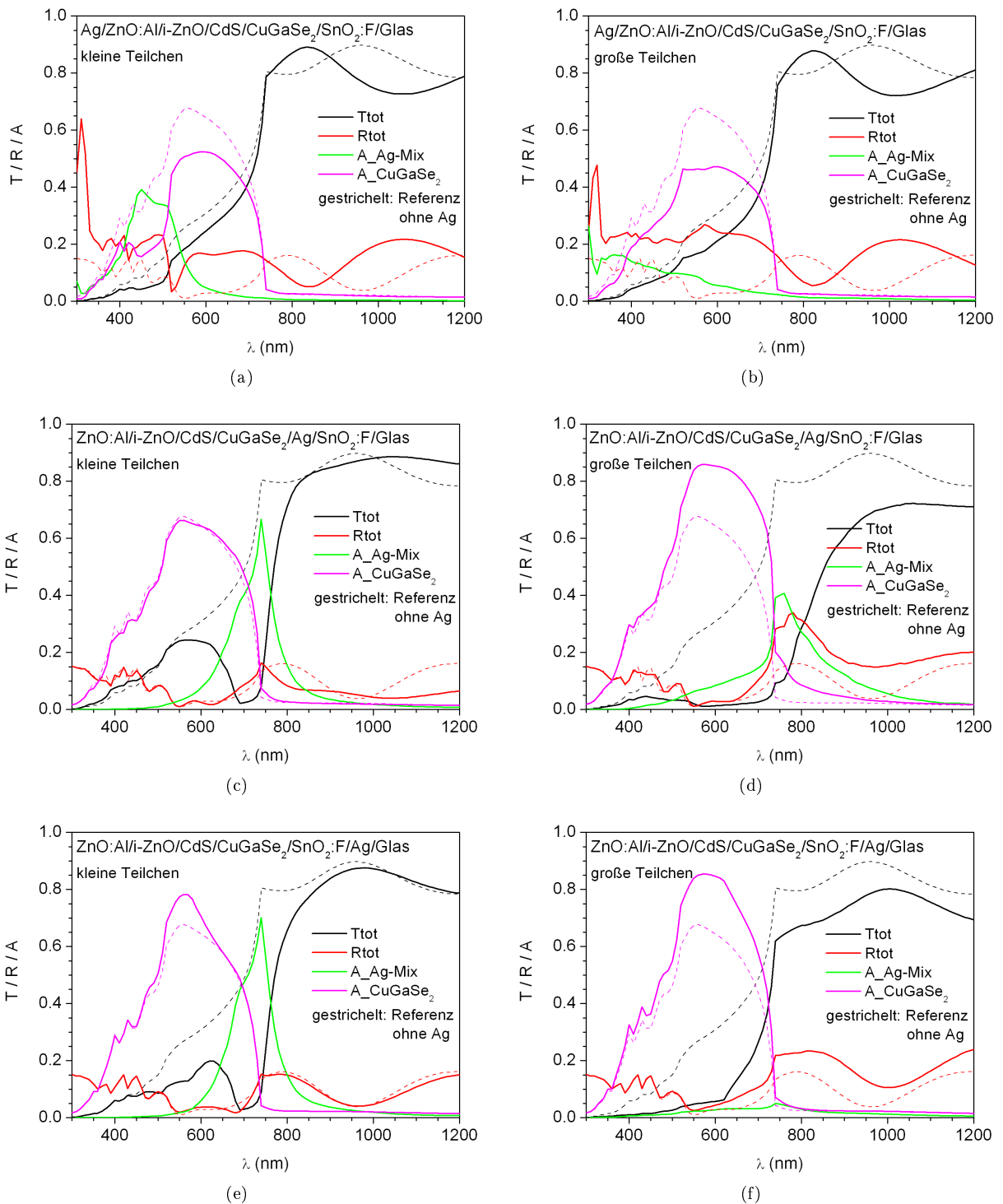
	Luft – ZnO:Al	ZnO:Al– Luft	CuGaSe <sub>2</sub> – SnO <sub>2</sub> :F	SnO <sub>2</sub> :F– CuGaSe <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> :F– Glas	Glas – SnO <sub>2</sub> :F
<b>Teilchengröße und -vert.</b>	groß	groß	groß	groß	groß	groß
große Hauptachse $a$ (nm)	75	75	75	75	75	75
kleine Hauptachse $b$ (nm)	50	50	50	50	50	50
Abst. Dipol–Grenzfl. $z_0$ (nm)	30	30	30	30	30	30
untere Abschn.fl. $A_l$ (nm <sup>2</sup> )	1.7e4	1.7e4	1.7e4	1.7e4	1.7e4	1.7e4
mittlere Abschn.fl. $A_m$ (nm <sup>2</sup> )	4e4	4e4	4e4	4e4	4e4	4e4
obere Abschn.fl. $A_h$ (nm <sup>2</sup> )	11e4	11e4	11e4	11e4	11e4	11e4
Bedeckungsgrad $A_{g\text{perc}}$	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
<b>Nanoteilchen-Streuung</b>						
Reflexionsanteil $r_{\text{anteil}}$	0.2	0.8	0.8	0.2	0.7	0.3
<b>Grenzflächenbeitrag</b>						
Hintergrundreflexion $R_c$	0.07	0.07	0.10	0.10	0.07	0.07

Die rechte Spalte von Abbildung 9.24 ((b), (d) und (f)) zeigt die Entsprechungen mit großen Teilchen ( $a = 75$ ,  $b = 50$  nm) zu den jeweils links abgebildeten Konfigurationen mit kleinen Teilchen ( $a = 45$ ,  $b = 25$  nm in (a), (c) und (e)). Erneut wird im Fall von Nanoteilchen auf der Vorderseite der CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle eine Verringerung der Absorption des CuGaSe<sub>2</sub> beobachtet ((b)). Reflexion und Absorption der Nanoteilchen sind stark verbreitert, bewegen sich aber nach wie vor im Bereich um 500 nm. Als

erste Absorptionsmöglichkeit für einfallendes Licht verursachen sie eine Reduzierung der Absorption im  $\text{CuGaSe}_2$ . Das Einbringen der Nanoteilchen an der Rückseite der Zelle ist deutlich effektiver. Dazu trägt die aufgrund der veränderten Grenzflächen ins Rote verschobene Resonanz bei. Bei den großen Teilchen mit ihrer verringerten Absorption wird beim Einbringen an die Grenzfläche  $\text{CuGaSe}_2 - \text{SnO}_2:\text{F}$  eine Absorptionsverstärkung im  $\text{CuGaSe}_2$  erzeugt ((d)). Sie bleibt für große Teilchen an der Grenzfläche  $\text{SnO}_2:\text{F} - \text{Glas}$  bestehen ((f)). In letzterem Fall ist die Absorption im Silber vernachlässigbar. Wie die in Tabelle 9.8 folgende Quantifizierung zeigen wird, ist die Absorptionserhöhung für die Teilchen zwischen  $\text{SnO}_2:\text{F}$  und Glas allerdings nicht ganz so hoch wie für Teilchen zwischen  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . Eine Ursache mag die größere Entfernung der Teilchen vom Absorber sein (getrennt durch  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). Andererseits treten auch Änderungen in der Reflexion auf, die dazu führen, dass die Transmission in (f) deutlich höher als in (d) ist.

Für die Anwendung im  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandem ist auf beides – eine hohe Absorption im  $\text{CuGaSe}_2$  oberhalb der Bandlücke und eine hohe Transparenz unterhalb zu achten. Dies ist zudem stets unter dem Aspekt des current match in einer monolithischen Tandem-Solarzelle zu sehen (vgl. Abschnitt 1.4). Die in Abbildung 9.24 gezeigten Ergebnisse der optischen Modellierung plasmonischer Effekte in der transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen zeigen das Potential dieser Konzepte: Eine ausreichende Größe der Nanoteilchen ist Voraussetzung für eine effektive Streuung und geringe Absorption. Möglichst geringe parasitäre Absorption im Teilchen selbst kann durch Einbringen an der Rückseite der Zelle erreicht werden. Im Hinblick auf die experimentelle Umsetzbarkeit ist die Grenzfläche  $\text{SnO}_2:\text{F} - \text{Glas}$  die bevorzugte. Für diese Konfiguration zeigte die optische Modellierung plasmonischer Effekte in  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen eine Absorptionsverstärkung.

Das Ergebnis der Quantifizierung der Absorptionen in den einzelnen Schichten, sowie von Transmission und Reflexion für die in Abbildung 9.24 gezeigten Konfigurationen ist in Tabelle 9.8 dargestellt. Die Werte mit den Einheiten  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ergaben sich durch Gewichtung der gezeigten Kurven mit dem Sonnenspektrum im Wellenlängenbereich von 300 - 1200 nm (vgl. Abschnitt 1.2). Die Absorptionsverstärkung im  $\text{CuGaSe}_2$  durch Nanoteilchen an der Rückseite der Solarzelle wird durch die Werte von  $A_{\text{CuGaSe}_2}$  für kleine Teilchen an der Grenzfläche  $\text{SnO}_2:\text{F} - \text{Glas}$ , sowie große Teilchen an den Grenzflächen  $\text{CuGaSe}_2 - \text{SnO}_2:\text{F}$  und  $\text{SnO}_2:\text{F} - \text{Glas}$ , jeweils im Vergleich zur Referenz ohne Teilchen, belegt. Eine verstärkte Absorption in anderen Schichten tritt für Nanoteilchen auf der Vorderseite (Luft -  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) der gesamten Struktur nicht auf. Nur für große Teilchen an der Rückseite ( $\text{CuGaSe}_2 - \text{SnO}_2:\text{F}$  und  $\text{SnO}_2:\text{F} - \text{Glas}$ ) wurde eine Absorptionserhöhung im  $\text{ZnO}:\text{Al}$  um 0.2 - 0.3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  gefunden. Selbst für Nanoteilchen auf  $\text{ZnO}:\text{Al}$  kommt es zu keiner verstärkten Absorption in der in diesem Fall direkt angrenzenden Fensterschicht. Die Absorption in den Silber-Nanoteilchen dominiert. Sie ist für große Teilchen zwischen  $\text{SnO}_2:\text{F}$  und Glas am geringsten (0.9  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). In diesem Fall erhöht sich die Absorption im  $\text{CuGaSe}_2$  auf 14.7  $\text{mA}/\text{cm}^2$  statt 11.7  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ohne Silber-Nanoteilchen. Beim Einbringen an die Grenzfläche  $\text{CuGaSe}_2 - \text{SnO}_2:\text{F}$  war sogar ein Anstieg von 4.4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (auf 16.1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) zu verzeichnen. Diese Werte enthalten parasitäre Absorptionen durch Defekte. Eine Separation der Beiträge durch Betrachtung des Absorbers als ideales Material lieferte einen Anteil der Defektabsorption von  $0.9 \pm 0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Durch die Änderung der Materialeigenschaften von real zu ideal (vgl. Abb. 3.2) kommt es zu allgemeinen Verschiebungen in Transmission, Reflexion und Absorption des Schichtsystems. Die oben genannten Tendenzen bleiben jedoch erhalten. Insbesondere die Differenz der Absorption mit und ohne Silber-Nanoteilchen bestätigt sich bei 3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  für den Fall der Teilchen an der Grenzfläche  $\text{SnO}_2:\text{F} - \text{Glas}$ . Bezogen auf einen maximal erzeugbaren Photostrom der Referenzstruktur von 10.8  $\text{mA}/\text{cm}^2$  bedeutet dies eine nutzbare Absorptionserhöhung von  $28 \pm 2 \%$ . Eine derartige Absorptionsverstärkung kann durch einen geschlossenen Silberfilm als Rückreflektor nicht erreicht werden. Hinzu kommt, dass bei Einbringen eines metallischen Films auf das Glassubstrat die Transmission auf unter 6  $\text{mA}/\text{cm}^2$  sinken würde. Die Transmission der Strukturen mit Nanoteilchen ist im Vergleich zur Referenz ohne Teilchen ebenfalls leicht erniedrigt, bewegt sich aber für die gezeigten Strukturen noch über 13  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Eine Verbesserung lässt sich hier durch gute Anpassung des Interferenzverhaltens des Systems (Schichtdickenoptimierung) erwarten. Für eine gut abgestimmte Struktur, die große Teilchen mit vernachlässigbarer Absorption enthält, wird mit einer gesteigerten Effizienz der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle für die Tandemanwendung gerechnet. Die Möglichkeit der Absorptionsverstärkung in Solarzellen durch plasmonische Konzepte wurde im Modell nachgewiesen und die Rahmenbedingungen dafür gegeben. Experimentelle Gegebenheiten wurden in den Diskussionen berücksichtigt, die Umsetzung muss noch erfolgen.

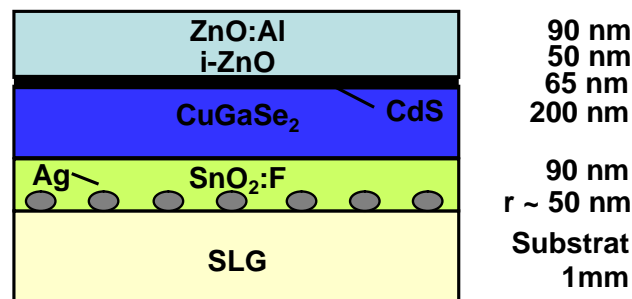


**Abbildung 9.24:** Optische Modellierung einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle mit Silber-Nanoteilchen. Gezeigt sind Transmission  $T_{\text{tot}}$  (in schwarz), Reflexion  $R_{\text{tot}}$  (in rot/dunkelgrau), Absorption in den Nanoteilchen  $A_{\text{Ag-Mix}}$  (in grün/hellgrau), sowie Absorption im CuGaSe<sub>2</sub>  $A_{\text{CuGaSe}_2}$  (in magenta/mittelgrau). Durchgezogene Kurven bezeichnen Proben mit Nanoteilchen, die gestrichelten Linien stehen für die Referenz ohne Silber. Es wurden zwei verschiedenen Größen von elliptischen Teilchen betrachtet: klein steht für die Hauptachsenwerte  $a = 45$  nm,  $b = 25$  nm, groß für  $a = 75$  nm,  $b = 50$  nm. In (a) und (b) wurden die Teilchen oben auf der Zelle (auf ZnO:Al) aufgebracht, in (c) und (d) an der Grenzfläche CuGaSe<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>:F und in (e) und (f) direkt auf dem Substratglas. Für die Parameter zur Berechnung der Eingangsdaten für die SunShine-Modellierung s. Tab. 9.5, 9.6 und 9.7 für die Brechungsindizes von Silber [69] bzw. der Materialien der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle Tabelle 1 in Anhang D.

**Tabelle 9.8:** Aus den optischen Modellierungen zu den in Abbildung 9.24 gezeigten Strukturen entnommene Werte für die Absorptionen in den einzelnen Schichten. Die Angabe in  $\text{mA}/\text{cm}^2$  erfolgt durch Gewichtung mit dem Sonnenspektrum im Wellenlängenbereich von 300 bis 1200 nm (vgl. auch die Ausführungen in Abschnitt 1.2). Die Fälle kleiner ( $a = 45$ ,  $b = 25$  nm) und großer ( $a = 75$ ,  $b = 50$  nm) Teilchen auf den angegebenen Schichten der ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle wurden betrachtet.

in $\text{mA}/\text{cm}^2$ :	R <sub>tot</sub>	A_Ag	A_ZnO:Al	A_i-ZnO	A_CdS	A_CuGaSe <sub>2</sub>	A_SnO <sub>2</sub> :F	T <sub>tot</sub>
<i>ohne Teilchen</i>								
	4.0	-	0.8	0.5	3.0	11.7	0.3	25.9
<i>kleine Teilchen</i>								
auf ZnO:Al	7.1	3.2	0.7	0.4	1.8	8.8	0.3	23.8
auf SnO <sub>2</sub> :F	3.0	5.2	0.8	0.5	3.0	11.7	0.3	21.6
auf Glas	3.8	5.4	0.8	0.5	3.0	12.4	0.3	19.9
<i>große Teilchen</i>								
auf ZnO:Al	8.5	2.0	0.7	0.4	2.1	8.9	0.3	23.3
auf SnO <sub>2</sub> :F	6.6	5.0	1.1	0.5	3.1	16.1	0.3	13.3
auf Glas	6.1	0.9	1.0	0.5	3.1	14.7	0.5	19.3

Abbildung 9.25 stellt abschließend die ausgezeichnete Struktur einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle mit integrierten Silber-Nanoteilchen zur plasmonischen Absorptionsverstärkung dar. Nanoteilchen mit einem Radius von über 50 nm sind an der Rückseite der Solarzelle, d.h. an der Grenzfläche SnO<sub>2</sub>:F – Glas angebracht. Die Wahl dieser Position hat sich hinsichtlich verschiedener Aspekte ausgezeichnet: Aus Sicht der Theorie ist einerseits sichergestellt, dass sich die Nanoteilchen mit ihrer parasitären Absorption nicht zwischen einfallendem Licht und CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber befinden; andererseits ist die Grenzfläche gemäß Berechnungen nach Mertz durch signifikante Streuung in trapped modes gekennzeichnet. Aus Sicht der experimentellen Realisierbarkeit befinden sich die Metall-Nanoteilchen zunächst nicht im Bereich des p-n-Übergangs der Solarzelle; zudem besteht kein direkter Kontakt zum Absorber, eine Diffusion des Silbers ins CuGaSe<sub>2</sub> sollte durch die Barriere des SnO<sub>2</sub>:F verringert werden. Für diese Konfiguration wurde eine Absorptionssteigerung von  $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$  in einer 200 nm dicken CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht verglichen mit der Struktur ohne Nanoteilchen berechnet. Die Effizienz bei Integration ins CuGaSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandem ist zu testen. Der Vergleich mit einem geschlossenen Silberfilm als Rückseitenreflektor (an Stelle der Nanoteilchen) zeigte nicht die gleiche Absorptionserhöhung. Außerdem ermöglichte er durch die hohe Absorption im Silberfilm und die dadurch nahezu verschwindende Transparenz der Topzelle keine Anwendung im Tandem. Nanoteilchen übertreffen durch ihr spezifisches Streuverhalten die Effizienz konventioneller Konzepte.



**Abbildung 9.25:** Ausgezeichnete Struktur einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F/Glas-Solarzelle mit integrierten Silber-Nanoteilchen zur plasmonischen Absorptionsverstärkung: Nanoteilchen mit einem Radius von über 60 nm sind an der Rückseite der Solarzelle, d.h. an der Grenzfläche SnO<sub>2</sub>:F – Glas angebracht.



*Neue Konzepte sind die Option für Fortschritt in einer stagnierenden Situation. Da das  $\text{CuGaSe}_2/\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandem materialbedingt an experimentelle Grenzen stößt, wurde in diesem Kapitel eine neue Idee zur Änderung der Struktur der Chalkopyrit-Solarzelle vorgestellt. Die plasmonische Kopplung des Lichts zur Absorptionsverstärkung in einer dünnen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht wurde untersucht. Verschiedene Theorien zu plasmonischen Effekten von Nanoteilchen wurden am konkreten Beispiel der  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/-CdS/CuGaSe}_2/\text{SnO}_2\text{:F/Glas}$ -Solarzelle diskutiert. Gestützt durch experimentelle Befunde lieferten sie Eingangsdaten für die Integration plasmonischer Effekte in die dünnschichtoptische Modellierung. Das um Plasmonen erweiterte optische Modell lieferte Aussagen über potenzielle Absorptionsverstärkung im  $\text{CuGaSe}_2$ : Silber-Nanoteilchen mit Radien über 50 nm zeigten eingebracht an der Rückseite (Grenzfläche  $\text{SnO}_2\text{:F - Glas}$ ) der Solarzelle eine Absorptionsverstärkung von 28 % in einem 200 nm dicken Absorber.*



# Zusammenfassung

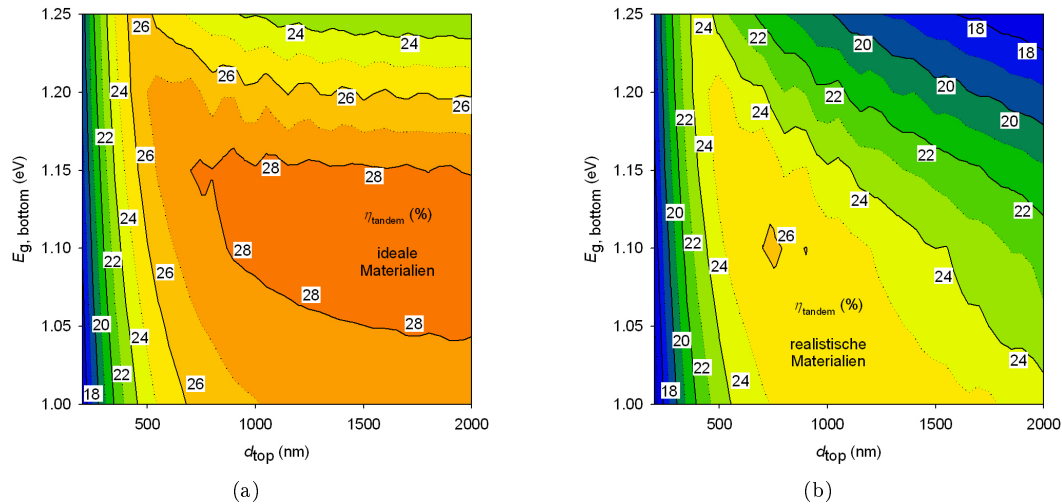
Die experimentell in dieser Arbeit realisierte  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzelle zeigt einen Wirkungsgrad von 8.5 %. Damit werden frühere an dieser Struktur gemessene Rekorde [6] übertroffen. Der von einer einzelnen  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle maximal gezeigte Wirkungsgrad von 20 % [7] wird jedoch nicht erreicht. Auch der theoretisch maximale Tandemwirkungsgrad von 44 % bleibt fern [2]. Eine große Herausforderung beim Aufbau einer effizienten Chalkopyrit-Tandemsolarzelle stellt die unzureichende Transmission der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle unterhalb ihrer Bandlücke dar. Messungen an der Ausgangsstruktur des  $\text{ZnO:Al}/i\text{-ZnO}/\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Glas}$ -Systems zeigten eine Transparenz von maximal 60 %. Da aus prozesstechnischer Sicht keine signifikante Verbesserung zu erwarten war, stand die Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses der optischen Verlustursachen im Vordergrund. Basierend auf den Gesetzmäßigkeiten der Dünnschichtoptik, mit kohärenter Erfassung von Mehrfachreflexionen wurde ein optisches Modell der transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle entwickelt. Es lieferte Aussagen über theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrade der realen Strukturen, sowie Ansätze zur Optimierung.

Das hier verfolgte Konzept der optischen Modellierung geht von experimentellen Daten aus. Die relevanten theoretischen Beziehungen wurden unter Berücksichtigung dieser Vorgaben ausgearbeitet und berechnet. Als erstes erfolgte die ausführliche Charakterisierung aller einzelnen Schichten der  $\text{ZnO:Al}/i\text{-ZnO}/\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Glas}$ -Solarzelle. Gemessene Transmissions- und Reflexionskurven konnten unter Berücksichtigung der verschiedenen Absorptionsmechanismen modelliert werden. Zur Beschreibung der realen Situation wurden zusätzlich zur fundamentalen Band-Band-Absorption parasitäre Absorptionen durch Bandausläufer, Defekte und freie Ladungsträger einbezogen. Die optischen Kenndaten der Materialien wurden abgeleitet und ausführlich experimentell abgesichert. Es resultierte ein vollständiger Satz von Werten des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex aller Materialien der transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle. Sie sind für den realen wie auch für den daraus abstrahierten idealen Fall ohne parasitäre Absorption bereitgestellt. Aus der Modellierung der Einzelschichten folgt die optische Beschreibung der gesamten  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle. Das im Modell erwartete Verhalten der Gesamtstruktur deckt sich mit den optischen Messungen.

Durch die optischen Modellierung sind die Ursachen parasitärer Absorption spezifiziert. Die Quantifizierung der optischen Verluste der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle erfolgt durch Bestimmung der von einer idealen  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Bottomzelle unter Abschattung noch erreichbaren Photostromdichten. Dadurch konnten die einzelnen Beiträge zur Reduzierung der Photostromdichte angegeben werden: Defekte im  $\text{CuGaSe}_2$ , freie Ladungsträger im  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , sowie freie Ladungsträger im  $\text{ZnO:Al}$  sind die wesentlichen Verlustursachen. Hinzu kommen Reflexionen an den einzelnen Grenzflächen. Die Aufschlüsselung des letzten Beitrags ergab die Reihenfolge der kritischsten Grenzflächen: 1) Frontkontakt, 2) Rückkontakt und 3) Grenzflächen des  $\text{CuGaSe}_2$ . Die Optimierung der Topzellenstruktur begegnet diesen Verlusten durch Einbezug einer Antireflexschicht, Simulation der monolithischen Integration und insbesondere Anpassung der Schichtdicken. Diese wurden – soweit mit der elektrischen Leistungsfähigkeit vereinbar – reduziert und auf Antireflexeigenschaften eingestellt. Es resultiert ein optimierter Topzellenstapel, der durch eine Transparenz von 80 % unterhalb der Bandlücke gekennzeichnet ist. Beim Übergang zu idealen Materialeigenschaften ist ein Anstieg auf 90 % Transparenz möglich.

Ausgehend von der optimierten Struktur der Topzelle wurde das monolithisch integrierte  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandem berechnet. Erstmals erfolgte dies unter Berücksichtigung des realen optischen Verhaltens der Materialien. Ausgangspunkt für die optischen Daten waren die zuvor abgeleiteten Werte. Die elektrischen Charakteristika basierten auf dem für Chalkopyrite experimentell erreichten Stand. Die Stromanpassung im Tandem wurde durch die Variation der Bandlücke des  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Bottomabsorbers, sowie der Schichtdicke des  $\text{CuGaSe}_2$ -Topabsorbers gewährleistet. Es resultieren Maximalwerte von 26 % für das Tandem mit realen Materialien, bzw. 28 % für den idealisierten Fall. Abbildung 7.7 zeigt die berechneten Karten des Tandemwirkungsgrades als Funktion von Topabsorberdicke und Bottomabsor-

berbandlücke für den Fall (a) idealer und (b) realer Materialien.



**Abbildung 9.26:** (Abbildung 7.7) Maximal erreichbarer Wirkungsgrad einer  $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzelle, dargestellt als Funktion von Bottomabsorberbandlücke  $E_{g,\text{bottom}}$  und Topabsorberdicke  $d_{\text{top}}$ . Berechnung ausgehend von optischen Simulationen für den Fall (a) idealer und (b) realer Materialien. Elektrische Parameter beruhen auf dem aktuellen Stand der Technik von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen mit niedriger Bandlücke, optische Daten wurden ausgehend von der Modellierung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle extrapoliert.

Die im Modell vorhergesagten Verbesserungen durch Optimierung der Topzellenstruktur konnten auch im Experiment bestätigt werden. Optische Messungen an verschiedenen Stapeln zur Topzellenanpassung stehen mit den Modellierungen in Einklang. Die Bestimmung der Kurzschlussstromdichte einer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Bottomzelle unter Abschattung durch die Topzellen ergibt mit einer Genauigkeit von 5 % die theoretisch erwarteten Werte. Dadurch wird die Aussagestärke des optischen Modells bestätigt.

Für eine Konfiguration, die dem Grundprinzip des bisherigen Standes folgt, sind aus Sicht der Optik die Grundlagen zur Optimierung des Chalkopyrit-Tandems abgeleitet. Eine fundamentale Verbesserung verlangt jedoch neue Konzepte mit alternativen Strukturen. In diesem Zusammenhang wurde in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit plasmonischer Kopplung in Chalkopyrit-Solarzellen untersucht. Eine durch Metall-Nanoteilchen verursachte Absorptionsverstärkung erlaubte eine Verringerung der Absorberschichtdicke und damit parasitärer Absorptionen. Theoretische Berechnungen zur Plasmonenstreuung nach Mertz [12], sowie in erweiterter Form nach Mie [13] wurden auf das spezielle System der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle angewandt. Verknüpft über Kenngrößen aus experimentellen Beobachtungen liefern sie die Eingangsdaten für die optische Modellierung. Aussagen über eine potenzielle Absorptionserhöhung im  $\text{CuGaSe}_2$  als Funktion der Größe der Nanoteilchen und ihrer Position im Schichtsystem sind zugänglich. Für einen 200 nm dicken  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorber verspricht das Einbringen von Silber-Nanoteilchen mit einem mittleren Radius von über 50 nm an der Rückseite (auf  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) der  $\text{CuGaSe}_2$ -Topzelle eine Erhöhung des Photostroms um über 28 % relativ. Dies zeigt das Potenzial, das neue Konzepte mit sich bringen. Die experimentelle Realisierung stellt eine Herausforderung dar.

Die Betrachtung der transparenten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle für die Tandemanwendung erfolgte unter dem Aspekt optischer Eigenschaften. Sie spielen eine wesentliche Rolle, die bislang den elektrischen Gesichtspunkten oft nachgeordnet wurde. Optische Modellierungen liefern jedoch wichtige Aussagen über Optimierungsansätze und zu erwartende Effizienzsteigerungen. Das Potenzial neuer Konzepte lässt sich einschätzen. So schafft die optische Modellierung die Voraussetzungen für eine gezielte experimentelle Effizienzsteigerung.

# Anhang A

## Modellierungswerkzeuge

Bei der Beschreibung optischer Eigenschaften eines Multi-Dünnschichtsystems ist je nach Eingangsdaten und Ausgangsziel ein geeignetes Modellierungs-Werkzeug zu wählen. Es muss aufgrund der Vorgabe dünner Schichten auf jeden Fall Mehrfachreflexionen und deren kohärente Überlagerung in vollem Umfang erfassen können. Mit Transmissions- und Reflexionsdaten als Startwerten ist ein sinnvoller Ansatz der Modellierung die Beschreibung der dielektrischen Funktion durch physikalische Modelle, wie im wesentlichen in den Abschnitten 3.2 und 3.3 dargestellt. Diese Herangehensweise wird im Diplot-Modell [10] verfolgt. Daraus in der Folge extrahierte  $(n, k)$ -Daten des komplexen wellenlängenabhängigen Brechungsindex können dann für weitere Modellierungen, die auf eben diesen Werten basieren, herangezogen werden. In anderen Modellierungs-Werkzeugen mögen nämliche zusätzliche Optionen der Beschreibung zur Verfügung stehen (vgl. z.B. SunShine, Kap. 6.1.2, [11]) . Eine Gegenrechnung mit weiteren Programmen kann zur Absicherung dienen (als eine Möglichkeit [61], s. auch Anhang C).

Im Folgenden werden die beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Modellierungs-Werkzeuge Diplot und SunShine ausgehend vom Ziel ihres Einsatzes mit den jeweiligen Eingangsdaten und Ausgangswerten gegenübergestellt. Dabei wird die Begriffsbildung “ideal” und “real”, sowie “initial” und “optimiert” motiviert und die Bedeutung geklärt. Zur Gegenüberstellung vergleiche dann auch die Begriffsmatrix in Abbildung 6.10.

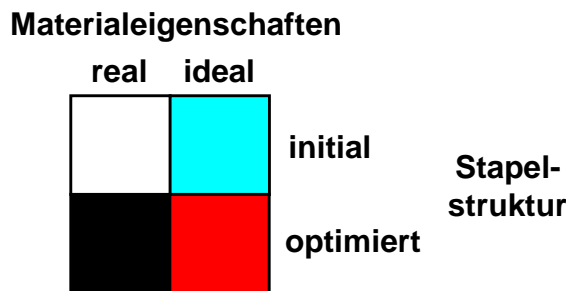


Abbildung 6.10: Begriffsklärung zur Beschreibung der Materialeigenschaften (aus Diplot) und der Stapelstruktur (aus SunShine); innerhalb einer Kategorie komplementär, untereinander kombinierbar.

## A.1 Diplot

### ZIEL:

Zuordnung von Transmissionsverlusten zu Eigenschaften realer Materialien

### Ausgangspunkt:

gemessene Transmissions- und Reflexionskurven:  
Einzelschichten und Schichtkombinationen

### Eingangsdaten:

- Transmissions- und Reflexionsmessungen
- Schichtstruktur und -dicken
- Parameterwerte für die Modellierung (vgl. Anhang B)

### Berechnung:

- des Lichtdurchlaufs durch die Schichten gemäß Transfermatrixformalismus (für Dünnschichtsystem nötige Berücksichtigung kohärenter Überlagerung von Mehrfachreflexionen [43])
- unter Verwendung physikalischer Modelle zur Beschreibung von Brechungsindex und Absorptionskoeffizient (Modelle vgl. Abschnitte 3.2 und 3.3)

### Resultate:

- Simulation der gemessenen Transmissions-/Reflexionskurven  
Parameter zur Beschreibung dieser realen Situation lassen sich unterteilen in
  - 1) grundlegende optische Größen (Sättigungsbrechungsindex, Bandkante)
  - 2) Ursachen parasitärer Absorption (Bandkantenverbreiterung, Defekte, freie Ladungsträger)
  - 3) Oberflächenrauigkeit
 Das führt zur Unterscheidung von  
**1) ideal  $\implies$  1) + 2) ( + 3 ) real** (vgl. Abb.3.2)
- Simulation von Transmissions- und Reflexionskurven unter teilweiser bis gar keiner Berücksichtigung parasitärer Absorptionen (Annäherung an die ideale Situation)  
und damit Bestimmung der Ursachen von Transmissionsverlusten

### Extrahierte Werte:

Werte des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindexes ( $(n, k)$ -Werte) der einzelnen Materialien für die Fälle ideal und real

## A.2 SunShine-Simulator

### ZIEL:

- Zuordnung von Reflexionsverlusten zu einzelnen Grenzflächen
- Optimierung der CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellenstruktur (Stapelfolge und -dicken) unter Minimierung der Reflexion und Maximierung der Transmission
- Berechnung der Absorption einzelner Schichten

### Eingangsdaten:

- Schichtstruktur und -dicken
- (n, k)-Daten der einzelnen Materialien für idealen und realen Fall (vgl. Diplot)
- Vorgaben für freie Parameter (einzelne Schichtdicken) und zu minimierender/maximierender Größen (Transmission, Reflexion, Absorption) für die Optimierung
- Spektrale Beleuchtung

### Berechnung:

- der Ausbreitung und Überlagerung elektromagnetischer Wellen im Transfermatrixformalismus [43]
- mit Zugriff auf Transmission und Reflexion an jeder Grenzfläche
- gezielte Unterdrückung von Reflexionen an einzelnen Grenzflächen
- Optimierung von Transmission/Reflexion/Absorption unter Veränderung einzelner Schichtdicken
- Gewichtung der Transmissions-/Reflexions-/Absorptionswerte mit dem Sonnenspektrum

### Resultate:

- Transmission, Reflexion, sowie Absorption der Einzelschichten (in mA/cm<sup>2</sup>)
- und deren Änderung bei Reflexionsunterdrückung an Grenzflächen; daraus Einflüsse einzelner Grenzflächen
- optimale Dicken der Schichten für minimale Reflexion bzw. maximale Transmission und Absorption in einzelnen Schichten  
optimale Schichtfolge: Übergang in der Stapelstruktur  
**ursprünglich**  $\implies$  **optimiert** (vgl. nun die Matrix in Abb. 6.10)

### Extrahierte Werte:

Absorption (insbesondere in den Absorbern) ausgedrückt als Kurzschlussstromdichte in mA/cm<sup>2</sup> (aufgrund der spektralen Gewichtung)





## Anhang B

# Parameter zur Beschreibung der Einzelschichten der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle

Gemäß den in den Abschnitten 3.2 und 3.3 eingeführten physikalischen Modellen erfolgt die Beschreibung der einzelnen Schichten der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle durch die in Tabelle B.1 angegebenen Werte. Sie lassen sich einteilen in grundlegende optische Parameter (Bandlücke, Sättigungsbrechungsindex) und sogenannte optische Nicht-Idealitäten, welche zu parasitären Absorptionen führen (Bandverbreiterung und Defekte, freie Ladungsträger), vgl. Abbildung 3.2. Hinzu kommt Oberflächenrauigkeit, welche in der Mehrschichtmodellierung allerdings schwer zu erfassen ist. Zur Ableitung der Parameterwerte für die einzelnen Schichten siehe die Kapitel 4.1.2 (CuGaSe<sub>2</sub>), 5.1.2 (SnO<sub>2</sub>:F-Rückkontakt) und 5.2.1 (ZnO:Al/i-ZnO/CdS-Frontkontakt).

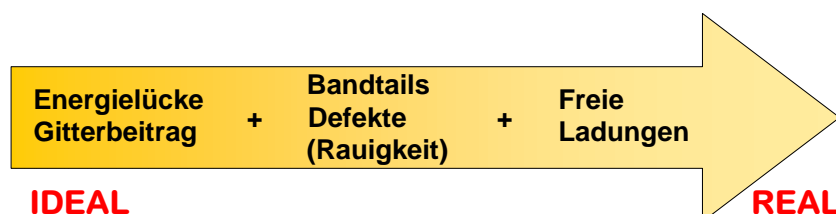


Abbildung 3.2: Übergang von “idealen” zu “realen” oder “realistischen” Materialien/Materialeigenschaften durch zusätzliche Berücksichtigung optisch gesehener Nicht-Idealitäten (in Diplot-Modellierung).

**Tabelle B.1:** Vollständiger Satz der Parameterwerte zur Beschreibung der optischen Materialeigenschaften der einzelnen Schichten der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle (als Kombination von Tab. 4.1, 5.1 und 5.2). Es wurde eine Unterteilung gemäß der gewählten Unterscheidung fundamentaler idealer von weiteren realen (zur korrekten Modellierung tatsächlicher Messkurven) Größen vorgenommen. Zusätzlich bleibt die Beschreibung der Oberflächenrauigkeit. Die physikalischen Modelle, in denen die Parameter auftreten sind der Tabelle nachgestellt.

	SnO <sub>2</sub> :F	CuGaSe <sub>2</sub>	CdS	i-ZnO	ZnO:Al
<b>IDEAL</b> (Basis:)					
Kohärenz-Koeffizient	1	1	1	1	1
<b>Brechungsindex (Realteil)</b>					
$n_{\infty} = n(E = 0)$	1.95	2.65	2.2	1.9	1.7
Resonanzenergie $E_R$ (eV)	7	3.5	6	5.5	5.5
Resonanzdämpfung $D_b$	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
<b>Band-Band-Absorption</b>					
Bandabstand $E_g$ (eV)	4.1	1.68	2.4	3.2	3.7
Bandexponent $x_g$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Absorptionsstärke (1/cm)	6e4	3e4	5.5e4	1.1e5	8.1e4
<b>REAL</b> (zusätzlich:)					
<b>Bandverbreiterung</b>					
Urbachenergie $E_U$ (meV)	120	30	100	100	220
Höhe $k_1$	9e5	6e4	3e5	5e5	2.1e5
Lage $k_3$	0	0	0	0	0
Glättung $k_2$	1	1	1	1	1
<b>Defekte</b>					
Defekt-Vorfaktor $A_D$ (1/cm)	1500	1500	100	400	500
Defektexponent $x_D$ (eV)	1	1	1	1	1
<b>Freie Ladungsträger</b>					
Leitfähigkeit $\sigma$ (1/( $\Omega$ cm))	1900	-	-	10	1400
Ladungsträgerdichte $Nm/m^*(1/cm^3)$	7.8e20	-	-	5e18	7.8e20
Bindungs-Energie $E_B$ (eV)	0.18	-	-	0.30	0.27
<b>Oberflächenrauigkeit</b>					
Streukoeffizient $s_k$	0	0.03	0	0	0
Dickenvariation $\Delta d$ (nm)	35	40	5	5	10

In einer kurzen Übersicht lauten die wesentlichen Gleichungen, die von den in Tabelle B.1 spezifizierten Parametern bestimmt werden (zu Details s. Abschnitt 3.1 ff., für die Begriffsklärung der Variablen auch die Liste der Symbole am Beginn der Arbeit):

Dielektrische Funktion

$$\epsilon = \epsilon_g + \epsilon_{\text{FL}} , \quad (3.19)$$

bestimmt durch Drude-Beitrag der freien Ladungsträger

$$\epsilon_{\text{FL}} = -\frac{(\hbar\omega_p)^2}{E^2 - E_B^2 + iE \cdot \hbar\omega_\tau} \quad (3.18)$$

mit

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad 3.16$$

und Anteil  $\epsilon_g$ , der über den komplexen Brechungsindex

$$\bar{n} = n + ik = \sqrt{\epsilon} \quad (3.8)$$

dargestellt wird und sich zusammensetzt aus den Beschreibungen des Band-Band-Übergangs

$$n^2 - 1 = \frac{E_R^2 (n_\infty^2 - 1) \sqrt{1 - D_b}}{\sqrt{(E_R^2 - E^2)^2 + (D_b E_R^2)^2}} \quad (3.14)$$

und

$$\alpha_g(E) = \frac{k_1 E_0 e^{\frac{k_2(E_g - E)}{E_0}} + \frac{\alpha \cdot (E - E_g)^{x_g}}{E}}{e^{\frac{(k_2 + 1)(E_g - E)}{E_0} + k_3} + 1} , \quad (3.11)$$

letzteres einschließlich Bandausläufern, sowie einem Defektbeitrags zur Absorption

$$\alpha_D(E) = A_D \cdot e^{(E_g - E)/x_D} \quad (3.12)$$

und daraus

$$\alpha = \alpha_g + \alpha_D , \quad (3.13)$$

was gemäß

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.5)$$

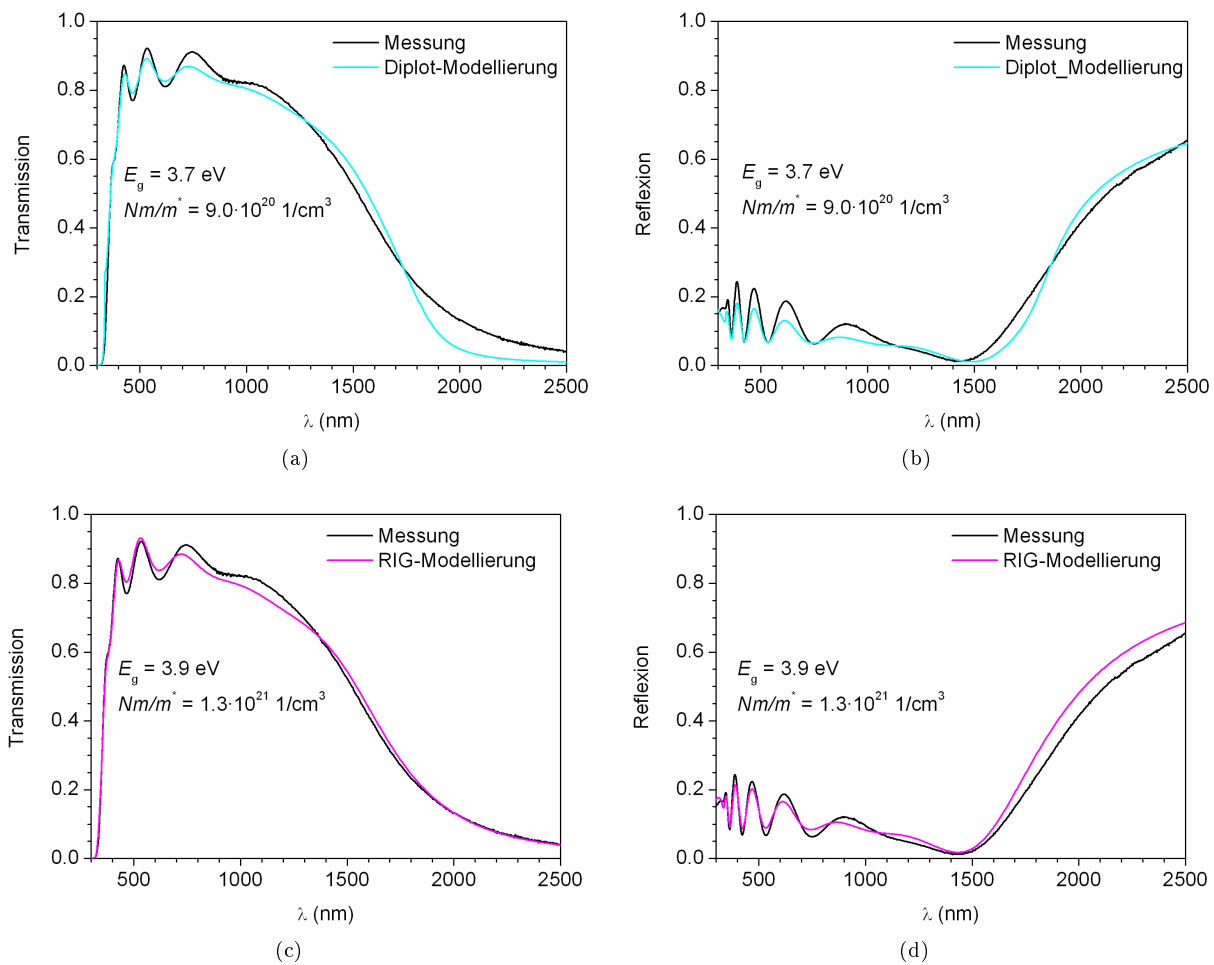
den Imaginärteil des komplexen Brechungsindex liefert.



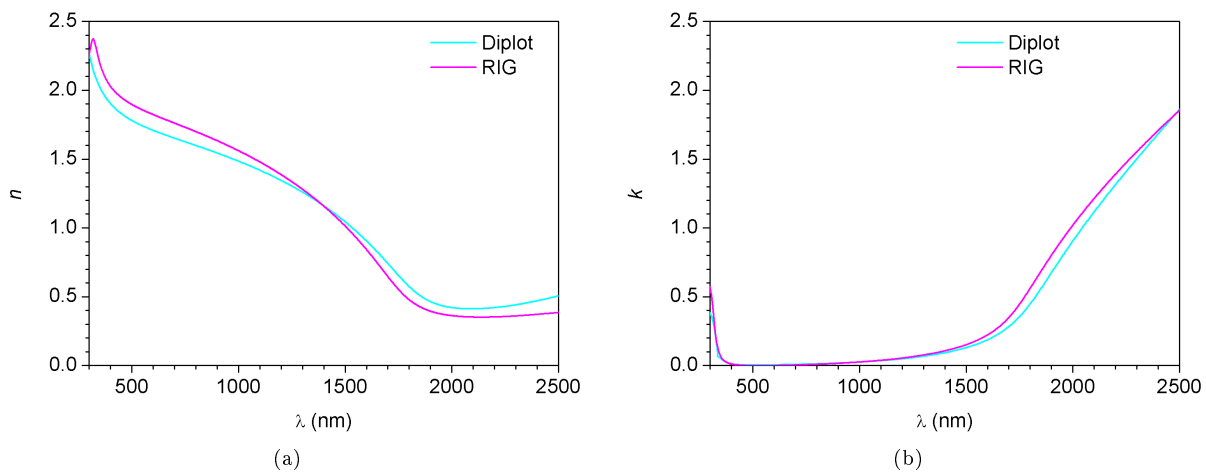
## Anhang C

# Kritische Betrachtung der Diplot-Modellierung

Zur Bestätigung der aus der Diplot-Modellierung [10] extrahierten Daten des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex ( $(n, k)$ -Daten, s. Tab. 1 in Anhang D) wurde eine vergleichende Modellierung mit dem Programm RIG-VM [61] durchgeführt. Als Beispiel wurde ZnO:Al gewählt, da hier sowohl fundamentale Absorptionen als auch freie Ladungsträgerabsorption berücksichtigt wurden. Die Anpassung der gemessenen Transmissions- und Reflexionskurve erfolgte in Diplot wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. Dort wurden die Parameter derart gewählt, dass optische Kurven von Messungen zu verschiedenen ZnO-Abscheidungen erfasst werden konnten. Daher wurde nicht der bestmögliche Fit eines speziellen Satzes von Transmissions- und Reflexionsdaten gewählt. Für den in diesem Abschnitt durchgeführten Vergleich wurden die Parameter (vgl. Tab. 5.2) geringfügig angepasst, um eine bessere Darstellung der speziell betrachteten optischen Kurven zu erhalten. Die Änderungen beziehen sich auf die Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Ladungsträgerdichte  $Nm/m^*$ , die von 1400 auf 1500  $1/\Omega\text{cm}$  bzw. von 7.8 auf 9.0  $1/\text{cm}^3$  erhöht wurden. Abbildung C.1(a) und (b) zeigen in türkis/hellgrau die mit Diplot erzeugten Modellierungskurven zusammen mit den Messwerten in schwarz. In (c) und (d) sind die entsprechenden Resultate aus der RIG-Modellierung dargestellt (magenta/dunkelgrau gegen schwarz). Es wurden die in diesem Programm typischerweise verwendeten physikalischen Modelle angewandt. Die Beschreibung freier Ladungsträger folgt der klassischen Drude-Beschreibung (s. Gl. 3.15), die Bandlücke wird durch das Leng-Modell [81] erfasst. Eine optimale Anpassung der Messkurven wurde durch die Fit-Funktion vorgenommen. Als Parameter resultierten eine Bandlücke von  $E_g = 3.88$  eV, eine Leitfähigkeit von  $\sigma = 2200$   $1/\Omega\text{cm}$  und eine Ladungsträgerdichte von  $N = 5.05 \cdot 10^{20}$   $1/\text{cm}^3$  (bei einer effektiven Masse von  $m^* = 0.4$ , d.h.  $Nm/m^* = 1.26 \cdot 10^{21}$   $1/\text{cm}^3$ ). Die Ursache für Abweichungen der Werte von denen aus der Diplot-Modellierung kann auf die unterschiedlichen verwendeten Modelle zurückgeführt werden. Die Modellierungskurven sind ebenfalls nicht identisch. Beide stellen jedoch den im jeweiligen Modell abgeleiteten Fall bestmöglicher Anpassung dar. Für einen Vergleich der Aussagen der Modellierung wurden die zugehörigen Daten des wellenlängenabhängigen Brechungsindex gegenübergestellt. Abbildung C.2 zeigt in (a) den Real- in (b) den Imaginärteil des Brechungsindex. Im Wellenlängenbereich von 300 bis 2500 nm wird gute Übereinstimmung zwischen den Diplot- (türkis/hellgrau) und den RIG (magenta/dunkelgrau) -Resultaten beobachtet. Die Verläufe an der Band- wie auch an der Plasmakante sind gut vergleichbar. Unterschiede in den exakten Werten liegen in einer Größenordnung, die genauso aus der optimalen Anpassung unterschiedlicher ZnO:Al-Schichten resultieren könnte. Mit diesen Ergebnissen wird die Diplot-Modellierung durch Resultate aus RIG-Simulationen abgesichert. Extrahierte  $(n, k)$ -Daten sind als verlässlich anzusehen.



**Abbildung C.1:** Transmission und Reflexion einer ca. 400 nm dicken Schicht ZnO:Al auf Quarzglas. Gegenübergestellt sind jeweils die modellierten Kurven erhalten mit Diplot [10] ((a), (b) in türkis/hellgrau) bzw. RIG-VM [61] ((c), (d) in magenta/dunkelgrau) gegenüber der Messung (in schwarz).



**Abbildung C.2:** (a) Realteil und (b) Imaginärteil des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex von ZnO:Al. Gegenübergestellt sind jeweils die Ergebnisse aus optischer Modellierung in Diplot [10] (in türkis/hellgrau) und RIG-VM [61] (in magenta/dunkelgrau).

## Anhang D

# (n,k)-Datensätze der Einzelschichten der transparenten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle

**Tabelle D.1:** Wellenlängenabhängiger komplexer Brechungsindex der Materialien der CuGaSe<sub>2</sub>-Topzelle, extrahiert aus der Diplot-Modellierung ([10] und A.1).











SnO <sub>2</sub> :F				CuGaSe <sub>2</sub>				CdS				i-ZnO				ZnO:Al				$\tilde{n}$	
$\lambda$	n	k	real	$\lambda$	n	k	real	$\lambda$	n	k	ideal	n	k	real	$\lambda$	n	k	ideal	n		k
1770	1.96	0.00	1.30	0.09	1770	2.70	0.00	2.70	0.01	1770	2.21	0.00	2.21	0.00	1770	1.71	0.00	1.71	0.00	0.80	0.24
1780	1.96	0.00	1.29	0.10	1780	2.70	0.00	2.70	0.01	1780	2.21	0.00	2.21	0.00	1780	1.71	0.00	1.71	0.00	0.80	0.25
1790	1.96	0.00	1.27	0.10	1790	2.70	0.00	2.70	0.01	1790	2.21	0.00	2.21	0.00	1790	1.71	0.00	1.71	0.00	0.77	0.26
1800	1.96	0.00	1.26	0.10	1800	2.69	0.00	2.69	0.01	1800	2.21	0.00	2.21	0.00	1800	1.71	0.00	1.71	0.00	0.75	0.28
1810	1.96	0.00	1.25	0.10	1810	2.69	0.00	2.69	0.01	1810	2.21	0.00	2.21	0.00	1810	1.71	0.00	1.71	0.00	0.74	0.29
1820	1.96	0.00	1.24	0.11	1820	2.69	0.00	2.69	0.01	1820	2.21	0.00	2.21	0.00	1820	1.71	0.00	1.71	0.00	0.72	0.30
1830	1.96	0.00	1.23	0.11	1830	2.69	0.00	2.69	0.01	1830	2.21	0.00	2.21	0.00	1830	1.71	0.00	1.71	0.00	0.70	0.31
1840	1.96	0.00	1.22	0.11	1840	2.69	0.00	2.69	0.01	1840	2.21	0.00	2.21	0.00	1840	1.71	0.00	1.71	0.00	0.69	0.33
1850	1.96	0.00	1.21	0.12	1850	2.69	0.00	2.69	0.01	1850	2.21	0.00	2.21	0.00	1850	1.71	0.00	1.71	0.00	0.67	0.34
1860	1.96	0.00	1.20	0.12	1860	2.69	0.00	2.69	0.01	1860	2.21	0.00	2.21	0.00	1860	1.71	0.00	1.71	0.00	0.65	0.36
1870	1.96	0.00	1.19	0.12	1870	2.69	0.00	2.69	0.01	1870	2.21	0.00	2.21	0.00	1870	1.71	0.00	1.71	0.00	0.64	0.37
1880	1.96	0.00	1.18	0.13	1880	2.69	0.00	2.69	0.01	1880	2.21	0.00	2.21	0.00	1880	1.71	0.00	1.71	0.00	0.62	0.39
1890	1.96	0.00	1.17	0.13	1890	2.69	0.00	2.69	0.01	1890	2.21	0.00	2.21	0.00	1890	1.71	0.00	1.71	0.00	0.61	0.41
1900	1.96	0.00	1.15	0.13	1900	2.69	0.00	2.69	0.01	1900	2.21	0.00	2.21	0.00	1900	1.71	0.00	1.71	0.00	0.59	0.43
1910	1.96	0.00	1.14	0.14	1910	2.69	0.00	2.69	0.01	1910	2.21	0.00	2.21	0.00	1910	1.71	0.00	1.71	0.00	0.58	0.45
1920	1.96	0.00	1.13	0.14	1920	2.69	0.00	2.69	0.01	1920	2.21	0.00	2.21	0.00	1920	1.71	0.00	1.71	0.00	0.56	0.47
1930	1.96	0.00	1.12	0.15	1930	2.69	0.00	2.69	0.01	1930	2.21	0.00	2.21	0.00	1930	1.71	0.00	1.71	0.00	0.55	0.49
1940	1.96	0.00	1.10	0.15	1940	2.69	0.00	2.69	0.01	1940	2.21	0.00	2.21	0.00	1940	1.71	0.00	1.71	0.00	0.54	0.51
1950	1.96	0.00	1.09	0.15	1950	2.69	0.00	2.69	0.01	1950	2.21	0.00	2.21	0.00	1950	1.71	0.00	1.71	0.00	0.53	0.53
1960	1.96	0.00	1.08	0.16	1960	2.69	0.00	2.69	0.01	1960	2.21	0.00	2.21	0.00	1960	1.71	0.00	1.71	0.00	0.52	0.55
1970	1.96	0.00	1.07	0.16	1970	2.69	0.00	2.69	0.01	1970	2.21	0.00	2.21	0.00	1970	1.71	0.00	1.71	0.00	0.50	0.58
1980	1.96	0.00	1.05	0.17	1980	2.69	0.00	2.69	0.01	1980	2.21	0.00	2.21	0.00	1980	1.71	0.00	1.71	0.00	0.50	0.60
1990	1.96	0.00	1.04	0.17	1990	2.69	0.00	2.69	0.01	1990	2.21	0.00	2.21	0.00	1990	1.71	0.00	1.71	0.00	0.49	0.62
2000	1.96	0.00	1.03	0.18	2000	2.69	0.00	2.69	0.01	2000	2.21	0.00	2.21	0.00	2000	1.71	0.00	1.71	0.00	0.48	0.64
2010	1.96	0.00	1.01	0.18	2010	2.69	0.00	2.69	0.01	2010	2.21	0.00	2.21	0.00	2010	1.71	0.00	1.71	0.00	0.47	0.67
2020	1.96	0.00	1.00	0.19	2020	2.69	0.00	2.69	0.01	2020	2.21	0.00	2.21	0.00	2020	1.71	0.00	1.71	0.00	0.46	0.69
2030	1.96	0.00	0.98	0.19	2030	2.68	0.00	2.68	0.01	2030	2.21	0.00	2.21	0.00	2030	1.71	0.00	1.71	0.00	0.46	0.71
2040	1.96	0.00	0.97	0.20	2040	2.68	0.00	2.68	0.01	2040	2.21	0.00	2.21	0.00	2040	1.71	0.00	1.71	0.00	0.45	0.74
2050	1.96	0.00	0.95	0.21	2050	2.68	0.00	2.68	0.01	2050	2.21	0.00	2.21	0.00	2050	1.71	0.00	1.71	0.00	0.45	0.76
2060	1.96	0.00	0.94	0.21	2060	2.68	0.00	2.68	0.01	2060	2.21	0.00	2.21	0.00	2060	1.71	0.00	1.71	0.00	0.44	0.78
2070	1.96	0.00	0.92	0.22	2070	2.68	0.00	2.68	0.01	2070	2.21	0.00	2.21	0.00	2070	1.71	0.00	1.71	0.00	0.44	0.80
2080	1.96	0.00	0.91	0.23	2080	2.68	0.00	2.68	0.01	2080	2.21	0.00	2.21	0.00	2080	1.71	0.00	1.71	0.00	0.43	0.82
2090	1.96	0.00	0.89	0.24	2090	2.68	0.00	2.68	0.01	2090	2.21	0.00	2.21	0.00	2090	1.71	0.00	1.71	0.00	0.43	0.85
2100	1.96	0.00	0.88	0.24	2100	2.68	0.00	2.68	0.01	2100	2.21	0.00	2.21	0.00	2100	1.71	0.00	1.71	0.00	0.43	0.87
2110	1.96	0.00	0.86	0.25	2110	2.68	0.00	2.68	0.01	2110	2.21	0.00	2.21	0.00	2110	1.71	0.00	1.71	0.00	0.43	0.89
2120	1.95	0.00	0.84	0.26	2120	2.68	0.00	2.68	0.01	2120	2.21	0.00	2.21	0.00	2120	1.71	0.00	1.71	0.00	0.42	0.91
2130	1.95	0.00	0.83	0.27	2130	2.68	0.00	2.68	0.01	2130	2.21	0.00	2.21	0.00	2130	1.71	0.00	1.71	0.00	0.42	0.93
2140	1.95	0.00	0.81	0.28	2140	2.68	0.00	2.68	0.01	2140	2.21	0.00	2.21	0.00	2140	1.71	0.00	1.71	0.00	0.42	0.95

SnO <sub>2</sub> :F				CuGaSe <sub>2</sub>				CdS				i-ZnO				ZnO:Al								
λ	ideal		real	λ	ideal		real	λ	ideal		real	λ	ideal		real	λ	ideal		real					
	n	k	n		n	k	n		n	k	n		k	n	n		k	n	k	n	k	n	k	
2150	1.95	0.00	0.79	0.29	2150	2.68	0.00	2.68	0.01	2150	2.21	0.00	2.21	0.00	2150	1.91	0.00	1.90	0.00	2150	1.71	0.00	0.42	0.97
2160	1.95	0.00	0.78	0.30	2160	2.68	0.00	2.68	0.01	2160	2.21	0.00	2.21	0.00	2160	1.91	0.00	1.90	0.00	2160	1.71	0.00	0.42	1.00
2170	1.95	0.00	0.76	0.32	2170	2.68	0.00	2.68	0.01	2170	2.21	0.00	2.21	0.00	2170	1.91	0.00	1.90	0.00	2170	1.71	0.00	0.42	1.02
2180	1.95	0.00	0.74	0.33	2180	2.68	0.00	2.68	0.01	2180	2.21	0.00	2.21	0.00	2180	1.91	0.00	1.90	0.00	2180	1.71	0.00	0.42	1.04
2190	1.95	0.00	0.72	0.34	2190	2.68	0.00	2.68	0.01	2190	2.21	0.00	2.21	0.00	2190	1.91	0.00	1.90	0.00	2190	1.71	0.00	0.42	1.06
2200	1.95	0.00	0.71	0.35	2200	2.68	0.00	2.68	0.01	2200	2.21	0.00	2.21	0.00	2200	1.91	0.00	1.90	0.00	2200	1.71	0.00	0.42	1.08
2210	1.95	0.00	0.69	0.37	2210	2.68	0.00	2.68	0.01	2210	2.21	0.00	2.21	0.00	2210	1.91	0.00	1.90	0.00	2210	1.71	0.00	0.42	1.10
2220	1.95	0.00	0.67	0.38	2220	2.68	0.00	2.68	0.01	2220	2.21	0.00	2.21	0.00	2220	1.91	0.00	1.90	0.00	2220	1.71	0.00	0.42	1.12
2230	1.95	0.00	0.66	0.40	2230	2.68	0.00	2.68	0.01	2230	2.21	0.00	2.21	0.00	2230	1.91	0.00	1.90	0.00	2230	1.71	0.00	0.42	1.14
2240	1.95	0.00	0.64	0.42	2240	2.68	0.00	2.68	0.01	2240	2.21	0.00	2.21	0.00	2240	1.91	0.00	1.90	0.00	2240	1.71	0.00	0.42	1.16
2250	1.95	0.00	0.62	0.43	2250	2.68	0.00	2.68	0.01	2250	2.21	0.00	2.21	0.00	2250	1.91	0.00	1.90	0.00	2250	1.71	0.00	0.42	1.18
2260	1.95	0.00	0.61	0.45	2260	2.68	0.00	2.68	0.01	2260	2.21	0.00	2.21	0.00	2260	1.91	0.00	1.90	0.00	2260	1.71	0.00	0.42	1.19
2270	1.95	0.00	0.59	0.47	2270	2.68	0.00	2.68	0.01	2270	2.21	0.00	2.21	0.00	2270	1.91	0.00	1.90	0.00	2270	1.71	0.00	0.42	1.21
2280	1.95	0.00	0.58	0.49	2280	2.68	0.00	2.68	0.01	2280	2.21	0.00	2.21	0.00	2280	1.91	0.00	1.90	0.00	2280	1.71	0.00	0.42	1.23
2290	1.95	0.00	0.56	0.51	2290	2.68	0.00	2.68	0.01	2290	2.21	0.00	2.21	0.00	2290	1.91	0.00	1.90	0.00	2290	1.71	0.00	0.42	1.25
2300	1.95	0.00	0.55	0.53	2300	2.68	0.00	2.68	0.01	2300	2.21	0.00	2.21	0.00	2300	1.91	0.00	1.90	0.00	2300	1.71	0.00	0.42	1.27
2310	1.95	0.00	0.54	0.55	2310	2.68	0.00	2.68	0.01	2310	2.21	0.00	2.21	0.00	2310	1.91	0.00	1.90	0.00	2310	1.71	0.00	0.42	1.29
2320	1.95	0.00	0.53	0.57	2320	2.68	0.00	2.68	0.01	2320	2.21	0.00	2.21	0.00	2320	1.91	0.00	1.90	0.00	2320	1.71	0.00	0.43	1.31
2330	1.95	0.00	0.51	0.59	2330	2.68	0.00	2.68	0.01	2330	2.21	0.00	2.21	0.00	2330	1.91	0.00	1.90	0.00	2330	1.71	0.00	0.43	1.33
2340	1.95	0.00	0.50	0.62	2340	2.68	0.00	2.68	0.01	2340	2.21	0.00	2.21	0.00	2340	1.91	0.00	1.90	0.00	2340	1.71	0.00	0.43	1.35
2350	1.95	0.00	0.49	0.64	2350	2.68	0.00	2.68	0.01	2350	2.21	0.00	2.21	0.00	2350	1.91	0.00	1.90	0.00	2350	1.71	0.00	0.43	1.36
2360	1.95	0.00	0.48	0.66	2360	2.68	0.00	2.68	0.01	2360	2.21	0.00	2.21	0.00	2360	1.91	0.00	1.90	0.00	2360	1.71	0.00	0.43	1.38
2370	1.95	0.00	0.48	0.68	2370	2.68	0.00	2.68	0.01	2370	2.21	0.00	2.21	0.00	2370	1.91	0.00	1.90	0.00	2370	1.70	0.00	0.43	1.40
2380	1.95	0.00	0.47	0.70	2380	2.68	0.00	2.68	0.01	2380	2.21	0.00	2.21	0.00	2380	1.91	0.00	1.90	0.00	2380	1.70	0.00	0.44	1.42
2390	1.95	0.00	0.46	0.73	2390	2.68	0.00	2.68	0.01	2390	2.21	0.00	2.21	0.00	2390	1.91	0.00	1.90	0.00	2390	1.70	0.00	0.44	1.44
2400	1.95	0.00	0.45	0.75	2400	2.67	0.00	2.67	0.01	2400	2.21	0.00	2.21	0.00	2400	1.91	0.00	1.90	0.00	2400	1.70	0.00	0.44	1.46
2410	1.95	0.00	0.45	0.77	2410	2.67	0.00	2.67	0.01	2410	2.21	0.00	2.21	0.00	2410	1.91	0.00	1.90	0.00	2410	1.70	0.00	0.44	1.47
2420	1.95	0.00	0.44	0.79	2420	2.67	0.00	2.67	0.01	2420	2.21	0.00	2.21	0.00	2420	1.91	0.00	1.90	0.00	2420	1.70	0.00	0.45	1.49
2430	1.95	0.00	0.44	0.81	2430	2.67	0.00	2.67	0.01	2430	2.21	0.00	2.21	0.00	2430	1.91	0.00	1.90	0.00	2430	1.70	0.00	0.45	1.51
2440	1.95	0.00	0.43	0.83	2440	2.67	0.00	2.67	0.01	2440	2.21	0.00	2.21	0.00	2440	1.91	0.00	1.90	0.00	2440	1.70	0.00	0.45	1.53
2450	1.95	0.00	0.43	0.85	2450	2.67	0.00	2.67	0.01	2450	2.21	0.00	2.21	0.00	2450	1.91	0.00	1.90	0.00	2450	1.70	0.00	0.45	1.55
2460	1.95	0.00	0.42	0.88	2460	2.67	0.00	2.67	0.01	2460	2.21	0.00	2.21	0.00	2460	1.91	0.00	1.90	0.00	2460	1.70	0.00	0.46	1.56
2470	1.95	0.00	0.42	0.90	2470	2.67	0.00	2.67	0.01	2470	2.21	0.00	2.21	0.00	2470	1.91	0.00	1.90	0.00	2470	1.70	0.00	0.46	1.58
2480	1.95	0.00	0.41	0.92	2480	2.67	0.00	2.67	0.01	2480	2.21	0.00	2.21	0.00	2480	1.91	0.00	1.90	0.00	2480	1.70	0.00	0.46	1.60
2490	1.95	0.00	0.41	0.94	2490	2.67	0.00	2.67	0.01	2490	2.21	0.00	2.21	0.00	2490	1.91	0.00	1.90	0.00	2490	1.70	0.00	0.47	1.62
2500	1.95	0.00	0.41	0.96	2500	2.67	0.00	2.67	0.01	2500	2.21	0.00	2.21	0.00	2500	1.91	0.00	1.90	0.00	2500	1.70	0.00	0.47	1.64



# Liste der Abkürzungen, Konstanten und Symbole

## Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
AFM	Rasterkraftmikroskopie ( <i>engl.</i> atomic force microscopy)
ARS	Winkelaufgelöste Streuung ( <i>engl.</i> angular resolved scattering)
CGS	CuGaSe <sub>2</sub>
CIGS	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>
i-	intrinsisch
LLS	Laserlicht-Streuung ( <i>engl.</i> laser light scattering)
n-	n-dotiert
PDS	Spektroskopie durch photothermische Lichtablenkung ( <i>engl.</i> photothermal deflection spectroscopy)
PVD	Physikalische Gasphasen-Abscheidung ( <i>engl.</i> physical vapour deposition)
SEM (REM)	Rasterelektronenmikroskopie ( <i>engl.</i> scanning electron microscopy)
SLG	Natronkalk-Glas ( <i>engl.</i> sodalime glass)
TEC	Schichtwiderstand, üblicherweise in $\Omega/\square$
XRF (RFA)	Röntgenfluoreszenz-Analyse ( <i>engl.</i> X-ray fluorescence)

## Konstanten

Konstante	Wert	Einheit	Beschreibung
$c$	$2.9979 \cdot 10^8$	m/s	Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum)
$\epsilon_0$	$8.8542 \cdot 10^{-5}$	C/(Vm)	Elektrische Feldkonstante
$e$	$1.6022 \cdot 10^{-19}$	C	Elementarladung
$h$	$4.1357 \cdot 10^{-15}$	eVs	Planck'sches Wirkungsquantum
$k_B$	$8.6174 \cdot 10^{-5}$	eV/K	Boltzmann-Konstante
$m_e$	$9.1094 \cdot 10^{-31}$	kg	Elektronenmasse
$P_S$	100	mW/cm <sup>2</sup>	Solare Bestrahlung (für AM 1.5 Spektrum)

## Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
$a$	$\text{eV}/\text{cm}^2$	(im Zsh. mit Absorption) Absorptionsvorfaktor (Einheit f. dir. Bandlücke)
$a$	nm	(als Längenbezeichnung) Große Hauptachse eines Ellipsoids
$\alpha$	$1/\text{cm}$	(im Zsh. mit der Absorption eines Materials) Absorptionskoeffizient
$\alpha$	$\text{nm}^3$	(im Zsh. mit der Polarisierbarkeit eines Dipols) Polarisation
$A$		(nicht kursiv!) Absorption
$A$		Dioden-Qualitätsfaktor
$A_D$	$1/\text{cm}$	Defektvorfaktor (im Diplot-Modell)
$A_{1,m,h}$	$\text{nm}^2$	Mittlere Fläche pro Teilchen (zur Umskalierung von $C_{\text{abs}}$ und $C_{\text{sca}}$ )
$ADF_{T,R}$		Winkelabhängige Verteilungs-/Streu-funktion (in Transmission, Reflexion)
$Ag_{\text{perc}}$		Bedeckungsgrad (von Silber)
$b$	nm	(als Längenbezeichnung) Kleine Hauptachse eines Ellipsoids
$C_{\text{abs,sca}}$	$\text{nm}^2$	Absorptions-/Streuquerschnitt
$d$	nm	Schichtdicke
$\Delta d$	nm	Dickenvariation (im Diplot-Modell)
$\epsilon = (\epsilon', \epsilon'')$		Komplexe dielektrische Funktion
$\eta$	%	Wirkungsgrad
$\mathcal{E}$	$\text{V}/\text{m}$	Elektromagnetisches Feld
$E$	eV	Energie
$E_g$	eV	Band-/Energilücke
$E_U$	eV	Urbachenergie
$FF$	%	Füllfaktor
$F(E)$	$\text{mW}/(\mu\text{m cm}^2)$	solare Bestrahlungsdichte
$Haze_{T,R}$		Haze (in Transmission, Reflexion)
$I$	$\text{mW}/(\mu\text{m cm}^2)$	Intensität
$j$	$\text{mA}/\text{cm}^2$	Stromdichte
$j_0$	$\text{mA}/\text{cm}^2$	Sperr sättigungsstromdichte
$j_{\text{ph}}$	$\text{mA}/\text{cm}^2$	Photostromdichte
$j_{\text{SC}}$	$\text{mA}/\text{cm}^2$	Kurzschlussstromdichte
$k$		Extinktionskoeffizient (Imaginärteil des komplexen Brechungsindex)
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$L$		Strahlungsleistung eines Dipols (Berechnung nach Mertz)
$L_i$		Geometrischer Depolarisierungsfaktor
$\bar{n}$		Komplexer Brechungsindex
$m^*$	kg	Effektive Masse
$n$		Realer Brechungsindex (Realteil des Brechungsindex)
$n_\infty$		Sättigungsbrechungsindex (bei $E = 0$ bzw. $n = \infty$ )
$\dot{n}_{\text{ph}}$	$1/(\text{s cm}^2)$	Photonenflussdichte
$N$	$1/\text{cm}^3$	Ladungsträgerdichte
$Nm/m^*$	$1/\text{cm}^3$	Ladungsträgerdichte gewichtet mit eff. Masse ( $m = m_e$ hier)
$P$	$\text{mW}/\text{cm}^2$	Leistungsdichte
$r$	nm	Radius
$R$		(nicht kursiv!) Reflexion
$R_c$		Hintergrundreflexion der Grenzfläche (bei Nanoteilchen-Modellierung)
$r_{\text{anteil}}$		Reflexionsanteil der Nanoteilchenstreuung (aus Berechnung nach Mertz)
$\sigma$	$1/(\Omega \text{ cm})$	Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{rms}}$	nm	Mittl. quadratische Oberflächenrauigkeit ( <i>engl.</i> root mean square roughness)
$s_k$		Streukoeffizient (im Diplot-Modell)
$t$	s	Zeit
$T$		(nicht kursiv!) Transmission
$T$	K	Temperatur
$V$	V	Elektrisches Potenzial (Spannung)
$V_{\text{OC}}$	V	Leerlaufspannung
$\omega_p$	$1/\text{s}$	Plasmafrequenz
$z_0$	nm	Abstand des Dipols von der Grenzfläche (Berechnung nach Mertz)



# Literaturverzeichnis

- [1] A. Marti and G.L. Araujo, "Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems," *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, vol. 43, p. 203, 1996.
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, p. 510, 1961.
- [3] [Online]. Available: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- [4] "World record: 41.1 % efficiency reached for multi-junction solar cells at fraunhofer ISE," *Press Release 01/09*.
- [5] D. Dominé, P. Buehlmann, J. Bailat, A. Billet, A. Feltrin, and C. Ballif, "Optical management in high-efficiency thin-film silicon micromorph solar cells with a silicon oxide based intermediate reflector," *phys. stat. sol. (RPL)*, vol. 4, p. 163.
- [6] S. Nishiwaki, S. Siebentritt, P. Walk, and M. Ch. Lux-Steiner, "A stacked chalcopyrite thin-film tandem solar cell with 1.2V open-circuit voltage," *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 11, p. 243, 2003.
- [7] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Sharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, "19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor," *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 16, p. 235, 2008.
- [8] J. J. Loferski, "Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion," *J. Appl. Phys.*, vol. 27, p. 777, 1956.
- [9] T. J. Coutts, J. S. Ward, D. L. Young, K. A. Emery, T. A. Gessert, and R. Noufi, "Critical issues in the design of polycrystalline, thin-film tandem solar cells," *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 11, p. 359, 2003.
- [10] E. Lotter. [Online]. Available: <http://www.diplot.de>
- [11] J. Krč, F. Smole, and M. Topič, "Analysis of light scattering in amorphous Si:H solar cells by a one-dimensional semi-coherent optical model," *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 11, p. 15.
- [12] J. Mertz, "Radiative absorption, fluorescence, and scattering of a classical dipole near a lossless interface: a unified description," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 17, p. 1906, 2000.
- [13] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Ann. Phys.*, vol. 330, p. 377, 1908.
- [14] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*. Heidelberg Berlin: Spektrum Akademischer Verlag, 2000.
- [15] A. Goetzberger and B. Voß and J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*. Teubner Studienbücher, 1997.
- [16] U. Rau, "Tunneling enhanced recombination in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 111, 1999.
- [17] M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics - Advanced Solar Energy Conversion*. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2006.
- [18] D. Trivich and P. Flinn, *Solar Energy Research*, F. Daniels and J. Duffie, Ed. University of Wisconsin Press, 1955.

- [19] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Wartha, "Solar cell efficiency tables (version 31)," *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 16, p. 61, 2007.
- [20] M. Saad, H. Riazi, E. Bucher, and M. Ch. Lux-Steiner, "CuGaSe<sub>2</sub> solar cells with 9.7 % power conversion efficiency," *Appl. Phys. A*, vol. 62, p. 181, 1996.
- [21] B. Rech, T. Roschek, J. Müller, S. Wieder, and H. Wagner, "Amorphous and microcrystalline silicon solar cells prepared at high deposition rates using RF (13.56 MHz) plasma excitation frequencies," *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, vol. 66, p. 267, 2001.
- [22] J. F. Geisz, S. Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J. M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty, and J. T. Kiehl, "High-efficiency GaInP/GaAs/InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 023502, 2007.
- [23] M. Bär, "Neuartige Cd-freie Fensterstruktur für Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen," Dissertation, Technische Universität Berlin, 2003.
- [24] S.-H. Wie and A. Zunger, "Band offsets and optical bowing of chalcopyrite and Zn-based II-VI alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, p. 3846, 1995.
- [25] D. L. Young, J. Abushama, R. Noufi, X. Li, J. Keane, T. A. Gessert, J. S. Ward, M. Contreras, M. Symko-Davies, and T. J. Coutts, "A new thin-film CuGaSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> bifacial, tandem solar cell with both junctions formed simultaneously," in *Conference record 29th IEEE PV Specialists Conference*. New Orleans, Louisiana: IEEE, Piscataway, NJ, 20-24 May 2002, p. 608.
- [26] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Takado, D. Ohmori, and T. Mise, "Novel device structure for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts," *Solar Energy*, vol. 77, p. 739, 2004.
- [27] R. Caballero, S. Siebentritt, K. Sakurai, C. A. Kaufmann, and M. Ch. Lux-Steiner, "CGS-thin films solar cells on transparent back-contact," in *Proc. IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conversion*. Waikoloa, Hawaii: IEEE New York, 7-12 May 2006, p. 479.
- [28] K. Sato, Y. Gotoh, Y. Wakayama, and Y. Hayashi, "Highly textured SnO<sub>2</sub>:F TCO films for a-Si solar cells," *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, vol. 42, p. 129, 1992.
- [29] K. Granath, M. Bodegard, and L. Stolt, "The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells," *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, vol. 60, p. 279.
- [30] T. Rissom, "Elektrische Transporteigenschaften von epitaktischen und polykristallinen Chalkopyrit-Schichten," Dissertation, Freie Universität Berlin, 2007.
- [31] J. Wanzel, "Aufbau einer Prozesskontrolle mittels Laser-Licht-Streuung bei der Herstellung von Chalkopyrit-Halbleiterschichten," 2004.
- [32] U.S. Patent No. 5,441 (August 15, 1995), U.S. Patent No. 5,436,204 (Juli 25, 1995).
- [33] M. A. Contreras, J. R. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield, and R. Noufi, "High efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells: Processing of novel absorber structures," in *Conference Record 24th IEEE PV Specialist Conference*. Waikoloa, Hawaii: IEEE New York, 5-9 December 1994.
- [34] R. Caballero, S. Siebentritt, K. Sakurai, C. A. Kaufmann, H. W. Schock, and M. Ch. Lux-Steiner, "Effect of Cu excess on three-stage CuGaSe<sub>2</sub> thin films using in-situ process controls," *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 5862, 2007.
- [35] R. Caballero, C. A. Kaufmann, M. Cwil, C. Kelch, D. Schweigert, T. und M. Rusu, H. W. Schock, and S. Siebentritt, "The role of CdS buffer layer in CuGaSe<sub>2</sub>-based solar cells," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, p. 356222, 2007.
- [36] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Dover Publ., 1975.
- [37] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum*. Berlin: Akademie Verlag, 1996.

- [38] F. Urbach, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids," *Phys. Rev.*, vol. 92, p. 1324, 1953.
- [39] S. K. O'Leary, S. R. Johnson, and P. K. Lim, "The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, p. 3334, 1997.
- [40] P. Drude, "Zur Geschichte der elektromagnetischen Dispersionsgleichungen," *Ann. Phys.*, vol. 1, p. 566, 1900.
- [41] J. Krepelka, "Maximally flat antireflection coatings," *Jemná Mechanika a Optika*, vol. 3–5, pp. 53
- [42] P. Baumeister, "Antireflection coatings with Chebyshev or Butterworth response: design," *Applied Optics*, vol. 25, pp. 4569
- [43] B. Harbecke, "Coherent and incoherent reflection and transmission of multilayer structures," *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 165, 1986.
- [44] R. Schäffler and H. W. Schock, "Composition dependent optical properties of polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> thin films," in *Proc. International Conf. POLYSE'95, in: Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena) 1996, vol. 51-52*. Gargano, Italy: Balaban Publishers, 9-14 September 1995, p. 347.
- [45] K. Orgassa, "Coherent optical analysis of the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell," PhD Thesis, Universität Stuttgart, 2004.
- [46] A. Meeder, D. F. Marron, A. Rumberg, and M. Ch. Lux-Steiner, "Direct measurement of Urbach tail and gap state absorption in CuGaSe<sub>2</sub> thin films by photothermal deflection spectroscopy and the constant photocurrent method," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, p. 3016, 2002.
- [47] J. Krc, "Analysis and modelling of thin-film optoelectronic structures based on amorphous silicon," PhD Thesis, University of Ljubljana, 2003.
- [48] R. W. Birkmire and B. E. McCandless, "Specular CuInSe<sub>2</sub> films for solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, p. 2, 1988.
- [49] M. Vanecek, J. Holoubek, and A. Shah, "Optical study of microvoids, voids, and local inhomogeneities in amorphous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, p. 2237, 1991.
- [50] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, "Photothermal deflection spectroscopy and detection," *Appl. Opt.*, vol. 20, p. 1333, 1981.
- [51] A. Poruba, A. Fejfar, O. Salyk, M. Vanecek, and J. Kocka, "Surface and bulk light scattering in microcrystalline silicon solar cells," *Journ. of Non-Crystalline Solids*, vol. 271, p. 152.
- [52] G. H. Bauer, R. Brüggemann, S. Tardon, S. Vignoli, and R. Kniese, "Quasi-fermi level splitting and identification of recombination losses from room temperature luminescence in Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin films versus optical band gap," *Thin Solid Films*, vol. 480, p. 410, 2005.
- [53] D. Albin, "Fabrication and structural, optical, and electrical characterization of multi-source evaporated copper gallium selenide polycrystalline thin films," PhD Thesis, The University of Arizona, 1989.
- [54] K.L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya, "Transparent conductors - a status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, p. 1, 1983.
- [55] A. L. Dawar and J. C. Joshi, "Review semiconducting transparent thin films: their properties and applications," *Journ. Mat. Science*, vol. 19, p. 1, 1984.
- [56] Z.-C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, "Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films," *Journ. App. Phys.*, vol. 64, p. 5117.
- [57] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, Eds., *Transparent Conductive Zinc Oxide - Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, 1st ed., ser. Springer Series in Materials Science. Heidelberg: Springer, 2008, vol. 104.

- [58] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, "Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin-film solar cells," *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 7, p. 311, 1999.
- [59] P. Jackson, R. Würz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlötzer, G. Bilger, and J. H. Werner, "High quality baseline for high efficiency, Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells," *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 15, p. 507, 2007.
- [60] D.L. Young, J. Keane, A. Duda, J. A.M. AbuShama, C.L. Perkins, M. Romero, and R. Noufi, "Improved performance in ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub> thin-film solar cells," *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 11, p. 535, 2003.
- [61] A. Pflug, V. Sittinger, F. Ruske, B. Szyszka, and G. Dittmar, "Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories," *Thin Solid Films*, vol. 455, p. 201, 2004.
- [62] D. Derkacs, S.H. Lim, W. Mar, and E. T. Yu, "Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 093103, 2006.
- [63] S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, "Surface plasmon enhanced silicon solar cells," *Journ. Appl. Phys.*, vol. 101, p. 093105, 2007.
- [64] E. Moulin, J. Sukmanowski, P. Luo, R. Carius, F. X. Royer, and H. Stiebig, "Improved light absorption in thin-film silicon solar cells by integration of silver nanoparticles," *Journ. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, p. 2488, 2008.
- [65] T. Temple, "Optical properties of metal nanoparticles and their influence on silicon solar cells," PhD Thesis, University of Southampton, 2009.
- [66] [Online]. Available: <http://www.britishmuseum.org>
- [67] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, J. Toennies, Ed. Berlin Heidelberg New York: Springer, 1995.
- [68] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. New York Chichester Brisbane Toronto Singapore: John Wiley & Sons, 1983.
- [69] E.D. Palik, Ed., *Handbook of optical constants of solids*. Orlando, San Diego, New York: Academic Press Inc., 1985.
- [70] H. R. Stuart and D. G. Hall, "Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 3815, 1998.
- [71] K. R. Catchpole and A. Polman, "Design principles for particle plasmon enhanced solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 191113, 2008.
- [72] M. Meier, A. Wokaun, and P. F. Liao, "Enhanced fields on rough surfaces: dipolar interactions among particles of sizes exceeding the Rayleigh limit," *Journ. Opt. Soc. Am. B*, vol. 2, p. 931.
- [73] A. .D. McFarland and P. Van Duyne, "Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity," *Nano Lett.*, vol. 3, p. 1057, 2003.
- [74] S. Pillai, "Surface plasmons for enhanced thin-film silicon solar cells and light emitting diodes," PhD Thesis, University of New South Wales, 2007.
- [75] F. J. Beck and K. Catchpole, "Red-shifting the surface plasmon resonance of silver nanoparticles for light trapping in solar cells," vol. 1101E, pp. KK03–04, 2008.
- [76] G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao, and K. Yoshimura, "Wavelength tuning of surface plasmon resonance using dielectric layers on silver island films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 3811, 2003.
- [77] A. Heilmann, *Polymer films with embedded metal nanoparticles*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2003.
- [78] C. Genet and T. W. Ebbesen, "Light in tiny holes," *Nature*, vol. 445, p. 39, 2007.

- [79] H. Benisty, R. Stanley, and M. Mayer, "Method of source terms for dipole emission modification in modes of arbitrary planar structures," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 15, p. 1192, 1998.
- [80] M. Nieto-Vesperinas and E. Wolf, "Generalized stokes reciprocity relations for scattering from dielectric objects of arbitrary shape," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 3, p. 2038, 1998.
- [81] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko, and D. E. Aspnes, "Analytical representation of the dielectric functions of materials for device and structural modeling," *Thin Solid Films*, vol. 313-314, p. 132, 1998.

,



# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit ergaben sich folgende

Veröffentlichungen:

- M. Schmid, J. Krč, R. Klenk, M. Topič, M.Ch. Lux-Steiner “Optical modeling of chalcopyrit-based tandems considering realistic layer properties” *Applied Physics Letters* **94**, 053507 (2009).
- M. Schmid, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner “Quantitative analysis of cell transparency and its implication for the design of chalcopyrite-based tandems” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 874 (2009).

Vorträge:

- M. Schmid, R. Klenk, T. Rissom, R. Caballero, M.Ch. Lux-Steiner “Optically optimized CuGaSe<sub>2</sub> top cell for improved chalcopyrite tandem” *Photovoltaic Solar Energy Conference 19*, Jeju, South Korea (2009).
- M. Schmid, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner, J. Krč, M. Topič “Optical optimization of a thin-film wide-bandgap CuGaSe<sub>2</sub> solar cell for tandem applications” *MRS Fall Meeting 2008*, Boston, US (2008).

Posterbeitrag:

- “Quantitative analysis of cell transparency and its implication for the design of chalcopyrite-based tandems” *Photovoltaic Solar Energy Conference 17*, Fukuoka, Japan (2007).

Auszeichnung:

- Oral Presentation Award at the *Photovoltaic Solar Energy Conference 19*, Jeju, South Korea (2009).

Weitere Veröffentlichungen:

- M. Schmid, J. Mannhart, F.J. Giessibl “Searching atomic spin contrast on nickel oxide (001) by force microscopy” *Physical Review B* **77**, 045402 (2008).
- M. Schmid, A. Renner, F.J. Giessibl “Device for in situ cleaving of hard crystals” *Review of Scientific Instruments* **77**, 036101 (1-3) (2006).









# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere: Frau Prof. M.Ch. Lux-Steiner für die Aufnahme in ihre Abteilung und für das Interesse an meiner Arbeit. In den Diskussionen gab sie mir immer wieder neue Anregungen und Ideen, deren Umsetzung sie mir u.a. durch die Forschungsaufenthalte in Sydney und Delft ermöglichte.

Herrn Prof. W. Brewer für die freundliche und interessierte Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Susanne Siebentritt dafür, dass sie mich mit ihrer Begeisterung für die Solarenergieforschung ans (damals) HMI geholt hat.

Dr. Reiner Klenk als meinem Betreuer, nachdem Susanne uns verlassen hatte, für die Aufnahme in seiner Gruppe und die vielen konstruktiven Diskussionen und daraus entstandenen Ideen. Vielen Dank, dass du dich erneut mit der CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle auseinandergesetzt hast und mit mir in die Details der optischen Modellierung eingestiegen bist! Was ich bei Reiner an Expertenwissen zu den Chalkopyriten erhielt, ergänzte

Dr. Janez Krč, University of Ljubljana, durch breite Kenntnisse und Erfahrung auf dem Gebiet der Optik. Thank you very much for the many intense and helpful discussions and your continuous advice also during the final stage of my thesis!

Prof. Marko Topič, head of the Laboratory of Photovoltaics and Optoelectronics, University of Ljubljana, for supporting my exchange and the common optical modeling using the SunShine Simulator. I also acknowledge the kindness of the whole working group during my stay and in addition to Janez especially Beno Lipovsek for running further simulations.

Prof. M. Zeman, head of PVMD from DIMES, Delft University, for agreeing on my stay at Delft University to continue optical modeling. Equally many thanks to his kind group and the good discussions we had within the plasmonics subgroup.

Prof. Martin Green, head of SPREE, University of New South Wales, Sydney, for hosting me in his group and additionally Dr. Gavin Conibeer as advisors during my research stay in Australia. Thank you for the pleasant working atmosphere, the discussions in the ThirdGen group and the good introductions in the Electron Microscope Unit. It was an instructive and also happy time in Australia thanks to the many nice people. I'd like to point out Jeana especially for helping me out when desperately looking for accommodation and Ian for many helpful information beforehand and good chats.

As to fruitful discussions on plasmonics I'd like to mention Martin Kirkengen, University of Oslo, as a colleague from Australia (thank you for sharing your code for Mertz calculations with me) and Tristan Temple, University of Southampton (thank you for your long emails).

The ATHLET project, grant number 019670, for funding and in addition to Ljubljana project partners from

IRDEP and ENSCP, Paris (Jean-Francois Guillemoles and colleagues for Brom-Methanol etching),

University of Prague (Jakub Holovsky for PDS measurements),

FZ Jülich (Jürgen Hüpkens und Kollegen für Substrate transparenter leitfähiger Oxid, neben anderem).

Am HZB der Abteilung SE 3/E-I3 für gute Zusammenarbeit, insbesondere Raquel, die mich in die CuGaSe<sub>2</sub>-Aufdampfung einwies, aber auch Thorsten und Norbert, die mir – neben Raquel – immer wieder diverse Schichten herstellten.

Schließlich Reiners Gruppe, besonders Dieter für hilfreiche Diskussionen, Carola, Michael und Timo für CdS, ZnO und Metallgitter, sowie Katleen für Mitarbeit im Rahmen des ATHLET-Projekts.

Außerdem allen netten Kollegen des HZB, speziell aus dem H-Rondell, inklusive meinen Zimmerkollegen, für so manch hilf-, aber auch abwechslungsreiches Gespräch. Stellvertretend möchte ich Martin, Tristan, Sophie, Maziar, Robert, Christian und Pablo nennen.

Schließlich auch dem Badminton-Team des HZB für die Ablenkung aber auch gute Tipps.

Den Ruderern der FU für die schönen Stunden auf den Berliner Gewässern.

Meiner Mitbewohnerin Anke fürs Zuhören.

Und last but not least meinen Eltern, die mich stets mit Rat und Tat (danke Papi auch für's Korrekturlesen) unterstützt haben. Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen!