

**ZnO-Nanostäbchen
als Licht-koppelndes Element
in ultra-dünnen, zweiseitigen
Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen**

Dissertation

eingereicht im Fachbereich Physik

der Freien Universität Berlin

angefertigt am Helmholtz-Zentrum Berlin

vorgelegt von

Wiebke Ohm

Berlin

Juni 2015

Erste Gutachterin: Prof. Dr. Martha Ch. Lux-Seiner
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste
Datum der Disputation: 28.09.2015

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Implementierung von ZnO-Nanostäbchen als Licht-koppelndes Element am transparenten Rückkontakt von zweiseitigen Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen (CIGSe) mit reduzierter Absorber-Dicke untersucht. Die Licht-koppelnde Wirkung von in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen soll die Absorptionsverluste bei immer dünner werdenden Absorber-Schichten, kompensieren, sodass bei rückseitiger Beleuchtung die Photostrom-Erzeugung erhöht wird im Vergleich zum planaren Rückkontakt. Am Beispielsystem von ZnO-Nanostäbchen-beschichteten transparenten und leitfähigen Substraten (Al:ZnO und F:SnO₂) an Luft wurde zunächst die Auswirkung der Morphologie von texturierten Grenzflächen auf die Reflexion gezeigt und mit vereinfachten Mischschicht- und Gitter-Modellen zur Beschreibung des anti-reflektierenden Effekts korreliert, sodass optimal anti-reflektierende Nanostäbchen-Morphologien identifiziert werden konnten.

Mit optischen Simulationen der Reflexion und der tiefenaufgelösten Absorption von idealisierten zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke (von 2 μm auf ca. 0,7 μm) wurde das Potential von ZnO-Nanostäbchen, die Photostrom-Erzeugung in diesen Solarzellen bei Beleuchtung von der Rückseite zu erhöhen, gezeigt. Während sich für Front-Beleuchtung nur ein geringer Effekt ergibt, bestätigen die Simulationen für rückseitige Beleuchtung den deutlichen Einfluss eines Nanostäbchen-basierten Rückkontakts: Durch den anti-reflektierenden Effekt einer ZnO:CIGSe-Mischschicht am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen wird demnach ein Photostrom-Gewinn von bis zu 11 % erwartet. Zudem wurde anhand der Simulationen gezeigt, dass die optisch dünnere ZnO:CIGSe-Mischschicht eine Verschiebung der Absorption in Richtung des pn-Übergangs, der zwischen dem CIGSe und dem Frontkontakt der Solarzelle ausgebildet wird, bewirkt, wodurch die Ladungsträger-Sammlung erhöht wird. Insgesamt ist ausgehend von den Simulationen eine maximale Photostromerhöhung mit ZnO-Nanostäbchen um bis zu 28 % zu erwarten.

Zweiseitige CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke (ca. 0,7 μm) und ZnO-Nanostäbchen am transparenten Rückkontakt wurden auch experimentell realisiert, wobei die Nanostäbchen zur Anpassung des elektrischen Kontakts mit einer Mo-basierten Zwischenschicht modifiziert wurden. Die experimentellen Solarzellen zeigen, in Übereinstimmung mit den optischen Simulationen, bei Front-Beleuchtung nur einen geringen optischen Einfluss des Nanostäbchen-Rückkontakts. Jedoch waren die elektrischen Eigenschaften verschlechtert, was mittels XPS- und XRD-Messungen auf unvollständige Bedeckung mit der Zwischenschicht und ungewollte Fremdphasen-Bildung an der Grenzfläche zurückgeführt wird. Bei rückseitiger Beleuchtung wurde mittels optischer Messungen einerseits ungewollte parasitäre Absorption im Nanostäbchen-Rückkontakt gezeigt, aber andererseits auch der gewinnbringende anti-reflektierende Effekt, sowie darüber hinaus die verbesserte Ladungsträger-Sammlung bestätigt: Trotz parasitärer Absorptionsverluste und nicht-optimaler elektrischer Eigenschaften des experimentellen Nanostäbchen-Rückkontakts konnte die Photostrom-Erzeugung experimentell um 5 % erhöht werden im Vergleich zum planaren Rückkontakt.

Abstract

In this work, the implementation of ZnO nanorods as light-coupling element at the transparent back contact of bifacial Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) solar cells was investigated. The light-coupling effect of ZnO nanorods embedded into the CIGSe absorber is used to compensate for absorption losses in ultra-thin absorber layers resulting in an increased photocurrent for back side illumination compared to planar back-contacts.

The effect of the morphology of textured surfaces on the reflection was demonstrated exemplarily for ZnO nanorod covered transparent conductive oxide substrates (F:SnO₂ and Al:ZnO) in air. Correlation with simplified effective medium and diffraction grating models was used to identify an optimal reflection reducing nanorod morphology. Optical simulations on the reflection and depth-resolved absorption in idealized bifacial solar cells with reduced absorber thickness (from 2.0 μm to 0.7 μm) were applied to demonstrate the potential of ZnO nanorods to enhance photocurrent generation in these solar cells for back side illumination. While for front side illumination only a minor effect is expected, a significant optical influence of the nanorod back-contact is corroborated by the simulations: Due to the anti-reflecting effect of a ZnO:CIGSe mixed layer acting as effective medium at the back contact of bifacial solar cells a gain in photocurrent by up to 11 % is expected. Furthermore, the simulations showed that the optically thinner ZnO:CIGSe mixed layer enhances charge carrier collection by shifting the absorption towards the pn-junction which is formed between the CIGSe and the front contact of the solar cell. Based on the optical simulations an overall increase in photocurrent by up to 28 % is expected due to the ZnO nanorods.

Bifacial CIGSe solar cells with reduced absorber thickness (approx. 0.7 μm) and ZnO nanorods at the transparent back contact were also experimentally realized. To adjust the electrical contact, the ZnO nanorods were modified with a Mo-based layer. The experimental solar cells show, in agreement with the optical simulations, for front side illumination only a minor optical effect of the nanorod back contact. However, the electrical properties were significantly degraded which was attributed based on XPS and XRD measurements to incomplete covering with the Mo-based layer and undesired reactions at the interface. For back side illumination, optical measurements demonstrated undesired parasitic absorption in the nanorod-based back contact, but also a beneficial anti-reflecting effect and moreover an enhanced charge carrier collection: Thus, despite parasitic absorption losses and non-ideal electrical properties of the experimental nanorod back contact, the experimental photocurrent was increased by 5 % compared to a planar back contact.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	CIGSe-Solarzellen	5
2.1	Die Standard-CIGSe-Solarzelle	5
2.2	Verluste in zweiseitigen CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke	8
2.3	Nanostäbchen als Licht-koppelndes Element für CIGSe-Solarzellen . . .	19
2.4	IV-Charakteristik von CIGSe-Solarzellen	27
3	Grundlagen zur Berechnung der Reflexion und Absorption in Nanostäbchen-Solarzellen	35
3.1	Grundlagen der optischen Admittanz-Methode	35
3.2	Modellsystem für die Simulation von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen	39
4	Probenpräparation	45
4.1	Substrate mit ZnO-Oberflächenbehandlungen	46
4.2	Elektrochemisch deponierte ZnO-Nanostäbchen	49
4.3	Mo-Modifizierung für ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen Solarzellen . .	58
4.4	Fertigstellung der zweiseitigen Solarzellen mit MoX _n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen	60
5	Einfluss der ZnO-Nanostäbchen-Morphologie auf die Reflexion und Transmission von Nanostäbchen-beschichteten TCO-Substraten in Luft	67
5.1	Potential von Nanostäbchen als anti-reflektierende Mischschicht	67
5.2	Optische Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen auf AZO	75
5.3	Optische Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen auf FTO	81
5.4	Zusammenfassung des Einflusses von Nanostäbchen-Morphologie auf die anti-reflektierenden Eigenschaften	97
6	Theoretisches Potential von ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen Solarzellen	99
6.1	Absorption und Reflexion in zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite	100

6.2	Reflexion, Absorption und Ladungsträger-Sammlung in zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite	106
6.3	Theoretische IV-Charakteristik und EQE	119
6.4	Zusammenfassung der Simulationen von zweiseitigen Solarzellen	122
7	Machbarkeitsstudie zu zweiseitigen CIGSe-Solarzellen	
	mit ZnO-Nanostäbchen	123
7.1	Thermodynamische Simulationen der Oberfläche von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen beim CIGSe-Prozess	124
7.2	ZnO-Nanostäbchen mit MoX _n -Modifizierung in Selen-Atmosphäre	130
7.3	Absorption und Transmission von MoX _n -modifizierten ZnO-Nanostäbchen gemessen gegen Luft	139
7.4	Experimentelle Realisierung von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen	143
7.5	Zusammenfassung der Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen	162
8	Zusammenfassung und Ausblick	163
A	Ergänzende Daten	167
A.1	SCAPS-Parameter für die Simulation einer Rückkontakt-Barriere	167
A.2	Ergänzende Daten zu Kapitel 5	169
A.3	Materialparameter für die Simulation der zweiseitigen Solarzellen	172
A.4	Ergänzende Daten zu zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen	173
B	Methoden	181
B.1	Optische Charakterisierungsmethoden	181
B.2	Oberflächen-Morphologie und chemische Zusammensetzung	184
B.3	Solarzellen-Charakteristik	188
	Literaturverzeichnis	191

1 Einleitung

Prognosen zufolge wird auf Grund des Bevölkerungswachstums und der wirtschaftlichen Entwicklung für die Zeit von 2010 bis 2040 ein Anstieg des globalen Energieverbrauchs ($154 \cdot 10^{15}$ Wh in 2010) um 56 % erwartet [1]. Insbesondere für Nicht-OECD-Länder ist elektrische Energie ein wichtiger Baustein für das wirtschaftliche Wachstum. Um diesen steigenden Energiebedarf *nachhaltig* decken zu können, bieten photovoltaische Solarzellen eine Technologie für regenerative Energieerzeugung, mit der Sonnenenergie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann.

Auf Grund des geringeren Materialverbrauchs von Dünnschicht-Solarzellen (Schichtdicke von $< 5 \mu\text{m}$ [2]) ist diese Technologie besonders attraktiv für die Deckung des zukünftigen Energiebedarfs. Dünnschicht-Solarzellen sind ressourcenschonend und es können für Solarzellen wettbewerbsfähige Rekorderffizienzen von bis zu 21,7 % [2] erreicht werden. Absorber basierend auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (kurz CIGSe) haben sich in den letzten Jahren in der Dünnschicht-Technologie als vielversprechend erwiesen, da CIGSe sowohl einen hohen Absorptionskoeffizienten aufweist, als auch eine gute Ladungsträger-Sammlung in CIGSe-Solarzellen erreicht wird.

Um mit der CIGSe-Technologie langfristig wettbewerbsfähig zu sein, muss der Bedarf an Energie, Produktionszeit und Materialien, insbesondere an knappen und somit teuren Materialien, wie Indium, jedoch weiter reduziert werden. Eine einfache Möglichkeit ist, die Absorber-Dicke von $\sim 2 \mu\text{m}$ auf unter $1 \mu\text{m}$ zu reduzieren. Wenn die CIGSe-Dicke aber unter $1 \mu\text{m}$ reduziert wird, steigen die Absorptionsverluste im Absorber deutlich an [3] und die Photostrom-Erzeugung der Solarzelle wird reduziert. Für zweiseitige Solarzellen auf transparenten und leitfähigen (transparent conductive oxides, kurz TCO) Substraten kann der Licht-Eintrag von beiden Seiten genutzt werden, um so die Photostrom-Erzeugung zu erhöhen.

Inspiziert von der Natur, nach der Funktionsweise eines Motten-Auges [4], kann mit transparenten Nanostäbchen am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen die Licht-Kopplung bei Beleuchtung von der Rückseite weiter verbessert werden: Auf Grund ihrer speziellen Textur reduzieren Nanostäbchen die Reflexionsverluste an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex [5], indem sie einen graduellen Brechungsindex-Übergang zwischen den Medien erzeugen, wobei die anti-reflektierenden Eigenschaften von der Nanostäbchen-Morphologie abhängen [6–9].

Ziel dieser Arbeit ist die Licht-koppelnden Eigenschaften von transparenten ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt von zweiseitigen CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke zu nutzen, wobei für Beleuchtung von der Rückseite eine erhöhte Photostrom-Erzeugung mit den ZnO-Nanostäbchen im Vergleich zu einer planaren Referenz erwartet wird. Dafür wird der Einfluss von ZnO-Nanostäbchen auf die Re-

flexion und Photostrom-Erzeugung in zweiseitigen Solarzellen mit folgendem Aufbau untersucht:

planare Referenz-Solarzelle

- Frontkontakt/CIGSe/planarer, transparenter Rückkontakt/Glas

Nanostäbchen-Solarzelle

- Frontkontakt/CIGSe/transparenter Nanostäbchen-Rückkontakt/Glas

Bei diesen Solarzellen wird der pn-Übergang zwischen dem CIGSe und dem Frontkontakt gebildet, während am Rückkontakt ein ohmscher Übergang benötigt wird.

Für eine erfolgreiche Umsetzung dieses Konzepts muss zunächst der Zusammenhang zwischen der Nanostäbchen-Morphologie und den anti-reflektierenden Eigenschaften untersucht werden, um so geeignete Nanostäbchen-Morphologien für Solarzellen zu identifizieren. Des Weiteren ist das theoretische Potential von Nanostäbchen-Rückkontakten, die Photostrom-Erzeugung in zweiseitigen Solarzellen zu erhöhen, zu prüfen. Da die ZnO-Nanostäbchen als texturierter, transparenter Rückkontakt in zweiseitigen Solarzellen nicht nur optisch, sondern auch elektrisch aktiv sind, muss getestet werden, wie sich dieses Solarzellen-Konzept experimentell umsetzen lässt.

In den folgenden Kapiteln (**Kapitel 2** und **3**) werden zunächst die theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis der Solarzellen sowie die optischen Simulationen wichtig sind, diskutiert.

Kapitel 4 beschreibt, wie geeignete ZnO-Nanostäbchen elektrochemisch präpariert und mit einer Mo-basierten Zwischenschicht modifiziert werden, die in Anlehnung an Rostan et al. [10], zur Erzeugung eines ohmschen Kontakts zum CIGSe genutzt wird. Ebenfalls wird die Fertigstellung der Nanostäbchen-Solarzellen einschließlich der Präparation des CIGSe-Absorbers und des Al:ZnO/i-ZnO/CdS-Frontkontakts beschrieben.

Um die Auswirkung von texturierten Grenzflächen auf die Reflexion und Transmission zu zeigen, wird am Beispiel der TCO/Luft-Grenzfläche der Zusammenhang der ZnO-Nanostäbchen-Morphologie und der Reflexion bzw. Transmission von Nanostäbchen-beschichteten TCO-Substraten gezeigt, indem die optischen Eigenschaften mit einfachen, theoretischen Modellen korreliert werden (**Kapitel 5**). Ausgehend von diesen Ergebnissen wird eine optimal anti-reflektierende Nanostäbchen-Morphologie für die Anwendung in Solarzellen identifiziert.

Kapitel 6 zeigt das Potential von ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen CIGSe-Solarzellen als texturierendem, transparentem Rückkontakt mittels optischer Simulationen der Reflexion und Absorptionsverteilung im CIGSe für Beleuchtung von der Front- (ZnO/CdS-Seite) und Rückseite (Nanostäbchen-Seite). Dabei wird für die rückseitige Beleuchtung neben dem anti-reflektierenden Effekt auch die Verschiebung der Absorption zum pn-Übergang mit der optisch dünneren ZnO:CIGSe-Mischschicht betrachtet.

Experimentell realisierte, zweiseitige CIGSe-Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke und ZnO-Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt werden in **Kapitel 7** behandelt. Neben der IV-Charakteristik dieser Solarzellen für beide Beleuchtungsrichtungen wurden auch Grenzflächen-Analysen mittels XPS und XRD sowie optische Untersuchungen durchgeführt, um sowohl den optischen als auch den elektrischen Einfluss des Nanostäbchen-basierten Rückkontakts auf die Solarzellen zu zeigen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit findet sich in **Kapitel 8**.

2 CIGSe-Solarzellen

Für das Verständnis der Ergebnisse dieser Arbeit zu zweiseitigen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen (kurz CIGSe) mit reduzierter Absorber-Dicke und Nanostäbchen als Lichtkoppelnder Rückkontakt sind theoretische Grundlagen notwendig, die in diesem Kapitel gezeigt werden. Dabei werden zunächst der Aufbau, die Funktionsweise und die Vorteile von Standard-Solarzellen basierend auf CIGSe-Absorbern betrachtet. Anschließend werden Verluste in zweiseitigen CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke erläutert, um die kritischen Punkte, die bei den hier untersuchten Konzepten berücksichtigt werden müssen, zu zeigen. Danach wird das in dieser Arbeit untersuchte Konzept, Nanostäbchen als absorptionserhöhendes Element in CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke zu nutzen, beschrieben. Abschließend wird die IV-Charakteristik der Solarzellen betrachtet, wobei insbesondere auf Aspekte eingegangen wird, die zum Verständnis der Solarzellen dieser Arbeit notwendig sind.

2.1 Die Standard-CIGSe-Solarzelle

Dieser Abschnitt behandelt die Grundlagen von CIGSe-Solarzellen. Zunächst wird auf die allgemeine Funktionsweise von Solarzellen eingegangen. Anschließend wird der Aufbau von Standard-CIGSe-Solarzellen gezeigt und die Vorteile des CIGSe-Materialsystems als Absorber-Material für Solarzellen mit ultra-dünnen Absorbern betrachtet.

Funktionsweise und Aufbau von Standard-CIGSe-Solarzellen

Das Prinzip einer Solarzelle ist die Umwandlung von Energie der Sonnenstrahlung in elektrische Energie. Solarzellen bestehen aus einem (meist p-dotiertem) Absorber, einer (meist n-dotierten) Fensterschicht, die als Frontkontakt dient, sowie einem metallischen Rückkontakt (Abbildung 2.1a). Zur Stromerzeugung in Solarzellen wird ein pn-Übergang benötigt, der sich in der Solarzelle zwischen dem p-dotierten Absorber und der n-dotierten Fensterschicht ausbildet.

Wird die Solarzelle mit Licht einer Energie, die größer als die Bandlücke des Absorbers ist, beleuchtet, werden durch Licht-induzierte Anregung im Absorber freie Ladungsträger (Elektron-Loch-Paare) erzeugt (Abbildung 2.1b, 1 und 2). Wenn die Ladungsträger in die Raumladungszone des pn-Übergangs diffundieren, werden sie durch das

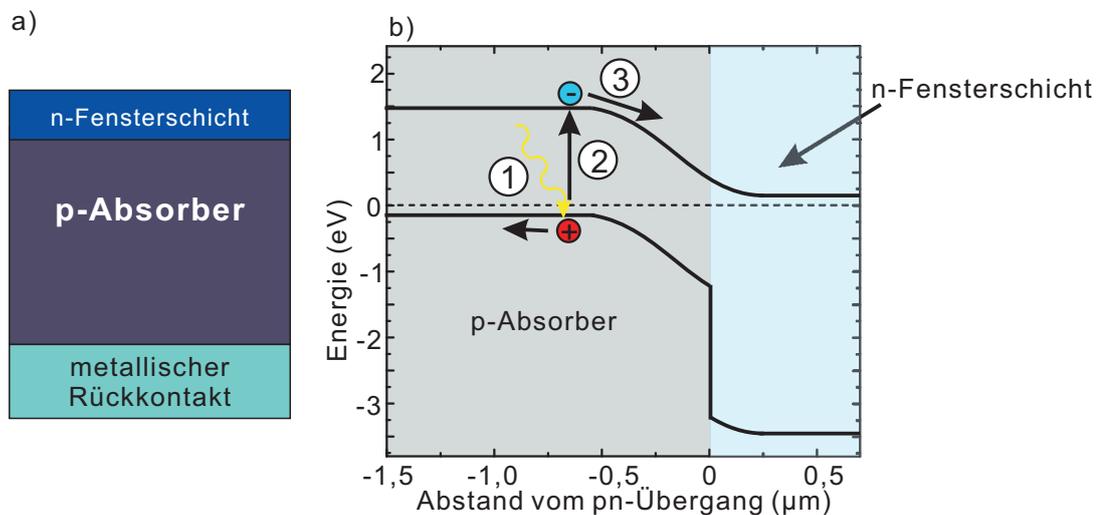


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung (a) des prinzipiellen Aufbaus einer Solarzelle und (b) des Solarzellen-Prinzips mit Ladungsträger-Erzeugung durch Absorption eines Photons (1 und 2) und Ladungsträger-Trennung (3) in der Raumladungszone des pn-Übergangs einer Solarzelle mit p-dotiertem Absorber und n-dotierter Fensterschicht.

dort herrschende elektrische Feld räumlich getrennt und können dann am Front- und Rückkontakt der Solarzelle als Strom gesammelt werden (Abbildung 2.1b, 3).

Der Aufbau einer CIGSe-Solarzelle ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Standard-CIGSe-Solarzelle besteht aus folgenden Schichten:

- Glas-Substrat
- Mo-Rückkontakt
- CIGSe-Absorber
- CdS-Puffer
- ZnO-Frontkontakt
- Ni:Al-Gitter

Dabei wird der pn-Übergang zwischen dem p-CIGSe und der n-CdS/i-ZnO/Al:ZnO-Fensterschicht gebildet. In Tabelle 2.1 sind für die verschiedenen Schichten der CIGSe-Solarzelle die jeweiligen Dicken und die im Labor gebräuchlichen Depositionsmethoden zusammengefasst. Mit diesem Dünnschicht-Konzept können Solarzellen mit Effizienzen von bis zu 21,7% hergestellt werden [2].

In zweiseitigen Solarzellen, wie sie in dieser Arbeit genutzt werden, wird der Mo-Rückkontakt durch einen transparenten, leitfähigen Kontakt ersetzt. In der Literatur wurden dafür unterschiedliche Materialien bereits erfolgreich eingesetzt, wie z.B. F:SnO₂, In:SnO₂ oder Al:ZnO [10, 11].

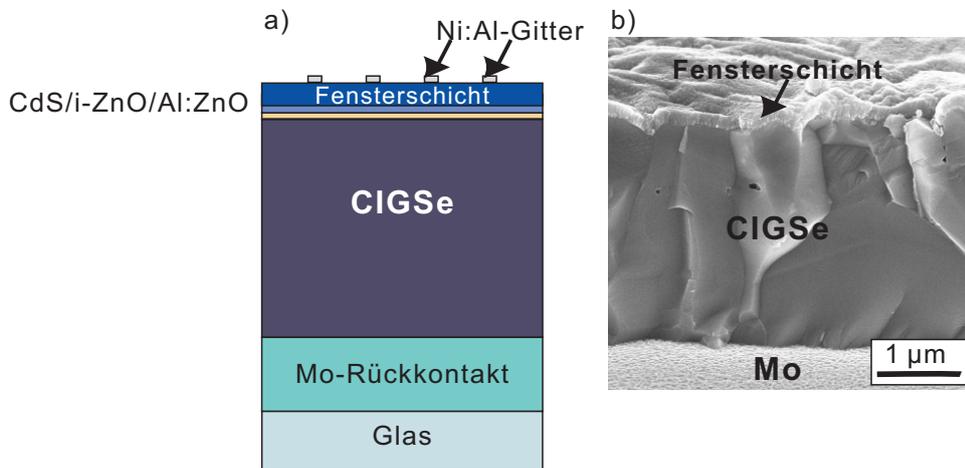


Abbildung 2.2: (a) Schematischer Aufbau einer Standard-CIGSe-Solarzelle und (b) REM-Aufnahme der Seitenansicht (unter einem Winkel von 18°) einer Standard-CIGSe-Solarzelle (ohne Glas-Substrat und Ni:Al-Gitter).

Tabelle 2.1: Material, Schichtdicke und im Labor gebräuchliche Depositionsmethode für die unterschiedlichen Schichten der Standard-CIGSe-Solarzelle.

	Rückkontakt	Absorber	Puffer	Frontkontakt
Material	Mo	$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$	CdS	i-ZnO/Al:ZnO
Schichtdicke	$\sim 0,5 \mu\text{m}$	$\sim 2 \mu\text{m}$	$\sim 40 \text{ nm}$	$\sim 0,5 \mu\text{m}$
Depositionsmethode	Kathodenzerstäubung	Ko-Verdampfung	chemische Badabscheidung	Kathodenzerstäubung

Vorteile von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ als Absorbermaterial für zweiseitige Solarzellen mit ultradünner Absorberschicht

CIGSe (kurz für $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$) ist ein direkter Halbleiter mit einem hohen Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Spektralbereich [12] (siehe Abbildung A.3 im Anhang). CIGSe kristallisiert in der Chalkopyrit-Struktur, weshalb CIGSe-Solarzellen auch als Chalkopyrit-Solarzellen bezeichnet werden. Das CIGSe-Materialsystem zeigt eine hohe Toleranz gegenüber Stoichiometrie-Abweichungen im Cu-Gehalt. Für Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$ wird die Chalkopyrit-Phase bei einem Cu-Gehalt von etwa 22 % bis 25 % gebildet [13]. Die hohe Toleranz gegenüber Stoichiometrie-Abweichungen erleichtert das experimentelle Realisieren der Chalkopyrit-Phase.

Durch Variation des Ga-Gehalts x_{Ga} kann die Bandlücke von CIGSe zwischen 1,00 eV

und 1,71 eV [12] eingestellt werden. Dementsprechend kann die Bandlücke des CIGSe auf die nach dem Shockley-Queisser-Limit [14] optimale Bandlücken-Energie für Solarzellen-Absorber angepasst werden. Für Solarzellen mit ultra-dünner Absorberschicht sind sowohl hohe Absorptionskoeffizienten als auch eine mögliche Bandlücken-Anpassung vorteilhaft für die Vermeidung von Absorptionsverlusten.

In der CIGSe-Schicht kann zudem ein Ga-Gradient eingestellt werden, der die Ladungsträger-Sammlung verbessern kann [15]. Dabei hat sich ein steigender Ga-Gehalt sowohl zum Rückkontakt als auch zum pn-Übergang als vorteilhaft gezeigt für Standard-CIGSe-Solarzellen [15]. Der Absorber in Standard-CIGSe-Solarzellen wird typischerweise mit einem Ga/(Ga+In)-Gehalt von $\sim 0,3$ und einem Cu/(In+Ga)-Gehalt von $\sim 0,9$ präpariert [16]. Da bei rückseitiger Beleuchtung von zweiseitigen Solarzellen die Ladungsträger, auf Grund des hohen CIGSe-Absorptionskoeffizienten, weit entfernt vom pn-Übergang erzeugt werden, ist eine verbesserte Ladungsträger-Sammlung besonders für diese Beleuchtungsrichtung wichtig.

2.2 Verluste in zweiseitigen CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke

Hier werden Verluste betrachtet, die insbesondere in den betrachteten zweiseitigen CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke wichtig sind. Die Photostrom-Erzeugung von diesen CIGSe-Solarzellen kann insbesondere durch zwei Effekte vermindert werden: (i) Die Ladungsträger-Sammlung kann durch Rekombination reduziert werden, was durch die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit beschrieben wird. Bei Beleuchtung der zweiseitigen Solarzellen von der Rückseite, wo die Ladungsträger in großem Abstand vom pn-Übergang erzeugt werden, sind Rekombinationsverluste innerhalb der CIGSe-Schicht kritisch, weshalb insbesondere diese Aspekte beschrieben werden. (ii) Optische Verluste können dazu führen, dass nicht alle Photonen des Sonnenlichts im CIGSe absorbiert werden und dementsprechend weniger freie Ladungsträger generiert werden, was insbesondere für reduzierte CIGSe-Dicken kritisch ist und daher hier genauer betrachtet wird.

Im Folgenden wird zunächst die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit für CIGSe-Solarzellen betrachtet. Anschließend werden die optischen Verlust-Mechanismen in CIGSe-Solarzellen beschrieben.

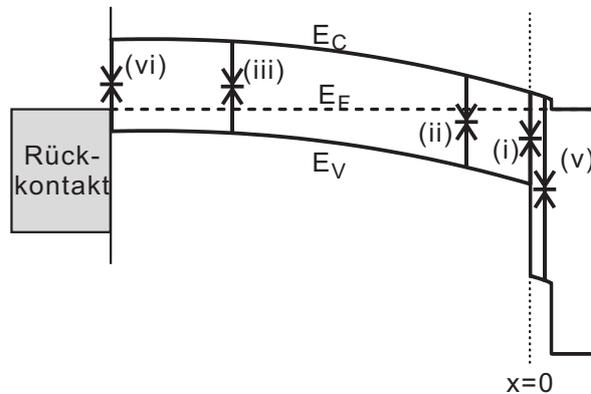


Abbildung 2.3: Schematische Abbildung der Defekt-basierten Rekombinationspfade in CIGSe-Solarzellen, für Rekombination (i) an der CIGSe/CdS-Grenzfläche, (ii) in der Raumladungszone (iii) in der feldfreien Zone im CIGSe, (vi) am Rückkontakt und (v) in der Pufferschicht gemäß [16].

2.2.1 Tiefenaufgelöste Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit in CIGSe-Solarzellen

Die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein in der Solarzelle erzeugtes Ladungsträger-Paar (Elektron-Loch-Paar) zum Photostrom der Solarzelle beiträgt. Die Ladungsträger, die nicht zum Photostrom beitragen, rekombinieren innerhalb der Solarzelle. Dabei wird generell zwischen drei Rekombinationsmechanismen unterschieden [16]: Band-Band-Rekombination, Auger-Rekombination und Defekt-basierte Rekombination. Nach Scheer et al. [16] sind die Band-Band- und Auger-Rekombination jedoch keine dominanten Rekombinationsmechanismen in CIGSe-Solarzellen, weshalb diese im Folgenden nicht weiter betrachtet werden. Für die Defekt-basierte Rekombination in CIGSe-Solarzellen existieren nach Scheer et al. [16] fünf Rekombinationspfade, wie in Abbildung 2.3 gezeigt:

- (i) an der CIGSe/CdS-Grenzfläche
- (ii) in der Raumladungszone
- (iii) in der feldfreien Zone im CIGSe
- (iv) am Rückkontakt
- (v) in der Pufferschicht

Die Rekombinationspfade (i-v) tragen unterschiedlich stark zur gesamten Rekombination bei, weshalb die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C über die Tiefe im Absorber nicht konstant ist, sondern von den unterschiedlichen Rekombinationsraten beeinflusst wird, die wiederum von der Absorberqualität und den Grenzflächen-

Beschaffenheiten bestimmt werden [16]. Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Rekombinationspfade wird dabei auf die Literatur verwiesen [16].

Die Sammlungswahrscheinlichkeit η_C setzt sich zusammen aus der Sammlungswahrscheinlichkeit in der Pufferschicht, der CIGSe-Raumladungszone und der feldfreien Zone im CIGSe.

Dabei ist die Sammlungswahrscheinlichkeit in der Pufferschicht sehr gering, da die Pufferschicht sehr dünn ist und hier nur wenig Licht absorbiert wird. Andererseits ist nach Scheer et al. [16], insbesondere bei hohen Grenzflächen-Defekte-Dichten, wie sie an der CIGSe/CdS-Grenzfläche auftreten, eine Sammlungswahrscheinlichkeit von 0 innerhalb der Pufferschicht eine gute Näherung, was auch in dieser Arbeit genutzt wird.

Innerhalb der Raumladungszone ist der Rekombinationsstrom nach [16] proportional zu $1/\tau_n$, wobei τ_n die Elektronen-Lebensdauer beschreibt. Für kleine Lebensdauern τ_n kann die Rekombination in der Raumladungszone somit nicht vernachlässigt werden, sodass die Sammlungswahrscheinlichkeit kleiner als 1 ist. Für geringe Defektdichten im CIGSe und somit lange Lebensdauern kann jedoch die Rekombination in der Raumladungszone nach [16] vernachlässigt werden. Auf Grund des elektrischen Feldes ist dann die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit innerhalb der Raumladungszone 1. Mit der Breite der Raumladungszone w_{CIGSe} ergibt sich die Sammlungswahrscheinlichkeit $\eta_{\text{C,SCR}}$ für Abstände vom pn-Übergang x von $0 \leq x \leq w_{\text{CIGSe}}$ zu 1.

Für die Breite der Raumladungszone bei deutlich höherer Dotierung der Fensterschicht als im CIGSe gilt [16]:

$$w_{\text{CIGSe}}(V) = \sqrt{\frac{2\epsilon \cdot (V_{\text{bi}} - V)}{q \cdot N_A}}. \quad (2.1)$$

Dabei ist ϵ die Permittivität von CIGSe, V_{bi} die Diffusionsspannung am pn-Übergang, q die Elementarladung und N_A die Dichte der CIGSe-Dotierung.

Somit ist die Ladungsträger-Sammlung hoch, wenn die Breite der Raumladungszone groß, also die Dotierung im CIGSe klein ist (Abbildung 2.4).

Die in der feldfreien Zone im CIGSe erzeugten Photoelektronen, die während ihrer Lebensdauer nicht die Raumladungszone erreichen, wo sie dann effektiv von den Löchern getrennt werden, rekombinieren und tragen somit nicht zum Photostrom bei. Die Wahrscheinlichkeit, die Raumladungszone zu erreichen, sinkt für Elektronen mit einer bestimmten Lebensdauer mit dem Abstand von der Raumladungszone. Da die Sammlungswahrscheinlichkeit in der Raumladungszone 1 ist (Randbedingung: $\eta_{\text{C,QNR}}(x = w_{\text{CIGSe}}) = 1$), sinkt die Sammlungswahrscheinlichkeit in der feldfreien Zone im CIGSe $\eta_{\text{C,QNR}}$ dementsprechend mit dem Abstand vom pn-Übergang. Dieser Abfall führt insbesondere in zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der Rückseite zu hohen Ladungsträger-Verlusten, da hier die Ladungsträger weit weg vom pn-Übergang erzeugt werden. Mit zunehmender Lebensdauer, also auch zunehmender Diffusionslänge der Elektronen L , nimmt die Sammlungswahrscheinlichkeit zum Rückkontakt

jedoch weniger stark ab (siehe Abbildung 2.4), sodass bei hoher Absorberqualität die Rekombinationsverluste sinken und die Stromsammlung steigt.

Bei Front-Beleuchtung können die Photoelektronen, insbesondere bei langen Diffusionslängen, also bei hoher Absorberqualität, jedoch auch den Rückkontakt erreichen und dort an den Grenzflächen-Defekten der Rückkontakt/CIGSe-Grenzfläche rekombinieren [16]. Die Rekombinationsrate am Rückkontakt ist dabei proportional zur Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit S_{bc} [16]:

$$S_{bc} = N_{\text{Defekt}} \cdot \sigma_e \cdot v_e. \quad (2.2)$$

Dabei ist N_{Defekt} die Grenzflächen-Defekt-Dichte, σ_e der Wirkungsquerschnitt für den Elektronen-Einfang und v_e die thermische Geschwindigkeit der Elektronen. Die Sammlungswahrscheinlichkeit am Rückkontakt wird durch die Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit S_{bc} (Gleichung 2.2) bestimmt. Mit sinkender Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit S_{bc} steigt somit die Sammlungswahrscheinlichkeit $\eta_{C,QNR}$ in der Nähe vom Rückkontakt. Dabei ist der Einfluss der Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit S_{bc} auf die Sammlungswahrscheinlichkeit bei langen Diffusionslängen, also guter Absorberqualität, stärker ausgeprägt (Abbildung 2.4).

Nach [16] lässt sich die tiefen- und spannungsabhängige Sammlungswahrscheinlichkeit in der feldfreien Zone im CIGSe $\eta_{C,QNR}(x, V)$ folgendermaßen beschreiben:

$$\eta_{C,QNR}(x, V) = \frac{\frac{1}{L} \cdot \cosh\left(\frac{-x-d_{\text{CIGSe}}}{L}\right) - \frac{S_{bc}}{D_n} \cdot \sinh\left(\frac{-x-d_{\text{CIGSe}}}{L}\right)}{\frac{S_{bc}}{D_n} \cdot \sinh\left(\frac{-x-w_{\text{CIGSe}}(V)}{L}\right) + \frac{1}{L} \cdot \cosh\left(\frac{-x-w_{\text{CIGSe}}(V)}{L}\right)}. \quad (2.3)$$

Hier ist L die Elektronen-Diffusionslänge im CIGSe, d_{CIGSe} die CIGSe-Dicke, S_{bc} die Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit, D_n die Diffusionskonstante für Elektronen im CIGSe und $w_{\text{CIGSe}}(V)$ die Breite der Raumladungszone im CIGSe. L ist dabei mit der Lebensdauer τ_n verbunden:

$$L^2 = D_n \cdot \tau_n \quad (2.4)$$

Die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit in der *gesamten* CIGSe-Solarzelle η_C ergibt sich also zu:

$$\eta_C(x, V) = \begin{cases} 0, & \text{für } x < 0 \\ 1, & \text{für } 0 \leq x < w_{\text{CIGSe}}(V) \\ \frac{\frac{1}{L} \cdot \cosh\left(\frac{-x-d_{\text{CIGSe}}}{L}\right) - \frac{S_{bc}}{D_n} \cdot \sinh\left(\frac{-x-d_{\text{CIGSe}}}{L}\right)}{\frac{S_{bc}}{D_n} \cdot \sinh\left(\frac{-x-w_{\text{CIGSe}}(V)}{L}\right) + \frac{1}{L} \cdot \cosh\left(\frac{-x-w_{\text{CIGSe}}(V)}{L}\right)}, & \text{für } w_{\text{CIGSe}} \leq x < d_{\text{CIGSe}}. \end{cases} \quad (2.5)$$

Abbildung 2.4 fasst den Einfluss der Diffusionslänge L , der Breite der Raumladungszone w_{CIGSe} und der Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit S_{bc} auf die Sammlungswahrscheinlichkeit zusammen.

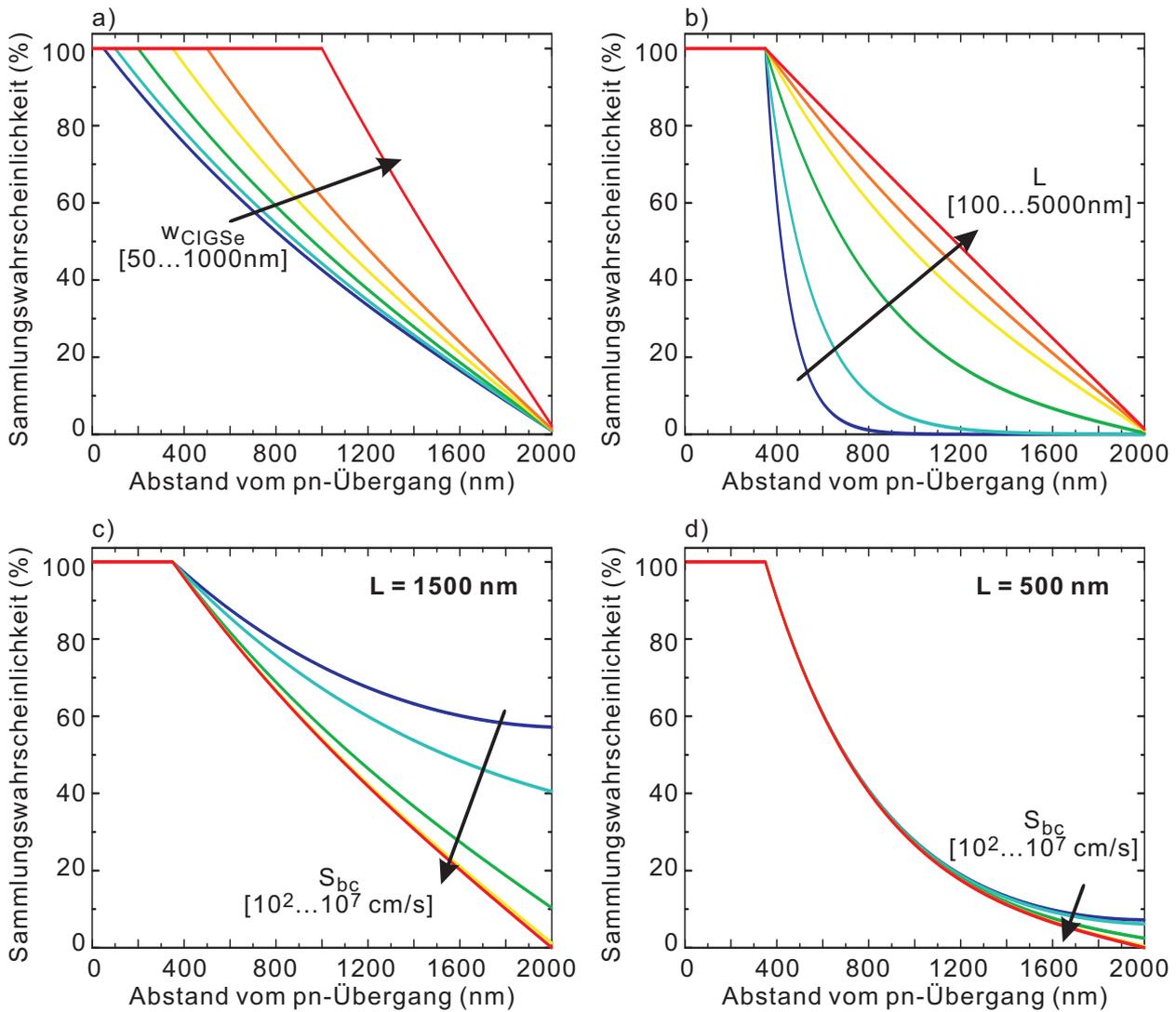


Abbildung 2.4: Einfluss von (a) w_{CIGSe} , (b) L und (c,d) S_{bc} auf die Sammlungswahrscheinlichkeit im CIGSe, dargestellt gegen den Abstand vom pn-Übergang. Die Sammlungswahrscheinlichkeit ist in (c) für eine lange Diffusionslänge (1500 nm) und in (d) für eine kurze Diffusionslänge (500 nm) abgebildet. Der Ausgangsparametersatz ist jeweils: $d_{\text{CIGSe}}=2000$ nm, $L=1500$ nm, $w_{\text{CIGSe}}=350$ nm, $S_{\text{bc}}=10^5$ cm/s und $D_n=0,25$ cm²/s.

Bei dieser Betrachtung wurde ein konstanter Ga-Gehalt angenommen. Ein steigender Ga-Gehalt in der CIGSe-Schicht in Richtung des Rückkontakts erzeugt einen Potentialunterschied für die Elektronen im Leitungsband, sodass diese Elektronen eine Kraft zum pn-Übergang erfahren. Somit kann ein solcher Ga-Gradient, wie er auch bei den Solarzellen in dieser Arbeit verwendet wurde, die Sammlungswahrscheinlichkeit über die gesamte feldfreie Zone im CIGSe verbessern. Also wird die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit mit Gleichung 2.5 leicht unterschätzt.

2.2.1.1 Einfluss von Reduktion der CIGSe-Dicke auf die Sammlungswahrscheinlichkeit

Da in dieser Arbeit die CIGSe-Dicke reduziert wurde, um Absorber-Material zu sparen, wird im Folgenden der Einfluss einer reduzierten CIGSe-Dicke auf die Sammlungswahrscheinlichkeit betrachtet. Aus der Literatur ist bekannt, dass, bei Reduktion der Absorber-Dicke in Standard-CIGSe-Solarzellen, der Rekombinationsstrom steigt, da die Rückkontakt-Rekombination zunimmt [17].

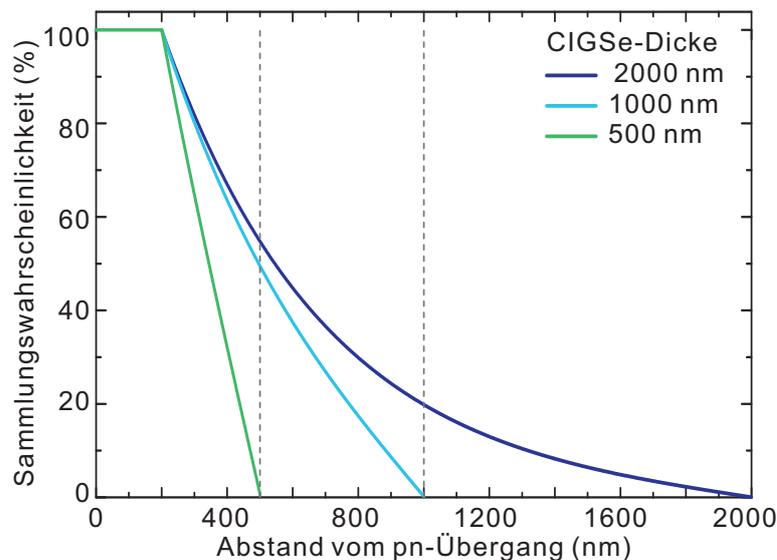


Abbildung 2.5: Einfluss der Absorber-Dicke auf die Sammlungswahrscheinlichkeit, exemplarisch für CIGSe-Dicken von 2000 nm, 1000 nm und 500 nm. Der Ausgangsparametersatz ist dabei: $L=500$ nm, $w_{\text{CIGSe}}=200$ nm, $S_{\text{bc}}=10^6$ cm/s und $D_n=0,25$ cm²/s.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit für reduzierte CIGSe-Dicken (1000 nm und 500 nm) im Vergleich zur Standard-CIGSe-Dicke (2000 nm) berechnet. Die Ergebnisse bestätigen die Literatur, dass der negative Einfluss einer hohen Rückkontakt-Rekombination mit abnehmender Absorber-Dicke steigt (Abbildung 2.5). Obwohl für dünnere Absorberschichten das Verhältnis von Diffusionslänge zu Absorber-Dicke steigt und somit geringere Rekombination in der feldfreien Zone erwartet wird, sinkt die absolute Sammlungswahrscheinlichkeit, wenn die Rekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt hoch ist (Abbildung 2.5). Modellierungen mit SCAPS haben diesen Trend bestätigt, indem sie zeigen, dass mit abnehmender Absorber-Dicke nicht nur der relative, sondern auch der absolute Anteil der Rückkontakt-Rekombination steigt (Daten nicht gezeigt), wenn die Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit hoch ist ($S_{bc} = 10^5 \text{ cm/s}$ - 10^6 cm/s).

2.2.2 Optische Verluste in CIGSe-Solarzellen

In CIGSe-Solarzellen können die optischen Verluste in drei Kategorien eingeteilt werden: (i) Reflexionsverluste der Solarzelle, (ii) parasitäre Absorption in der Fensterschicht und (iii) Transmissionsverluste der Solarzelle durch unvollständige Absorption im CIGSe. Diese drei Effekte sind in Abbildung 2.6 zusammengefasst und werden im Folgenden beschrieben, wobei auch auf die Besonderheiten von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter Absorberdicke im Vergleich zu Standard-Solarzellen eingegangen wird.

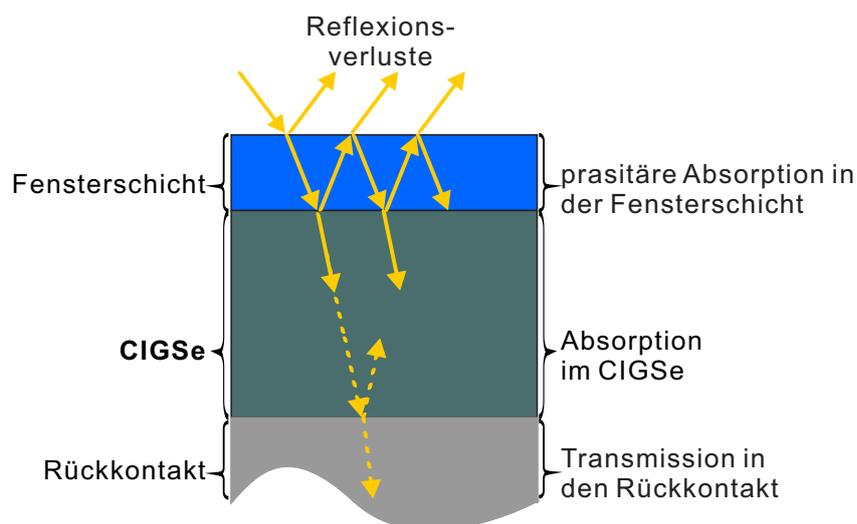


Abbildung 2.6: Schematische Abbildung der optischen Verluste in CIGSe-Solarzellen. Dargestellt sind die Reflexionsverluste, Absorptionsverluste in der Fensterschicht und Transmissionsverluste des CIGSe (in den Rückkontakt).

Reflexionsverluste in CIGSe-Solarzellen

Reflexionsverluste treten an Grenzflächen zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes auf und lassen sich mit den Fresnel-Koeffizienten für die Reflexion beschreiben. Wird senkrechter Licht-Einfall auf eine Grenzfläche zwischen einem Medium mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n}_1 = n_1 + i \cdot k_1$ (mit den n-k-Werten: n Realteil des Brechungsindex und k Extinktionskoeffizient) und einem Medium mit dem komplexen Brechungsindex \tilde{n}_2 betrachtet, ist die Reflektivität dieser Grenzfläche nach der Fresnel-Gleichung definiert als:

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \right|^2 \quad (2.6)$$

Somit steigt die Reflektivität einer Grenzfläche mit steigender Differenz der Brechungsindizes.

CIGSe-Solarzellen bestehen aus einem Stapel dünner Schichten, bei dem Reflexion an der Luft/ZnO-, ZnO/CdS-, CdS/CIGSe- und CIGSe/Rückkontakt-Grenzfläche auftreten kann. Da der Brechungsindex-Unterschied von ZnO und CdS gering ist (Abbildung A.5), werden nach der Fresnel-Formel (Gleichung 2.6) die größten Reflexionsverluste an der Luft/ZnO-, an der CdS/CIGSe- sowie an der CIGSe/Rückkontakt-Grenzfläche erwartet. Wenn das komplette Licht, das in die CIGSe-Schicht eingetragen wird, im CIGSe absorbiert wird, kann die Reflexion an der CIGSe/Rückkontakt-Grenzfläche vernachlässigt werden.

Mit abnehmender Absorber-Dicke sinkt jedoch die Absorption im CIGSe, sodass ein Teil des Lichts zur CIGSe/Rückkontakt-Grenzfläche transmittiert und dort reflektiert werden kann. Somit steigt der Einfluss der Reflexion an der CIGSe/Rückkontakt-Grenzfläche mit abnehmender CIGSe-Dicke. Da das am Rückkontakt reflektierte Licht beim zweiten CIGSe-Durchgang absorbiert werden kann, erreicht nur ein sehr geringer Licht-Anteil erneut den Frontkontakt der Solarzelle und somit ist der Einfluss einer Schichtdicken-Reduktion auf die *gesamte* Reflexion der Solarzelle gering. Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Grenzflächen in CIGSe-Solarzellen, die hauptsächlich zur Reflexion der Solarzelle beitragen.

Wie in Abbildung 2.6 gezeigt, kann es innerhalb der Schichten auch zu Mehrfach-Reflexionen und dadurch zur Ausbildung von Interferenzen kommen, die bei der Beschreibung der Reflexion von Solarzellen berücksichtigt werden müssen. Daher ist für die vollständige Berechnung der Reflexion von CIGSe-Solarzellen, die aus einem Stapel dünner Schichten bestehen, ein komplizierteres Verfahren notwendig als das Lösen der Fresnel-Gleichung. Jedoch kann die Fresnel-Gleichung helfen, den Beitrag der unterschiedlichen Grenzflächen abzuschätzen, was in dieser Arbeit als vereinfachtes Modell genutzt wird.

Parasitäre Absorption in der Fensterschicht

Da das Licht zum Erreichen des CIGSe-Absorbers zuerst die CdS/i-ZnO/Al:ZnO-Fensterschicht passieren muss und dort absorbiert werden kann, wird der Licht-Eintrag in das CIGSe durch diese parasitäre Absorption vermindert. Dadurch sinkt der Photostrom und somit die Effizienz der Solarzelle.

Nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz [18] steigt die Absorption A innerhalb der ZnO- und CdS-Schichten der Fensterschicht nicht nur mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{ZnO,CdS}}(\lambda)$, sondern auch mit der Dicke der ZnO- bzw. CdS-Schicht gemäß:

$$A(x, \lambda) = I_0(\lambda) - I(x, \lambda) = I_0(\lambda) \cdot [1 - \exp(-\alpha_{\text{ZnO,CdS}}(\lambda) \cdot x)]. \quad (2.7)$$

Hier beschreibt λ die Licht-Wellenlänge, $I_0(\lambda)$ die einfallende Licht-Intensität und $I(x, \lambda)$ die Licht-Intensität nach Durchgang durch eine Schicht der Dicke x .

Nach Schmid et al. [19] beträgt der Verlust in einer typischen ZnO/CdS-Fensterschicht etwa 5%. Zum Vergleich werden deutlich höhere Reflexionsverluste erwartet (Faktor 3), wobei in diesem Beispiel eine CuGaSe₂-Solarzelle mit transparentem Rückkontakt betrachtet wurde [19].

Bei Beleuchtung der zweiseitigen Solarzellen von der Rückseite passiert das Licht zuerst den TCO-Rückkontakt, wo ebenfalls Absorptionsverluste auftreten können. In dem TCO-Rückkontakt werden aber in erster Näherung ähnlich geringe Absorptionsverluste wie in der ZnO/CdS-Fensterschicht erwartet.

Transmissionsverluste der Solarzelle durch unvollständige Absorption im CIGSe

Licht, das nicht durch Reflexion oder Absorption innerhalb der Fensterschicht der Solarzelle verloren geht, erreicht die CIGSe-Schicht und kann dort absorbiert werden. Um die Energie des Sonnenspektrums dabei optimal auszunutzen, muss das komplette Licht, das eine Wellenlängen aufweist, die kleiner als die CIGSe-Bandlücke ist, im CIGSe absorbiert werden. Da für die Absorption im CIGSe ebenfalls das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gleichung 2.7) gilt, ist es hilfreich, die CIGSe-Absorptionslänge $L_{\text{abs,CIGSe}}$ zu betrachten:

$$L_{\text{abs,CIGSe}} = 1/\alpha_{\text{CIGSe}} = 2 \cdot k/\lambda. \quad (2.8)$$

Die Absorptionslänge für einen CIGSe-Absorber mit einem Ga/(Ga+In)-Gehalt von $x_{\text{Ga}} \sim 0,4$ ist exemplarisch in Abbildung 2.7 dargestellt (Daten gemäß [12, 20, 21]): Die Absorptionslänge sinkt mit abnehmender Wellenlänge von der CIGSe-Bandlücke $E_{\text{g,CIGSe}}$. Kurze Wellenlängen (<600 nm) werden also innerhalb weniger hundert Nanometer im CIGSe absorbiert, weshalb bei kurzen Wellenlängen nur geringe Transmissionsverluste erwartet werden. Mit steigender Wellenlänge steigt aber auch die Absorptionslänge, sodass mit zunehmender Wellenlänge auch die Transmissionsverluste des

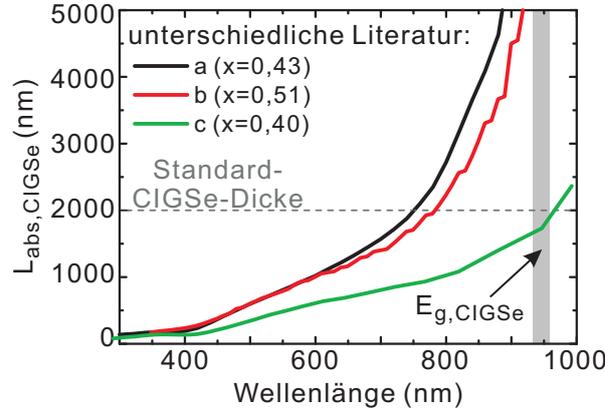


Abbildung 2.7: Literaturwerte für die CIGSe-Absorptionslänge $L_{\text{abs,CIGSe}}$ dargestellt gegen die Licht-Wellenlänge. Der Ga/(Ga+In)-Gehalt x_{Ga} ist jeweils ähnlich (0,40-0,51) für die unterschiedlichen Literatur-Daten (a gemäß [12], b gemäß [20] und c gemäß [21]). Die CIGSe-Bandlücke $E_{\text{g,CIGSe}}$ sowie die Standard-CIGSe-Dicke sind ebenfalls eingezeichnet.

CIGSe steigen. Wie am Vergleich von unterschiedlichen Literatur-Daten der Absorptionslängen im CIGSe (bestimmt aus dem Extinktionskoeffizient k nach Gleichung 2.8 aus [12, 20, 21]) zu sehen ist (Abbildung 2.7), ist jedoch eine exakte Abschätzung der Transmissionsverluste nicht eindeutig möglich, da die Literatur-Werte große Abweichungen in der Absorption im CIGSe aufweisen [12, 20, 21].

Da die Absorption im CIGSe nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz exponentiell mit der CIGSe-Dicke sinkt, steigt bei reduzierter Absorber-Dicke der Anteil der Transmissionsverluste, insbesondere für lange Wellenlängen. Die Transmissionsverluste des CIGSe zeigen sich in CIGSe-Solarzellen an einer sinkenden Rot-Empfindlichkeit in der wellenlängenabhängigen Quanten-Ausbeute [3].

Nicht absorbiertes Licht, insbesondere bei langen Wellenlängen, erreicht die Rückkontakt/CIGSe-Grenzfläche und kann dort in den Rückkontakt transmittiert oder reflektiert werden.

Das an der Rückkontakt/CIGSe-Grenzfläche reflektierte Licht durchläuft den CIGSe-Absorber ein zweites Mal, sodass dieser Licht-Anteil im zweiten CIGSe-Durchgang absorbiert werden kann. Zudem kann das reflektierte Licht zu Interferenzen im CIGSe führen.

Auf Grund der metallischen Eigenschaften von Mo sollte theoretisch das komplette Licht, das die Mo/CIGSe-Grenzfläche erreicht, dort reflektiert werden. In realen Solarzellen wird das allerdings nicht beobachtet [3]. Ausgehend von der Brechungsindex-Differenz zwischen CIGSe und dem Mo-Rückkontakt ([12], Abbildung A.4), beträgt die Reflektivität der Mo/CIGSe-Grenzfläche bei 500 nm bis 800 nm etwa 20 % und steigt mit zunehmender Wellenlänge sogar auf ca. 40 % bei 1200 nm, während das

restliche Licht im Mo-Rückkontakt absorbiert wird. Somit kann bei diesem System ein hoher Licht-Anteil (bis zu 40 %) des nicht beim ersten CIGSe-Durchgang absorbierten Lichts in einem zweiten CIGSe-Durchgang absorbiert werden.

Da mit abnehmender Absorber-Dicke, insbesondere für lange Wellenlängen, die Absorption im CIGSe sinkt, steigt auch der Licht-Anteil, der am Rückkontakt reflektiert wird und somit bei einem zweiten CIGSe-Durchgang absorbiert werden kann. Wenn auch nach dem zweiten CIGSe-Durchgang dieses Licht nicht vollständig im CIGSe absorbiert wird, erreicht das Licht die CIGSe/Fensterschicht-Grenzfläche, wo es wiederum reflektiert oder in die Fensterschicht transmittiert werden kann. Das hier reflektierte Licht kann erneut im CIGSe absorbiert werden. Für das in die Fensterschicht transmittierte Licht werden nach zweimaligem CIGSe-Durchgang nur geringe Absorptionsverluste erwartet, da die transparente Fensterschicht insbesondere bei kurzen Wellenlängen absorbiert, für die nach zweimaligem CIGSe-Durchgang nur noch geringe Licht-Mengen vorhanden sind.

Bei reduzierter Absorber-Dicke sind somit zusätzliche Absorptionsverluste in der Fensterschicht vernachlässigbar, jedoch steigt der positive Einfluss eines hoch-reflektierenden Rückkontakts.

Für zweiseitige Solarzellen mit F:SnO₂- oder Al:ZnO-Rückkontakt sinkt die Reflektivität an der Rückkontakt/CIGSe-Grenzfläche, da die Brechungsindex-Differenz zwischen CIGSe und F:SnO₂ bzw. Al:ZnO geringer ist, als zwischen Mo und CIGSe (Abbildung A.5 und A.4). Somit werden insbesondere für zweiseitige CIGSe-Solarzellen mit ultra-dünnem Absorber Verluste bei langen Wellenlängen auf Grund der reduzierten Reflektivität am transparenten Rückkontakt erwartet.

Bei CIGSe-Solarzellen mit Mo-Rückkontakt sind die Transmissionsverluste nicht experimentell messbar, da der Mo-Rückkontakt nicht transparent ist, sondern die CIGSe-Transmissionsverluste im Mo absorbiert werden. In zweiseitigen Solarzellen mit transparentem Rückkontakt kann das vom CIGSe transmittierte Licht nicht nur im Rückkontakt absorbiert werden, sondern auch durch den Rückkontakt transmittiert und dann an der Rückkontakt/Glas- und Glas/Luft-Grenzfläche reflektiert oder von der Solarzelle transmittiert werden. Die Transmissionsverluste von zweiseitigen Solarzellen können somit experimentell bestimmt werden, jedoch sind dabei die Transmissionsverluste des CIGSe durch parasitäre Absorption im Rückkontakt reduziert. Somit geben die experimentell gemessenen Transmissionsverluste der Solarzelle nicht vollständig die Transmissionsverluste des CIGSe wieder.

Bei rückseitiger Beleuchtung der zweiseitigen Solarzellen treten vergleichbare Effekte wie bei Front-Beleuchtung auf, wobei hier die parasitären Absorptionsverluste im Rückkontakt auftreten und experimentell gemessene CIGSe-Transmissionsverluste durch parasitäre Absorption im Frontkontakt reduziert werden können.

Zusammenfassend ändern sich die optischen Verluste für zweiseitige Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke im Vergleich zu Standard-CIGSe-Solarzellen mit Mo-

Rückkontakt bei Front-Beleuchtung insbesondere auf Grund von reduzierter Absorption im CIGSe. Wenn die CIGSe-Dicke deutlich reduziert ist, erreicht ein signifikanter Anteil des Lichts die CIGSe/Rückkontakt-Grenzfläche, deren Reflexion mit transparentem Rückkontakt vermindert ist, sodass nur ein geringerer Licht-Anteil in einem zweiten CIGSe-Durchgang absorbiert werden kann.

Aus der Literatur ist bekannt, dass in CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke die verminderte CIGSe-Absorption und somit erhöhte Transmission ein kritischer Faktor ist, der zu einer deutlich verringerten Photostrom-Erzeugung in der Solarzelle führt [3]. Daher ist es speziell für Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke notwendig Konzepte zu entwickeln, die den Licht-Eintrag in das CIGSe und somit die CIGSe-Absorption erhöhen.

2.3 Nanostäbchen als Licht-koppelndes Element für CIGSe-Solarzellen

Nanostäbchen, die auf einem Substrat gerichtet aufwachsen und zylindrische Form mit lateralen und vertikalen Dimensionen im Nanometer Bereich aufweisen, werden in dieser Arbeit als absorptionserhöhendes Element für CIGSe-Solarzellen genutzt. In diesem Abschnitt werden zunächst die theoretischen Grundlagen für die optische Wirkungsweise von transparenten Nanostäbchen zur Absorptionserhöhung behandelt. Anschließend werden ZnO-Nanostäbchen als Ausführungsbeispiel für Nanostäbchen als Licht-koppelndes Element für CIGSe-Solarzellen beschrieben.

2.3.1 Wirkungsweise von Nanostäbchen zur Absorptionserhöhung in Solarzellen

Im Folgenden werden vereinfachte Modelle betrachtet, die die Wirkungsweise von Nanostäbchen als absorptionserhöhendes Element für Solarzellen beschreiben. Aus der Literatur ist bekannt, dass Nanostäbchen in Abhängigkeit der Morphologie anti-reflektierende [5, 9, 22–24] und/oder Licht-streuende Eigenschaften aufweisen [6–8, 25, 26]. Um den Licht-Eintrag in Solarzellen zu erhöhen, werden in dieser Arbeit insbesondere die anti-reflektierenden Eigenschaften von Nanostäbchen untersucht. Daher werden theoretische Modelle, die den anti-reflektierenden Effekt von Nanostäbchen betrachten, gezeigt. Die Licht-streuenden Eigenschaften von Nanostäbchen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail untersucht, können aber ebenfalls zur Absorptionserhöhung in der Solarzelle beitragen. Daher wird zur Vollständigkeit zunächst kurz die Wirkungsweise von Nanostäbchen als Licht-streuende Schicht erläutert.

2.3.1.1 Nanostäbchen als Licht-streuende Schicht

Die theoretische Beschreibung der Licht-streuenden Wirkung von insbesondere ungeordneten Nanostrukturen, die Größen im Bereich der Wellenlänge aufweisen, ist mit einfachen Modellen nicht möglich. Einige wenige experimentelle Studien, die systematisch die Nanostäbchen-Morphologie variiert haben, konnten Korrelationen der Nanostäbchen-Morphologie mit der Licht-Streuung zeigen [6–8, 25]. Tena-Zaera et al. [6, 7] haben gezeigt, dass die Intensität des gestreuten Licht-Anteils mit der Länge der Nanostäbchen steigt und haben diesen Effekt auf eine steigende Anzahl von Streuzentren bei zunehmender Nanostäbchen-Länge zurückgeführt. Zudem wurde von Tena-Zaera et al. [7] beobachtet, dass sich der Wellenlängenbereich in dem gestreut wird, mit steigendem Nanostäbchen-Durchmesser verbreitert. Nach den Autoren steigt mit dem Nanostäbchen-Durchmesser auch die Größe der Streuzentren, sodass, wie bei der Streuung an Partikeln [27], auch längere Wellenlängen effektiver gestreut werden. Jehl et al. [8] haben darüber hinaus steigende Licht-Streuung an Nanostäbchen mit zunehmendem Neigungswinkel der Nanostäbchen zur Substrat-Normalen und somit zum Einfallswinkel des Lichts beobachtet.

Zusammenfassend ergibt sich, dass kurze Wellenlängen durch Nanostäbchen stärker gestreut werden als lange Wellenlängen. Zudem kann ein hoher Neigungswinkel der Nanostäbchen die Streuung erhöhen.

Wenn Licht in einem Winkel in den Absorber gestreut wird, erhöht sich die Weglänge im Absorber. Da nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2.7) die Absorption exponentiell mit der Weglänge steigt, ergibt sich für effektive Streuung ein deutlicher Absorptionsgewinn. Der Absorptionsgewinn steigt dabei mit dem Streuwinkel des Lichts.

Da die Absorption zudem mit abnehmender Absorber-Dicke sinkt (Gleichung 2.7), kann mit Licht-streuenden ZnO-Nanostäbchen, die die Weglänge des Lichts verlängern, die Absorption im Absorber effektiv erhöht werden, was insbesondere für reduzierte Absorber-Dicken vorteilhaft ist, um auch bei reduzierter Absorber-Dicke eine hohe Photostrom-Erzeugung zu erzielen.

2.3.1.2 Modelle zu Nanostäbchen als anti-reflektierende Schicht

In diesem Abschnitt werden vereinfachte Modelle für die anti-reflektierende Wirkungsweise von Nanostäbchen beschrieben. Mit diesen Modellen werden in dieser Arbeit einerseits die optimale Nanostäbchen-Morphologie für Licht-Kopplung in die Solarzelle und andererseits die maximal erreichbare anti-reflektierende Wirkung von Nanostäbchen abgeschätzt, wobei die Gültigkeit dieser Modelle am Beispiel der Nanostäbchen-Luft-Grenzfläche experimentell geprüft wird. Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen und Voraussetzungen für Nanostäbchen als reflexionsreduzierende *Mischschicht* gezeigt. Anschließend werden Nanostäbchen als reflexionsredu-

zierendes *Beugungsgitter* betrachtet.

Nanostäbchen als Mischschicht

Die Reflexion einer Grenzfläche zwischen zwei Medien l und m mit unterschiedlichem Brechungsindex \tilde{n}_l und \tilde{n}_m steigt nach den Fresnel'schen Formeln (Gleichung 2.6) mit der Brechungsindex-Differenz der Medien. Wenn eine Mischschicht mit dem Brechungsindex \tilde{n}_{eff} zwischen den zwei Medien eingefügt wird, setzt sich die Reflexion des Schichtstapels bei senkrechtem Lichteinfall zur Grenzfläche aus den Reflexionen an den beiden Grenzflächen der Mischschicht zusammen:

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_l - \tilde{n}_{\text{eff}}}{\tilde{n}_l + \tilde{n}_{\text{eff}}} \right|^2 + \left| \frac{\tilde{n}_{\text{eff}} - \tilde{n}_m}{\tilde{n}_{\text{eff}} + \tilde{n}_m} \right|^2, \quad (2.9)$$

Liegt dabei der Brechungsindex der Mischschicht \tilde{n}_{eff} zwischen den Brechungsindizes der zwei Ausgangsmedien, wird die Reflexion des Systems reduziert, da die Brechungsindex-Differenz an den beiden Mischschicht-Grenzflächen reduziert ist im Vergleich zur Brechungsindex-Differenz der zwei Ausgangsmedien l und m . Diese Gleichung ist nicht analytisch nach dem effektiven Brechungsindex lösbar. Daher wurde die Reduktion der Reflexion einer Grenzfläche mit Mischschicht im Rahmen dieser Arbeit numerisch betrachtet.

Das Mischschicht-Modell berücksichtigt in dieser vereinfachten Form bisher nicht die Schichtdicke der Mischschicht und somit auch nicht Mehrfachreflexionen und Interferenzen innerhalb der dünnen Mischschicht.

Ein Medium mit Einschlüssen eines anderen Mediums, die Dimensionen im Sub-Wellenlangebereich aufweisen, kann nach der Effektiven-Medium-Theorie mit einem effektiven Brechungsindex beschrieben werden [28]. Nanostäbchen mit lateralen Dimensionen im Sub-Wellenlangebereich bilden mit dem Medium m , in das sie hineinreichen, eine optische Mischschicht. Diese Nanostäbchen-Mischschicht wird, in Anlehnung an die Effektive-Medium-Theorie, in diesem vereinfachten Mischschicht-Modell mit einem effektiven Brechungsindex beschrieben, was im Folgenden detailliert erlauert wird.

Für die vereinfachten Betrachtungen der Nanostäbchen mit dem Mischschicht-Modell wird in dieser Arbeit ein geometrisches Mittel für den effektiven Brechungsindex \tilde{n}_{eff} der Nanostäbchen-Mischschicht angenommen:

$$\tilde{n}_{\text{eff}} = \frac{V_{\text{NR}}}{V_{\text{Mischschicht}}} \cdot \tilde{n}_{\text{NR}} + \left(1 - \frac{V_{\text{NR}}}{V_{\text{Mischschicht}}} \right) \cdot \tilde{n}_m \quad (2.10)$$

Hier ist V_{NR} das Nanostäbchen-Volumen, $V_{\text{Mischschicht}}$ das gesamte Volumen der Mischschicht, \tilde{n}_{NR} der Nanostäbchen-Brechungsindex und \tilde{n}_m der Brechungsindex des Mediums m .

Wenn der Brechungsindex der Nanostäbchen-Mischschicht \tilde{n}_{eff} zwischen den Brechungs-

indizes \tilde{n}_l und \tilde{n}_m liegt, kann die Reflexion einer Grenzfläche somit mit einer Nanostäbchen-Mischschicht reduziert werden. Mit diesem vereinfachten Modell kann die Reduktion der Reflexion durch eine Nanostäbchen-Mischschicht abgeschätzt werden, wobei sich eine Bedingung für den Nanostäbchen-Volumenanteil ergibt.

Wenn die Nanostäbchen eine konische Form aufweisen, kann die Nanostäbchen-Schicht in mehrere Lagen mit zur Nanostäbchen-Spitze abnehmendem Nanostäbchen-Anteil aufgeteilt werden. Der effektive Brechungsindex (Gleichung 2.10) gleicht sich dann zur Nanostäbchen-Spitze immer mehr dem Brechungsindex \tilde{n}_m an. Im Grenzfall für unendlich viele unendlich dünne Lagen ergibt sich ein gradueller Brechungsindex in der Mischschicht und die Brechungsindex-Differenz zwischen benachbarten Lagen reduziert sich zu Null. Wenn der Nanostäbchen-Brechungsindex gleich dem Brechungsindex \tilde{n}_l entspricht, reduziert sich die Reflexion an der Grenzfläche von Medium l zu Medium m nach Gleichung 2.9 mit konischen Nanostäbchen zu Null.

Um den Einfluss von Mehrfachreflexionen und Interferenzen auf die Reflexion zu berücksichtigen, muss auch die Dicke der dünnen Mischschicht betrachtet werden. Lowdermilk et al. [29] haben die Reflexion für einen graduellen Brechungsindex-Übergang zwischen zwei Schichten durch die Reflexionen einer hohen Anzahl von Zwischenschichten gleicher Dicke mit sich graduell änderndem Brechungsindex numerisch angenähert und somit in Abhängigkeit von der betrachteten Wellenlänge λ eine minimale Dicke der Mischschicht bestimmt, bei der die Reflexion der Grenzfläche zwischen den zwei Medien, mit einer sich graduell ändernden Mischschicht minimal wird. Diese minimale Mischschicht-Dicke entspricht in dem Nanostäbchen-Modell der minimalen Nanostäbchen-Länge $l_{\text{NR,Misch}}$ und ist nach [29] somit:

$$l_{\text{NR,Misch}} = 0,4 \cdot \lambda. \quad (2.11)$$

Nach diesem Modell ergibt sich somit nicht nur ein optimaler ZnO-Volumenanteil und damit eine Bedingung für den Durchmesser und die Dichte der ZnO-Nanostäbchen, sondern auch eine minimale Nanostäbchen-Länge. Dabei ist die exakte Anordnung der Nanostäbchen unkritisch, solange die Dimensionen der Struktur senkrecht zum Lichteinfall insgesamt kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind und somit die ZnO-Nanostäbchen vom Licht nicht als Einzelstrukturen aufgelöst werden sondern als Mischschicht erscheinen.

Nanostäbchen als Beugungsgitter

Ein Beugungsgitter wird durch eine periodische Anordnung von Gitterpunkten gebildet, deren Dimensionen im Bereich der Wellenlänge liegen. Mit Beugungsgittern kann Licht effektiv zu hohen Winkeln gestreut werden, jedoch ist der Effekt oft schmalbandig in der Wellenlänge. Beugungsgitter können als Transmissions- und Reflexionsgitter vorliegen. Da hier anti-reflektierende Eigenschaften einer Nanostäbchen-Struktur als Gitter-Modell beschrieben werden, wird im Folgenden nur das Reflexionsgitter be-

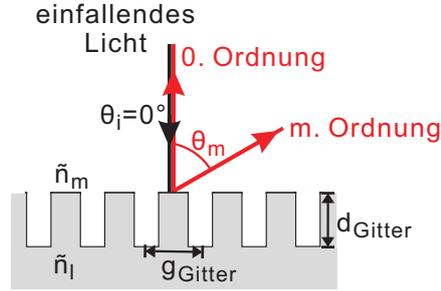


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Beugung am Gitter in Reflexion: einfallender Lichtstrahl unter einem Winkel $\theta_i=0^\circ$ im Medium m mit Brechungsindex n_m und gebeugter Lichtstrahl in einem Winkel θ_m bei einem Nanostäbchen-Gitterabstand g_{NR} und einer Nanostäbchen-Länge l_{NR} .

trachtet. In dem betrachteten Spezialfall wird das Beugungsgitter durch ein Material l (mit n_l) einer endlichen Dicke d_{Gitter} und einer periodischen Textur in lateraler Richtung gebildet (Abbildung 2.8). Das Gitter befindet sich auf einem Substrat mit Brechungsindex n_l , wobei das umgebende Medium einen Brechungsindex n_m aufweist.

An einem solchen Reflexionsgitter tritt einerseits spekulare Reflexion und andererseits Beugung auf, wobei das gebeugte Licht zur diffusen Reflexion beiträgt. Zunächst wird der spekulare reflektierte Licht-Anteil betrachtet. Nach diesem Gitter-Modell hat senkrecht einfallendes Licht, das an der oberen Grenzfläche des Beugungsgitters reflektiert wird, einen maximalen Gangunterschied Δs_{max} zu dem Licht, welches an der unteren Grenzfläche reflektiert wird, von (Abbildung 2.8):

$$\Delta s_{max} = 2 \cdot d_{Gitter} \cdot n_{l,m}. \quad (2.12)$$

Dabei muss der Brechungsindex entsprechend der Licht-Einfallrichtung gewählt werden: Wenn das Licht z.B. aus Richtung des Substrats einfällt, muss n_l gewählt werden, was im Folgenden weiter verwendet wird. Die Bedingung für destruktive Interferenz in Reflexion bzw. minimale Reflexion 0-ter Ordnung am Beugungsgitter ist, analog zu kompakten Anti-Reflex-Beschichtungen, gegeben bei:

$$d_{gitter} = \frac{\lambda}{4 \cdot n_l}. \quad (2.13)$$

Neben Reflexion 0-ter Ordnung wird an einem Gitter mit Dimensionen im Bereich der Licht-Wellenlänge ein Teil des Lichts gebeugt. Der Beugungswinkel θ_m für Wellenlängen λ bei einem Gitterabstand g_{Gitter} wird mit der generalisierten Gittergleichung beschrieben (Abbildung 2.8) [30]:

$$m \cdot \lambda = g_{Gitter} \cdot (n_m \cdot \sin(\theta_i) + n_l \cdot \sin(\theta_m)). \quad (2.14)$$

Wenn senkrechter Licht-Einfall betrachtet wird, entfällt der erste Term der Gittergleichung (Gleichung 2.14). Zudem wird nach Gleichung 2.14 die erste Beugungsordnung am wenigsten stark gebeugt. Wenn die erste Beugungsordnung zu einem Winkel von 90° gebeugt wird, trägt das gebeugte Licht nicht zur (diffusen) Reflexion bei. Mit dieser Bedingung lässt sich ein maximaler Gitterabstand bestimmen, bei dem die (diffuse) Reflexion am Gitter vollständig unterdrückt ist:

$$g_{max} = \frac{\lambda}{n_1}. \quad (2.15)$$

Wenn Nanostäbchen auf einem Substrat eine regelmäßig angeordnete Textur mit Dimensionen im Bereich der Wellenlänge bilden, lassen sie sich als Beugungsgitter beschreiben. Dabei entspricht die Nanostäbchen-Länge l_{NR} der Dicke des Gitters d_{Gitter} und der Nanostäbchen-Abstand g_{NR} dem Gitterabstand g_{Gitter} .

Nach diesem Gitter-Modell wird also die Reflexion an einem Nanostäbchen-Gitter vollständig unterdrückt, wenn die Nanostäbchen-Länge $l_{NR,Gitter} = \lambda/(4 \cdot n_{NR})$ und der Nanostäbchen-Gitterabstand $g_{NR} = \lambda/n_{NR}$ entsprechen. Für kürzere Nanostäbchen steigt nach dem Gitter-Modell die spekulare Reflexion. Größere Nanostäbchen-Gitterabstände erhöhen den diffusen Anteil der Reflexion.

Vergleich von Mischschicht und Gitter-Modell

Mit dem Mischschicht-Modell wird eine Bedingung für den Nanostäbchen-Volumenanteil in der Mischschicht erhalten, von dem die Reflexionsreduktion nach diesem Modell maßgeblich abhängt. Dabei muss keine konkrete Morphologie der Nanostäbchen vorausgesetzt werden. Das Gitter-Modell basiert hingegen auf der Annahme einer perfekt geordneten Nanostäbchen-Morphologie, wobei es sowohl eine Bedingung für die Nanostäbchen-Länge, als auch für den Nanostäbchen-Abstand für maximale Reflexionsreduktion liefert. In Kombination erlauben die zwei Modelle somit, den Einfluss verschiedener Nanostäbchen-Morphologie-Parameter auf die Reflexion an einer Grenzfläche abzuschätzen.

2.3.2 ZnO-Nanostäbchen als Ausführungsbeispiel

In dieser Arbeit werden ZnO-Nanostäbchen als Ausführungsbeispiel in CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke genutzt. Im Folgenden werden daher die grundlegenden Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen beschrieben, die für den Einsatz in Solarzellen wichtig sind. Anschließend wird der in dieser Arbeit genutzte Ansatz zur Implementierung von ZnO-Nanostäbchen in CIGSe-Solarzellen gezeigt.

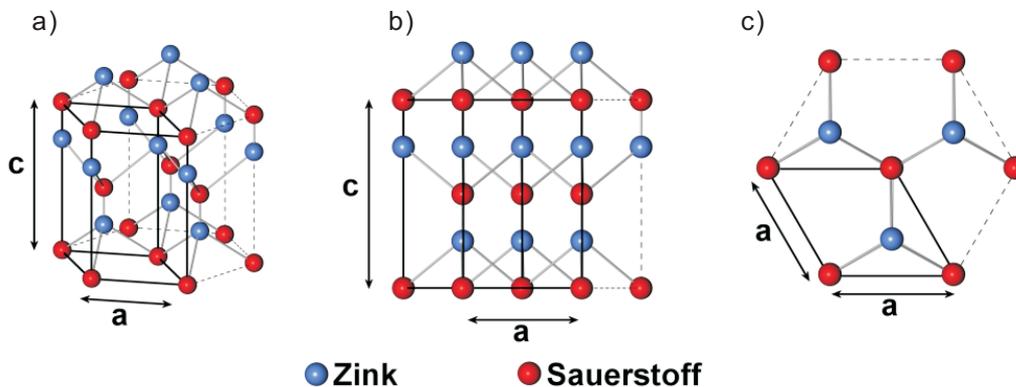


Abbildung 2.9: Hexagonale Kristallstruktur (Wurtzit) von ZnO mit den Gitterkonstanten $a = 3,2 \text{ \AA}$ und $c = 5,2 \text{ \AA}$ (a) in der Perspektive, (b) in der Seitenansicht und (c) in der Draufsicht. Bild entnommen aus [35].

2.3.2.1 Grundlagen zu ZnO-Nanostäbchen

ZnO ist ein II-VI-Halbleiter mit einer großen, direkten Bandlücke von $\sim 3,4 \text{ eV}$ [31] und damit mit einer hohen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich. Der Realteil des Brechungsindex liegt im Wellenlangensbereich von 350 nm bis 1200 nm bei ~ 2 [31] (siehe auch Abbildung A.5) und ist somit vergleichbar mit anderen leitfähigen, transparenten Oxiden wie F:SnO₂, was in dieser Arbeit als Substrat für die zweiseitigen Solarzellen verwendet wird. Auf Grund der hohen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich ist ZnO ein geeignetes Material, um als anti-reflektierende Schicht in Solarzellen genutzt zu werden.

Nach Wriedt [32] ist die stabile ZnO-Phase leicht Zn-reich (0,001 at%). ZnO weist in der Regel eine intrinsische Dotierung mit einer n-Leitfähigkeit auf, die in der Literatur auf eine Dotierung mit Sauerstoff-Fehlstellen [33], aber auch auf Dotierung mit Wasserstoff [34] zurückgeführt wird.

ZnO weist eine Dichte von $5,67 \text{ g/cm}^3$ [31] auf und kristallisiert unter Normalbedingungen in der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur [31, 36, 37], die in Abbildung 2.9 gezeigt ist. Die ZnO-Einheitszelle ist mit den Gitterkonstanten $a = 3,2 \text{ \AA}$ und $c = 5,2 \text{ \AA}$ [38] als schwarze Linie markiert. Insbesondere anhand der Seitenansicht (Abbildung 2.9 b) zeigt sich, dass ZnO entlang der c -Achse ([0001]-Richtung) polare Oberflächen (Oberflächen, die entweder nur Zn oder nur O enthalten) ausbildet, während die Oberflächen senkrecht zur c -Achse (z.B. die [10-10]-Richtung) unipolar sind. Auf Grund der hexagonalen Wurtzit-Struktur weist ZnO eine präferentielle Wachstumsrichtung entlang der [0001]-Richtung also an den polaren Oberflächen auf, da die Wachstumsgeschwindigkeit in dieser Richtung nach Li et al. [39] höher ist, als entlang der anderen Kristall-Achsen. Dementsprechend können ZnO-Nanostäbchen mit

vielen Depositionsmethoden, wie z.B. mit dem hydrothermalen Verfahren, der elektrochemischen Deposition, der Laser-Deposition oder der chemischen Gasphasenabscheidung [6, 40–51], hergestellt werden.

In dieser Arbeit werden ZnO-Nanostäbchen mit Elektrodeposition aus wässriger Zink-Nitrat-Lösung, der Methode von Chen et al. [42] folgend, hergestellt, da mit diesem Prozess die Deposition auf großen Flächen möglich ist, was insbesondere für die industrielle Solarzellen-Produktion ein wichtiges Kriterium ist. Zudem ist dies ein Prozess, mit dem bei niedrigen Depositionstemperaturen Nanostäbchen mit einer sehr hohen kristallinen Qualität erreicht und nur geringe Sub-Band-Absorption beobachtet wurde. Details zur ZnO-Nanostäbchen-Präparation finden sich in Abschnitt 4.2.

2.3.2.2 ZnO-Nanostäbchen als anti-reflektierende Schicht in CIGSe-Solarzellen

Der einfachste Ansatz, ZnO-Nanostäbchen in CIGSe-Solarzellen als anti-reflektierende Schicht zu implementieren, ist die ZnO-Nanostäbchen direkt auf die ZnO-Fensterschicht der Solarzellen zu deponieren. Dieser Ansatz zeigte jedoch bei Voruntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit, dass die anti-reflektierende Wirkung der Nanostäbchen durch die Verkapselung der Solarzellen mit EVA (Ethylen-Vinyl-Acetat) deutlich reduziert wird [52].

Der danach naheliegendste Ansatz ist die ZnO-Nanostäbchen in den CIGSe-Absorber einzubetten, um die Reflexion an der ZnO/CIGSe-Grenzfläche zu reduzieren.

Die Nanostäbchen können dabei als strukturierter pn-Übergang in Superstrat-Solarzellen, bei denen der Licht-Eintrag durch das Substrat erfolgt, genutzt werden. Dieses Konzept wurde in Voruntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit getestet. Es konnten mit Nanostäbchen-Superstrat-Solarzellen jedoch bisher nur geringe Effizienzen erreicht werden. Auch in planaren Superstrat-Systemen mit CIGSe-Absorbern werden noch keine hohen Effizienzen erreicht [11, 53], was insbesondere auf einen nicht optimalen pn-Übergang zurückgeführt wurde, da bisher noch keine geeigneten Pufferschichten gefunden wurden, die im nachfolgenden CIGSe-Prozess stabil bleiben [54]. Zudem muss der Absorberprozess, insbesondere der Ga-Gradient, für Superstrat-Solarzellen optimiert werden, was nicht Ziel dieser Arbeit war und letztlich eine Entscheidung gegen die Untersuchung von Superstrat-Solarzellen herbeigeführt hat.

Eine andere Möglichkeit die anti-reflektierenden Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen an der ZnO/CIGSe-Grenzfläche zu nutzen, sind zweiseitige Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen als texturiertem, transparentem Rückkontakt. Zweiseitige CIGSe-Solarzellen können Licht-Eintrag von beiden Seiten nutzen und so die Photostrom-Erzeugung erhöhen. Bei Beleuchtung von der Frontseite wird nur ein geringer optischer Einfluss der Nanostäbchen auf die Absorption im CIGSe erwartet. Bei Beleuchtung von der Rückseite können ZnO-Nanostäbchen aber die Licht-Kopplung in die Solarzelle erhöhen und somit die Photostrom-Erzeugung verbessern. Zwar wird bei diesem Konzept ein ohmscher Kontakt zwischen den ZnO-Nanostäbchen und dem CIGSe benötigt, aber als

pn-Übergang kommt ein Standard-Heteroübergang (CdS/i-ZnO/ Al:ZnO auf CIGSe) zum Einsatz, mit dem ein guter pn-Übergang erzeugt wird. Somit kann mit diesem Ansatz die anti-reflektierende Wirkung von ZnO-Nanostäbchen in CIGSe-Solarzellen, ohne negative Beeinflussung des pn-Übergangs, untersucht werden.

2.4 IV-Charakteristik von CIGSe-Solarzellen

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen von IV-Kennlinien für Solarzellen gezeigt, die für die Interpretation der experimentellen Solarzellen benötigt werden. Zunächst werden die Dioden-Modelle zur Beschreibung von Solarzellen betrachtet. Danach wird der Zusammenhang zwischen der IV-Charakteristik und den Solarzellen-Parametern gezeigt. Schließlich werden nicht-ideale IV-Kennlinien und deren Ursachen erläutert, wobei insbesondere zwei Spezialfälle betrachtet werden, die für die Solarzellen in dieser Arbeit wichtig sind.

2.4.1 Dioden-Modelle zur Beschreibung von Solarzellen

Der Strom-Spannungsverlauf $j(V)$ einer idealen Solarzelle lässt sich mit einer einfachen Diodengleichung mit dem Diodenfaktor A_1 und der Diodensättigungsstromdichte $j_{0,1}$ beschreiben:

$$j(V) = j_{0,1} \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot V}{A_1 \cdot k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (2.16)$$

Hierbei ist j die Stromdichte, V die angelegte Spannung, e die Elementarladung, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

In Gleichung 2.16 werden keine Widerstandsverluste berücksichtigt. Da in einer realen Solarzelle jedoch Widerstandsverluste auftreten, wird dieses vereinfachte Dioden-Modell zur Beschreibung von Solarzellen um einen Serienwiderstand R_S und einen Parallelwiderstand R_P erweitert. Dabei beschreibt R_S Widerstandsverluste an z.B. den Solarzellen-Kontakten und R_P berücksichtigt alle alternativen Elektronen-Pfade, die parallel zur Diode verlaufen, wie im Ersatzschaltbild der Solarzelle als j_{shunt} in Abbildung 2.10 dargestellt. Die Photostromdichte j_{ph} , die in einer Solarzelle unter Beleuchtung erzeugt wird, wird in diesem Modell als konstante Stromquelle angenommen (Abbildung 2.10). Dieses vereinfachte Modell zur Beschreibung der IV-Charakteristik von Solarzellen wird 1-Dioden-Modell genannt und kann gemäß dem Ersatzschaltbild durch Gleichung 2.17 beschrieben werden:

$$j(V) = j_{0,1} \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot (V - R_S \cdot j(V))}{A_1 \cdot k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V - R_S \cdot j(V)}{R_P} - j_{\text{ph}}. \quad (2.17)$$

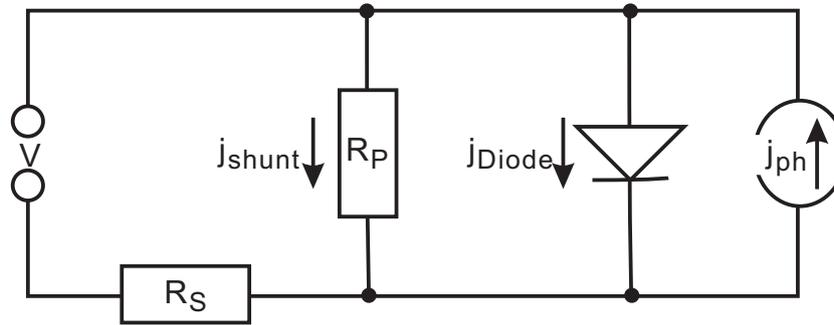


Abbildung 2.10: Ersatzschaltbild für eine reale Solarzelle im 1-Dioden-Modell.

Der erste Term beschreibt den in Abbildung 2.10 als j_{Diode} beschriebenen Stromdichtebeitrag, während der zweite Term die Stromverluste durch parallele Strompfade beschreibt.

In Abbildung 2.11 sind die IV-Kennlinien für Solarzellen ohne Beleuchtung dargestellt, die nach dem 1-Dioden-Modell innerhalb dieser Arbeit für unterschiedliche A_1 , $j_{0,1}$, R_S und R_P berechnet wurden, um den Einfluss der Parameter A_1 , $j_{0,1}$, R_S und R_P zu zeigen.

Da mit diesem Modell die Solarzelle nur als einfache Diode betrachtet wird, wurde das 1-Dioden-Modell um eine zweite Diode (mit A_2 und $j_{0,2}$) erweitert, die im Ersatzschaltbild parallel zur ersten Diode geschaltet ist. Dabei beschreibt jede Diode einen Rekombinationsmechanismus, der innerhalb der Solarzelle auftreten kann und die IV-Charakteristik beeinflusst. Mit diesem 2-Dioden-Modell (Gleichung 2.18) kann die IV-Charakteristik von CIGSe-Solarzellen im Allgemeinen besser beschrieben werden:

$$j(V) = j_{0,1} \cdot \left[\exp \left(\frac{e \cdot (V - R_S \cdot j(V))}{A_1 \cdot k_B T} \right) - 1 \right] + j_{0,2} \cdot \left[\exp \left(\frac{e \cdot (V - R_S \cdot j(V))}{A_2 \cdot k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - R_S \cdot j(V)}{R_P} - j_{\text{ph}}. \quad (2.18)$$

2.4.2 Solarzellen-Parameter

Zur Beurteilung der Effizienz von Solarzellen sind zwei Punkte der IV-Kennlinie unter Beleuchtung von besonderer Bedeutung: die Kurzschlussstromdichte J_{SC} und die Leerlaufspannung V_{OC} . Die J_{SC} fließt in der Solarzelle bei Beleuchtung, wenn keine äußere Spannung angelegt ist ($J_{\text{SC}} = j(0V)$). Mit der Annahme, dass der Photostrom in der Solarzelle unabhängig von der angelegten Spannung ist, folgt: $J_{\text{SC}} = j_{\text{ph}}$.

Die V_{OC} ergibt sich aus der Hell-IV-Kennlinie, wenn kein Strom fließt ($j(V_{\text{OC}}) = 0$).

2.4 IV-Charakteristik von CIGSe-Solarzellen

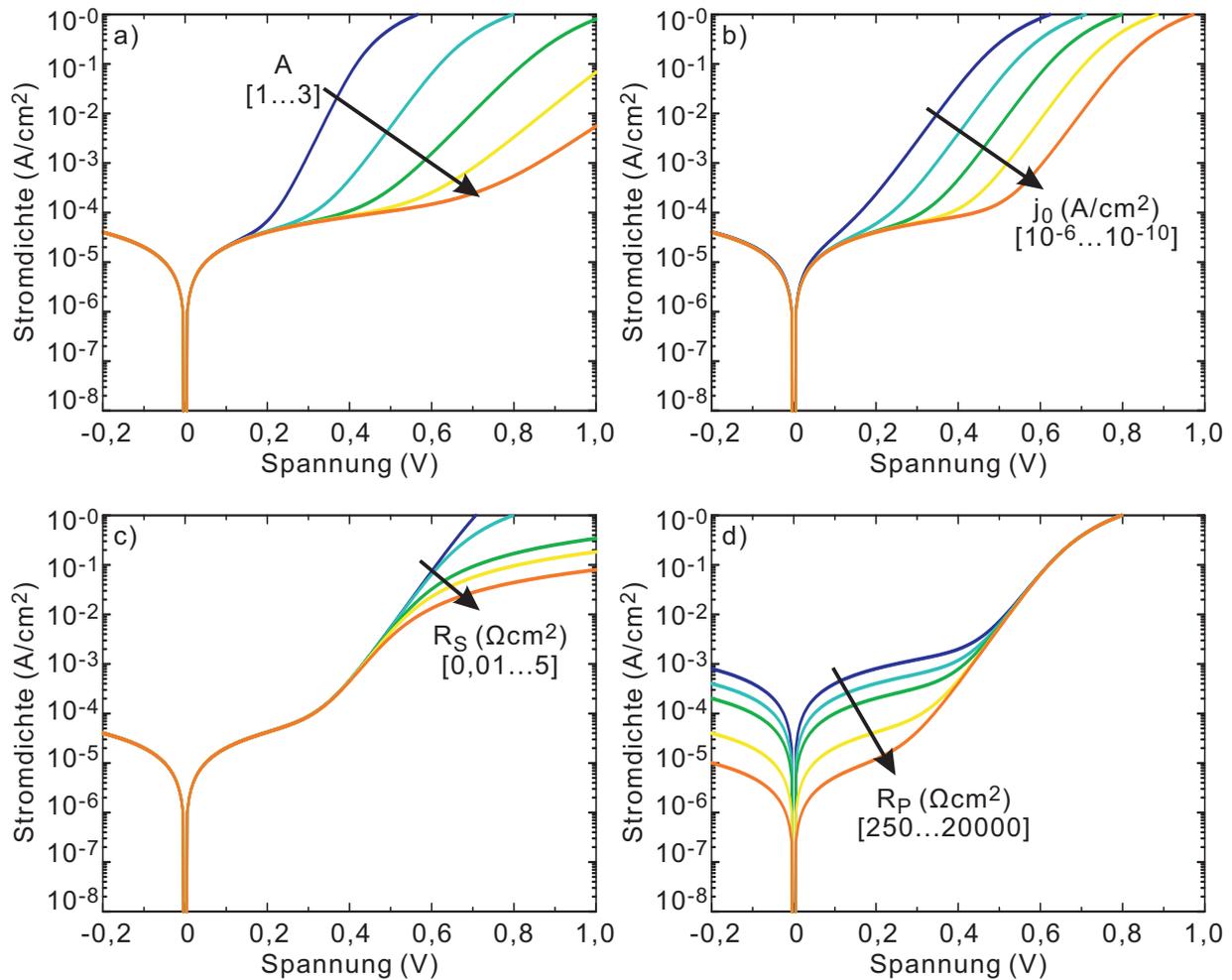


Abbildung 2.11: Dunkel-IV-Kennlinien berechnet nach dem 1-Dioden-Modell. Dargestellt ist der Einfluss von (a) Dioden-Faktor A_1 , (b) Sättigungsstromdichte $j_{0,1}$, (c) Serienwiderstand R_S und (d) Parallelwiderstand R_P . Die Startwerte sind für alle Graphen identisch ($A_1=1,5$; $j_{0,1}=10^{-8}$ A/cm^2 ; $R_S=0,1$ Ωcm^2 ; $R_P=5000$ Ωcm^2).

Im vereinfachten Dioden-Modell (Gleichung 2.16) ist die V_{OC} definiert als:

$$V_{OC} = \frac{A_1 \cdot k_B T}{e} \cdot \ln \left(\frac{j_{ph}}{j_{0,1}} + 1 \right). \quad (2.19)$$

Mit der V_{OC} lässt sich die J_{SC} nach dem 1-Dioden-Modell (Gleichung 2.17) mit Gleichung 2.20 beschreiben:

$$J_{SC} = j_{0,1} \cdot \left[\exp \left(\frac{e \cdot V_{OC}}{A_1 \cdot k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V_{OC}}{R_P}. \quad (2.20)$$

Da Solarzellen die Energie der Sonnenstrahlung möglichst effizient in elektrische Energie umwandeln sollen, ist dementsprechend der wichtigste Solarzellen-Parameter die Effizienz η der Energieumwandlung. Die Solarzellen-Effizienz η ist definiert als der Anteil der erzeugten elektrischen Leistung ($P_{el} = U \cdot I$) von der eingehenden Strahlungsleistung der Sonne P_{in} . Für die Solarzelle ergibt sich somit:

$$\eta = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}}. \quad (2.21)$$

Hier ist FF der Füllfaktor der Solarzelle, der über das Verhältnis aus der maximalen elektrischen Leistungsdichte ($P_{MPP} = J_{MPP} \cdot V_{MPP}$) und dem Produkt aus J_{SC} und V_{OC} definiert ist:

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot V_{MPP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}}. \quad (2.22)$$

Die Solarzellen-Parameter werden typischerweise bestimmt, indem die IV-Kennlinie im vierten Quadranten des IV-Koordinatensystems bei Beleuchtung aufgenommen wird. Da die Solarzellen-Parameter von der Beleuchtungsintensität und der spektralen Intensitätsverteilung abhängig sind, wird zur Bestimmung der IV-Charakteristik ein definierter Beleuchtungsstandard verwendet, um gute Vergleichbarkeit, auch mit Literaturdaten, zu gewährleisten: Das Spektrum AM 1.5 (siehe z.B. [55]) wird hier genutzt, das dem terrestrischen Sonnenspektrum nach 1,5-fachem Durchgang durch die Atmosphäre entspricht und eine Gesamt-Leistung von 1000 W/m^2 hat. Die Messung der IV-Charakteristik der experimentellen Solarzellen erfolgt mit einem Sonnensimulator (Details in Abschnitt B.3.1 im Anhang).

2.4.3 Nicht-ideale IV-Kennlinien in CIGSe-Solarzellen

Da bei der Auswertung der experimentellen Solarzellen in dieser Arbeit auch die Betrachtung von nicht-idealen Kennlinien herangezogen werden muss, werden im Folgenden mögliche Ursachen für Abweichungen von den idealisierten Dioden-Modelle detailliert beschreiben. Dabei wird insbesondere auf zwei Spezialfälle eingegangen:

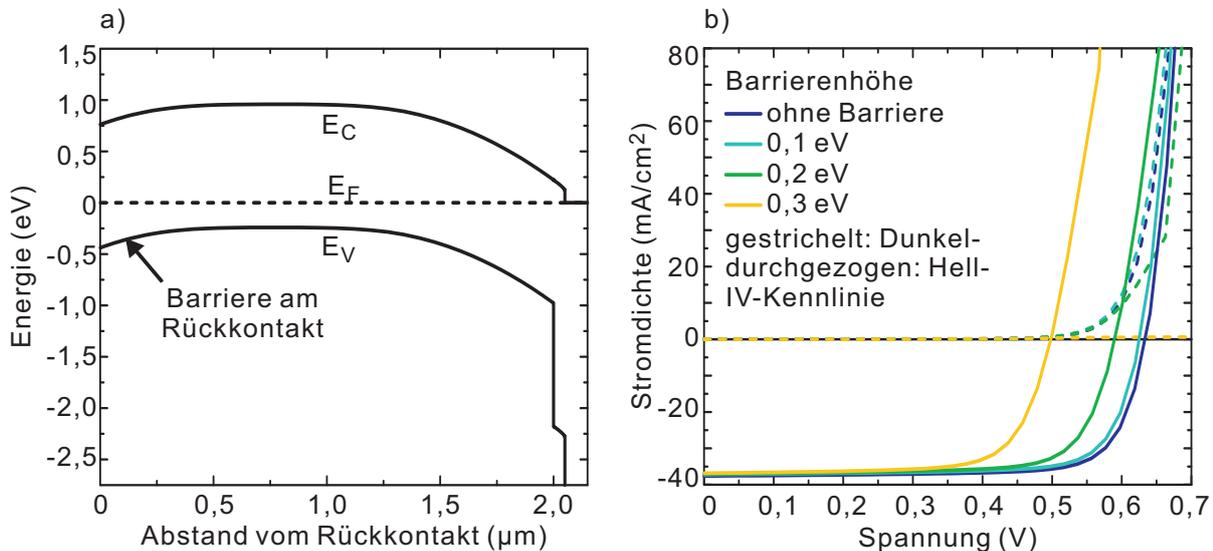


Abbildung 2.12: (a) Exemplarischer Bandverlauf und (b) mit SCAPS simulierte Dunkel- und Hell-IV-Kennlinien von CIGSe-Solarzellen mit $2 \mu\text{m}$ dickem Absorber ohne Ga-Gradient (die Simulationen wurden in Anlehnung an die Ergebnisse von Ott et al. [57] durchgeführt). Dargestellt ist der Einfluss einer Barriere am Rückkontakt. Die in SCAPS genutzten Parameter sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

„Cross-Over“ der Hell- und Dunkel-IV-Kennlinien und einen spannungsabhängigen Photostrom.

2.4.3.1 „Cross-Over“ von Hell- und Dunkel-IV-Kennlinien

„Cross-Over“, also ein Kreuzungspunkt der Hell- und Dunkel-IV-Kennlinien, können durch unterschiedliche Effekte in der Solarzelle hervorgerufen werden (vergleiche [56]). In dieser Arbeit wird ein spezieller Fall von „Cross-Over“ der Hell- und Dunkel-IV-Kennlinien betrachtet, bei dem nicht nur ein Kreuzungspunkt zwischen der Hell- und Dunkel-IV-Kennlinie auftritt, sondern auch die V_{OC} bei Beleuchtung deutlich reduziert ist im Vergleich zur V_{OC} , die aus der Dunkel-IV-Kennlinie erwartet wird.

Ott et al. [57] haben gezeigt, dass eine Rückkontakt-Barriere, ähnlich einem Phototransistor, sowohl ein „Cross-Over“ zwischen der Hell- und Dunkel-IV-Kennlinie als auch eine Reduktion der V_{OC} hervorrufen kann. Dabei sinkt die V_{OC} , ab einer Barrierenhöhe von 0,1 eV, linear mit der Barrierenhöhe. Gloeckler et al. [58] haben zudem gezeigt, dass der negative Einfluss einer Rückkontakt-Barriere für Absorber mit reduzierter CIGSe-Dicke stärker ausgeprägt ist.

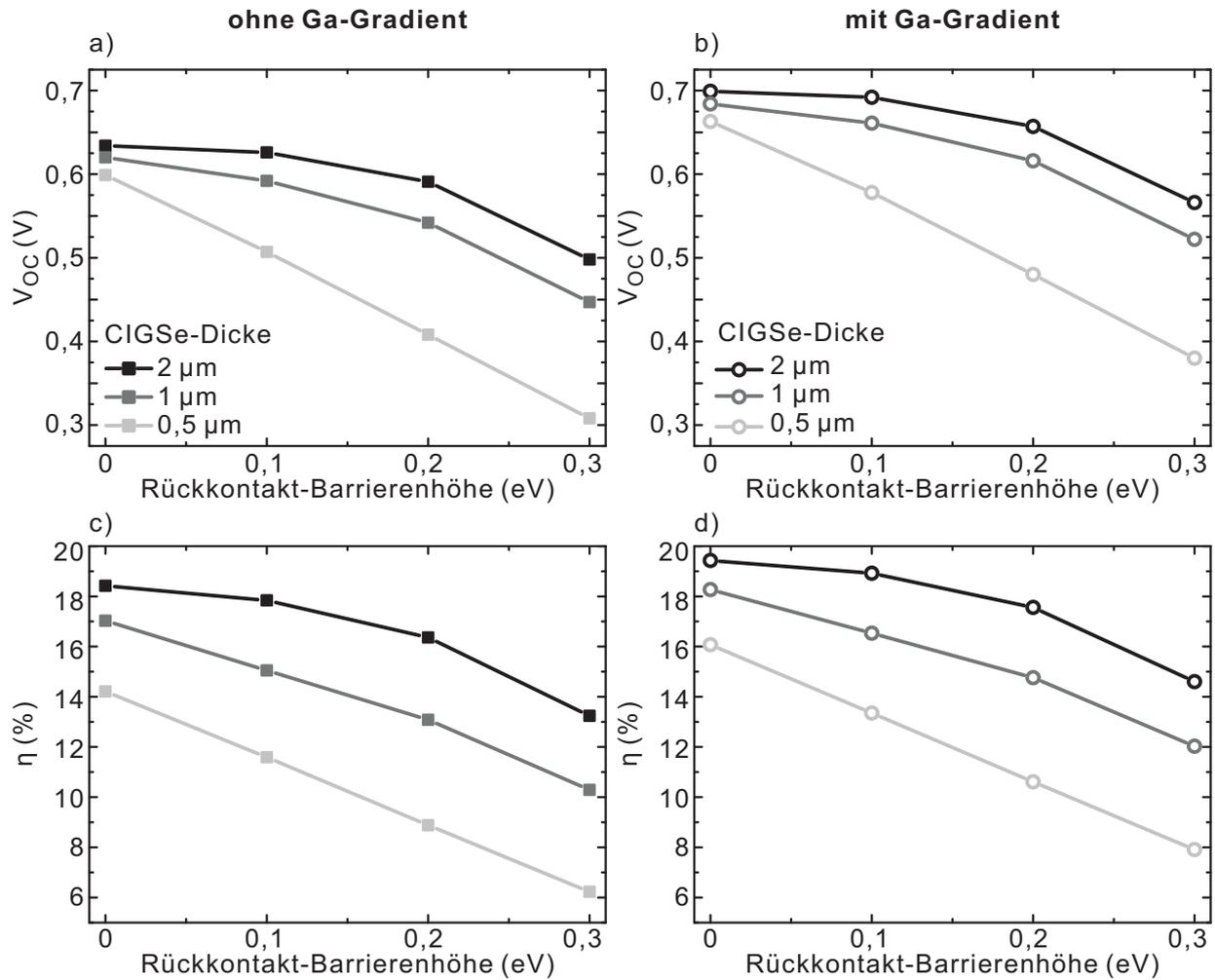


Abbildung 2.13: Graphische Darstellung des Einflusses einer Rückkontakt-Barriere auf den (a,b) V_{OC} und die (c,d) η von CIGSe-Solarzellen. Abgebildet sind mit SCAPS simulierte Solarzellen-Parameter für unterschiedliche CIGSe-Dicken (a,c) ohne und (b,d) mit Ga-Gradient zum Rückkontakt ($\Delta_{Ga-Gehalt}=0,1$) gegen die Barrierenhöhe am Rückkontakt.

Numerische Simulationen mit SCAPS [59], durchgeführt in Kooperation mit der Arbeitsgruppe R. Klenk (Institut für Heterogene Materialsysteme, HZB), bestätigen die von Ott et al. [57] berichteten Effekte für einen Absorber ohne Ga-Gradient (Abbildung 2.12 und Tabelle A.2, mit den Material-Parametern in Tabelle A.1). Simulationen für Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke bestätigen zudem die Ergebnisse von Gloeckler et al. [58], dass bei Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke der negative Einfluss einer Rückkontakt-Barriere deutlich stärker ausgeprägt ist (Abbildung 2.13). Neben Simulationen ohne Ga-Gradient im CIGSe wurden Simulationen für CIGSe-Absorber mit einem linearen Ga-Gradienten durchgeführt, wobei der Unterschied im

Ga/(Ga+In)-Gehalt $\Delta_{\text{Ga-Gehalt}}$ zwischen Rückseite und Vorderseite 0,1 betrug. Die Simulationen von Solarzellen mit Ga-Gradient zum Rückkontakt zeigen, dass auch bei Solarzellen mit Ga-Gradient eine Barriere am Rückkontakt zur Ausprägung der reduzierten V_{OC} und des „Cross-Overs“ führt, jedoch ist der negative Einfluss der Rückkontakt-Barriere in Anwesenheit eines Ga-Gradienten im CIGSe, insbesondere bei dünnen Absorbern, deutlich schwächer ausgeprägt, als bei Solarzellen mit konstantem Ga-Gehalt. Abbildung 2.13 fasst die Ergebnisse der SCAPS-Simulationen zusammen (für Details siehe auch Tabelle A.2).

Da bei zweiseitigen Solarzellen der Standard-Mo-Rückkontakt durch einen transparenten Rückkontakt ersetzt wird, kann auf Grund von unterschiedlichen Austrittsarten dieser Materialien, eine Barriere am Rückkontakt dieser Solarzellen auftreten. Da die untersuchten Solarzellen mit einem Ga-Gradienten präpariert werden, wird entsprechend ein geringerer Effekt einer Rückkontakt-Barriere erwartet.

2.4.3.2 Spannungsabhängiger Photostrom

In vielen CIGSe-Solarzellen, insbesondere bei Absorbern mit kurzer Diffusionslänge L im Vergleich zur Absorber-Dicke d_{CIGSe} , wird ein spannungsabhängiger Photostrom beobachtet [60–62]. Der Photostrom j_{ph} einer Solarzelle setzt sich dabei nach Hegedus et al. [63] aus einem konstanten Photostrom $j_{\text{ph},0}$ und einer spannungsabhängigen Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit $\eta_{\text{C}}(V)$ zusammen:

$$j_{\text{ph}}(V) = j_{\text{ph},0} \cdot \eta_{\text{C}}(V). \quad (2.23)$$

Dabei entspricht $j_{\text{ph},0}$ dem Photostrom, wenn alle in der Solarzelle erzeugten Ladungsträger gesammelt werden und zum Photostrom beitragen ($\eta_{\text{C}} = \text{konstant} = 1$).

Für Solarzellen mit geringer Diffusionslänge L ($L \ll d_{\text{CIGSe}}$) steigen die Ladungsträger-Verluste in der feldfreien Zone des Absorbers, d.h. die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit sinkt mit steigendem Abstand von der Raumladungszone (Abbildung 2.4). Die Spannungsabhängigkeit des Photostroms $j_{\text{ph}}(V)$ ist dadurch zu erklären, dass durch Anlegen einer äußeren (negativen) Spannung die Breite der Raumladungszone vergrößert wird, wodurch gleichzeitig die Ladungsträger-Sammlung bei großen Abständen von der Raumladungszone erhöht wird. Mit einer positiven Spannung ist die Breite der Raumladungszone reduziert, sodass die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit bei großen Abständen von der Raumladungszone sinkt. Nach Liu et al. [62] ist die Spannungsabhängigkeit des Photostroms stärker ausgeprägt, wenn einerseits die Diffusionslänge im Absorber sinkt und andererseits mehr Ladungsträger in der feldfreien Zone des Absorbers erzeugt werden. Folglich wird für zweiseitige Solarzellen insbesondere bei Beleuchtung von der Rückseite, wo die Ladungsträger nahe am Rückkontakt erzeugt werden, eine stärkere Spannungsabhängigkeit des Photostroms erwartet als bei Beleuchtung von der Frontseite.

3 Grundlagen zur Berechnung der Reflexion und Absorption in Nanostäbchen-Solarzellen

In dieser Arbeit wurde das Potential von ZnO-Nanostäbchen als Licht-koppelndes Element in zweiseitigen Solarzellen theoretisch abgeschätzt, wofür die tiefenaufgelöste Absorption sowie die Reflexion der Nanostäbchen-Solarzellen simuliert wurde. In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Simulation beschrieben. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen zur Admittanz-Methode betrachtet, mit der in dieser Arbeit die tiefenaufgelöste Absorption und die Reflexion der Solarzellen berechnet wurde (Abschnitt 3.1). Anschließend wird das Modellsystem der zweiseitigen CIGSe-Solarzelle mit ZnO-Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt ausgeführt (Abschnitt 3.2), anhand dessen die Solarzellen simuliert wurden.

3.1 Grundlagen der optischen Admittanz-Methode

Die tiefenabhängige Absorption und die Reflexion von Solarzellen wurde in dieser Arbeit mittels Admittanz-Methode berechnet. Die Berechnungen erfolgten in Anlehnung an die Verfahren von Berning et al. und Hara et al. [64,65], wobei die Methode aus [64] und [65] leicht modifiziert wurde, was in diesem Abschnitt gezeigt wird.

Bei den Berechnungen mittels Admittanz-Methode wird ein Modellsystem mit j Schichtelementen der Dicke d_j angenommen, wobei die Absorption A innerhalb der Schichten als konstant angenommen wird. Wird ein Schichtstapel durch dünne Schichtelemente mit konstanter Absorption angenähert, ergibt sich die *tiefenaufgelöste* Absorption innerhalb des Schichtstapels, wobei die Tiefen-Auflösung mit abnehmender Dicke der Schichtelemente d_j zunimmt. Während jedem Schichtelement ein individueller komplexer Brechungsindex \tilde{n}_j zugeordnet werden kann, sodass Materialgradienten mit der Tiefe berücksichtigt werden können, können laterale Materialgradienten nicht betrachtet werden.

Für den modellierten Schichtstapel wird aus der optischen Admittanz Y und der potentiellen Transmittanz Ψ der Grenzflächen zwischen den Schichtelementen dann die gesamte Reflexion R des Schichtstapels sowie die Absorption A und die Transmission

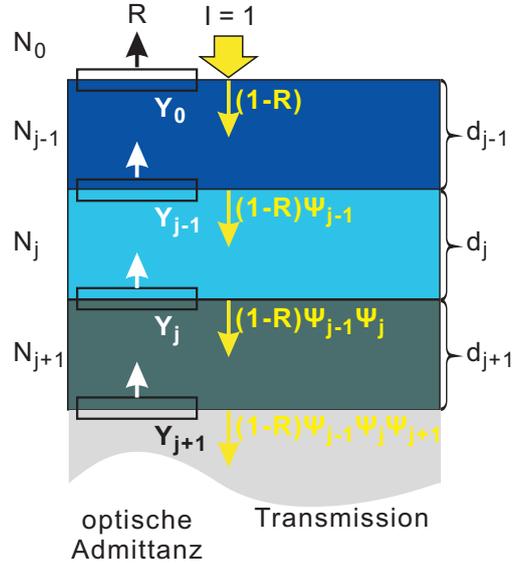


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Berechnung der Absorption in einem Schichtstapel nach der optischen Admittanz-Methode.

T innerhalb der Schichtelemente berechnet (Abbildung 3.1). Im Folgenden wird die Herleitung der tiefenaufgelösten Absorption und Reflexion aus der optischen Admittanz gezeigt, wobei lediglich der komplexe Brechungsindex \tilde{n}_j der betrachteten Materialien sowie die jeweilige Schichtdicke d_j vorausgesetzt werden.

Herleitung der Absorption und Reflexion aus der optischen Admittanz

Zunächst werden die grundlegenden Eigenschaften von elektromagnetischen Wellen beim Übergang zwischen dünnen Schichten betrachtet, aus denen die optische Admittanz Y und potentielle Transmittanz Ψ hergeleitet wird. Elektromagnetische Lichtwellen erfüllen einerseits die Maxwell-Gleichungen [66] und andererseits die Wellengleichung und können somit z.B. durch eine ebene Welle beschrieben werden [66]. Beim Übergang einer elektromagnetischen Lichtwelle an einer ungeladenen, nicht Stromführenden Grenzfläche muss zudem die Randbedingung erfüllt sein, dass die tangential zur Grenzfläche ausgerichteten Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes kontinuierlich sind. Die Änderung des elektrischen und magnetischen Feldes beim Durchgang durch eine Schicht j lässt sich dann mit Hilfe der Transfermatrix M (Gleichung 3.1) bestimmen [66, 67]:

$$M = \begin{bmatrix} \cos(\delta_j) & i \cdot \sin(\delta_j)/\eta_{\text{adm},j} \\ i \cdot \eta_{\text{adm},j} \cdot \sin(\delta_j) & \cos(\delta_j) \end{bmatrix}, \quad (3.1)$$

wobei $\eta_{\text{adm},j}$ die optische Admittanz an der Grenzfläche (Gleichung 3.2) und δ_j der

Phasenfaktor (Gleichung 3.3) sind. Die optische Admittanz $\eta_{\text{adm},j}$ beschreibt dabei den Proportionalitätsfaktor zwischen der Tangentialkomponente des elektrischen und magnetischen Feldes der Lichtwelle (E_t und H_t) in der Schicht und wird durch:

$$\eta_{\text{adm},j} = \frac{H_{t,j}}{E_{t,j}} = \tilde{n}_j \cdot \Upsilon, \quad (3.2)$$

berechnet, wobei \tilde{n}_j den komplexen Brechungsindex des Mediums beschreibt, während Υ die optische Admittanz im Vakuum ist [66] ($\Upsilon = (\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} = 2,6544 \cdot 10^{-3} S$). Der Phasenfaktor δ_j der j -ten Schicht ist definiert als:

$$\delta_j = \frac{2\pi \cdot \tilde{n}_j \cdot d_j}{\lambda}, \quad (3.3)$$

mit der Lichtwellenlänge λ und der Dicke der j -ten Schicht d_j .

Für senkrechten Licht-Durchgang durch j dünne Schichten ergibt sich durch j -fache Anwendung der Transfermatrix:

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{r=1}^j \begin{bmatrix} \cos(\delta_r) & i \cdot \sin(\delta_r)/\eta_{\text{adm},r} \\ i \cdot \eta_{\text{adm},r} \cdot \sin(\delta_r) & \cos(\delta_r) \end{bmatrix} \right\} \cdot \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix}. \quad (3.4)$$

Die optische Admittanz Y eines Schichtstapels aus j Schichten kann nun durch eine einzige Grenzfläche mit der optischen Admittanz Y repräsentiert werden [66]:

$$Y = \frac{H_0}{E_0}. \quad (3.5)$$

Für die Grenzfläche zwischen der j -ten und der $j+1$ -ten Schicht gilt somit nach Gleichung 3.4 und 3.5:

$$\begin{bmatrix} E_j/E_{j+1} \\ H_j/E_{j+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\delta_j) & i \cdot \sin(\delta_j)/\eta_{\text{adm},j} \\ i \cdot \eta_{\text{adm},j} \cdot \sin(\delta_j) & \cos(\delta_j) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ Y_{j+1} \end{bmatrix}. \quad (3.6)$$

Damit lässt sich die optische Admittanz Y_j an der Oberfläche der j -ten Schicht eines Schichtstapels mit den Gleichungen 3.5 und 3.6 aus der Admittanz Y_{j+1} an der Oberfläche des darunter liegenden Schichtstapels und dem Brechungsindex \tilde{n}_j sowie der Dicke d_j der j -ten Schicht berechnen:

$$Y_j = \frac{Y_{j+1} \cdot \cos(\delta_j) + i \cdot \Upsilon \cdot \tilde{n}_j \cdot \sin(\delta_j)}{\cos(\delta_j) + i \cdot Y_{j+1} \cdot \sin(\delta_j) \cdot \frac{1}{\tilde{n}_j \cdot \Upsilon}}. \quad (3.7)$$

Die Reflexion R des Schichtstapels an Luft ergibt sich aus der optischen Admittanz

Y_0 an der Oberfläche des gesamten Schichtstapels [66]:

$$R = \frac{|\Upsilon \cdot \tilde{n}_{\text{Luft}} - Y_0|^2}{|\Upsilon \cdot \tilde{n}_{\text{Luft}} + Y_0|^2}. \quad (3.8)$$

Zur Berechnung der Transmission T muss zunächst die potentielle Transmittanz Ψ bestimmt werden. Die potentielle Transmittanz Ψ_j der j -ten Schicht an ihrer Grenzfläche zum Substrat (mit Index m gekennzeichnet) ist nach [66] definiert als:

$$\Psi = \frac{\Re(\eta_{\text{adm},m})}{\Re((E/E_m) \cdot (H^*/E_m^*))}. \quad (3.9)$$

Hier bezeichnet $\Re(\eta_{\text{adm},m})$ den Realteil der optischen Admittanz.

Wird in einem Schichtstapel der Übergang von der j -ten zur $j+1$ -ten Schicht betrachtet, ergibt sich somit aus Gleichung 3.9 und 3.6:

$$\begin{aligned} \Psi_j &= \frac{\Re(Y_{j+1})}{\Re(E_j/E_{j+1} \cdot H_j^*/E_{j+1}^*)} = \frac{\Re(Y_{j+1})}{\Re(Y_j) \cdot |E_j/E_{j+1}|^2} \\ &= \frac{\Re(Y_{j+1})}{\Re(Y_j) \cdot |\cos(\delta_j) + i \cdot Y_{j+1} \cdot \sin(\delta_j) \cdot \frac{1}{\tilde{n}_j \cdot \Upsilon}|^2}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Mit der potentiellen Transmittanz Ψ (Gleichung 3.10) und dem reflektierten Anteil des Lichts R (Gleichung 3.8) lässt sich die Transmission T_j an den jeweiligen Grenzflächen der Schichtelemente bestimmen zu:

$$T_j = (1 - R) \cdot \prod_{k=1}^j \Psi_k. \quad (3.11)$$

Die Absorption A innerhalb der einzelnen Schichtelemente (Gleichung 3.12) ergibt sich schließlich aus der Reflexion R (Gleichung 3.8) des gesamten Schichtstapels und der Transmission T (Gleichung 3.11) an den Grenzflächen, da diese sowohl die Absorption A des darüber liegenden Schichtstapels als auch die Reflexionen an den einzelnen Grenzflächen berücksichtigt:

$$A_j = T_{j-1} - T_j = (1 - R) \cdot (1 - \Psi_j) \cdot \prod_{k=1}^{j-1} \Psi_k. \quad (3.12)$$

Die Admittanz-Methode bietet somit eine Möglichkeit sowohl die Reflexion von CIGSe-Solarzellen als auch die tiefenaufgelöste Absorption innerhalb der einzelnen Schichten der Solarzelle zu bestimmen, wobei ausschließlich die Kenntnis der jeweiligen Schichtdicken sowie der Brechungsindizes vorausgesetzt wird.

3.2 Modellsystem für die Simulation von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen

In diesem Abschnitt wird das Modellsystem der zweiseitigen Solarzellen mit Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt beschrieben, das die Grundlage für die Simulationen der tiefenaufgelösten Absorption mittels Admittanz-Methode bildet. Zunächst wird dafür der Schichtaufbau der zweiseitigen Solarzellen betrachtet, wobei insbesondere die Implementierung der in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen erläutert wird. Anschließend wird die Modellierung des Ga-Gradienten im CIGSe gezeigt. Schließlich wird die Berücksichtigung der tiefenabhängigen Ladungsträger-Sammlung beschrieben.

3.2.1 Modellsystem für zweiseitige CIGSe-Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Um die tiefenaufgelöste Absorption und Reflexion von zweiseitigen Solarzellen reduzierter CIGSe-Dicke ($\sim 0,7 \mu\text{m}$) und ZnO-Nanostäbchen mit einer planaren Referenz-Solarzelle zu vergleichen, wurde der Schichtstapel der CIGSe-Solarzellen ohne und mit ZnO-Nanostäbchen bezüglich des tiefenaufgelösten Brechungsindex \tilde{n} modelliert (Abbildung 3.2, genutzte \tilde{n} -Daten im Anhang A.3):

- ohne Nanostäbchen: Al:ZnO/i-ZnO/CdS/CIGSe/FTO/Glas
- mit Nanostäbchen: Al:ZnO/i-ZnO/CdS/CIGSe/ZnO-Nanostäbchen/FTO/Glas

Um den Effekt von unterschiedlichen Nanostäbchen zu evaluieren, werden die Schichtdicken der Al:ZnO/i-ZnO/CdS-Fensterschicht und des FTO/Glas-Substrats konstant gehalten. Zudem wird ein gleiches Volumen des CIGSe eingestellt, damit die Absorption im CIGSe nicht durch unterschiedliche CIGSe-Mengen beeinflusst wird. Bei diesem idealisierten Modellsystem wird zudem angenommen, dass die Schichten an den Grenzflächen nicht miteinander wechselwirken und somit keine Phasenumwandlungen an Grenzflächen auftreten.

Der modellierte Schichtstapel wurde in 5 nm dicke Lagen aufgeteilt und die Absorption, die innerhalb der einzelnen Lagen als konstant angenommen wurde, mittels Admittanz-Methode für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite und Nanostäbchen-Seite berechnet (Gleichung 3.12). Die Auflösung der tiefenabhängigen Absorption ist also im Bereich von einigen Nanometern und somit ausreichend genau, um Unterschiede innerhalb eines einige hundert Nanometer dicken Absorbers zu zeigen. Zur Vereinfachung wurden bei diesen Simulationen die Grenzflächen als ideal planar angenommen und deren Rauigkeiten vernachlässigt. Somit wird in diesem Modell Licht-Streuung vernachlässigt.

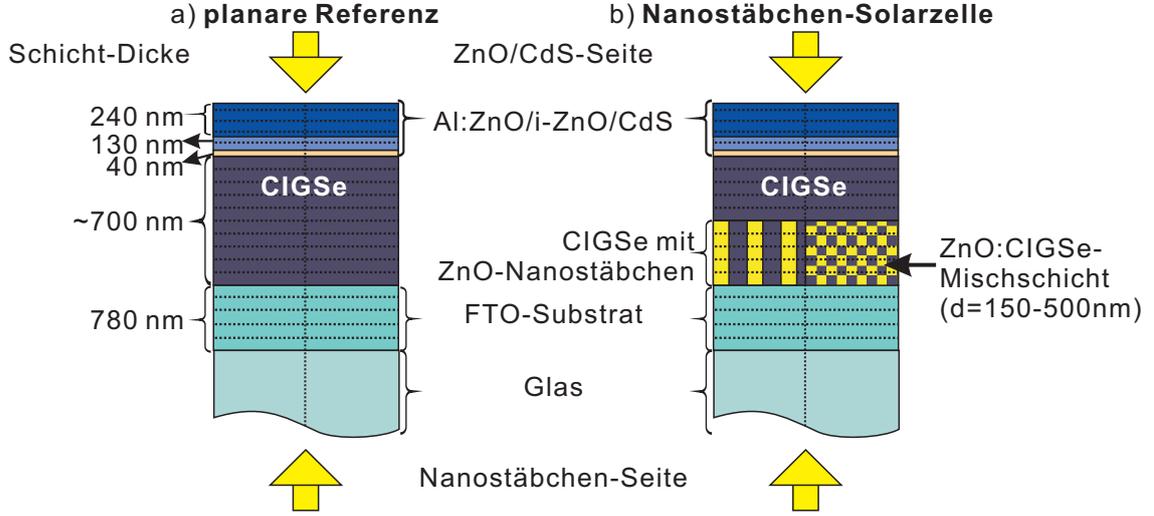


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Modellsystems der zweiseitigen Solarzelle (a) ohne und (b) mit in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen (links) als ZnO:CIGSe-Mischschicht (rechts) (relative Dicken der Schichtelemente entsprechen nicht den tatsächlichen Dicken-Verhältnissen in der Simulation). Die Dicke der einzelnen Materialschichten sowie die Beleuchtungsrichtungen sind dargestellt.

Da mit der Admittanz-Methode keine lateralen Materialgradienten betrachtet werden können, werden in dieser Arbeit die in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen als ZnO:CIGSe-Mischschicht betrachtet. Die optischen Eigenschaften der ZnO:CIGSe-Mischschicht (komplexer Brechungsindex \tilde{n}) werden mit einem effektivem Brechungsindex, nach der Effektive-Medium-Theorie [28], modelliert, was im Folgenden beschrieben wird.

Da die lateralen Dimensionen der ZnO-Nanostäbchen im Sub-Wellenlängenbereich liegen, können die Nanostäbchen nicht von den Lichtwellen als Einzelstrukturen aufgelöst werden, sondern erscheinen für das Licht wie ein homogenes Medium. Die in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen bilden also eine ZnO:CIGSe-Mischschicht. Der effektive Brechungsindex \tilde{n}_{eff} in dieser Mischschicht wird in dieser Arbeit mit der Maxwell-Garnett-Näherung [28] beschrieben (Gleichung 3.13):

$$\tilde{n}_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\tilde{n}_{\text{ZnO}}^2 + 2\tilde{n}_{\text{CIGSe}}^2 + 2 \cdot \left(\frac{V_{\text{ZnO}}}{V_{\text{CIGSe}} + V_{\text{ZnO}}}\right) \cdot (\tilde{n}_{\text{ZnO}}^2 - \tilde{n}_{\text{CIGSe}}^2)}{\tilde{n}_{\text{CIGSe}}^2 \tilde{n}_{\text{ZnO}}^2 - 2\tilde{n}_{\text{CIGSe}}^2 + 2 \cdot \left(\frac{V_{\text{ZnO}}}{V_{\text{CIGSe}} + V_{\text{ZnO}}}\right) \cdot (\tilde{n}_{\text{ZnO}}^2 - \tilde{n}_{\text{CIGSe}}^2)}}}. \quad (3.13)$$

Dabei ist $V_{\text{ZnO}}/(V_{\text{CIGSe}} + V_{\text{ZnO}})$ der Volumenanteil des ZnO in der ZnO:CIGSe-Mischschicht. Nach Lamb et al. [68] gibt es innerhalb der Maxwell-Garnett-Näherung keine Beschränkung im Volumenanteil $V_{\text{ZnO}}/(V_{\text{CIGSe}} + V_{\text{ZnO}})$, sodass die Näherung auch für

eine hohe Dichte der ZnO-Nanostäbchen gilt.

Um unterschiedliche ZnO-Nanostäbchen-Morphologien zu simulieren, wurde am FTO-Rückkontakt eine ZnO:CIGSe-Mischschicht mit einem konstanten ZnO-Volumenanteil $V_{\text{ZnO}}/(V_{\text{CIGSe}} + V_{\text{ZnO}})$ von 0,3 bis 0,7 und einer Dicke $d_{\text{ZnO:CIGSe}}$ von 150 nm bis 500 nm modelliert (Abbildung 3.2). Damit das CIGSe-Volumen vergleichbar blieb, wurde die Dicke der gesamten CIGSe-Schicht entsprechend des ZnO-Anteils und der Dicke der ZnO:CIGSe-Mischschicht um $d_{\text{ZnO:CIGSe}} \cdot (V_{\text{ZnO}}/(V_{\text{CIGSe}} + V_{\text{ZnO}}))$ erhöht. Diese ZnO:CIGSe-Mischschicht-Parameter entsprechen den ZnO-Nanostäbchen-Morphologien (Tabelle 4.4), wobei jedoch die konische Form der ZnO-Nanostäbchen vernachlässigt wird, wodurch die anti-reflektierende Wirkung der Nanostäbchen in den Simulationen leicht unterschätzt wird.

Da die ZnO-Nanostäbchen idealerweise keine parasitäre Absorption aufweisen, wurde der Extinktionskoeffizient k des ZnO in der Mischschicht auf Null gesetzt.

Mit diesem vereinfachten Mischschicht-Modell werden zwar die morphologischen Details der Nanostäbchen (z.B. konische Form) vernachlässigt, sodass die Reduktion der Reflexionsverluste unterschätzt wird, jedoch kann damit sowohl der anti-reflektierende Effekt der Nanostäbchen, wie auch die tiefenaufgelöste Absorption im CIGSe betrachtet werden.

3.2.2 Admittanz-Methode für CIGSe-Absorber mit Ga-Gradienten

Der tiefenabhängige Ga-Gradient im CIGSe-Absorber, der in den experimentellen Solarzellen in dieser Arbeit verwendet wird, beeinflusst die CIGSe-Bandlücke und somit die CIGSe-Absorption und wird daher in den optischen Simulationen der Solarzellen berücksichtigt, indem für jedes CIGSe-Schichtelement j ein individueller Brechungsindex $\tilde{n}_{\text{CIGSe},j}$ angenommen wird. Da die Materialeigenschaften und die Absorption in der Admittanz-Methode für die einzelnen Schichtelemente j als konstant angenommen werden, liegt die Auflösung, mit der Effekte von Materialgradienten berechenbar sind, im Bereich der Dicke der Schichtelemente d_j . Der Ga-Gradient im CIGSe-Absorber kann somit in den Simulationen berücksichtigt werden, wenn der Ga-Gehalt tiefenabhängig und der wellenlängenabhängige, komplexe Brechungsindex \tilde{n} für jede CIGSe-Materialzusammensetzung bekannt sind. Da aus der Literatur jedoch nur CIGSe-Brechungsindizes \tilde{n}_{CIGSe} für bestimmte Ga-Anteile vorliegen, wurden die optischen Eigenschaften des CIGSe tiefenabhängig modelliert, wobei der Modellierungsansatz für Materialkompositionen von Snyder et al. [69] verwendet wurde, welcher im Weiteren beschrieben wird.

Modellierung des CIGSe-Brechungsindex für Ga-Gradienten

Nach Snyder et al. [69] lässt sich der Brechungsindex für einen Mischkristall mit

einem Mischverhältnis x_{Misch} aus bekannten Brechungsindizes für Mischkristalle mit einem Verhältnis x_1 und x_2 berechnen. Dafür werden die bekannten Brechungsindizes auf der Energie-Achse um $\Delta_{1,2}^{(h\nu)}$ verschoben, wobei die Verschiebung Δ über den Energie-Bereich nicht konstant ist, sondern von der jeweiligen Energie abhängt [69]. Die Verschiebung an den kritischen Punkten E_i ($i=0, 1, 2, \dots$ entsprechend der Bandübergänge des Mischkristall) muss dafür bekannt sein. An den kritischen Punkten E_i ist die Verschiebung Δ :

$$\Delta_{1,2}^{(E_i)} = |E_i(x_{\text{Misch}}) - E_i(x_{1,2})|. \quad (3.14)$$

Für den restlichen Energiebereich ergeben sich folgende Verschiebungen: Bei Photonen-Energien unterhalb von E_0 ist die Verschiebung konstant und entspricht $\Delta_{x_{1,2}}^{(E_0)}$. Für Photonen-Energien zwischen zwei kritischen Punkten i und $i+1$ ergibt sich die Verschiebung der Brechungsindizes durch lineare Interpolation zwischen $\Delta_{x_{1,2}}^{(E_i)}$ und $\Delta_{x_{1,2}}^{(E_{i+1})}$. Insgesamt ergibt sich so eine stufenweise Verschiebung der Brechungsindizes.

Der komplexe Brechungsindex $\tilde{n}_{\text{CIGSe},x_{\text{Ga}}}$ für alle Photonen-Energien wird mit der Energie-Verschiebung $\Delta_{1,2}$ aus Gleichung 3.14 berechnet [69]:

$$\begin{aligned} \tilde{n}_{x_{\text{Misch}}}(h\nu) = & \{ \tilde{n}_{x_1}[h\nu - \Delta_1(h\nu)](x_2 - x_{\text{Misch}}) + \dots \\ & \dots \tilde{n}_{x_2}[h\nu - \Delta_2(h\nu)](x_{\text{Misch}} - x_1) \} \cdot \frac{1}{(x_2 - x_1)}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

wobei \tilde{n}_{x_1} und \tilde{n}_{x_2} den bekannten Brechungsindizes für Mischkristalle mit einem Mischverhältnis von x_1 und x_2 entspricht.

Bei dieser Modellierung wird die Genauigkeit des modellierten Brechungsindex neben der Genauigkeit der Ausgangsbrechungsindizes von der Differenz der Mischverhältnisse zwischen Ausgangsverhältnis und modelliertem Verhältnis bestimmt.

Im Folgenden wird diese Brechungsindex-Modellierung exemplarisch für einen CIGSe-Absorber mit einem Ga/(Ga+In)-Gehalt von $x_{\text{Ga}}=0,25$ gezeigt, wobei als Ausgangsdatensätze die CIGSe-Brechungsindizes von Minoura et al. [12] für Ga-Gehalte von $x_{\text{Ga},1}=0$ und $x_{\text{Ga},2}=0,43$ genutzt wurden. Nach Minoura et al. [12] entwickeln sich die Energien der optischen Übergänge im CIGSe an den kritischen Punkten E_0 , $E_{1,A}$, $E_{1,B}$ und E_2 gemäß:

$$\begin{aligned} E_0(x_{\text{Ga}}) &= 1,00 \text{ eV} + 0,71 \cdot x_{\text{Ga}} \text{ eV} \\ E_{1,A}(x_{\text{Ga}}) &= 2,94 \text{ eV} + 0,39 \cdot x_{\text{Ga}} \text{ eV} \\ E_{1,B}(x_{\text{Ga}}) &= 3,71 \text{ eV} + 0,49 \cdot x_{\text{Ga}} \text{ eV} \\ E_2(x_{\text{Ga}}) &= 4,71 \text{ eV} + 0,44 \cdot x_{\text{Ga}} \text{ eV}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Die damit resultierende, stufenweise Verschiebung der Brechungsindizes für Ga-Gehalte von $x_{\text{Ga},1}=0$ und $x_{\text{Ga},2}=0,43$ ist in Abbildung 3.3a gezeigt. Die mit dieser

3.2 Modellsystem für die Simulation von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen

Verschiebung modellierten n - k -Spektren für einen Ga-Gehalt von $x_{\text{Ga}} = 0,25$ sind zusammen mit den Ausgangsspektren in Abbildung 3.3b dargestellt.

Diese Brechungsindex-Modellierung wurde bei den Simulationen der tiefenaufgelösten Absorption der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen genutzt, um den optischen Einfluss des Ga-Gradienten zu berücksichtigen. Für gute Übereinstimmung des modellierten Ga-Gradienten mit dem Ga-Gradienten in experimentellen Solarzellen wurde tiefenabhängig der Ga-Gehalt in einer CIGSe-Schicht auf dickem Mo-Rückkontakt mit Glimmentladungsspektroskopie gemessen (Abbildung A.6). Da der gemessene Ga-Gehalt zwischen 0,2 und 0,4 liegt, wurden die n - k -Spektren für einen Ga-Gehalt von $x_{\text{Ga},1} = 0$ und $x_{\text{Ga},2} = 0,43$ [12] als Ausgangsdatensätze genutzt. Mit dem gemessenen Ga-Gehalt und den Ausgangsdatensätzen wurde ein tiefenaufgelöster Brechungsindex \tilde{n}_{CIGSe} für die Simulation mittels Admittanz-Methode modelliert.

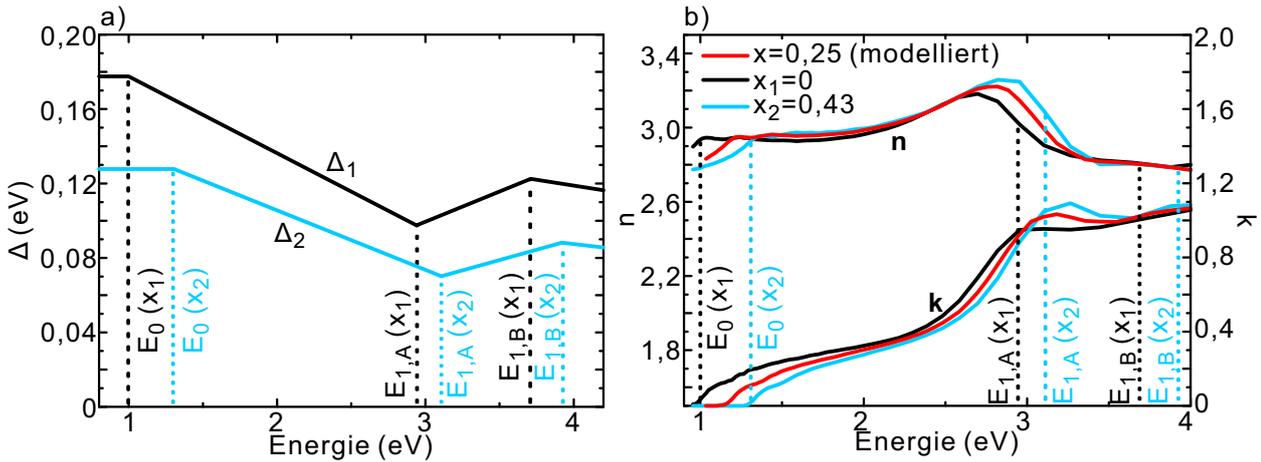


Abbildung 3.3: (a) Energieverschiebung des Brechungsindex $\Delta_{1,2}$ (Gleichung 3.14) für einen Ga-Gehalt von $x_{\text{Ga}} = 0,25$ aus Brechungsindex-Modellierung ausgehend von bekannten Spektren (nach [12]) für einen Ga-Gehalt von $x_{\text{Ga},1} = 0$ und $x_{\text{Ga},2} = 0,43$. (b) n - k -Spektren für einen Ga-Gehalt von $x_{\text{Ga}} = 0,25$ (modelliert mit Gleichung 3.15) zusammen mit den Referenzspektren ($x_{\text{Ga},1} = 0$ und $x_{\text{Ga},2} = 0,43$).

3.2.3 Simulation der Ladungsträger-Sammlung im CIGSe

Um aus der Absorption den erzeugten Strom möglichst realistisch für die Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke zu berechnen, wurden auch Rekombinationsverluste in den Simulationen berücksichtigt, indem die tiefenaufgelöste Absorption mit der Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5) gewichtet wurde. Zur Vereinfachung wurde die Sammlungswahrscheinlichkeit für einen konstanten Ga-Gehalt ge-

nutzt. Dabei hängt die Sammlungswahrscheinlichkeit von der Dicke der Absorberschicht d_{CIGSe} , der Breite der Raumladungszone w , der Elektronen-Diffusionslänge im CIGSe L , der Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit S_{bc} und, mit Gleichung 2.4, von der Lebensdauer der Elektronen im CIGSe τ ab (Gleichung 2.5): Die Dicke des Absorbers d_{CIGSe} wurde, wie bei den in der Simulation betrachteten Solarzellen, zu $d_{\text{CIGSe}} \sim 0,7 \mu\text{m}$ gewählt. Die Breite der Raumladungszone w wurde mit Hilfe von Kapazitäts-Spannungs-Messungen an Standard-CIGSe-Solarzellen auf dickem Mo-Rückkontakt (CV-Messungen, Daten nicht gezeigt) zu $w = 350 \text{ nm}$ bestimmt. Die Diffusionslänge L , Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit S_{bc} und Lebensdauer τ wurden mit $L = 500 \text{ nm}$, $S_{\text{bc}} = 10^5 \text{ cm/s}$ und $\tau = 10 \text{ ns}$ aus der Literatur abgeschätzt [17, 70, 71], wobei hier eine Elektronen-Diffusionskonstante D_n gemäß Gleichung 2.4 von $0,25 \text{ cm}^2/\text{s}$ angenommen wurde, was leicht geringer ist, als der Literaturwert mit $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ [16].

Insgesamt wird die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit in den Simulationen eher unterschätzt, da einerseits die hier angenommenen Werte für die Diffusionslänge und Lebensdauer eher im unteren Bereich der in der Literatur angegebenen Wertebereiche liegen [70, 71] und da andererseits der Einfluss des Ga-Gradienten bei der Sammlungswahrscheinlichkeit nicht berücksichtigt wurde. Jedoch wurde auch die vergrößerte Nanostäbchen-Oberfläche im Vergleich zur planaren Referenz und somit vergrößerte Rekombination am Rückkontakt vernachlässigt. Zur Bewertung der Rekombinationsverluste im CIGSe wurde hier für die Solarzellen ohne und mit Nanostäbchen die gleiche Sammlungswahrscheinlichkeit gewählt. Da die CIGSe-Menge innerhalb der ZnO:CIGSe-Mischschicht vermindert ist, wird mit dieser Annahme die Sammlungswahrscheinlichkeit in der ZnO:CIGSe-Mischschicht überschätzt.

4 Probenpräparation

ZnO-Nanostäbchen werden in dieser Arbeit in zweiseitigen Solarzellen mit Cu(In,Ga)Se_2 -Absorber (kurz CIGSe) als texturierter, transparenter Rückkontakt genutzt, um den Photostrom der Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite zu erhöhen. Um in Kapitel 5 den Einfluss der Nanostäbchen-Morphologie auf die Reflexion und Transmission der Nanostäbchen-Proben an Luft zu zeigen, wurden unterschiedliche ZnO-Nanostäbchen-Morphologien auf transparenten, leitfähigen Substraten (kurz TCO-Substrate) hergestellt, deren Präparation in diesem Kapitel beschrieben wird. Zudem wird die Herstellung von Nanostäbchen-basierten Solarzellen gezeigt, mit denen in Kapitel 7 der Einfluss von Nanostäbchen in zweiseitigen Solarzellen auf den Photostrom und die Effizienz betrachtet wird.

Dem Schichtaufbau folgend (Abbildung 4.1) werden zunächst die ZnO-Oberflächenbehandlungen der verwendeten TCO-Substrate, hier FTO (F:SnO_2) und AZO (Al:ZnO) (Abschnitt 4.1), und deren elektrochemische Beschichtung mit ZnO-Nanostäbchen beschrieben (Abschnitt 4.2). Für die zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen als texturiertem, transparentem Rückkontakt wurden ZnO-Nanostäbchen mit einer Mo-basierten Zwischenschicht modifiziert (Abbildung 4.1), die in Anlehnung an Rostan et al. [10] einen ohmschen Kontakt zwischen den ZnO-Nanostäbchen und dem darauf deponierten CIGSe herstellen soll (Abschnitt 4.3). Schließlich wird die Fertigstellung der Solarzellen mit dem CIGSe-Absorber und dem Standard-Heterokontakt aus CdS, ZnO und einem metallischen NiAl-Gitter beschrieben (Abschnitt 4.4).

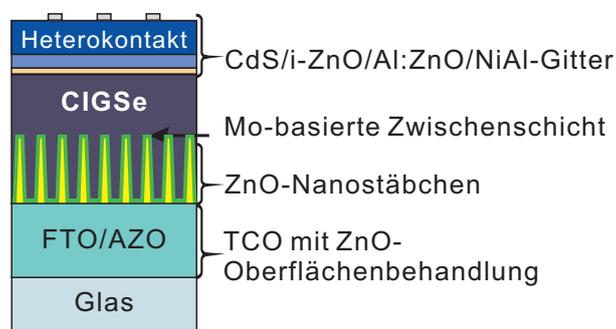


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung von ZnO-Nanostäbchen basierten, zweiseitigen CIGSe-Solarzellen.

4.1 Substrate mit ZnO-Oberflächenbehandlungen

Um die morphologischen Eigenschaften der ZnO-Nanostäbchen zu variieren wurden einerseits zwei unterschiedliche TCO-Substrate (Fluor-dotiertes Zinnoxid, F:SnO₂ und Aluminium-dotiertes Zinkoxid, Al:ZnO) gewählt. Andererseits wurden ZnO-Oberflächenbehandlungen auf den FTO-Substraten genutzt, wobei das FTO für jeweils eine Probenserie mit einer kompakten und einer nicht-geschlossenen ZnO-Nukleationsschicht behandelt wurde. Im Folgenden werden die genutzten Substrate und Oberflächenbehandlungen detailliert beschrieben.

4.1.1 Substrate

Um sowohl Lichteinfall durch die Nanostäbchen in die Solarzelle zu ermöglichen, als auch den Strom zu sammeln, wurde als Substrat für die ZnO-Nanostäbchen basierten, zweiseitigen Solarzellen Kalk-Natron-Glas beschichtet mit transparenten leitfähigen Oxiden verwendet. In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Substrat-Rauigkeit, -Korngröße und -Flächenwiderstand genutzt, um ZnO-Nanostäbchen mit unterschiedlicher Morphologie herzustellen und den Einfluss der Morphologie auf die Transmission, Reflexion und Absorption der Nanostäbchen zu untersuchen. Daher wurden Glas-Substrate mit sowohl FTO- als auch AZO-Beschichtung gewählt, da diese Beschichtungen sich in der Rauigkeit, der Leitfähigkeit sowie ihrer Kristallkorngröße unterscheiden (Tabelle 4.1).

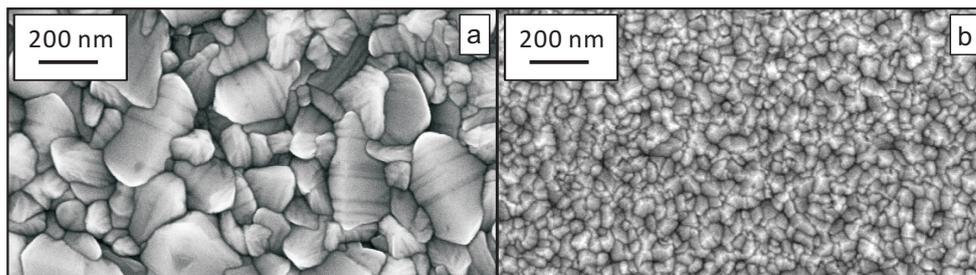


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von (a) FTO- und (b) AZO₃-Substraten (Details siehe Tabelle 4.1), die zur Abscheidung der ZnO-Nanostäbchen verwendet wurden.

Bei den kommerziellen Glas/FTO-Substraten (Pilkington, NSG TECTM 7 mit Na-Diffusionsbarriere) beträgt der Flächenwiderstand $6-8 \Omega/\square$ (Angaben vom Hersteller [72]) und die mittlere Transmission im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1200 nm 74 %. Mit einer Korngröße von bis zu 450 nm ergibt sich im quadratischen Mittel eine hohe Rauigkeit (root mean squared roughness, RMS-Rauigkeit) von 28,3 nm

4.1 Substrate mit ZnO-Oberflächenbehandlungen

[73]. Im Gegensatz dazu wurden fünf unterschiedliche Glas/AZO-Substrate gewählt (AZO₁-AZO₅, hergestellt innerhalb einer Kooperation von der Arbeitsgruppe A. Pérez-Rodríguez, IREC, Barcelona, Spanien). Im Vergleich zu den Glas/FTO-Substraten weisen die AZO-Schichten Flächenwiderstände zwischen $32 \Omega/\square$ und $17 \Omega/\square$ auf (Tabelle 4.1, Angaben gemäß persönlicher Korrespondenz). Die mittlere Korngröße liegt zwischen 24 nm und 32 nm, wobei die RMS-Rauigkeit mit 2 nm - 3 nm für alle Glas/AZO-Substrate konstant und im Gegensatz zu den FTO-Schichten gering ist. Die mittlere optische Transmission im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1200 nm steigt dabei von 70 % bei AZO₁ auf 75 % bei AZO₅. In Abbildung 4.2 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der FTO- und AZO-Oberflächen gezeigt, anhand derer insbesondere der Unterschied in der Kristallkorngröße deutlich wird. In Tabelle 4.1 sind die Flächenwiderstände, Korngrößen und RMS-Rauigkeiten der Substrate zusammengefasst.

Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit der nachfolgenden Präparationen zu erzielen, wurden die Substrate vor der weiteren Beschichtung für jeweils 3 min im Ultraschallbad mit Aceton, Ethanol und Wasser gereinigt.

Tabelle 4.1: Flächenwiderstände, Korngrößen und Rauigkeit der Glas/FTO- und Glas/AZO-Substrate für das ZnO-Nanostäbchen-Wachstum.

Substrat	Flächenwiderstand [Ω/\square]	Korngröße [nm]	RMS-Rauigkeit [nm]
FTO	6-8	450	28,3 [73]
AZO ₁	32	28	} 2-3
AZO ₂	27	26	
AZO ₃	27	24	
AZO ₄	18	32	
AZO ₅	15	27	

4.1.2 ZnO-Nukleationsschichten

ZnO-Nukleationsschichten wurden auf Glas/FTO-Substraten deponiert, um die Anzahl von präferentiellen Nukleationsstellen für epitaktisch wachsende ZnO-Nanostäbchen vorzugeben und somit die Nanostäbchen-Dichte zu beeinflussen. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Präparationsmethoden von Nukleationsschichten für ZnO-Nanostäbchen ist aus der Literatur bekannt [42, 74–77], wobei sich die resultierenden Nukleationsschichten in der Anzahl und Ausrichtung der Nukleationsstellen unterscheiden. Um auf FTO sowohl hohe Nanostäbchen-Dichten im Bereich von 10^{10} cm^{-2} als auch niedrige Dichten von 10^8 cm^{-2} zu erzeugen, wurden zwei unterschiedliche ZnO-Nukleationsschichten verwendet: Der Präparationsmethode von Chen et al. [42]

folgend wurde zum einen eine kompakte ZnO-Schicht für eine hohe Nukleationsstellen-Dichte, also eine hohe Anzahl von Nukleationsstellen pro Fläche, verwendet (Abbildung 4.3), die mit Kathodenzerstäubung präpariert wurde. Zum anderen wurde eine elektrochemisch (galvanisch) abgeschiedene Nukleationsschicht nach Canava et al. [76] deponiert, bei der direkt am Anfang des Elektrodepositionsprozesses durch eine erhöhte Stromdichte die Abscheiderate des ZnO steigt und somit ohne externen Prozess die Dichte der Nukleationsstellen eingestellt werden kann. Mit dem galvanischen Schritt wird eine nicht geschlossene, ZnO-Schicht aus einzelnen Nukleationsstellen mit niedrigerer Nukleationsstellen-Dichte als bei der kompakten ZnO-Schicht erzeugt.

Kompakte ZnO-Nukleationsschicht

Nach der Präparationsmethode von Chen et al. [42] wurde eine kompakte ZnO-Schicht mit mit Radiofrequenz-Kathodenzerstäubung [78] auf die FTO-Substrate aufgebracht. Die Dicke der Schicht wurde auf 30 nm eingestellt, da in Vorexperimenten festgestellt wurde, dass die bei Chen et al. [42] verwendete 15 nm dicke ZnO-Schicht in der Lösung der nachfolgenden elektrochemischen ZnO-Nanostäbchen-Deposition (pH = 4) leicht gelöst wird und keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferte. In Abbildung 4.3 sind REM-Aufnahmen von einem FTO-Substrat ohne und mit kompakter ZnO-Nukleationsschicht dargestellt. Die Kristallkorngröße der ZnO-Schicht ist mit ≤ 50 nm deutlich kleiner als die des FTO mit bis zu 450 nm. Der nanokristalline, kompakte ZnO-Film wurde ausschließlich auf den FTO-Substraten verwendet, da der ZnO-Film auf AZO-Substraten epitaktisch, d.h. der Kristallstruktur folgend, wächst und somit keinen Einfluss auf die Rauigkeit und Korngröße der AZO-Oberfläche hat.

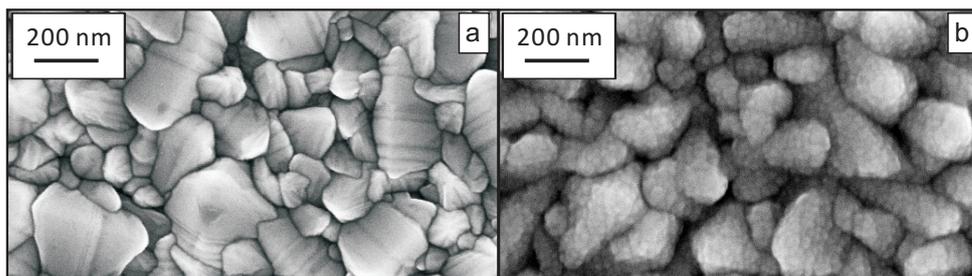


Abbildung 4.3: Vergleich der Oberflächenstruktur anhand von REM-Aufnahmen von FTO-Substraten (a) ohne und (b) mit 30 nm kompakter ZnO-Schicht.

Galvanische Nukleationsschicht

Werden unbeschichtete FTO- oder AZO-Substrate für die ZnO-Nanostäbchen-Deposition verwendet, kann die ZnO-Nanostäbchen-Dichte mit einem galvanischen Nukleationsschritt am Anfang des Elektrodepositionsprozesses beeinflusst werden, wie von Canava et al. [76] gezeigt. Nach dem gleichen Prinzip, wie das ZnO bei der

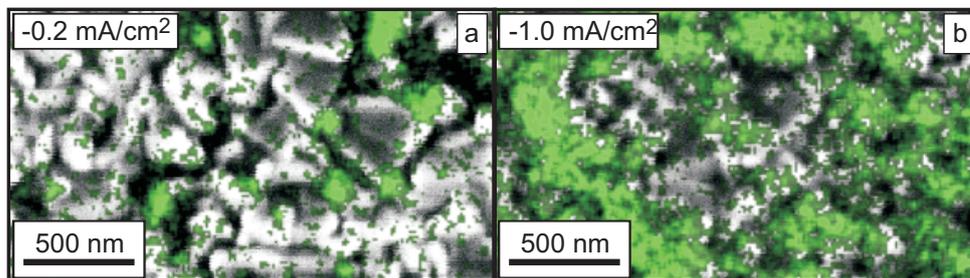


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen überlagert mit dem Zn-Signal aus EDX-Aufnahmen (grün) für FTO-Substrate mit galvanischer Zn-basierter Nukleationsschicht, die bei (a) $-0,2 \text{ mA/cm}^2$ und bei (b) $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ abgeschieden wurden.

elektrochemisch-potentiostatischen Nanostäbchen-Abscheidung gebildet wird (Abschnitt 4.2.1), wurden durch das Anlegen einer konstanten Stromdichte (von $-0,2 \text{ mA/cm}^2$ bis $-1,2 \text{ mA/cm}^2$) ZnO-Nukleationsstellen auf dem Substrat präpariert. Je höher die Nukleationsstromdichte ist, desto größer ist die Depositionsrate und auch die deponierte ZnO-Menge, wodurch sich die Nukleationsstellen-Dichte erhöht [77]. Da sich das Potential mit steigender Nukleationsstromdichte auf bis zu -2 V erhöht, wird erwartet, dass für Stromdichten $\geq -1,0 \text{ mA/cm}^2$ Zink-reiche Nukleationsstellen abgeschieden wurden (vergleiche Abschnitt 4.2.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für 40 s eine konstante Stromdichte von $-0,2 \text{ mA/cm}^2$ bis $-1,2 \text{ mA/cm}^2$ angelegt [77]. In Abbildung 4.4 sind beispielhaft REM-Aufnahmen überlagert mit dem Zink-Signal aus orts aufgelösten energiedispersiven Röntgenspektren (energie dispersive X-ray, EDX-Spektren) von FTO-Substraten mit galvanischen Nukleationsschichten für zwei Nukleationsstromdichten dargestellt, wobei der Anstieg der Zn-Menge und -Oberflächenbedeckung durch die ZnO-Nukleationsschicht mit steigender Nukleationsstromdichte zu sehen ist.

4.2 Elektrochemisch deponierte ZnO-Nanostäbchen

Im Folgenden wird zunächst die elektrochemische Deposition der ZnO-Nanostäbchen beschrieben. Anschließend wird die Morphologie der in dieser Arbeit präparierten ZnO-Nanostäbchen gezeigt.

4.2.1 Elektrochemische Deposition der ZnO-Nanostäbchen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektrochemische Deposition der ZnO-Nanostäbchen genutzt, da aus der Literatur bekannt ist, dass diese Methode vorteilhaft für zukünftige Anwendung der Nanostäbchen in der industriellen Solarzellenproduktion ist, weil ZnO-Nanostäbchen elektrochemisch experimentell einfach präpariert werden können und der Prozess zudem skalierbar zu großen Flächen ist [79]. Für die elektrochemische Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen ist eine Vielzahl von Variationen bekannt [6, 40–42], die sich in den verwendeten Ausgangsmaterialien, deren Konzentration und der Depositionstemperatur unterscheiden.

In dieser Arbeit wurden der Methode von Chen et al. [42] folgend die ZnO-Nanostäbchen aus einer wässrigen Zinknitrat-Lösung (pH = 4) mittels eines Drei-Elektroden-Reaktors (Abbildung 4.5) gewachsen. Um aus dem Zinknitrat ZnO herzustellen, wird zwischen der Platin-Gegenelektrode (Anode) und dem Substrat (Kathode) ein elektrisches Potential angelegt, das mittels des an der Platin-Pseudoreferenzelektrode¹ gemessenen Signals geregelt wird.

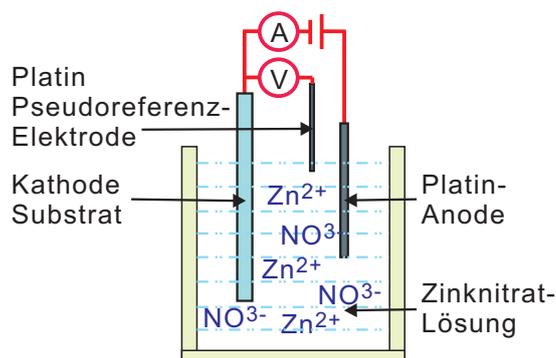
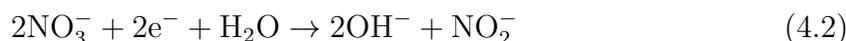
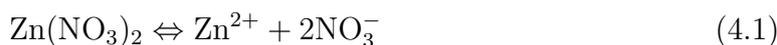


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Drei-Elektroden-Reaktors zur Herstellung der ZnO-Nanostäbchen.

Durch das angelegte Potential reagieren die Ausgangsmaterialien am Substrat nach dem von Izaki et al. [80] vorgeschlagenen vereinfachten Reaktionsmechanismus:



¹Das Potential der Platin-Pseudoreferenzelektrode ist hierbei nicht über eine Redox-Reaktion bestimmt, wie es üblich ist für typische Referenzelektroden, wie z.B. die Wasserstoff-Referenzelektrode. Da das Potential der Platin-Elektrode jedoch während der ZnO-Deposition aus Zinknitrat-Lösung stabil ist (-0,338 V im Vergleich zu Ag/AgCl), wurde die Platin-Elektrode daher auf Grund ihrer einfachen Handhabung als Referenzelektrode verwendet.



Hierbei werden die in der Lösung gelösten Nitrat-Ionen (Gleichung 4.1) am Substrat reduziert, wobei sich Hydroxid (OH^-) bildet (Gleichung 4.2). Dabei wird lokal der pH-Wert an der Substratoberfläche erhöhet, wodurch Zinkhydroxid ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) gebildet werden kann (Gleichung 4.3), das sonst in der Lösung ($\text{pH} = 4$) nicht stabil ist. Das $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wird ab Temperaturen $\geq 34^\circ\text{C}$ [81] zu ZnO und H_2O umgewandelt (Gleichung 4.4), wobei der ZnO -Anteil mit steigender Temperatur erhöhet wird, sodass erst bei Temperaturen zwischen 60°C - 90°C ZnO -Nanostäbchen mit geringen Defektdichten wachsen [81–85]. Das Potential an der Substratoberfläche wird allgemein so gewählt, dass einerseits die Nitrat-Ionen reduziert werden (ab $\sim -0,8\text{V}$ gegen Pt [86]) (Abbildung 4.6), jedoch andererseits die Zn^{2+} -Ionen nicht zu metallischem Zink reduziert werden (ab $\sim -1,8\text{V}$ gegen Pt [86]). Mit steigendem Potential kann durch schnellere OH^- -Bildung die ZnO -Depositionsrate erhöhet werden (Abbildung 4.6), was einerseits den Präparationsprozess beschleunigt, aber andererseits zu vermehrter Defektbildung führt [84, 85], weshalb typischerweise ein moderates Potential gewählt wird [42] (in dieser Arbeit $\sim -1,4\text{V}$ gegen Pt).

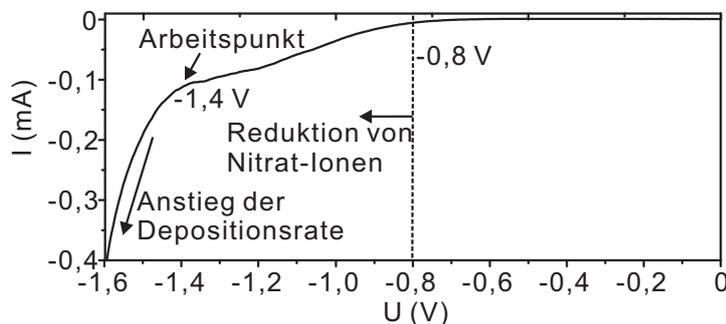


Abbildung 4.6: Strom-Spannungs-Charakteristik von ZnO -Abscheidung auf FTO aus einer Lösung von $5\text{ mM Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{ mM NH}_4\text{NO}_3$ bei einer Temperatur von 75°C .

Die Depositionsrate steigt zudem mit der Konzentration der Zn^{2+} - und der NO_3^- -Ionen in der Lösung, wobei nur bei sehr geringen Zn^{2+} -Konzentrationen (1 mM - 20 mM [87]) Nanostäbchen gebildet werden, wohingegen bei höheren Konzentrationen kompakte Filme wachsen [88]. Für konstantes Potential und konstante Zn^{2+} -Konzentrationen kann die Depositionsrate durch zusätzliche Nitratquellen, wie z.B. Ammoniumnitrat (NH_4NO_3), erhöhet werden [89].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lösungen von $5\text{ mM Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{ mM NH}_4\text{NO}_3$ in hochreinem Wasser bei einer Depositionstemperatur von 75°C verwendet. Die Lösung wurde während der Deposition mit $90\text{ Umdrehungen} \cdot \text{min}^{-1}$ gerührt. Bei dem verwendeten Drei-Elektroden-Reaktor betrug der Abstand zwischen Platin-Refere-

renzelektrode und Substrat 12,5 mm und die Größe der Platin-Gegenelektrode war im Bereich der Größe des Substrats. Für die FTO-Substrate wurde dabei ein moderates Potential von -1,4 V gegen die Platin-Pseudoreferenzlektrode gewählt. Das Potential für die Deposition auf AZO wurde auf -1,5 V erhöht, um die Depositionsrate auf den insgesamt weniger leitfähigen AZO-Substraten (siehe Abschnitt 4.1.1) zu steigern.

Es wurden drei Probenserien präpariert, wobei einerseits der Einfluss der Substrate (AR1-AR5) und Nukleationsschichten (AR6-AR15 und AR21) auf die morphologischen und optischen Eigenschaften der ZnO-Nanostäbchen untersucht wurde und andererseits der Einfluss der Depositionszeit (AR16-AR22) auf AZO- bzw. FTO-Substraten mit kompakter ZnO-Nukleationsschicht von 500 s bis 4000 s getestet wurde. In Tabelle 4.2 sind die Präparationsparameter der untersuchten ZnO-Nanostäbchen-Proben zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Probenübersicht mit Depositionsparametern für die Optimierung der anti-reflektierenden Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen auf Glas/AZO- und Glas/FTO-Substraten.

Probe	Substrat	Oberflächen- behandlung	Depositions- zeit [s]
AR1	AZO ₁	} 40 s -0,7 mA·cm ⁻²	} 1000
AR2	AZO ₂		
AR3	AZO ₃		
AR4	AZO ₄		
AR5	AZO ₅		
AR6	} AZO ₂	40 s -0,2 mA·cm ⁻²	} 2000
AR7		40 s -0,6 mA·cm ⁻²	
AR8		40 s -1,0 mA·cm ⁻²	
AR9	} FTO	keine	} 2000
AR10		40 s -0,2 mA·cm ⁻²	
AR11		40 s -0,4 mA·cm ⁻²	
AR12		40 s -0,6 mA·cm ⁻²	
AR13		40 s -0,8 mA·cm ⁻²	
AR14		40 s -1,0 mA·cm ⁻²	
AR15		40 s -1,2 mA·cm ⁻²	
AR16	} AZO ₂	} 40 s -0,7 mA·cm ⁻²	1000
AR17			2000
AR18			3000
AR19	} FTO	} 30 nm ZnO	500
AR20			1000
AR21			2000
AR22			4000

4.2.2 Morphologien der elektrochemisch deponierten ZnO-Nanostäbchen

Die Morphologien der ZnO-Nanostäbchen-Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (kurz REM) untersucht (Abbildung 4.7) und aus den REM-Aufnahmen wurden die morphologischen Parameter der Nanostäbchen bestimmt, einschließlich Länge² l_{NR} , Durchmesser² d_{NR} und Packungsdichte³ der Nanostäbchen ρ_{NR} (Abbildung 4.8). Die Mittelwerte dieser Parameter sind für die Nanostäbchen auf AZO-Substraten (Proben AR1-AR8 und AR16-AR18) in Tabelle 4.3 und für die Nanostäbchen auf FTO-Substraten (Proben AR9-AR15 und AR19-AR22) in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Aus den gemessenen morphologischen Parametern der Nanostäbchen wurde zudem der Volumenanteil der ZnO-Nanostäbchen in der ZnO:Luft-Mischschicht $V_{NR}/V_{ZnO:Luft}$ sowie der Nanostäbchen-Abstand g_{NR} bestimmt, was im Folgenden beschrieben wird.

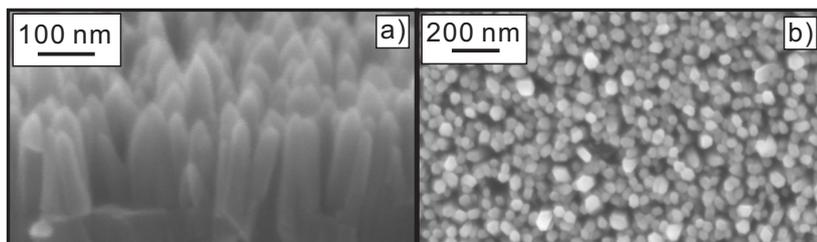


Abbildung 4.7: Exemplarische REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostäbchen auf einem AZO-Substrat (Probe AR8) (a) in der Seitenansicht und (b) in der Aufsicht.

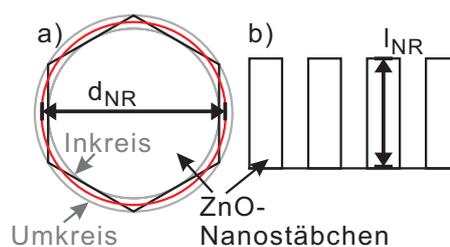


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung zur Bestimmung der (a) Durchmesser d_{NR} und (b) Längen l_{NR} der ZnO-Nanostäbchen.

²Zur Bestimmung der mittleren Nanostäbchen-Längen l_{NR} und -Durchmesser d_{NR} wurden drei REM-Aufnahmen von unterschiedlichen Stellen der Probe ausgewertet und die Länge von jeweils 30-50 Nanostäbchen sowie der Durchmesser von 50-100 Nanostäbchen bestimmt. Als Fehler wird die Standardabweichung angegeben.

³Zur Bestimmung der Nanostäbchen-Dichte ρ_{NR} wurden für drei REM-Aufnahmen von unterschiedlichen Stellen der Probe die Nanostäbchen gezählt und der Zählfehler gemäß einer Poisson-Verteilung bestimmt, mit dem durch Fehlerfortpflanzung der Fehler der Dichte berechnet wurde.

Tabelle 4.3: Mittlere Länge l_{NR} , Durchmesser d_{NR} und Packungsdichte ρ_{NR} der ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten (AR1-AR8 und AR16-AR18) sowie die daraus berechneten Werte für den ZnO-Volumenanteil $V_{\text{NR}}/V_{\text{ZnO:Luft}}$ und den Nanostäbchen-Abstand g_{NR} . Zudem ist der neue Proben-Name (Probe neu), gemäß der Nanostäbchen-Morphologie, gezeigt.

Probe alt	Probe neu	l_{NR} [nm]	d_{NR} [nm]	ρ_{NR} [10^{10}cm^{-2}]	$\frac{V_{\text{NR}}}{V_{\text{ZnO:Luft}}}$ [%]	g_{NR} [nm]
AR1	AZO _{l34;d29;ZnO26}	34 ± 9	29 ± 5	$3,9 \pm 0,9$	26 ± 11	54 ± 6
AR2	AZO _{l43;d29;ZnO30}	43 ± 11	29 ± 5	$4,6 \pm 1,0$	30 ± 13	50 ± 6
AR3	AZO _{l59;d46;ZnO48}	59 ± 15	46 ± 10	$2,9 \pm 0,7$	48 ± 24	63 ± 7
AR4	AZO _{l139;d41;ZnO36}	139 ± 26	41 ± 9	$2,7 \pm 0,6$	36 ± 18	65 ± 7
AR5	AZO _{l170;d44;ZnO41}	170 ± 32	44 ± 11	$2,7 \pm 0,6$	41 ± 21	66 ± 7
AR6	AZO _{l148;d44;ZnO34}	148 ± 17	44 ± 10	$2,2 \pm 0,2$	34 ± 16	72 ± 3
AR7	AZO _{l106;d43;ZnO37}	106 ± 20	43 ± 10	$2,6 \pm 0,2$	37 ± 18	66 ± 3
AR8	AZO _{l38;d34;ZnO47}	38 ± 13	34 ± 7	$5,1 \pm 0,5$	47 ± 20	48 ± 2
AR16	AZO _{l84;d44;ZnO63}	84 ± 12	44 ± 10	$4,2 \pm 0,9$	63 ± 33	52 ± 6
AR17	AZO _{l112;d42;ZnO55}	112 ± 24	42 ± 11	$3,9 \pm 0,9$	55 ± 30	54 ± 6
AR18	AZO _{l171;d43;ZnO55}	171 ± 27	43 ± 12	$3,8 \pm 0,8$	55 ± 34	55 ± 6

Bei den ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten wurde der Volumenanteil der ZnO-Nanostäbchen $V_{\text{NR,FTO}}/V_{\text{ZnO:Luft}}$ aus der mittels XRF (Röntgenfluoreszenz-Messungen) bestimmten ZnO-Menge m_{ZnO} , der Dicke der Nanostäbchen-Schicht $h_{\text{Nanostäbchen-Schicht}}$ (Werte für m_{ZnO} und $h_{\text{Nanostäbchen-Schicht}}$ siehe Tabelle A.5 im Anhang) und der ZnO-Dichte $\rho_{\text{ZnO}}=5,67\text{ g/cm}^3$ [31] bestimmt:

$$\frac{V_{\text{NR,FTO}}}{V_{\text{ZnO:Luft}}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{h_{\text{Nanostäbchen-Schicht}} \cdot \rho_{\text{ZnO}}} \quad (4.5)$$

Mit dieser Methode werden folgende Abweichungen nicht berücksichtigt (Abbildung 4.9a,c): (i) Die effektive Schichtdicke der ZnO:Luft-Mischschicht wird durch die hohe Rauigkeit des FTO-Substrats (RMS-Rauigkeit von ca. 28 nm) vergrößert, was auch zu einem überschätzten ZnO-Volumenanteil führt. (ii) Zudem ist die spezifische Oberfläche des rauen FTO-Substrats größer als bei einem glatten Substrat, wodurch der effektive ZnO-Volumenanteil, insbesondere für kurze Nanostäbchen, zu groß berechnet wird.

Da für ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten im XRF die ZnO-Menge im AZO nicht von der ZnO-Menge in den Nanostäbchen separiert werden kann, wurde bei den ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten der Volumenanteil der ZnO-Nanostäbchen $V_{\text{NR,AZO}}/V_{\text{ZnO:Luft}}$ in der ZnO:Luft-Mischschicht aus der Nanostäbchen-Packungsdichte

4.2 Elektrochemisch deponierte ZnO-Nanostäbchen

Tabelle 4.4: Mittlere Länge l_{NR} , Durchmesser d_{NR} und Packungsdichte ρ_{NR} der ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten (AR9-AR15 und AR19-AR22) sowie die daraus berechneten Werte für den ZnO-Volumenanteil $V_{\text{NR}}/V_{\text{ZnO:Luft}}$ und den Nanostäbchen-Abstand g_{NR} . Zudem ist der neue Proben-Name (Probe neu), gemäß der Nanostäbchen-Morphologie, gezeigt.

Probe alt	Probe neu	l_{NR} [nm]	d_{NR} [nm]	ρ_{NR} [10^{10}cm^{-2}]	$\frac{V_{\text{NR}}}{V_{\text{ZnO:Luft}}}$ [%]	g_{NR} [nm]
AR9	FTO _{l802;d382;ZnO31}	802 ± 243	382 ± 107	0,025 ± 0,005	31 ± 10	676 ± 69
AR10	FTO _{l689;d219;ZnO40}	689 ± 185	219 ± 82	0,085 ± 0,016	40 ± 11	370 ± 35
AR11	FTO _{l683;d197;ZnO39}	683 ± 129	197 ± 71	0,093 ± 0,025	39 ± 7	352 ± 46
AR12	FTO _{l528;d157;ZnO50}	528 ± 122	157 ± 62	0,141 ± 0,048	50 ± 12	286 ± 49
AR13	FTO _{l657;d153;ZnO51}	657 ± 146	153 ± 50	0,125 ± 0,015	51 ± 11	304 ± 18
AR14	FTO _{l506;d179;ZnO48}	506 ± 123	179 ± 49	0,136 ± 0,022	48 ± 12	291 ± 23
AR15	FTO _{l561;d150;ZnO43}	561 ± 161	150 ± 47	0,173 ± 0,034	43 ± 12	258 ± 25
AR19	FTO _{l116;d43;ZnO54}	116 ± 37	43 ± 17	3,5 ± 0,7	54 ± 6	57 ± 6
AR20	FTO _{l218;d50;ZnO76}	218 ± 55	50 ± 14	2,0 ± 0,4	76 ± 12	76 ± 7
AR21	FTO _{l267;d61;ZnO76}	267 ± 61	61 ± 29	1,3 ± 0,2	76 ± 6	96 ± 6
AR22	FTO _{l538;d134;ZnO61}	538 ± 169	134 ± 77	1,1 ± 0,4	61 ± 3	101 ± 18

ρ_{NR} und dem -Durchmesser d_{NR} bestimmt:

$$\frac{V_{\text{NR,AZO}}}{V_{\text{ZnO:Luft}}} = \pi \left(\frac{d_{\text{NR}}}{2} \right)^2 \cdot \rho_{\text{NR}} \quad (4.6)$$

Hierbei wurde die Grundfläche der ZnO-Nanostäbchen in erster Näherung als kreisförmig angenommen (Abbildung 4.8). Die Annahme einer kreisförmigen statt hexagonalen Nanostäbchen-Grundfläche führt zu einem mittleren Fehler von 5 %, was klein im Vergleich zur Standardabweichung des Durchmessers von bis zu 30 % ist.

Der mittlere Nanostäbchen-Abstand g_{NR} wurde für alle Nanostäbchen-Proben anhand der hexagonal dichtesten Packung der Nanostäbchen mit der Packungsdichte ρ_{NR} der Nanostäbchen berechnet (Abbildung 4.10):

$$g_{\text{NR}} = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3} \cdot \rho_{\text{NR}}}} \quad (4.7)$$

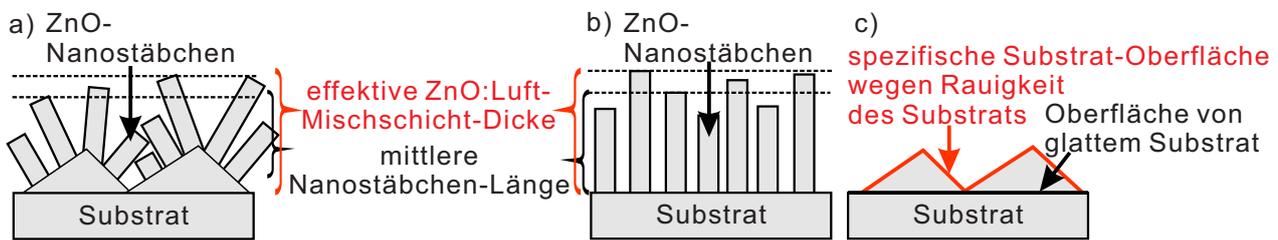


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Effekte, die zu Abweichungen im ZnO-Volumenanteil und in der effektiven Dicke der ZnO:Luft-Mischschicht führen können, auf Grund von (a) statistischer Verteilung der Nanostäbchen-Länge, (b,c) Rauigkeit des Substrats, wobei dadurch (b) die effektive Schichtdicke und (c) die effektive Substrat-Oberfläche unterschätzt wird.

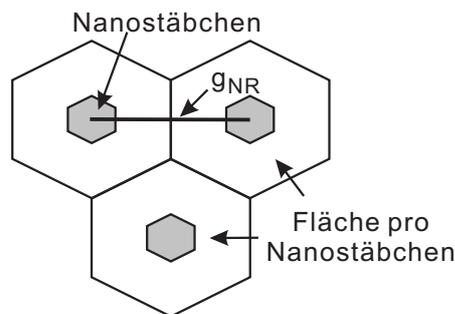


Abbildung 4.10: Schematische Abbildung der hexagonal dichtesten Nanostäbchen-Packung zur Bestimmung des mittleren Nanostäbchen-Abstands g_{NR} .

Die Werte für $V_{NR}/V_{ZnO:Luft}$ und g_{NR} sind ebenfalls in Tabelle 4.3 aufgeführt. Da in Kapitel 5 der Einfluss der Nanostäbchen-Morphologie auf die Transmission, Absorption und Reflexion der Nanostäbchen-beschichteten Substrate gezeigt wird, wurden die Nanostäbchen-Proben gemäß ihrer Morphologie neu benannt, wobei der neue Probenname neben dem Substrat, l_{NR} , d_{NR} und $V_{NR}/V_{ZnO:Luft}$ beinhaltet. Probe AR1 auf einem AZO-Substrat mit einer Nanostäbchen-Länge von 34 nm, einem Nanostäbchen-Durchmesser von 29 nm und einem ZnO-Volumenanteil der Nanostäbchen von 26 % wurde z.B. in $AZO_{l34;d29;ZnO26}$ umbenannt. Für Proben AR2-AR22 wurde entsprechende Nomenklatur gewählt (siehe Tabelle 4.3 und 4.4), die bei den Untersuchungen in Kapitel 5 genutzt werden. Im Folgenden wird der Einfluss der Substrate und Depositionsparameter auf die Morphologie gezeigt, weshalb hier noch die alten Proben Namen (AR1-AR22) genutzt werden.

Einfluss der Substrate und Depositionsparameter auf die Morphologie der ZnO-Nanostäbchen

ZnO-Nanostäbchen wachsen auf AZO-Substraten auf Grund der geringen Substratrauigkeit senkrecht ausgerichtet zur Glasoberfläche (Abbildung 4.7). Mit steigender Leitfähigkeit des Substrats (Proben AR1-AR5) wird bei sonst gleichen Depositionsbedingungen mehr ZnO deponiert, sodass die Nanostäbchen-Länge von 34 nm bei Probe AR1 auf 170 nm bei Probe AR5 ansteigt (Tabelle 4.3). Mit zunehmender Länge steigt auch der Durchmesser der Nanostäbchen, während die Packungsdichte abnimmt (AR1-AR5, Tabelle 4.3), da mit steigendem Nanostäbchen-Durchmesser an einigen Stellen aus anfangs zwei Nanostäbchen eins wird. Mit steigender Nukleationsstromdichte steigt die Packungsdichte der Nanostäbchen (Proben AR6-AR8, Tabelle 4.3), während die Länge und der Durchmesser der Nanostäbchen reduziert wird. Mit steigender Depositionszeit steigt die Nanostäbchen-Länge (Proben AR16-AR18, Tabelle 4.3), während der Durchmesser und die Packungsdichte etwa gleich bleiben.

ZnO-Nanostäbchen, die auf blankem FTO ohne Nukleationsschicht abgeschieden wurden (Probe AR9), sind einerseits zur Glasoberfläche gekippt und haben andererseits größere Dimensionen als Nanostäbchen, die (unter gleichen Depositionsbedingungen) auf AZO-Substraten wachsen: Der Abstand der Nanostäbchen g_{NR} auf blankem FTO ohne Nukleationsschicht (Probe AR9) ist $667 \text{ nm} \pm 69 \text{ nm}$ und der Durchmesser d_{NR} beträgt $382 \text{ nm} \pm 107 \text{ nm}$ (Tabelle 4.4). Somit können diese gekippten Nanostäbchen auf blanken FTO-Substraten von Wellenlängen zwischen etwa 400 nm und 700 nm als Einzelstrukturen aufgelöst werden, wodurch eine erhöhte Lichtstreuung erwartet wird [7], weshalb auf FTO einerseits der galvanische Schritt und andererseits die kompakte ZnO-Nukleationsschicht genutzt wurden, um die Packungsdichte der Nanostäbchen zu erhöhen und damit gleichzeitig den Nanostäbchen-Durchmesser zu reduzieren.

Wird bei dem galvanischen Schritt die Stromdichte von 0 mA/cm^2 auf $-1,2 \text{ mA/cm}^2$ erhöht, steigt die Packungsdichte der Nanostäbchen um Faktor 5 (Tabelle 4.4). Der Nanostäbchen-Abstand fällt gleichzeitig auf $258 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ bei $-1,2 \text{ mA/cm}^2$ Nukleationsstromdichte, was einem Abfall um mehr als die Hälfte entspricht. XRF-Messungen zeigen, dass die ZnO-Menge für Proben AR9-AR15 etwa konstant ist (siehe Tabelle A.5 im Anhang), weshalb sich mit steigender Packungsdichte der Nanostäbchen deren Durchmesser um Faktor 2,5 und die Länge um Faktor 1,6 verringert. Diese Nanostäbchen-Reihe ermöglicht somit, die Unterschiede der Transmission, Absorption und Reflexion von Nanostäbchen-beschichteten Glas/FTO-Substraten auf Variationen der ZnO-Nanostäbchen-Morphologie bei konstanter ZnO-Menge zurückzuführen.

Bei der galvanischen Nukleationsschicht entstehen einzelne Zn-basierte Nukleationsstellen, während bei der kompakten ZnO-Nukleationsschicht die komplette FTO-Oberfläche mit ZnO bedeckt ist, weshalb mit der kompakten Nukleationsschicht mehr Nukleationsstellen als bei der galvanischen Nukleationsschicht und somit eine höhere Packungsdichte der Nanostäbchen entstehen (Tabelle 4.4). Die Nanostäbchenproben AR19-AR22 wurden mit steigenden Depositionszeiten von 500 s bis 4000 s

aufgebracht, sodass sich die Länge und der Durchmesser der Nanostäbchen erhöhen, während sich die Packungsdichte verringert, analog zu der Proben-Reihe auf AZO-Substraten (AR16-AR18, Tabelle 4.3). Das Aspektverhältnis steigt von Probe AR19 zu Probe AR20 um Faktor 1,5 und bleibt für höhere Depositionszeiten (AR21 und AR22) konstant. Das Längen- und Breitenwachstum der Nanostäbchen bleibt also abgesehen von den ersten 500 s - 1000 s konstant. Die Packungsdichte der Nanostäbchen nimmt mit steigender Depositionszeit ab, da der Durchmesser mit steigender Depositionszeit zunimmt und somit dicht beieinander stehende Nanostäbchen zusammen wachsen. Die mit XRF bestimmten Werte für die abgeschiedene ZnO-Menge auf Proben AR19-AR22 (Tabelle A.5) zeigen, dass die relative ZnO-Menge, die pro Zeiteinheit abgeschieden wird, mit steigender Depositionszeit abfällt. Dieser Abfall ist dadurch zu erklären, dass die Leitfähigkeit der Nanostäbchen im Gegensatz zum FTO geringer ist, da die Nanostäbchen nur über intrinsische Defekte, wie Sauerstofffehlstellen, dotiert sind und keine extrinsische Dotierung aufweisen, die die Leitfähigkeit weiter erhöht. Bei steigender Länge und Durchmesser der Nanostäbchen müssen die Ladungsträger, die für die Nitratreduktion und somit für das ZnO-Wachstum notwendig sind, längere Wege durch das ZnO zurücklegen. Auf Grund des Widerstandes der ZnO-Nanostäbchen ergibt sich nach dem ohmschen Gesetz ein geringerer Strom an der Nanostäbchenoberfläche und damit eine verminderte Wachstumsrate.

4.3 Mo-Modifizierung für ZnO-Nanostäbchen als nanostrukturierter, transparenter Rückkontakt in zweiseitigen Solarzellen

Im Folgenden wird die Präparation der Molybdän-basierten (kurz Mo-basierten) Zwischenschicht auf den ZnO-Nanostäbchen beschrieben, die zur Anpassung des elektrischen Kontakts zwischen den *n*-leitfähigen ZnO-Nanostäbchen und dem *p*-leitfähigem CIGSe eingefügt wurde, da die Nanostäbchen als texturierter Rückkontakt in zweiseitigen Solarzellen genutzt wurden und folglich in den zweiseitigen Solarzellen ein ohmscher Kontakt zwischen den ZnO-Nanostäbchen und dem CIGSe benötigt wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass in planaren Systemen eine Mo-Zwischenschicht einen ohmschen Kontakt zwischen ZnO und CIGSe erzeugt [10]. Der Methode von Rostan et al. [10] folgend wurde für die zweiseitigen Solarzelle eine Mo-basierte Zwischenschicht zwischen ZnO-Nanostäbchen und CIGSe präpariert, was im Folgenden beschrieben wird.

Es wurde eine dünne Mo-Schicht ($10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ - $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) mittels Kathodenzerstäubung aus einem metallischen Mo-Target (Abschnitt 4.1.2 und [90]) auf die ZnO-Nanostäbchen aufgebracht (Abbildung 4.11 und Tabelle 4.5). Dabei wurde der für planare, nicht-transparente Standard-Mo-Rückkontakte optimierte Argon-Gasdruck von

4.3 Mo-Modifizierung für ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen Solarzellen

$4 \cdot 10^{-3}$ mbar auf $8 \cdot 10^{-3}$ mbar erhöht, um weniger gerichtet abzuscheiden und somit die ZnO-Nanostrukturen möglichst homogen zu beschichten. Es wurde für 5 s - 15 s abgechieden, um Schichtdicken von $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu erhalten. Auf Grund der sehr kurzen Depositionszeiten ergibt sich dabei ein Fehler durch die Zeit, die die Verschlussplatte in der Prozesskammer zwischen Mo-Target und Probe zum Öffnen und Schließen benötigt. Dieser Fehler wird mit $\pm 4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ abgeschätzt. Während sich für planare Substrate bei $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ deponiertem Mo Schichtdicken von 10 nm bis 30 nm ergeben, liegen die mittleren effektiven Schichtdicken auf den Nanostäbchen auf Grund der erhöhten spezifischen Oberfläche (Faktor 4-5) nur bei 2 nm bis 6 nm.

Tabelle 4.5: Probenübersicht für die MoX_n -Modifizierung auf Glas/FTO/30 nm ZnO/ZnO-Nanostäbchen-Proben ($l_{\text{NR}}=150$ nm, $d_{\text{NR}}=50$ nm, $V_{\text{NR}}/V_{\text{ZnO:Luft}}=70\%$), die zur Untersuchung der Einflüsse der Selenisierung auf die MoX_n -modifizierten ZnO-Nanostäbchen genutzt wurden.

Probe	Mo-Schichtdicke [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$]	NaF-Behandlung $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	Selenisierung 330 °C für 15 min
Mo_4	4	} nein	} nein
Mo_{10}	10		
Mo_{20}	20		
$\text{Mo}_{\text{Se},4}$	4	} nein	} ja
$\text{Mo}_{\text{Se},10}$	10		
$\text{Mo}_{\text{Se},20}$	20		
$\text{Mo}_{\text{NaF},4}$	4	} ja	} ja
$\text{Mo}_{\text{NaF},10}$	10		
$\text{Mo}_{\text{NaF},20}$	20		

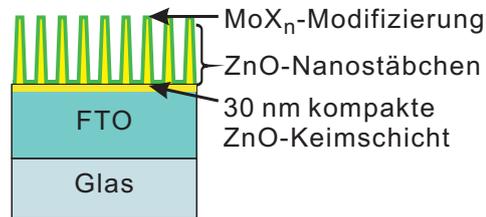


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung von Glas/FTO/30 nm ZnO/ZnO-Nanostäbchen-Proben mit MoX_n-Modifizierung.

Aus der Literatur von Rostan et al. [10] ist bekannt, dass im planaren System eine dünne Mo-Schicht auf ZnO während des nachfolgenden CIGSe-Prozesses in Anwesenheit von NaF zu MoSe₂ reagiert. Zudem kann das metallische Mo an der ZnO-Nanostäbchen/Mo-Grenzfläche mit dem Sauerstoff aus dem ZnO zu MoO_x reagieren. Da die Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen zur weiteren Prozessierung der Solarzellen an Luft transportiert werden, kann die dünne Mo-Schicht darüber hinaus mit Sauerstoff aus der Luft reagieren. Im Folgenden wird daher die Mo-basierte Schicht als MoX_n-Schicht bezeichnet, wobei X für Se bzw. O steht.

Um den Einfluss der korrosiven Selen-Atmosphäre bei der Deposition des CIGSe (Details siehe Abschnitt 4.4.1) auf die MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen zu untersuchen, wurden die MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen in der CIGSe-Depositionsanlage bei einer Substrattemperatur von 330 °C für 15 min ohne und mit 2,2 μg·cm⁻² NaF (Abschnitt 4.4.1) selenisiert. Eine Übersicht der MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen-Proben ist in Tabelle 4.5 gezeigt.

4.4 Fertigstellung der zweiseitigen Solarzellen auf MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen

Im Folgenden wird zunächst die Präparation des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers (kurz CIGSe) beschrieben. Dabei werden insbesondere die Modifikationen des Standard-Prozesses gezeigt, die für die Deposition auf den MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen notwendig sind, damit die Nanostäbchen in ihrer Morphologie nicht degradieren. Anschließend wird die Präparation des NiAl-Gitter/Al:ZnO/i-ZnO/CdS-Heterokontakts auf dem CIGSe-Absorber beschrieben. Zuletzt folgt eine Probenliste mit den für diese Arbeit hergestellten zweiseitigen Solarzellen mit MoX_n-modifizierten ZnO-Nanostäbchen.

4.4.1 CIGSe-Ko-Verdampfungsprozess auf MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen

Für die Abscheidung des CIGSe-Absorbers wurde der Ko-Verdampfungsprozess aus-
gesucht, weil damit hochwertige CIGSe-Solarzellen mit Rekorderffizienzen von bis zu
21,7 % hergestellt werden können [2]. Da bei Standardbedingungen eine deutliche De-
gradation der Nanostäbchen-Morphologie beobachtet wurde, wurde der Prozess mo-
difiziert, was im Folgenden detailliert beschrieben wird. Weiterhin wird die Reduktion
der Absorber-Schichtdicke gezeigt, da aus der Literatur von Nakada et al. [11] bekannt
ist, dass ein zusätzlicher Gewinn der rückseitigen Beleuchtung in zweiseitigen Solarzel-
len insbesondere bei reduzierter Absorber-Dicke von $0,7 \mu\text{m}$ erfolgt. In Anlehnung an
die aus der Literatur bekannten Modifikationen des CIGSe-Absorbers mit NaF [10],
die in zweiseitigen Solarzellen auf planaren ZnO/Mo-Rückkontakten notwendig waren,
um das nicht-transparente, metallische Mo in semitransparentes MoSe_2 umzuwandeln,
wurde der Absorber für die zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen mit NaF behandelt,
was im letzten Abschnitt gezeigt wird.

Modifikationen des CIGSe-Ko-Verdampfungsprozesses für die Deposition auf ZnO-Nanostäbchen

Der CIGSe-Absorber wurde mit einem mehrstufigen Ko-Verdampfungsprozess prä-
pariert, der auf dem Verfahren nach Gabor et al. aufbaut [91, 92]. Das Ko-Verdamp-
fungsverfahren ist ein Prozess unter Hochvakuumbedingungen (Basisdruck: 10^{-6} mbar),
bei dem Kupfer (Cu), Indium (In), Gallium (Ga) und Selen (Se) elementar verdampft
werden [93].

In der ersten Stufe wurden sukzessiv Ga und In in Selen-Atmosphäre bei einer Sub-
strattemperatur von $T_1 = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ verdampft und somit die $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ -Vorläuferschicht
hergestellt (Abbildung 4.12). Die Schichtdicken wurden hierbei während des Prozesses
anhand von Laserlicht-Streuung nach Kaufmann et al. [92] kontrolliert, um reprodu-
zierbare Elementverteilungen innerhalb der Schicht für unterschiedliche Prozesse zu
ermöglichen.

In der zweiten Stufe wurde nur Cu in Selen-Atmosphäre verdampft, wobei die Substrat-
temperatur erhöht wurde, um die Kristallisation der CIGSe-Schichten zu optimieren.
Auf Standard-Mo-Rückkontakten wird für diesen Schritt typischerweise eine Substrat-
temperatur von $T_2 = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt [95], bei der jedoch beobachtet wurde, dass die
ZnO-Nanostäbchen in ihrer Morphologie degradieren. Daher wurde die Substrattempe-
ratur für die Deposition auf MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen auf $T_2 = 425 \text{ }^\circ\text{C}$
reduziert. Während der zweiten Stufe finden durch den Cu-Eintrag verschiedene Pha-
senumwandlungen bis zum Erreichen der endgültigen Chalkopyrit-Phase statt. Da bei
reduzierter Temperatur T_2 die Phasenumwandlungen verlangsamt stattfinden, wurde
auch die Cu-Dampftrate entsprechend vermindert. Somit wurde gemäß der Methode
der Arbeitsgruppe von Ch. Kaufmann (HZB, Institut für Technologie) für einen $2 \mu\text{m}$

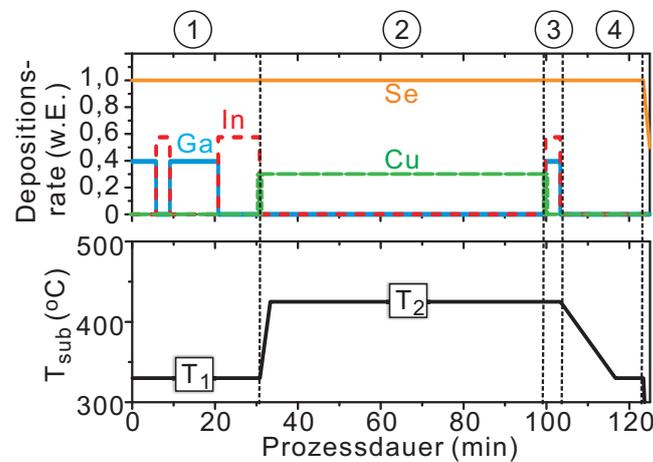


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des mehrstufigen Ko-Verdampfungsprozesses. Oben: Depositionsraten der Elemente Se (orange), Cu (grün), In (rot) und Ga (blau) (in Anlehnung an Caballero et al. [94]). Unten: Temperaturverlauf der Substrattemperatur T_{sub} [93].

dicken Absorber die Cu-Dampfrate so eingestellt, dass die zweite Stufe statt 30 min bei $T_2 = 525\text{ °C}$ etwa 60 min bei $T_2 = 425\text{ °C}$ dauerte. Die Stöchiometrie von Cu(In,Ga)Se_2 wird bei einem Konzentrationsverhältnis von $c_{\text{Cu}}/(c_{\text{In}} + c_{\text{Ga}}) \approx 1$ erreicht, dabei sind c_{Cu} , c_{In} und c_{Ga} die entsprechenden Cu-, In- und Ga-Konzentrationen. Nach Erreichen der Stöchiometrie wurden zusätzliche 15 % Cu aufgedampft, sodass die Schicht in eine Cu-reiche Mischphase überging.

In der dritten Stufe wurden gleichzeitig zusätzliche 25 % Ga und 25 % In in Selen-Atmosphäre aufgedampft, sodass ein $c_{\text{Cu}}/(c_{\text{In}} + c_{\text{Ga}})$ -Verhältnis von 0,85 bis 0,92 eingestellt wurde.

Um sicherzustellen, dass der Absorber hinreichend mit Selen gesättigt wird, folgte auf die eigentliche Deposition eine vierte Stufe, in der für 20 min bei einer Substrattemperatur von 330 °C nur Selen gedampft wurde. Danach wurde das Substrat im Vakuum ohne externe Kühlung auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit dieser Methode wurde standardmäßig eine Absorber-Dicke von $2\text{ }\mu\text{m}$ mit einem Gallium-Gradienten erzeugt, wobei der Gallium-Gehalt zum Rückkontakt, sowie zur Fensterschicht ansteigt [94]. Der Transport der so hergestellten CIGSe-Schichten erfolgte typischerweise in Luft. Um eine Degradation an Luft zu minimieren, wurden die Proben vor und nach der CIGSe-Präparation im Vakuum gelagert.

Variation der CIGSe-Schichtdicken

Um Absorber-Material zu sparen und da gemäß Nakada et al. [11] ein zusätzlicher Gewinn der rückseitigen Beleuchtung in zweiseitigen Solarzellen bei reduzierter

Absorber-Dicke insbesondere von $0,7 \mu\text{m}$ [11] erfolgt, wurden Absorber mit reduzierter Schichtdicke präpariert. Dafür wurden die jeweiligen Depositionszeiten in den ersten drei Prozessstufen vermindert. Das Verhältnis der Depositionszeiten in den verschiedenen Stufen wurde beibehalten, um einen möglichst vergleichbaren Gallium-Gradienten im CIGSe zu realisieren. Darüber hinaus wurde die Deposition der CIGSe-Absorber mit reduzierter Schichtdicke nicht optimiert. Insgesamt wurden so CIGSe-Schichten mit $\sim 1 \mu\text{m}$ und $\sim 0,7 \mu\text{m}$ Dicke hergestellt.

Modifizierung des CIGSe-Absorbers mit NaF

Dieser Abschnitt beschreibt, wie die Absorberschichten auf MoX_n -modifizierten ZnO-Nanostäbchen mit dem Alkalisalz NaF behandelt wurden, um das CIGSe-Wachstum zu modifizieren. Die NaF-Behandlung wurde durchgeführt, da NaF einerseits zum Erreichen der neusten Weltrekordeffizienzen von CIGSe-Solarzellen bei Niedertemperatur-Abscheidung ($T_{max} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$) auf Mo-Rückkontakten benötigt wurde [96] und andererseits bei Rostan et al. [10] gezeigt wurde, dass in Solarzellen mit planarem, Mo-beschichtetem ZnO-Rückkontakt eine NaF-Behandlung notwendig war, um das nicht-transparente metallische Mo in semitransparentes MoSe_2 umzuwandeln.

Für die NaF-Behandlung wurde der fertig prozessierte CIGSe-Absorber direkt nach der dritten Prozess-Stufe der CIGSe-Deposition ohne Unterbrechung des Vakuums mit $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF bedampft, wobei die Substrattemperatur $425 \text{ }^\circ\text{C}$ betrug. Damit das auf dem CIGSe deponierte NaF hinreichend in die CIGSe-Schicht diffundieren kann, wurde das System für 20 min bei einer Temperatur von $425 \text{ }^\circ\text{C}$ in Selen-Atmosphäre geheizt und danach wurden die Schichten im Vakuum ohne externe Kühlung auf Raumtemperatur abgekühlt. Um $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF auf der Probenoberfläche zu erhalten, wurden dabei 5 mg NaF vollständig verdampft (für die genutzte Absorberanlage nach der Methode von S. Harndt gemäß persönlicher Kommunikation).

4.4.2 CdS/i-ZnO/Al:ZnO-Heterokontakt für die zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen

Im Folgenden wird die Fertigstellung der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen mit dem CdS/i-ZnO/Al:ZnO-Heterokontakt und dem NiAl-Gitter gezeigt. Für die zweiseitigen Solarzellen wurde von der Arbeitsgruppe R. Klenk (HZB, Institut für Heterogene Materialsysteme) ein typischer transparenter Heterokontakt präpariert [31], der aus einer CdS-Pufferschicht, einer intrinsischen ZnO-Schicht, einer Aluminium-dotierten ZnO-Schicht und einem metallischen NiAl-Gitter besteht.

Die 40 nm dicke CdS-Pufferschicht wurde mit chemischer Badabscheidung direkt auf dem CIGSe präpariert [97]. Auf die CdS-Schicht wurde mittels Kathodenzerstäubung (Abschnitt 4.1.2) zunächst eine 130 nm dicke Schicht aus intrinsischem ZnO und an-

schließlich eine 240 nm dicke Schicht aus Aluminium-dotiertem ZnO deponiert [31]. Dabei wurde das intrinsische ZnO aus einem undotierten ZnO-Target hergestellt, wohingegen für das Aluminium-dotierte ZnO ein ZnO/Al₂O₃-Target mit 2 wt.% Al₂O₃ verwendet wurde. Der Flächenwiderstand der Aluminium-dotierten Schicht betrug $\sim 5 \Omega/\square$. Um den Strom besser zu sammeln, wurde auf das Aluminium-dotierte ZnO zusätzlich ein metallisches Gitter aus 10 nm Nickel und 2 μm Aluminium mit Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht.

4.4.3 Probenübersicht der zweiseitigen Solarzellen mit Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zweiseitige Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt und unterschiedlicher Absorber-Schichtdicke ($\sim 1 \mu\text{m}$ und $\sim 0,7 \mu\text{m}$, Abschnitt 4.4.1) hergestellt. Dabei wurden Glas/FTO-Substrate genutzt, die mit verschiedenen Nanostäbchen beschichtet wurden (FTO/NR_{l150;d50;ZnO70} und FTO/NR_{l300;d200;ZnO30}), um den Einfluss der Nanostäbchen-Morphologie auf die Stromsammmlung der Solarzellen zu untersuchen. Es wurde jeweils eine Referenz-Solarzelle auf einem planaren FTO-Substrat präpariert. Für die FTO-Referenz wurde dabei keine Mo-Modifizierung genutzt, da aus der Literatur von Nakada et al. [11] bekannt ist, dass sich zwischen FTO und CIGSe auch ohne Mo-basierter Zwischenschicht ein ohmscher Kontakt ausbildet. Details zum Schichtaufbau der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen finden sich in Tabelle 4.6.

4.4 Fertigstellung der zweiseitigen Solarzellen mit MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen

Tabelle 4.6: Probenliste für die zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt. Der Schichtaufbau ist jeweils: Glas/Rückkontakt/Mo-Modifizierung/CIGSe/CdS/i-ZnO/Al:ZnO/Ni:Al-Gitter. Das CIGSe ist bei allen Proben NaF nachbehandelt (mit $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF). Der Index im Namen der Proben gibt die CIGSe-Schichtdicke an, während $\text{NR}_{l150;d50;ZnO70}$ z.B. für 150 nm lange ZnO-Nanostäbchen mit einem Durchmesser von 50 nm und einem ZnO-Anteil von 70 % steht (vergleiche Tabelle 4.4).

Probe	Rückkontakt	Mo-Modifizierung ($10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CIGSe-Schichtdicke [μm]
pFTO _{0,7μm}	planares FTO	nein	} 0,7
sNR _{0,7μm}	FTO/ $\text{NR}_{l150;d50;ZnO70}$	ja	
galvNR _{0,7μm}	FTO/ $\text{NR}_{l300;d200;ZnO30}$	ja	
pFTO _{1μm}	planares FTO	nein	} 1,0
sNR _{1μm}	FTO/ $\text{NR}_{l150;d50;ZnO70}$	ja	
galvNR _{1μm}	FTO/ $\text{NR}_{l300;d200;ZnO30}$	ja	

5 Einfluss der ZnO-Nanostäbchen-Morphologie auf die Reflexion und Transmission von Nanostäbchen-beschichteten TCO-Substraten in Luft

Da die anti-reflektierenden Eigenschaften von Nanostäbchen von der Nanostäbchen-Morphologie abhängen, wurde in dieser Arbeit zunächst der Einfluss von ZnO-Nanostäbchen mit unterschiedlichen Morphologien auf die Reflexion an der TCO/Luft-Grenzfläche betrachtet, um für die Anwendung in Solarzellen optimal anti-reflektierende Nanostäbchen-Morphologien zu identifizieren.

In diesem Kapitel wird zunächst die Reflexion einer Grenzfläche zwischen zwei Medien nach dem vereinfachten Mischschicht-Modell betrachtet (Abschnitt 5.1), mit dem das anti-reflektierende Potential von ZnO-Nanostäbchen als ZnO:Luft-Mischschicht abgeschätzt wird. Anschließend wird der Einfluss der Morphologie von unterschiedlichen Arten von ZnO-Nanostäbchen auf die Reflexion an der TCO/Luft-Grenzfläche gezeigt: erstens senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtete ZnO-Nanostäbchen auf glatten AZO-Substrat-Oberflächen (Abschnitt 5.2) und zweitens auf FTO-Substraten gewachsene Nanostäbchen (Abschnitt 5.3), die unregelmäßiger angeordnet sind und insbesondere einen erhöhten Neigungswinkel zum Glassubstrat aufweisen. Die Ergebnisse des Einflusses der Nanostäbchen-Morphologie auf die Reflexion für ZnO-Nanostäbchen in Luft werden in Abschnitt 5.4 zusammengefasst.

5.1 Potential von Nanostäbchen als anti-reflektierende Schicht nach dem Mischschicht-Modell

Um das Potential von Nanostäbchen als anti-reflektierende Schicht theoretisch abzuschätzen, wird in diesem Abschnitt mit dem vereinfachten Mischschicht-Modell die Reflexion von Grenzflächen zwischen zwei sich im Brechungsindex unterscheidenden Medien mit und ohne Mischschicht betrachtet. Dabei werden zunächst Grenzflächen allgemein betrachtet, bei denen der Einfluss der Brechungsindex-Differenz und des Volumenanteils in der Mischschicht auf die Reflexionsverluste an der Grenzfläche gezeigt

wird. Dann wird die ZnO/Luft-Grenzfläche als Spezialfall betrachtet, um ein theoretisches Modell für die benötigte ZnO-Nanostäbchen-Morphologie und das Potential der ZnO-Nanostäbchen als anti-reflektierende ZnO:Luft-Mischschicht zu erhalten.

5.1.1 Einfluss von Brechungsindex-Differenz und Mischschicht-Volumenanteil auf die Reduktion der Reflexion einer Grenzfläche mit Mischschicht

Um den Einfluss von Brechungsindex-Differenz und Mischschicht-Volumenanteil auf die Reduktion der Reflexion einer Grenzfläche abzuschätzen, wurde mit dem vereinfachten Mischschicht-Modell die Reduktion der Reflexion einer Grenzfläche ohne und mit Mischschicht betrachtet. Zunächst wird dabei der Einfluss der Brechungsindizes der aneinander grenzenden Medien bei konstantem Misch-Anteil in der Mischschicht gezeigt. Dann wird, bei konstantem Brechungsindizes der beteiligten Medien, die Auswirkung von unterschiedlichen Volumenanteilen in der Mischschicht beschrieben.

Für die Abschätzungen der Reflexion einer Grenzfläche nach dem Mischschicht-Modell wurde ein vereinfachtes Modellsystem einer Grenzfläche zwischen einem Medium 1 mit n_1 und einem Medium 2 mit n_2 betrachtet, bei dem der Imaginärteil der Brechungsindizes vernachlässigt wurde. Mit der Fresnel-Formel (Gleichung 2.6) wurde die Reflexion an der Grenzfläche von Medium 1 und Medium 2 ohne Mischschicht berechnet. Die Reflexion einer Grenzfläche steigt sowohl mit zunehmender Brechungsindex-Differenz, als auch mit sinkender Summe der Brechungsindizes ($n_1 + n_2$) der zwei Medien (Abbildung 5.1a). Dabei ist der Anstieg der Reflexion bei gleicher Brechungsindex-Differenz für eine Grenzfläche zu einem optisch dünnen Medium (z.B. Luft) deutlich höher (bis zu Faktor 4,5) als für ein optisch dickes Medium mit hohem Brechungsindex (z.B. $n_1 = 4$).

Zur Abschätzung der Reduktion der Reflexion mit Mischschicht, wurde die Reflexion der Grenzflächen mit Mischschicht bestimmt (Gleichung 2.9), was exemplarisch für einen Volumenanteil von Medium 1 in der Mischschicht von 50 % in Abbildung 5.1b dargestellt ist. Die Reflexion einer Grenzfläche mit Mischschicht folgt dem Verlauf der Reflexion ohne Mischschicht, ist jedoch für alle betrachteten Brechungsindex-Kombinationen deutlich reduziert (Abbildung 5.1b). Dabei zeigt die Darstellung der Differenz der Reflexion einer Grenzfläche ohne und mit Mischschicht, dass die größte Reduktion der Reflexion mit Mischschicht erwartet wird, wenn die Reflexion der Grenzfläche ohne Mischschicht hoch ist (Abbildung 5.2).

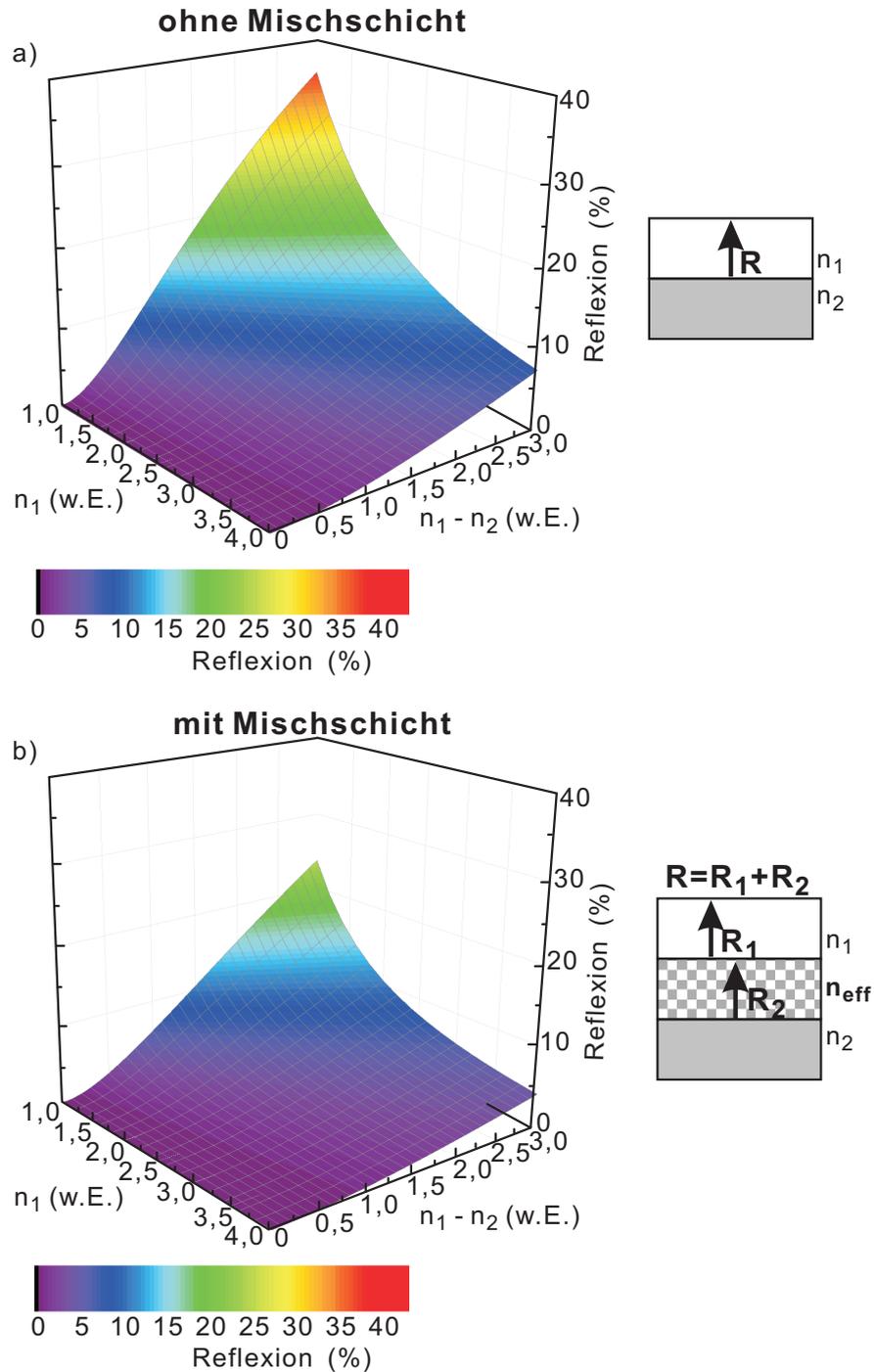


Abbildung 5.1: Reflexion an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit Brechungsindex n_1 und n_2 (a) ohne und (b) mit Mischschicht n_{neff} (exemplarisch für $n_{\text{neff}} = n_1 + 0,5 \cdot (n_1 - n_2)$). Dargestellt ist die Reflexion gegen den Brechungsindex n_1 und die Brechungsindex-Differenz $n_1 - n_2$. Rechts ist das Modellsystem schematisch abgebildet.

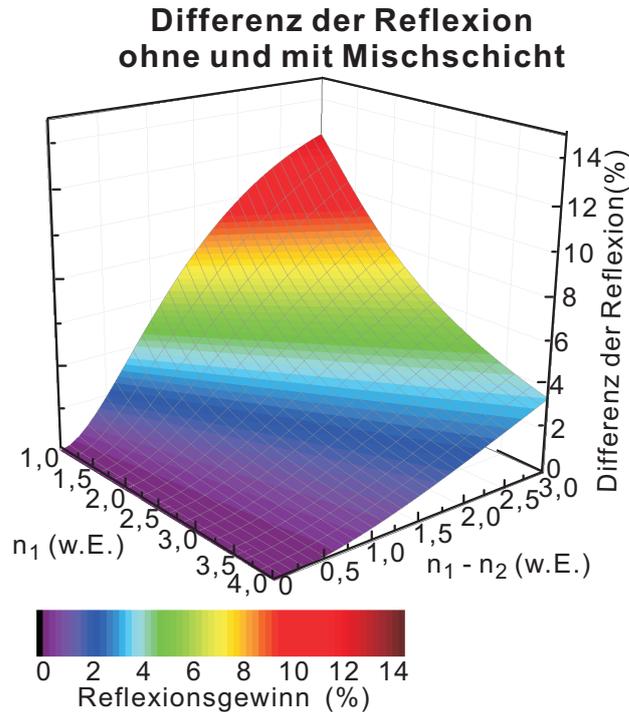


Abbildung 5.2: Differenz der Reflexion an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien (mit Brechungsindex n_1 und n_2) ohne und mit Mischschicht n_{neff} (exemplarisch für $n_{\text{neff}} = n_1 + 0,5 \cdot (n_1 - n_2)$).

Nach dem vereinfachten Mischschicht-Modell ist die Reduktion der Reflexion einer Grenzfläche ohne und mit Mischschicht abhängig vom effektiven Brechungsindex in der Mischschicht und somit vom Volumenanteil des Mediums 1 (und des Mediums 2) in der Mischschicht. Da der optimale Volumenanteil für die Reduktion der Reflexion in diesem vereinfachten Mischschicht-Modell nicht analytisch lösbar ist, wird der Einfluss des Volumenanteils auf die Reflexion anhand von Beispiel-Berechnungen gezeigt (Abbildung 5.3): Bei fester Brechungsindex-Differenz zwischen den Medien 1 und 2 (hier $\Delta n = 1$) liegt der optimale Volumenanteil bei 40 % bis 50 %. Mit steigendem Brechungsindex der beiden Medien steigt dabei der optimale Volumenanteil (des optisch dünneren Mediums) leicht (Abbildung 5.3a), wobei hier der Brechungsindex von Medium 1 kleiner ist als der von Medium 2. Wenn der Brechungsindex von Medium 2 bei $n_2 = 1$ (z.B. bei der Reflexion an einer Grenzfläche mit Luft) konstant gehalten und die Brechungsindex-Differenz verändert wird, ist die Änderung des optimalen Volumenanteils deutlich höher als bei fester Brechungsindex-Differenz (Abbildung 5.3b). Hier liegt der optimale Volumenanteil zwischen 30 % und 50 %, wobei der optimale Volumenanteil (des optisch dichterem Mediums) mit steigender Brechungsindex-Differenz sinkt.

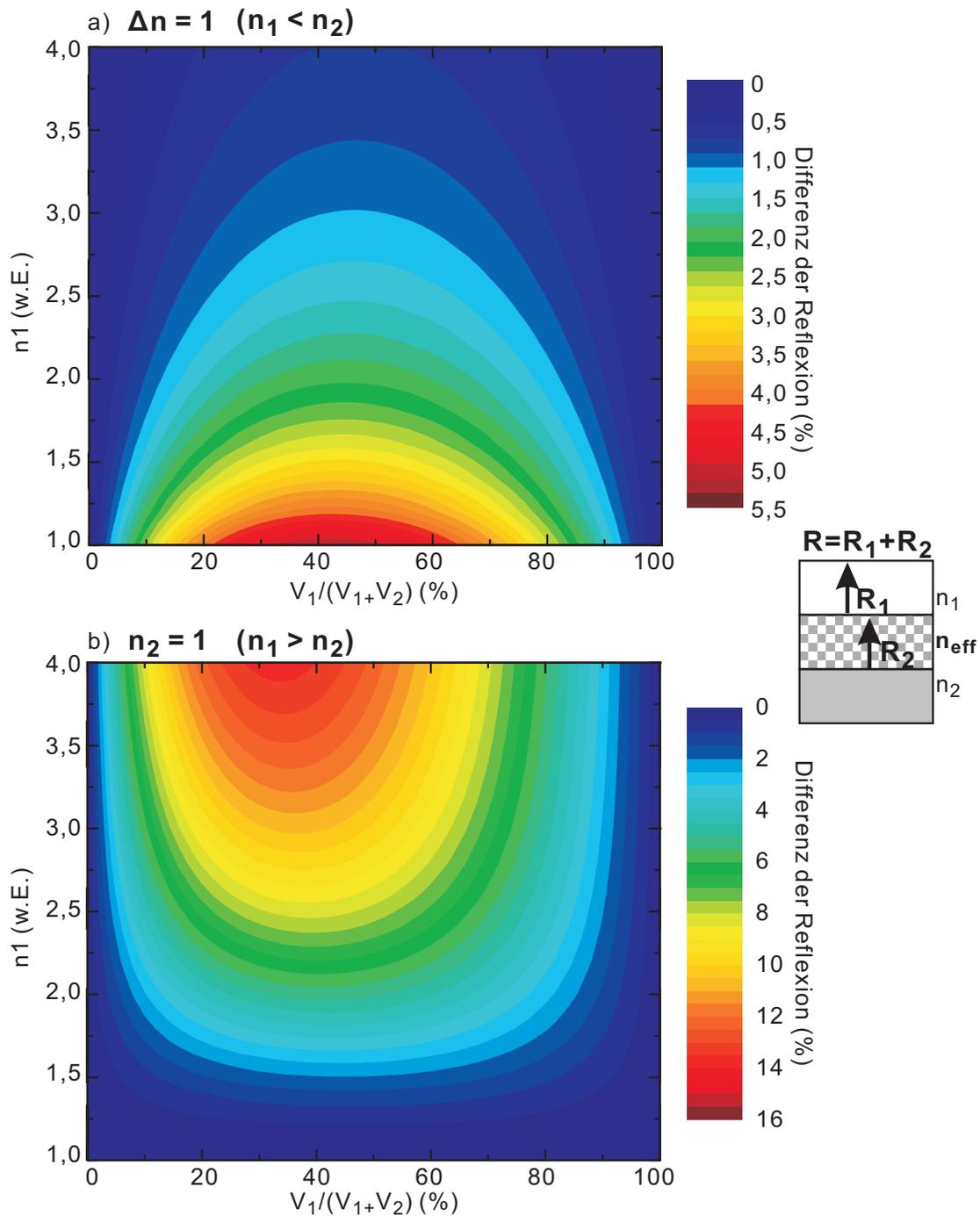


Abbildung 5.3: Differenz der Reflexion an einer Grenzfläche zwischen Medium 1 und Medium 2 (n_1 und n_2) ohne und mit Mischschicht dargestellt gegen den Volumenanteil von Medium 1 in der Mischschicht ($V_1/(V_1+V_2)$). In (a) ist die Brechungsindex-Differenz zwischen Medium 1 und Medium 2 konstant gehalten ($\Delta n = 1$) und in (b) ist der Brechungsindex n_2 konstant gehalten ($n_2 = 1$). Rechts ist das Modellsystem schematisch dargestellt.

5.1.2 Reflexion der ZnO/ZnO:Luft-Mischschicht/Luft-Grenzfläche nach dem Mischschicht-Modell

In diesem Abschnitt wird das anti-reflektierende Potential von ZnO-Nanostäbchen zwischen der ZnO/Luft-Grenzfläche mit dem vereinfachten Mischschicht-Modell abgeschätzt, wobei die ZnO-Nanostäbchen in Luft als ZnO:Luft-Mischschicht betrachtet werden. Da der ZnO-Brechungsindex (für nicht extrinsisch dotiertes Material) im für die Solarzellen relevanten Wellenlangensbereich von 2,2 bei 400 nm kontinuierlich auf 1,7 bei 1200 nm [98] (Abbildung A.5) sinkt, werden die folgenden Mischschicht-Betrachtungen der Reflexion an der ZnO/ZnO:Luft-Mischschicht/Luft-Grenzfläche für Brechungsindizes von 1,7 bis 2,2 durchgeführt, wobei hier weiterhin der Imaginärteil der Brechungsindex vernachlässigt wird. Um den optimalen ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht zu bestimmen, wurde die Reflexion nach dem Mischschicht-Modell für Brechungsindizes zwischen 1,7 und 2,2 und unterschiedliche ZnO-Anteile in der Mischschicht berechnet (Gleichung 2.9). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Ein Vergleich der Reflexion für unterschiedliche ZnO-Brechungsindizes zeigt, dass ohne ZnO:Luft-Mischschicht ein Anstieg der Reflexion an der ZnO/Luft-Grenzfläche erwartet wird, wenn die Differenz der Brechungsindizes erhöhet wird, also für größere ZnO-Brechungsindizes (Abbildung 5.4). Mit der ZnO:Luft-Mischschicht sinkt die Reflexion, wobei ein Minimum bei einem ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht von 40-45 % erwartet wird in Übereinstimmung mit den Betrachtungen in Abschnitt 5.1.1 (Abbildung 5.3). Dabei verschiebt sich der optimale ZnO-Volumenanteil mit steigendem ZnO-Brechungsindex zu geringeren ZnO-Volumenanteilen: Für einen Brechungsindex von 1,7 wird ein optimaler ZnO-Volumenanteil von 43 % und für einen Brechungsindex von 2,2 ein optimaler ZnO-Volumenanteil von 40 % erwartet (Tabelle 5.1). Die Reflexion an der ZnO/Luft-Grenzfläche kann mit einer ZnO:Luft-Mischschicht somit bei kurzen Wellenlängen (400 nm bis 500 nm mit $n \approx 2,2$) stärker reduziert werden (bis zu -6,5 % R), als bei langen Wellenlängen (500 nm bis 1200 nm mit $n \approx 1,7$), wo nur eine Reduktion der Reflexion von 3,2 % erwartet wird (Tabelle 5.1).

Somit sollen optimal anti-reflektierende ZnO-Nanostäbchen für die Anwendung als anti-reflektierende Schicht an der ZnO/Luft-Grenzfläche einen Volumenanteil von ca. 40-45 % aufweisen. Der Gewinn des in der Solarzelle erzeugten Stroms wird insbesondere bei kurzen Wellenlängen erwartet. Die transmittierte Leistung an der ZnO/Luft-Grenzfläche kann nach diesem vereinfachten Mischschicht-Modell mit ZnO-Nanostäbchen um ca. 3-6 % erhöhet werden.

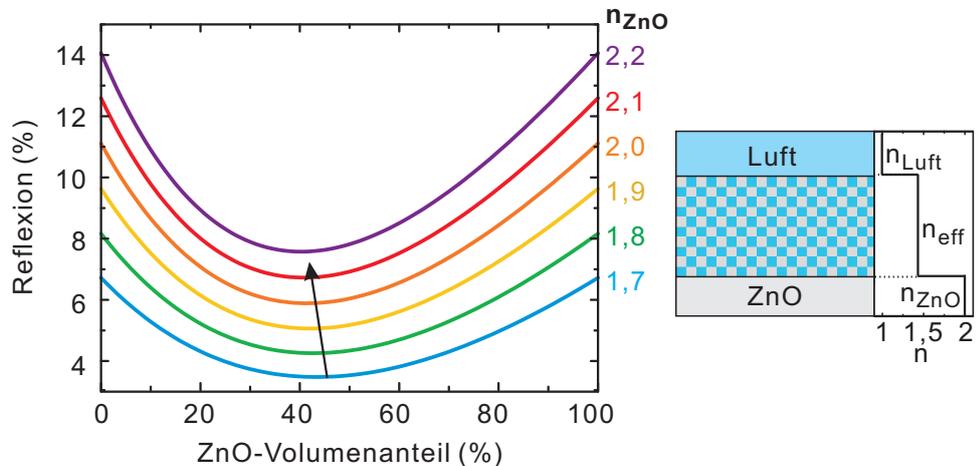


Abbildung 5.4: Reflexion R an der ZnO/Luft-Grenzfläche mit einer ZnO:Luft-Mischschicht, bestimmt nach dem Mischschicht-Modell, dargestellt gegen den ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht. Die Betrachtungen wurden für unterschiedliche ZnO-Brechungsindizes durchgeführt, da der ZnO-Brechungsindex Wellenlängenabhängig ist (siehe Abbildung A.5). Rechts ist das Modellsystem für die Berechnung schematisch dargestellt.

Bisher basierten die Betrachtungen der Reduktion der Reflexion an der ZnO/Luft-Grenzfläche mittels Mischschicht-Modell auf einer konstanten Mischschicht zwischen dem ZnO und der Luft. ZnO-Nanostäbchen können aber auch eine konische Form aufweisen [23], sodass sich eine graduell ändernde Mischschicht ergibt. Dieser Spezialfall von konischen ZnO-Nanostäbchen wird im Folgenden mit einem vereinfachten Mehr-Mischschicht-Modell betrachtet, wobei die ZnO:Luft-Mischschicht durch *mehrere* übereinander liegende Mischschichten ersetzt wird. In diesen Mischschichten wird der Brechungsindex stufenweise zwischen ZnO und Luft variiert (Abbildung 5.5), sodass sich im Extremfall für unendlich viele Mischschichten ein gradueller Brechungsindex-Verlauf ergibt.

Abbildung 5.5 zeigt die Reflexion an der ZnO/Luft-Grenzfläche (für ZnO wurde ein Brechungsindex von $n=2$ angenommen) mit einem Mischschicht-Stapel, der einen stufenweise abfallendem Brechungsindex vom ZnO zur Luft aufweist. Die Reflexion sinkt mit der Anzahl der Mischschichten, da die jeweilige Brechungsindex-Differenz zwischen zwei Mischschichten und somit der Beitrag zur Gesamt-Reflexion sinkt. Im Extremfall für unendlich viele Schichten geht der Beitrag jeder einzelnen Mischschicht-Grenzfläche gegen Null, sodass die Gesamt-Reflexion nach diesem vereinfachten Modell komplett unterdrückt wird.

Wenn die Schichtdicke der Mischschichten und somit Interferenzen in dem Schichtstapel berücksichtigt werden, muss die Dicke des Mischschicht-Stapels nach Lowdermilk

et al. [29] 40 % der betrachteten Wellenlänge betragen.

Für Solarzellen sind somit insbesondere ZnO-Nanostäbchen mit konischer Form, die vereinfacht durch mehrere, übereinander liegende Mischschichten mit abnehmendem ZnO-Anteil beschrieben werden können, und einer Nanostäbchen-Länge im Bereich von 160 nm bis 480 nm attraktiv, da hiermit die Reflexion an der ZnO/Luft-Grenzfläche im für Solarzellen relevanten Wellenlängenbereich (400 nm bis 1200 nm) vollständig unterdrückt werden kann. Nach diesem vereinfachten Mischschicht-Modell für konische ZnO-Nanostäbchen kann, je nach Wellenlänge und somit ZnO-Brechungsindex, ca. 6-14 % mehr Licht-Leistung in die Solarzelle transmittiert werden.

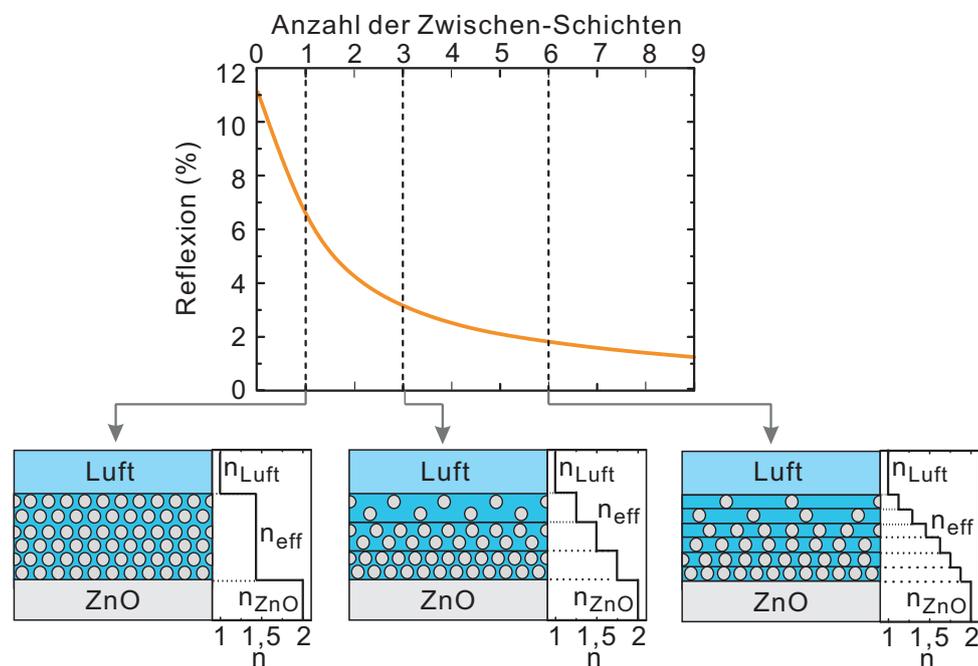


Abbildung 5.5: Reduktion der Reflexion R an der ZnO/Luft-Grenzfläche mit ZnO:Luft-Mischschicht, dargestellt gegen die Anzahl der ZnO:Luft-Mischschichten. Der ZnO-Anteil wird zu höheren Schichten reduziert. Unten ist schematisch der Schichtaufbau dargestellt mit dem jeweiligen Verlauf des Brechungsindex n in der ZnO:Luft-Mischschicht. Hier wurde als ZnO-Brechungsindex $n_{ZnO} = 2$ angenommen.

Tabelle 5.1: Reflexion R an der ZnO/Luft-Grenzfläche und Differenz der Reflexion ohne und mit ZnO:Luft-Mischschicht nach dem vereinfachten Mischschicht-Modell. Dargestellt sind die Werte für unterschiedliche ZnO-Brechungsindizes n_{ZnO} (da $n_{\text{ZnO}} = n_{\text{ZnO}}(\lambda)$, siehe Abbildung A.5) mit optimalem ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht $V_{\text{ZnO}}/V_{\text{ZnO:Luft}}$.

n_{ZnO}	max. R [%]	ΔR_{max} [%]	$V_{\text{ZnO}}/V_{\text{ZnO:Luft}}$ [%]
1,7	6,7	-3,2	43
1,8	8,2	-3,9	43
1,9	9,6	-4,5	42
2,0	11,1	-5,2	41
2,1	12,6	-5,9	41
2,2	14,1	-6,5	40

5.2 Optische Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten

Um eine optimale Nanostäbchen-Morphologie für die Anwendung als anti-reflektierende Schicht in CIGSe-Solarzellen zu bestimmen, wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Morphologie von ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten auf die Reflexion und Transmission der Nanostäbchen-beschichteten Substrate betrachtet. Die Nanostäbchen auf AZO-Substraten sind senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet, weshalb diese Nanostäbchen ein optimales Beispielsystem für die Untersuchung des Einflusses von Nanostäbchen-Länge und ZnO-Volumenanteil bilden.

Für diese Untersuchungen wurden ZnO-Nanostäbchen elektrochemisch auf unterschiedlichen AZO-Substraten präpariert (Proben AR1-AR8 und AR16-AR19 in Tabelle 4.2). Die resultierenden ZnO-Nanostäbchen weisen unterschiedliche Morphologien auf (siehe Tabelle 4.3), die die Untersuchungsgrundlage für die Betrachtungen in dieser Arbeit bilden.

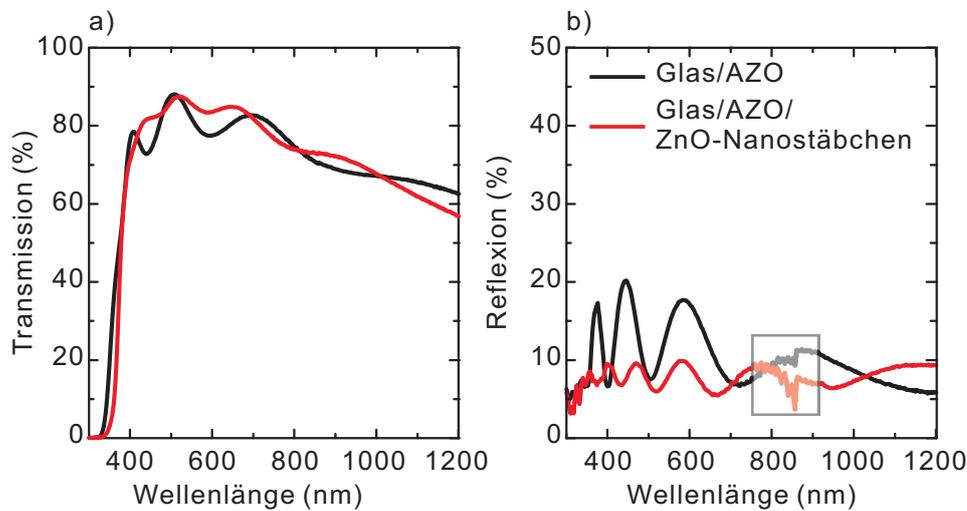


Abbildung 5.6: Spektrale Transmission T (a), Reflexion R (b) von Probe $AZO_{l59;d46;ZnO48}$ (Glas/AZO/ $NR_{l59;d46;ZnO48}$, Details zur PrapARATION und Nanostäbchen-Morphologie in Tabelle 4.2 und 4.3) sowie dem unbeschichteten Substrat (Glas/AZO). Insbesondere in den Reflexionsspektren taucht bei den Messungen ein experimentelles Artefakt auf Grund eines Lampenwechsels beim verwendeten Spektrometer bei ca. 800 nm auf, weshalb dieser Bereich hier gekennzeichnet ist.

Von den ZnO-Nanostäbchen-Proben wurden die gesamte Transmission T und Reflexion R sowie deren diffuse Anteile im Wellenlangensbereich von 250 nm bis 2500 nm gemessen (Abschnitt B.1.0.4). Abbildung 5.6 zeigt exemplarisch Transmissions- und Reflexionsspektren von einem AZO-Substrat mit und ohne ZnO-Nanostäbchen (Probe AR3). Die ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten erhöhen dabei die Transmission und reduzieren die Reflexion der AZO/Luft-Grenzfläche. Der diffuse Anteil ist sowohl in Reflexion als auch in Transmission gering (maximal 3,5 %), weshalb diese Daten hier nicht dargestellt wurden (siehe Abbildung A.2 im Anhang).

Um die Reduktion der Reflexion mit ZnO-Nanostäbchen abzuschätzen, wurde das arithmetische Mittel der Transmission T und Reflexion R für alle Proben im Wellenlangensbereich von 400 nm bis 1200 nm bestimmt. Dieser Wellenlangensbereich wurde im Hinblick auf die Anwendung der Nanostäbchen in CIGSe-Solarzellen gewählt, da der Photostrom in diesem Wellenlangensbereich erzeugt wird. Da der Einfluss der Nanostäbchen auf die Reflexion und somit Transmission abhängig von der Wellenlänge ist, wurden zusätzlich die Mittelwerte für kurze Wellenlängen (400 nm bis 800 nm) und lange Wellenlängen (800 nm bis 1200 nm) betrachtet (Details in Tabelle A.4 im Anhang).

Mittlere Reflexion von ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten

In Abbildung 5.7 ist die mittlere Reflexion in Abhängigkeit des ZnO-Volumenanteils in der ZnO:Luft-Mischschicht $V_{\text{NR,AZO}}/V_{\text{ZnO:Luft}}$ gezeigt. Die mittlere Reflexion für kurze Wellenlängen zwischen 400 nm und 800 nm zeigt ein deutliches Minimum für ZnO-Volumenanteile von $\sim 45\%$, wie nach dem Mischschicht-Modell (Abbildung 5.4) erwartet. Für lange Wellenlängen zwischen 800 nm und 1200 nm weist die Reflexion hingegen kein deutliches Minimum für ZnO-Volumenanteile um 43 % auf. Im gesamten Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm ergibt sich somit für die mittlere Reflexion ein breites Minimum für ZnO-Volumenanteile zwischen 40 % und 55 % (Abbildung 5.7).

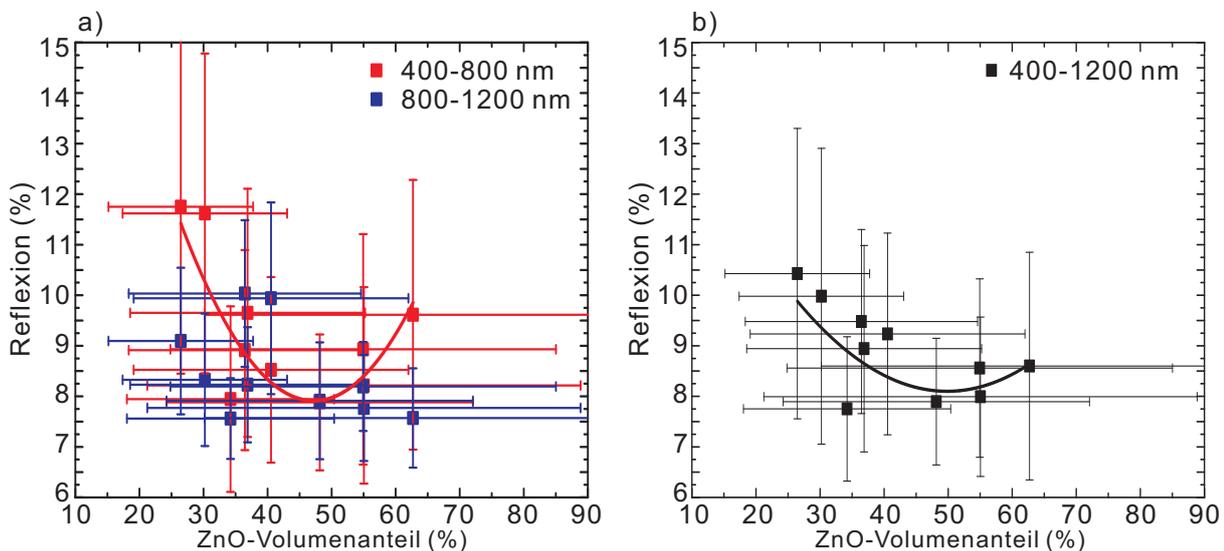


Abbildung 5.7: Mittlere Reflexion R der ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten (Glas/AZO/ZnO-Nanostäbchen, Tabelle 4.3) aufgetragen gegen den ZnO-Volumenanteil für Wellenlängen (a) von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) von 400 nm bis 1200 nm.

Aus der Literatur wird erwartet [29], dass im Mischschicht-Modell die Reflexion an der AZO/ZnO-Nanostäbchen-Grenzfläche erst ab einer minimalen Mischschicht-Dicke und somit Nanostäbchen-Länge von $0,4 \cdot \lambda$ deutlich reduziert wird. Abbildung 5.8 zeigt die mittlere Reflexion R in Abhängigkeit der Nanostäbchen-Länge l_{NR} . Die Reflexion nimmt für kurze Wellenlängen (400 nm bis 800) leicht mit steigender Nanostäbchen-Länge ab. Für lange Wellenlängen (800 nm bis 1200 nm) zeigt sich dieser Trend jedoch nicht eindeutig. Im gesamten Wellenlängenbereich (400 nm bis 1200 nm) ist somit ebenfalls keine eindeutige Reduktion der Reflexion mit zunehmender Nanostäbchen-Länge zu sehen.

Eine geringe Reflexionsabnahme bei langen Wellenlängen wird einerseits auf Grund

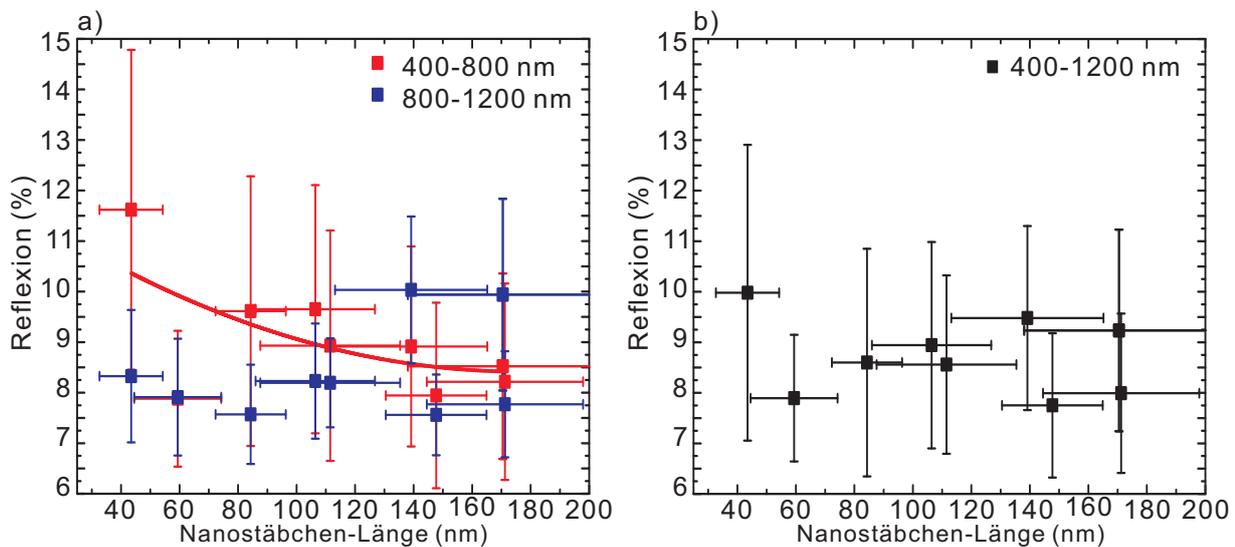


Abbildung 5.8: Mittlere Reflexion R der ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten (Glas/AZO/ZnO-Nanostäbchen, Tabelle 4.3) aufgetragen gegen die Nanostäbchen-Länge für Wellenlängen (a) von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) von 400 nm bis 1200 nm.

des geringeren mittleren Brechungsindex von ZnO in diesem Wellenlängenbereich erwartet. Andererseits ist die Nanostäbchen-Länge nach dem Mischschicht-Modell insbesondere für lange Wellenlängen, mit maximal 170 nm (Tabelle 4.3) zu kurz, um die Reflexion optimal zu reduzieren. Nach diesem Modell wird für eine Wellenlänge von 800 nm eine minimale Nanostäbchen-Länge von 320 nm und für eine Wellenlänge von 1200 nm sogar eine minimale Nanostäbchen-Länge von 480 nm benötigt.

Da der Nanostäbchen-Gitterabstand g_{NR} bei den ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten mit maximal 72 nm (Tabelle 4.3) sehr gering ist im Vergleich zur Wellenlänge, wird nach dem Gitter-Modell kein Einfluss der Nanostäbchen auf die Reflexion erwartet. Die experimentelle Reflexion der Nanostäbchen auf AZO zeigt wie erwartet keine Korrelation mit dem Nanostäbchen-Gitterabstand (Daten nicht gezeigt), weshalb die Reflexion dieser Nanostäbchen nicht weiter mit dem Gitter-Modell verglichen wird.

Mittlere Transmission von ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten

Für die Anwendung von ZnO-Nanostäbchen in Solarzellen soll nicht nur die Reflexion an der ZnO/Luft- oder ZnO/CIGSe-Grenzfläche mit Nanostäbchen reduziert werden, sondern insbesondere die Transmission erhöht werden, damit mehr Photostrom in der Solarzelle erzeugt werden kann. Um erhöhte Transmission zu realisieren, muss einerseits die Reflexion minimiert werden und andererseits die Absorption gering bleiben. Nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz (Gleichung 2.7) wird für die Absorption A erwartet, dass diese sowohl mit steigendem ZnO-Volumenanteil als auch mit steigender Schichtdicke erhöht wird. Experimentell wurde für die unterschiedlichen ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten diese Korrelation nicht beobachtet. Die mittlere Absorption A der Nanostäbchen-beschichteten AZO-Substrate lag für alle Proben bei etwa $17\% \pm 2\%$ im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm (siehe Tabelle A.4 im Anhang). Dabei ist aber einerseits die Gesamt-ZnO-Menge mit maximal $53 \pm 33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Tabelle A.3, entspricht einer Schichtdicke von ca. 95 nm) sehr gering und andererseits wird der Wellenlängenbereich oberhalb der Bandlücke von ZnO ($\sim 3,4 \text{ eV}$ [31]) betrachtet, sodass nur Sub-Band-Absorption auftreten kann, die bei diesen Nanostäbchen typischerweise gering ist [42].

Abbildung 5.9 zeigt das arithmetische Mittel der Transmission T im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm für unterschiedliche Nanostäbchen, die auf AZO₂-Substraten präpariert wurden (Proben AR2, AR6-AR8 und AR13-AR15 in Tabelle 4.2). Da diese Proben alle auf dem gleichen AZO-Substrat präpariert wurden, lässt sich der beobachtete Effekt in der Transmission auf die Nanostäbchen-Morphologie zurückführen. Die mittlere Transmission steigt für zunehmende Nanostäbchen-Längen für kurze Wellenlängen (400 nm bis 800 nm) leicht, da die Reflexionsverluste mit steigender Nanostäbchen-Länge abnehmen (4%), während die Absorptionsverluste für alle Proben bei $17\% \pm 2\%$ liegen. Der Anstieg in der Transmission ist, wie die Abnahme der Reflexion, für lange Wellenlängen (800 nm bis 1200 nm) nicht eindeutig zu sehen, da hier die Nanostäbchen-Länge zu klein ist, um die Reflexion der ZnO/Luft-Grenzfläche effektiv zu reduzieren.

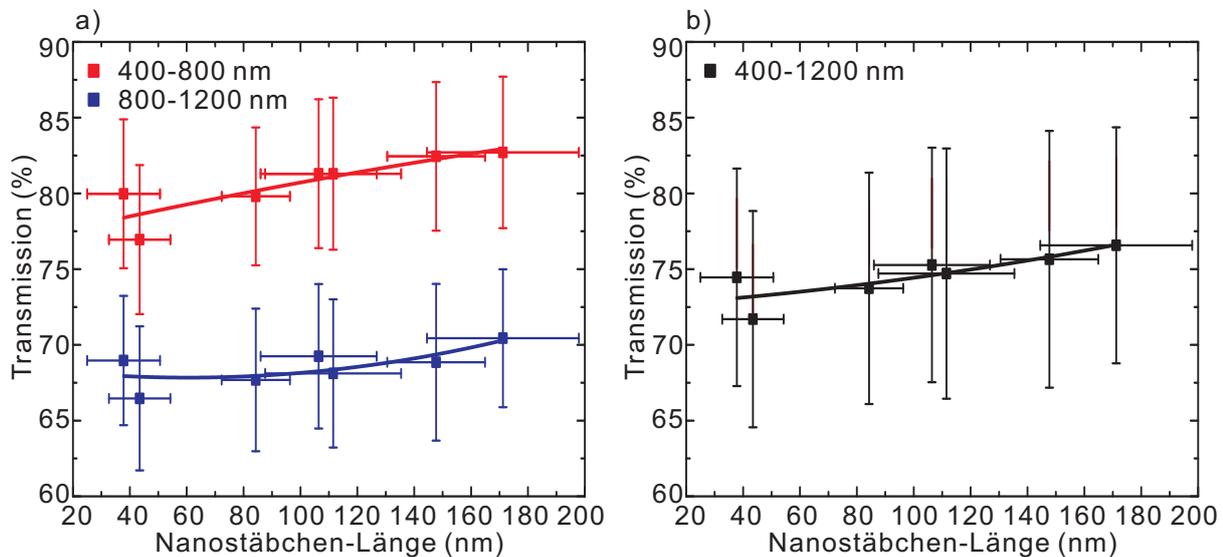


Abbildung 5.9: Mittlere Transmission T der Proben auf AZO₂-Substraten (AR2, AR6-AR8 und AR13-AR15) aufgetragen gegen die ZnO-Nanostäbchen-Länge für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie von 400 nm bis 1200 nm (schwarz).

Für Solarzellen ist es vorteilhaft, wenn die Nanostäbchen das transmittierte Licht zu hohen Winkeln streuen, da dadurch der Weg des Lichts im Absorbermaterial verlängert wird. Die Nanostäbchen-Proben auf AZO-Substraten weisen sowohl in Transmission als auch in Reflexion insgesamt einen geringen Teil an Licht-Streuung von maximal 3,5 % auf (nur bei kleinen Wellenlängen, siehe Abbildung A.2 und A.1 im Anhang). Zwar wird mit steigendem Nanostäbchen-Durchmesser, wie nach den theoretischen Modellen erwartet, mehr Licht gestreut (Abbildung A.1), jedoch ist der Anteil an gestreutem Licht mit maximal 3,5 % insgesamt gering.

Die untersuchten Nanostäbchen-Morphologien zeigen, dass die ZnO-Nanostäbchen die Reflexion an der ZnO/Luft-Grenzfläche reduzieren. Eine optimale Reflexionsabnahme wurde für ZnO-Volumenanteile von 40 % - 50 % und mit steigender Nanostäbchen-Länge beobachtet, was in Übereinstimmung mit den theoretischen Abschätzungen nach dem Mischschicht-Modell ist. Auf Grund der insgesamt geringen Nanostäbchen-Länge und des kleinen ZnO-Brechungsindex bei langen Wellenlängen war die Reflexionsabnahme in diesem Wellenlängenbereich (800 nm bis 1200 nm) jedoch schwächer als für kurze Wellenlängen. Die Absorption war für alle betrachteten Proben bei $17\% \pm 2\%$, wobei keine eindeutige Korrelation mit dem ZnO-Volumenanteil in den Nanostäbchen und der ZnO-Menge in den Nanostäbchen beobachtet wurde, weil einerseits die Gesamt-ZnO-Menge der Nanostäbchen gering war und andererseits Wellenlängen oberhalb der ZnO-Bandlücke betrachtet wurden. Die Transmission steigt somit leicht mit abnehmender Reflexion insbesondere bei kurzen Wellenlängen. Für paral-

lel ausgerichtete ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten wurde, in Übereinstimmung mit den vereinfachten Mischschicht- und Gitter-Modellen, insgesamt wenig (maximal 3,5%) Licht-Streuung beobachtet.

Um einen höheren diffusen Anteil des Lichts und eine weitere Abnahme der Reflexion zu erreichen, wurden ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten präpariert, die länger und weniger parallel ausgerichtet sind, als Nanostäbchen auf AZO-Substraten (Abbildung 5.10). Im Folgenden wird der Einfluss von ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten auf die Reflexion an der FTO/Luft-Grenzfläche gezeigt.

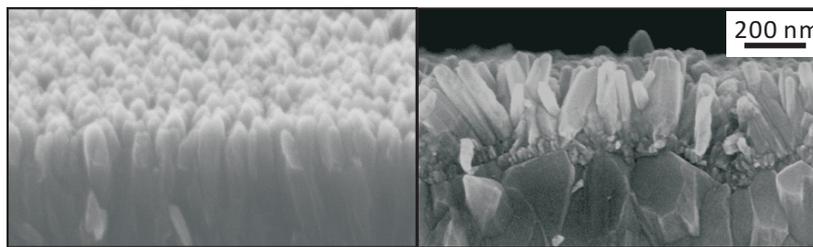


Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostäbchen auf AZO- (links) und FTO-Substraten (rechts). Auf FTO sind die Nanostäbchen weniger stark entlang der Substratnormalen ausgerichtet, da sie epitaktisch auf den Kristallkornoberflächen des Substrats wachsen.

5.3 Optische Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten

Um für die Anwendung von ZnO-Nanostäbchen als anti-reflektierende Schicht in CIGSe-Solarzellen eine optimale Nanostäbchen-Morphologie zu erzielen, wird in diesem Abschnitt der Einfluss von Nanostäbchen-Länge, -Durchmesser sowie -Packungsdichte von zur Glasoberfläche geneigten ZnO-Nanostäbchen auf die Reflexion an der FTO/Luft-Grenzfläche und die Transmission des Nanostäbchen-beschichteten FTO-Substrats gezeigt. Dafür wurden zwei Probenserien präpariert (AR9-AR15 und AR19-AR22) (Details zur Präparation in Tabelle 4.2). Die Auswertung der Morphologie, auf deren Grundlage die folgenden Betrachtungen basieren, ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Von diesen Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen-Proben wurde sowohl der gesamte als auch der diffuse Anteil der Transmission T und Reflexion R im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 2500 nm mit einem optischen Spektrometer mit Ulbrichtkugel-Detektor gemessen (Details zum Messaufbau siehe Abschnitt B.1.0.4 im Anhang). Aus T und R wurde die Absorption A ($A = 1 - T - R$) bestimmt. In Abbildungen 5.11 und 5.12 sind diese optischen Daten für Wellenlängen von 300 nm bis 1500 nm dargestellt.

Bei der ersten Probenserie in Abbildung 5.11 zeigt sich zwar eine Abnahme der

Reflexion und Absorption mit sinkender Nanostäbchen-Länge und abnehmendem -Durchmesser, wobei die Transmission zunimmt. Jedoch wird für die Nanostäbchen-beschichteten FTO-Substrate bei dieser Probenserie eine geringere Transmission im Vergleich zum FTO-Substrat ohne Nanostäbchen beobachtet. Die Nanostäbchen-Proben weisen aber eine deutlich erhohnte diffuse Transmission und Reflexion im Vergleich zum FTO-Substrat auf. Dabei steigt der diffuse Anteil der Transmission und Reflexion mit der Nanostäbchen-Länge und dem -Durchmesser. Eine erhohnte Streuung ist für die Anwendung in Solarzellen ein gewünschter Effekt, da bei hohem Streulicht-Anteil der optische Weg verlängert und die Absorption erhohrt werden kann (Abschnitt 2.3.1.1). Die zweite Probenserie (Abbildung 5.12) zeigt eine Zunahme der Transmission und eine Abnahme der Absorption mit sinkender Nanostäbchen-Länge und abnehmendem -Durchmesser. Dieser Trend der zunehmenden Transmission und abnehmenden Absorption ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei der ersten Probenserie in Abbildung 5.11. Die Reflexion der Proben in Abbildung 5.12 steigt bei kurzen Wellenlängen (< 600 nm) mit zunehmender Nanostäbchen-Länge, wohingegen bei langen Wellenlängen (> 600 nm) die Reflexion mit zunehmender Nanostäbchen-Länge sinkt. Im Vergleich zum Glas/FTO/30 nm ZnO-Substrat ohne ZnO-Nanostäbchen wird die Transmission mit kurzen Nanostäbchen ($l_{NR} \leq 250$ nm) bei kurzen Wellenlängen (< 800 nm) erhohrt, da die Reflexion reduziert wird. Lange Nanostäbchen führen zu einer leichten Abnahme der Transmission im Vergleich zum FTO-Substrat.

Diese Betrachtungen zeigen, dass der Einfluss der Nanostäbchen-Morphologie auf die Reflexion und Transmission der Nanostäbchen-beschichteten FTO-Substrate nicht eindeutig einem bestimmten Nanostäbchen-Parameter zugeordnet werden kann. Daher wird im Folgenden das arithmetische Mittel der Reflexion, Transmission und Absorption für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm betrachtet (Details in Tabelle A.6 im Anhang), um damit eine Korrelation mit dem vereinfachten Mischschicht- und Gittermodell für die Beschreibung der anti-reflektierenden Eigenschaften der Nanostäbchen zu zeigen und so eine optimale Nanostäbchen-Morphologie für die Anwendung als anti-reflektierende Schicht in Solarzellen zu erzielen.

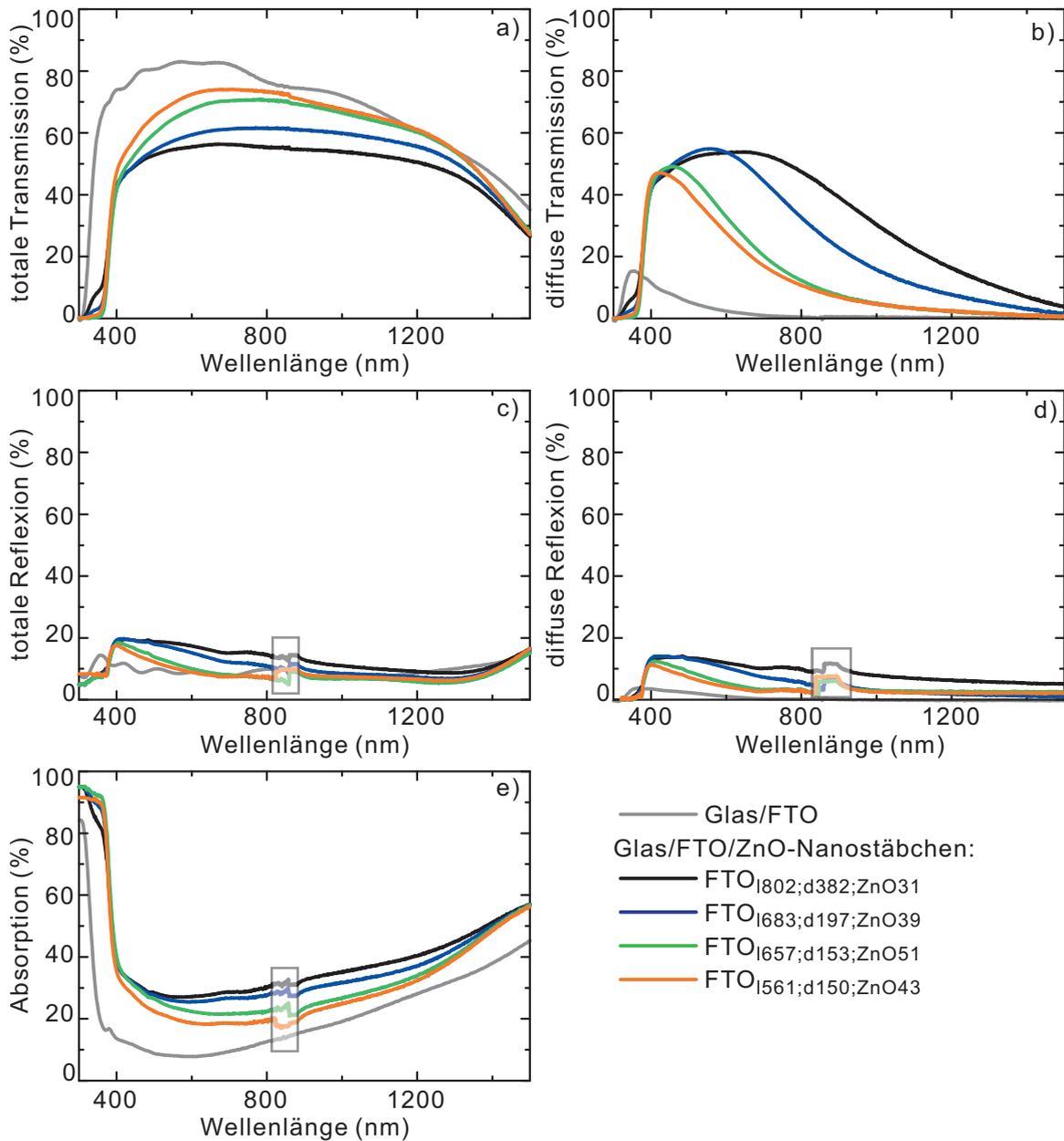


Abbildung 5.11: Spektrale Transmission T (a,b), Reflexion R (c,d) und Absorption A ($A = 1 - T - R$) (e) mit den diffusen Anteilen (b,d) exemplarisch für Nanostäbchen-Proben auf Glas/FTO-Substraten (Proben AR9-AR15, Details zu Präparation und Morphologie in Tabelle 4.2 und 4.4). Der Wellenlängen-Bereich (bei ca. 800 nm), bei dem durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten, ist gekennzeichnet. Details zum Messaufbau finden sich im Anhang in Abschnitt B.1.0.4.

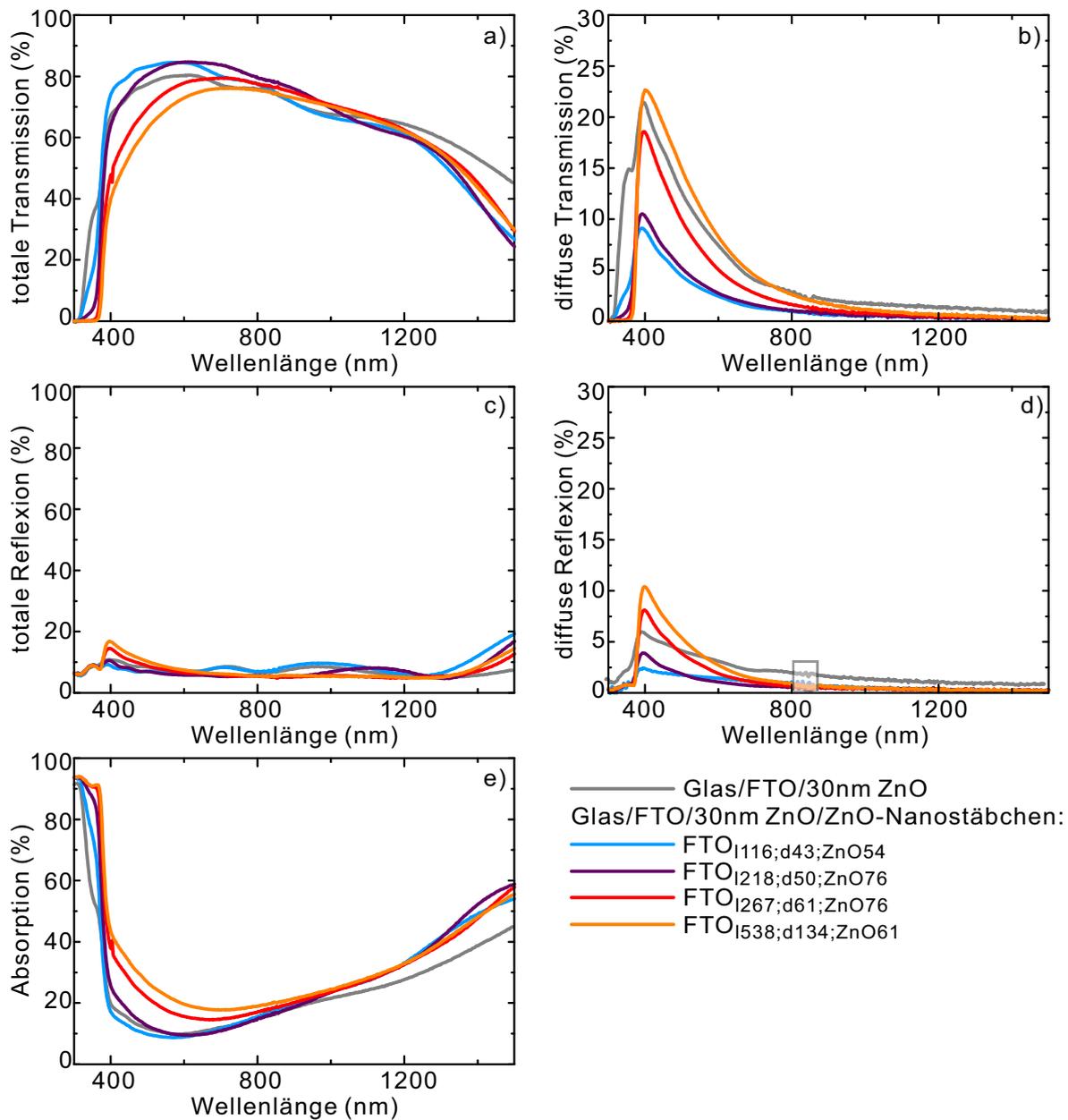


Abbildung 5.12: Spektrale Transmission T (a,b), Reflexion R (c,d) und Absorption A ($A = 1 - T - R$) (e) mit den diffusen Anteilen (b,d) für Nanostäbchen-Proben auf Glas/FTO/30 nm ZnO-Substraten (Proben AR19-AR22, Details zu Präparation und Morphologie in Tabelle 4.2 und 4.4). Der Wellenlangensbereich (bei ca. 800 nm), bei dem durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten, ist gekennzeichnet. Details zum Messaufbau finden sich im Anhang in Abschnitt B.1.0.4.

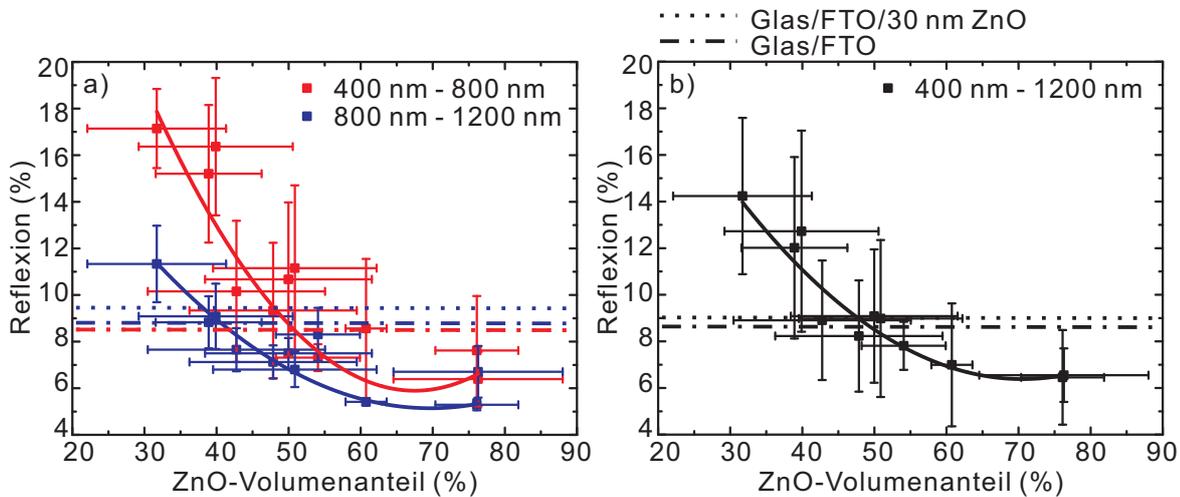


Abbildung 5.13: Mittlere Reflexion der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten dargestellt gegen den ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht (a) für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz). Als Referenz ist auch der Wert für das Glas/FTO-Substrat gegeben (gestrichelte Linie).

Mittlere Reflexion von ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten

Im Folgenden wird die Korrelation der mittleren Reflexion von unterschiedlichen ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten mit ihrer Morphologie gezeigt, wobei das vereinfachte Mischschicht- und Gitter-Modell als Grundlage für die Betrachtungen genutzt wird. Zunächst wird der Zusammenhang der Reflexion mit dem ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht betrachtet. Nach dem vereinfachten Mischschicht-Modell (Abschnitt 2.3.1.2) wird ein Minimum der Reflexion bei einem ZnO-Volumenanteil in der Mischschicht von ca. 45 % erwartet (Abbildung 5.4 und Tabelle 5.1).

Die mittlere Reflexion der Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen-Proben (Details zu der Nanostäbchen-Morphologie in Tabelle 4.4), dargestellt gegen den ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht (Abbildung 5.13), zeigt ein Minimum. Allerdings ist das Minimum bei einem ZnO-Volumenanteil von 60 % bis 70 % und somit, im Vergleich zu den theoretischen Ergebnissen aus dem Mischschicht-Modell (Abbildung 5.4), zu höheren ZnO-Volumenanteilen verschoben. Diese Verschiebung kann zumindest teilweise aus der Bestimmung des ZnO-Volumenanteils (Gleichung 4.5) und der speziellen Morphologie der Proben resultieren (siehe Abbildung 4.9), wodurch Abweichungen im ZnO-Volumenanteil entstehen können. Somit können Überschätzungen bei der Berechnung des ZnO-Volumenanteils zu den hier beobachteten Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den theoretischen Erwartungen beitragen.

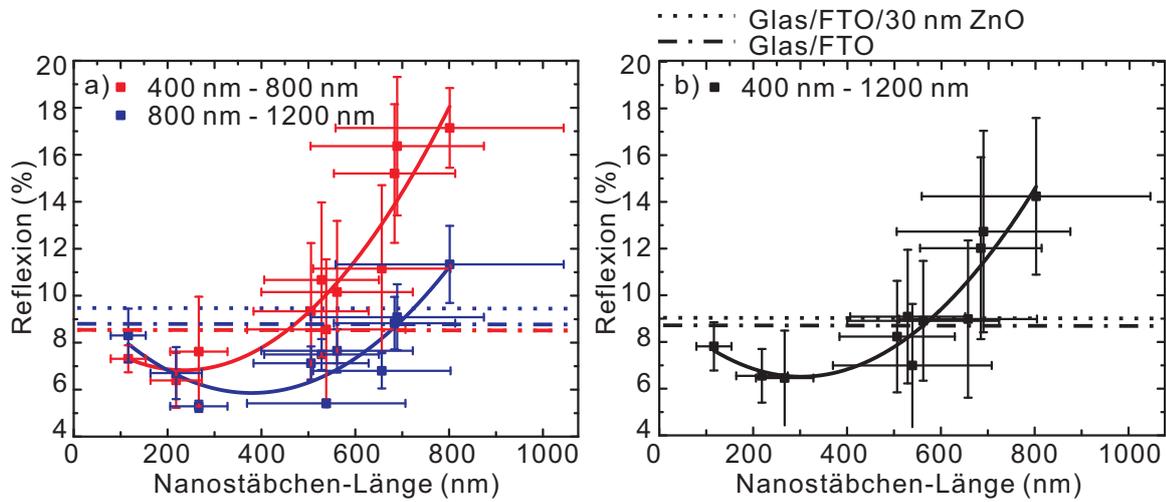


Abbildung 5.14: Mittlere Reflexion der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten dargestellt gegen die Nanostäbchen-Länge (a) für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz). Die Reflexion einer Glas/FTO- und Glas/FTO/30 nm ZnO-Referenz ist gegeben (gestrichelte Linien). Mit der Nanostäbchen-Länge ändern sich auch die anderen morphologischen Parameter (Tabelle 4.4).

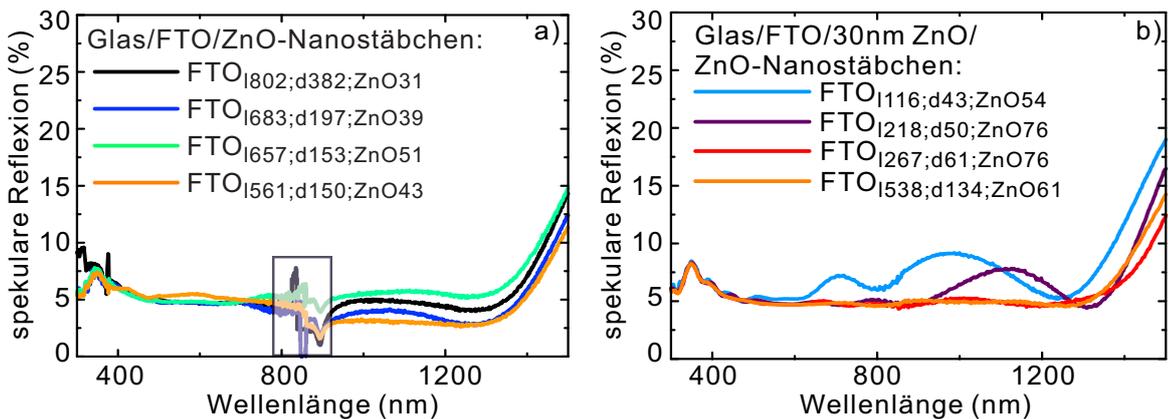


Abbildung 5.15: Spekularer Anteil (bestimmt aus Differenz von gesamtem und diffusem Anteil) der Reflexion von ZnO-Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten für die zwei hier betrachteten Probenreihen: (a) exemplarisch für Probenreihe AR9-AR15 und (b) Proben AR19-AR22 (Details zu Präparation und Morphologie der Nanostäbchen in Tabelle 4.2 und 4.4). Der Wellenlängenbereich, bei dem in (a) durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten (bei ca. 800 nm), ist gekennzeichnet.

Im Weiteren wird der Effekt der Nanostäbchen-Länge auf die Reflexion der Nanostäbchen-Proben geprüft. Dabei wird gleichzeitig der Einfluss der lateralen Dimensionen, die bei den präparierten Proben mit steigenden Nanostäbchen-Längen zunehmen (Tabelle 4.4), betrachtet. Sowohl nach dem Mischschicht-Modell als auch nach dem Gitter-Modell wird erwartet, dass die Nanostäbchen-Länge für optimale Reduktion der Reflexion mit der betrachteten Wellenlänge steigt und (nach dem Mischschicht-Modell, Gleichung 2.11) 160 nm - 320 nm bzw. (nach dem Gitter-Modell, Gleichung 2.13) 100 nm - 200 nm für kurze Wellenlängen (400 nm bis 800 nm) beträgt, während sie für lange Wellenlängen (800 nm bis 1200 nm) bei 320 nm - 480 nm bzw. 200 nm - 300 nm liegt. Für Nanostäbchen mit steigenden lateralen Dimensionen, also steigendem Nanostäbchen-Durchmesser und bei geneigten Nanostäbchen mit steigender Nanostäbchen-Länge, wird ausgehend von der Literatur erwartet, dass sich die Licht-Streuung erhöht [7, 8]. Für laterale Nanostäbchen-Dimensionen (d_{NR} und g_{NR}) im Bereich der Wellenlänge können die Nanostäbchen vom Licht als Einzelstrukturen aufgelöst werden, sodass an ihnen gestreut werden kann. Bei zur Glasoberfläche geneigten Nanostäbchen steigen die zum Licht-Einfall lateralen Dimensionen in die Richtung der Nanostäbchen-Neigung mit steigender Nanostäbchen-Länge. Somit wird bei geneigten Nanostäbchen mit zunehmender Nanostäbchen-Länge ein Anstieg des gestreuten Lichts erwartet. Wenn der Nanostäbchen-Gitterabstand g_{NR} steigt, wird zudem nach dem Gitter-Modell das Licht zu Winkeln $< 90^\circ$ gebeugt, sodass nach diesem Modell eine erhöhte Licht-Streuung mit steigendem Gitterabstand erwartet wird.

Mit zunehmender Nanostäbchen-Länge zeigt sich für die mittlere Reflexion der Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen-Proben (AR9-AR15 und AR19-AR22) ein Minimum bei einer Nanostäbchen-Länge von etwa 200 nm für kurze Wellenlängen und für lange Wellenlängen bei Nanostäbchen-Längen von 300 nm bis 500 nm (Abbildung 5.14). Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Mischschicht- und Gitter-Modell (Abschnitt 2.3.1.2).

Für die Nanostäbchen auf FTO wird ein Anstieg der gesamten Reflexion mit zunehmenden lateralen Dimensionen der Nanostäbchen, also mit steigendem Nanostäbchen-Durchmesser und Gitterabstand beobachtet (Abbildung 5.16). Der spekulare Anteil der Reflexion, also der Anteil, der sich aus der Differenz von gesamter und diffuser Reflexion ergibt, steigt hingegen nicht mit den lateralen Dimensionen, sondern fällt mit der Nanostäbchen-Länge bis zu einer Länge von ca. 260 nm (Abbildung 5.15). Für längere Nanostäbchen ist der spekulare Anteil der Reflexion konstant, was in Übereinstimmung mit dem Gitter- und Mischschicht-Modell ist. Die Abweichungen der spekularen Reflexion für lange Wellenlängen bei den Nanostäbchen-Proben mit galvanischer Keimschicht können nicht mit der Nanostäbchen-Morphologie korreliert werden (Abbildung 5.15). Die Schwankungen sind allerdings mit $\pm 2\%$ gering. Somit ist der Anstieg der Reflexion mit zunehmenden lateralen Dimensionen der Nanostäbchen (Durchmesser und Gitterabstand) auf eine erhöhte Streuung zurückzuführen, wie es auch nach den theoretischen Modellen erwartet wird.

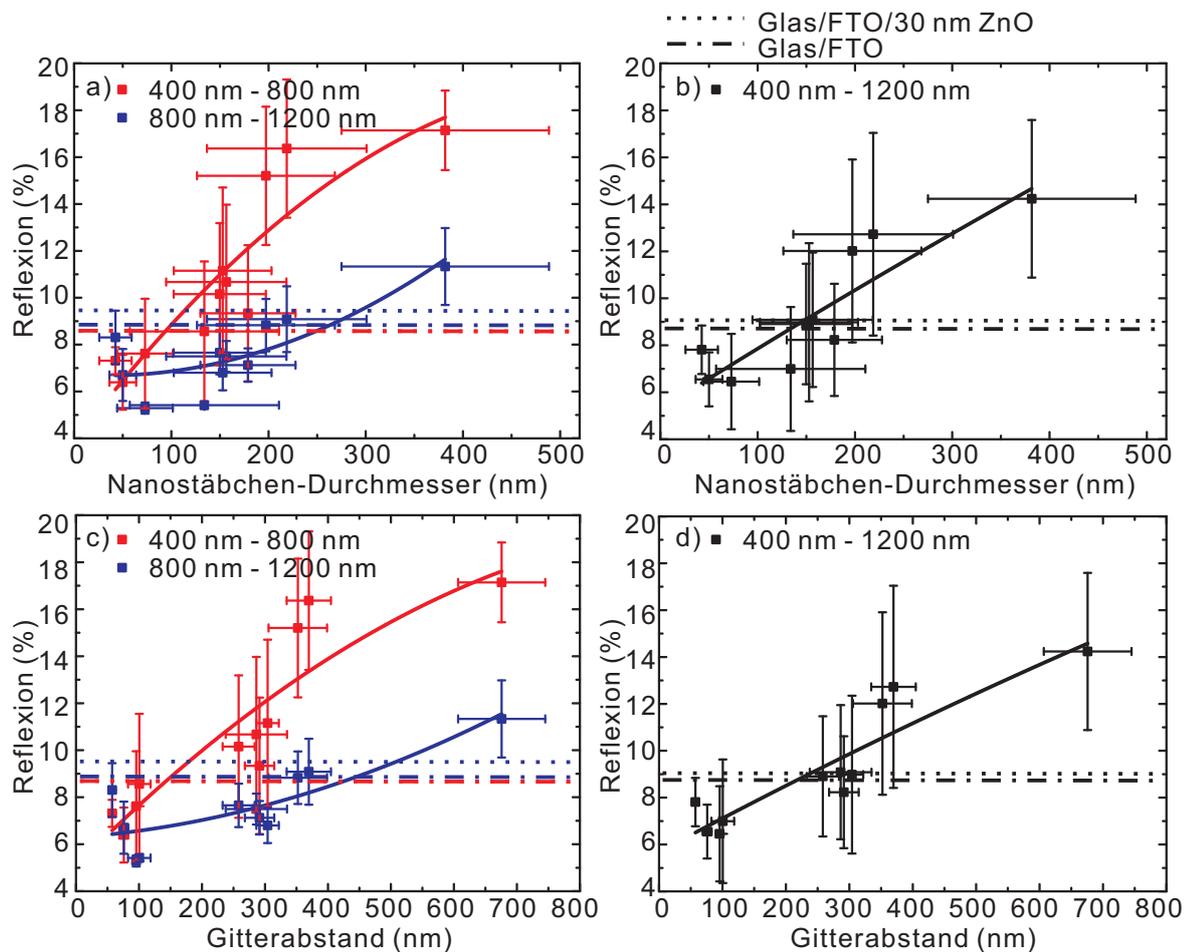


Abbildung 5.16: Mittlere Reflexion der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten dargestellt gegen die Nanostäbchen-Durchmesser d_{NR} (a,b) und gegen den Gitterabstand g_{NR} (nach Gleichung 4.7) in (c,d). Abbildungen (a,c) zeigen Mittelwerte für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) und (b,d) stellt Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz) dar. Die Reflexion einer Glas/FTO- und Glas/FTO/30 nm ZnO-Referenz ist gegeben (gestrichelte Linien).

Insgesamt zeigt die gesamte Reflexion der Nanostäbchen-beschichteten FTO-Substrate also ein Minimum mit steigender Nanostäbchen-Länge, wobei die Zunahme der Reflexion für längere Nanostäbchen als 300-400 nm aus erhöhter Licht-Streuung an den Nanostäbchen resultiert, während der spekulare Anteil der Reflexion mit steigender Nanostäbchen-Länge konstant bleibt. Die erhöhte Licht-Streuung mit zunehmender Nanostäbchen-Länge ist nach dem vereinfachten Mischschicht- und Gitter-Modell darauf zurückzuführen, dass bei den präparierten Proben mit der Nanostäbchen-Länge auch gleichzeitig die laterale Dimensionen (Nanostäbchen-Durchmesser und -Gitterabstand) der Nanostäbchen zunehmen, was zu erhöhter Licht-Streuung führt. Dabei wurde gezeigt, dass die Reflexion sowohl mit steigendem Nanostäbchen-Durchmesser, als auch mit steigendem -Gitterabstand proportional zunimmt.

Mittlere Absorption von ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten

Im Folgenden wird die Absorption A ($A = 1 - T - R$) der ZnO-Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten betrachtet (Abbildung 5.17). Nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz (Gleichung 2.7) steigt die Absorption in den ZnO-Nanostäbchen mit steigender ZnO-Menge bzw. mit dem Produkt aus der ZnO-Konzentration in der ZnO:Luft-Mischschicht und der Dicke der ZnO:Luft-Mischschicht.

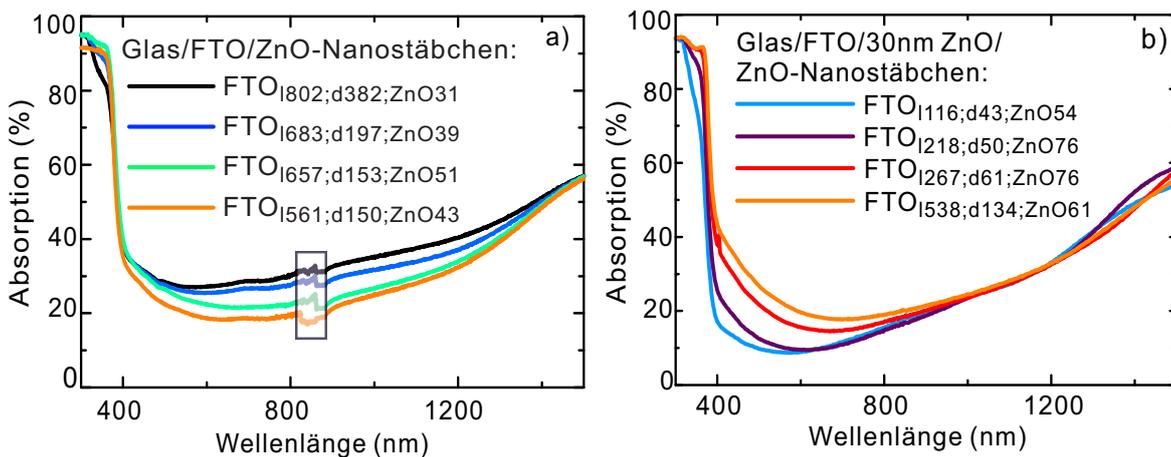


Abbildung 5.17: (a,b) Spektrale Absorption von Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen (Details zu Präparation und Morphologie in Tabelle 4.2 und 4.4) im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1500 nm, aus denen die Mittelwerte der Absorption bestimmt wurden. Der Wellenlängenbereich, bei dem in (a) durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten (bei ca. 800 nm), ist gekennzeichnet.

Die mittlere Absorption steigt für die ZnO-Nanostäbchen mit 30 nm nanokristalliner ZnO-Keimschicht (Abbildung 5.17b) mit der ZnO-Menge (Abbildung 5.18), wie nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz erwartet (Gleichung 2.7). Für die ZnO-Nanostäbchen mit galvanischer Keimschicht (Abbildung 5.17a) hingegen korreliert die Absorption nicht wie erwartet mit der ZnO-Menge (Abbildung 5.18). Die Absorption sinkt für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm vielmehr mit abnehmenden Dimensionen der einzelnen Nanostäbchen. Da diese Nanostäbchen-Serie bei gleicher Depositionszeit hergestellt sind, sinkt die Absorption somit mit abnehmender Wachstumsrate der Einzelnanostäbchen.

Die Absorption steigt für beide Probenreihen auf FTO-Substraten mit der Nanostäbchen-Länge (Abbildung 5.18), obwohl die galvanischen Nanostäbchen die gleiche ZnO-Menge aufweisen und dieser Anstieg auf Grund des Lambert-Beer'schen-Gesetzes nur für die Nanostäbchen mit steigender Depositionszeit erwartet wird.

Zwei Effekte können diesen Anstieg der Absorption mit der Nanostäbchen-Länge hervorrufen: Einerseits steigen mit der Länge auch die lateralen Dimensionen der Nanostäbchen, sodass für laterale Dimensionen im Bereich der Wellenlänge die Nanostäbchen als Einzelstrukturen aufgelöst werden können. Dann kann das Licht an den Nanostäbchen-Oberflächen (z.B. Kopf-Fläche und Seitenflächen) der geneigten Nanostäbchen reflektiert werden, sodass Mehrfachreflexionen innerhalb der Nanostäbchen zu einem verlängertem optischem Weg im ZnO führen können. Andererseits kann eine steigende Konzentration von Defekten innerhalb der Bandlücke die Absorption maßgeblich bei Wellenlängen > 380 nm und unterhalb der plasmonischen Absorption (> 1000 nm) erhöhen, die z.B. durch Defekt-reicheres Wachstum der Nanostäbchen hervorgerufen werden kann.

Um den Effekt der Defekte im ZnO auf die Absorption der ZnO-Nanostäbchen-Proben zu untersuchen, wurde die Photolumineszenz der ZnO-Nanostäbchen gemessen (Abbildung 5.19). Das Photolumineszenz-Signal von ZnO-Nanostäbchen zeigt zwei Bereiche: zwischen 350 nm und 450 nm ist das kantennahe Signal des ZnO (Bandlücke von ZnO: $E_{g,ZnO} \approx 3,3$ eV $\Rightarrow \lambda = 376$ nm) und zwischen 450 nm und 850 nm ist ein breiteres Signal ausgeprägt, das von tiefen Defektzuständen im ZnO mit Energien innerhalb der ZnO-Bandlücke, herrührt [99]. Das Defekt-Signal kann dabei einerseits von der Nanostäbchen-Oberfläche und andererseits von Defekten aus dem Nanostäbchen-Volumen erzeugt werden. Für Oberflächen-Defekte wird ein Anstieg des Defekt-Signals mit steigender Nanostäbchen-Oberfläche erwartet, während Defekte innerhalb des ZnO-Volumens mit der deponierten ZnO-Menge steigen sollten.

Zum Vergleich wurde auch die Photolumineszenz von FTO- und FTO/30 nm ZnO-Substraten gemessen. In dem Defekt-Signal des FTO ist eine Doppelstruktur zu sehen, wobei ein Maximum bei etwa 525 nm und das zweite bei 725 nm liegt (siehe schwarze Pfeile in Abbildung 5.19). Mit der 30 nm dicken ZnO-Schicht auf dem FTO ist die Intensität der Defekt-Signale leicht reduziert aber die Doppelstruktur ist ebenfalls zu sehen. Jedoch sind die Maxima in Abwesenheit der dünnen ZnO-Schicht leicht verschoben, wobei das Maximum bei kleinen Wellenlängen (525 nm) zu leicht höheren Wellenlängen und das bei großen Wellenlängen (725 nm) zu leicht geringeren Wellen-

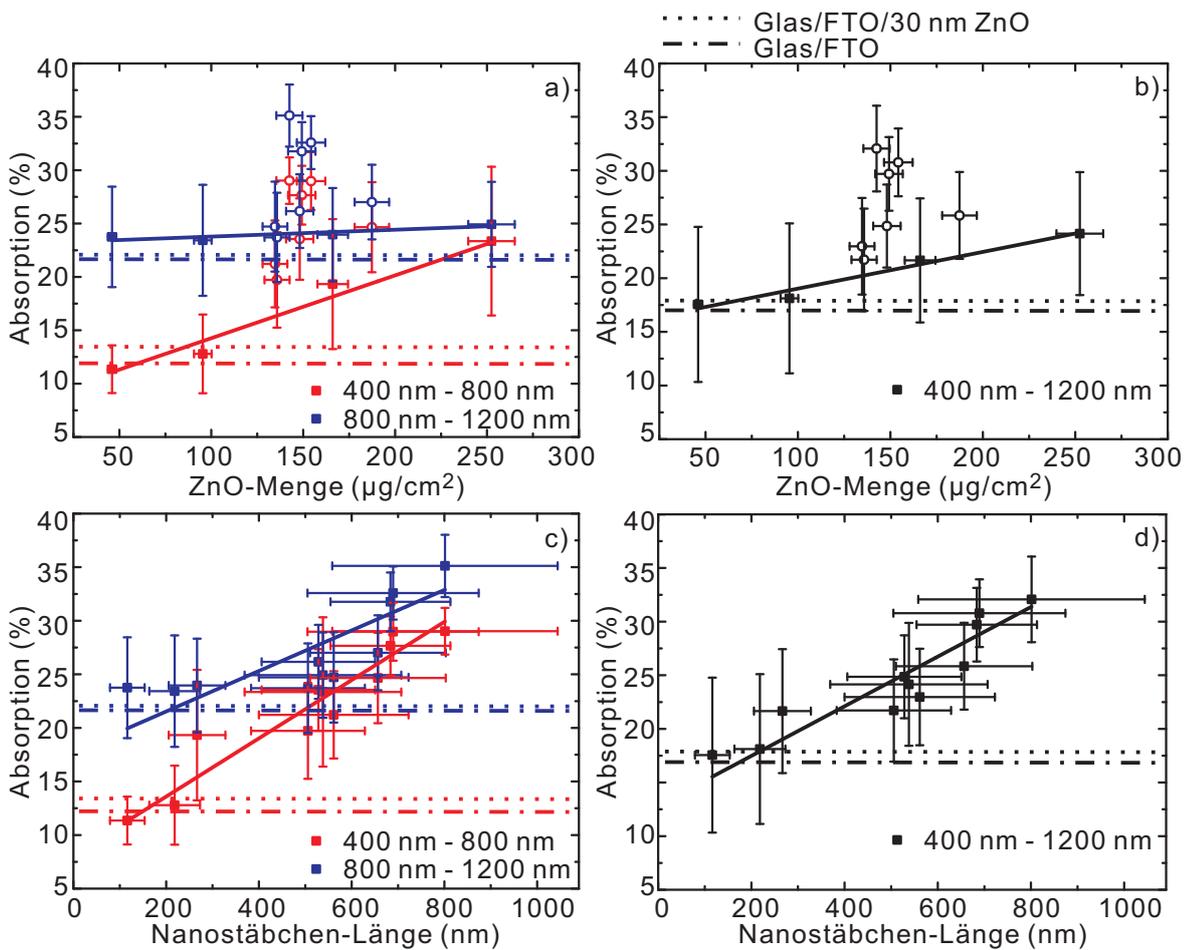


Abbildung 5.18: (a-d) Mittlere Absorption der Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen-Proben dargestellt gegen die deponierte ZnO-Menge (a,b) und gegen die Nanostäbchen-Länge (c,d) für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) (a,c) sowie für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz) (b,d). In (a,b) sind die Nanostäbchen-Proben auf FTO mit 30 nm ZnO (AR19-AR22) mit Quadraten und die Proben mit galvanischer Keimschicht (AR9-AR15) mit offenen Kreisen dargestellt. Die mittlere Absorption einer Glas/FTO- und Glas/FTO/30 nm ZnO-Referenz ist gegeben (gestrichelte Linien).

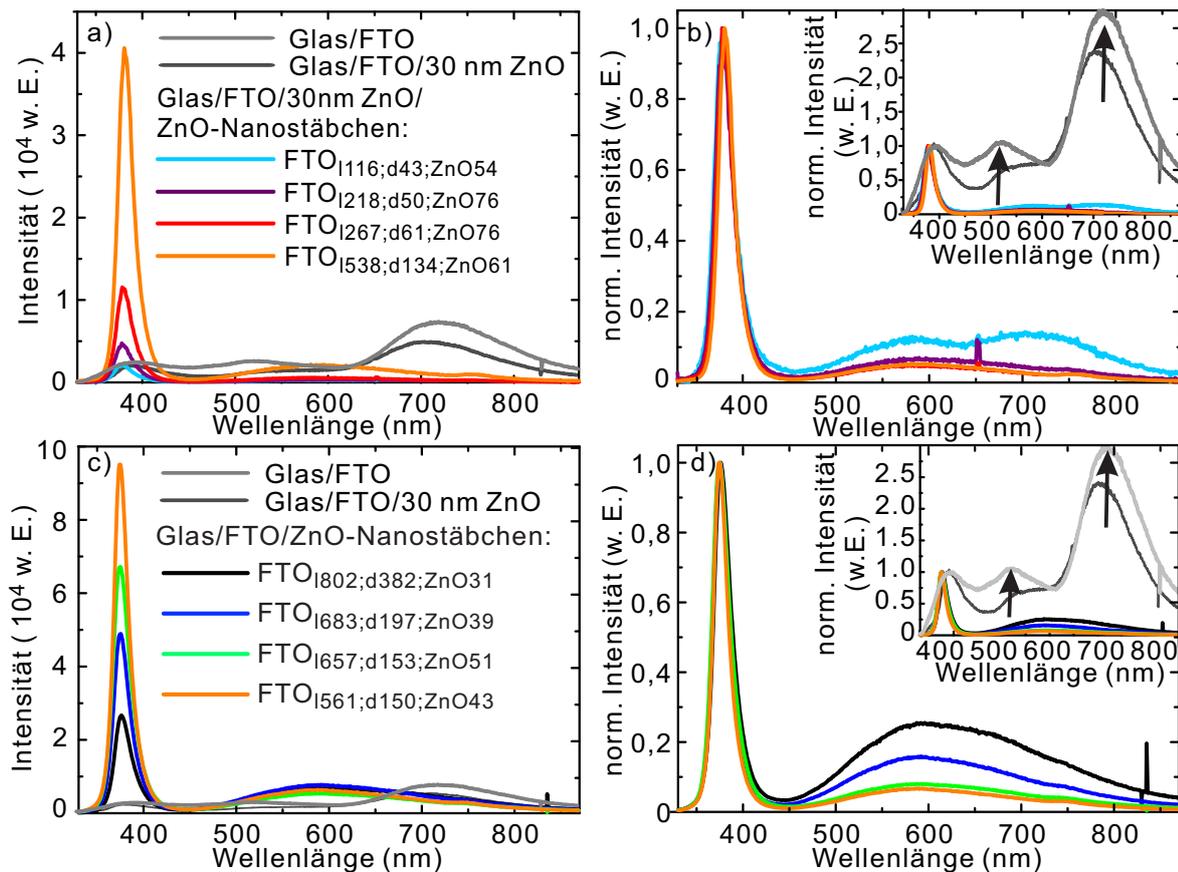


Abbildung 5.19: Raumtemperatur-Photolumineszenz der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten mit 30 nm ZnO bei Variation der Depositionszeiten zwischen 500 s und 4000 s (a,b) und mit galvanischer Keimschicht (c,d) mit den absoluten Intensitäten (a,c) und der normierten Intensität auf das kantennahe Signal (b,d). Als Einsatz ist jeweils die normierte Intensität im Vergleich zum FTO eingefügt. Die schmalen Signale bei 650 nm und ~ 825 nm sind Artefakte des genutzten Detektors.

längen verschoben ist. Im Vergleich zum FTO- und FTO/30 nm ZnO-Substrat ist die relative Intensität des Defekt-Signals der ZnO-Nanostäbchen gering, wohingegen das kantennahe Signal eine höhere Intensität als beim FTO zeigt (Abbildung 5.19).

Für die Nanostäbchen auf Glas/FTO/30 nm ZnO-Substraten, die eine zunehmende ZnO-Menge aufweisen (Proben AR19-AR22, Tabelle A.3), nimmt das Photolumineszenz-Signal mit steigender ZnO-Menge zu (Abbildung 5.19). Dabei bleibt das Verhältnis von kantennahem Signal zu Defekt-Signal konstant, was anhand des normierten Spektrums deutlich wird (Abbildung 5.19 b). Nur für kleine ZnO-Mengen ($<50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) zeigt sich ein erhöhtes Defekt-Signal, was jedoch auf das Defekt-Signal vom FTO-Substrat, das durch die dünne Nanostäbchen-Schicht hindurch detektiert wird, zurückzuführen ist.

Die relative Defekt-Dichte in den ZnO-Nanostäbchen ist mit steigender ZnO-Menge konstant, sodass die Defekte in den Nanostäbchen-Proben AR19-AR22 mit der deponierten Menge steigt.

Die Photolumineszenz-Spektren der ZnO-Nanostäbchen-Proben AR9-AR15, die ca. die gleiche ZnO-Menge aufweisen (Tabelle A.3), aber, bei gleicher Depositionszeit, mit abnehmender Wachstumsrate der Einzelnanostäbchen präpariert wurden (Tabelle 4.4), zeigen jedoch trotz gleicher ZnO-Menge, dass mit abnehmender Nanostäbchen-Länge und -Durchmesser, also abnehmender Wachstumsrate der Einzelnanostäbchen, der Anteil des kantennahen Photolumineszenz-Signals steigt, wobei das Defekt-Signal für die Nanostäbchen konstant bleibt (Abbildung 5.19). Somit verringert sich der *relative* Defekt-Anteil mit abnehmender Wachstumsrate der Einzelnanostäbchen (Abbildung 5.19 d). Eine mögliche Ursache für den erhöhten *relative* Defekt-Anteil im Nanostäbchen-Volumen ist somit die steigende Wachstumsrate der einzelnen Nanostäbchen. Da die ZnO-Oberfläche für alle Proben AR9-AR15 vergleichbar ist, wird für den Anteil der Oberflächen-Defekte erwartet, dass dieser sich nicht maßgeblich ändert.

Die erhöhte Defekt-Dichte für hohe Wachstumsraten der Einzelnanostäbchen kann somit neben Mehrfachreflexionen innerhalb der Nanostäbchen auch zur erhöhten Absorption trotz gleicher ZnO-Mengen beitragen.

Mittlere Transmission von ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten

Im Folgenden wird die mittlere Transmission T , die sich aus der Reflexion und Absorption ergibt, für Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten betrachtet (Abbildung 5.20).

Die Transmission zeigt für kurze Wellenlängen (400 nm bis 800 nm) ein Maximum bei ZnO-Nanostäbchen-Längen von 100 nm bis 200 nm, während für lange Wellenlängen (800 nm bis 1200 nm) ein Maximum bei Nanostäbchen-Längen von 200 nm bis 400 nm beobachtet wird. Für lange Wellenlängen ist die Transmission mit kurzen Nanostäbchen vermindert, da die Nanostäbchen zu kurz sind, um die Reflexion optimal zu redu-

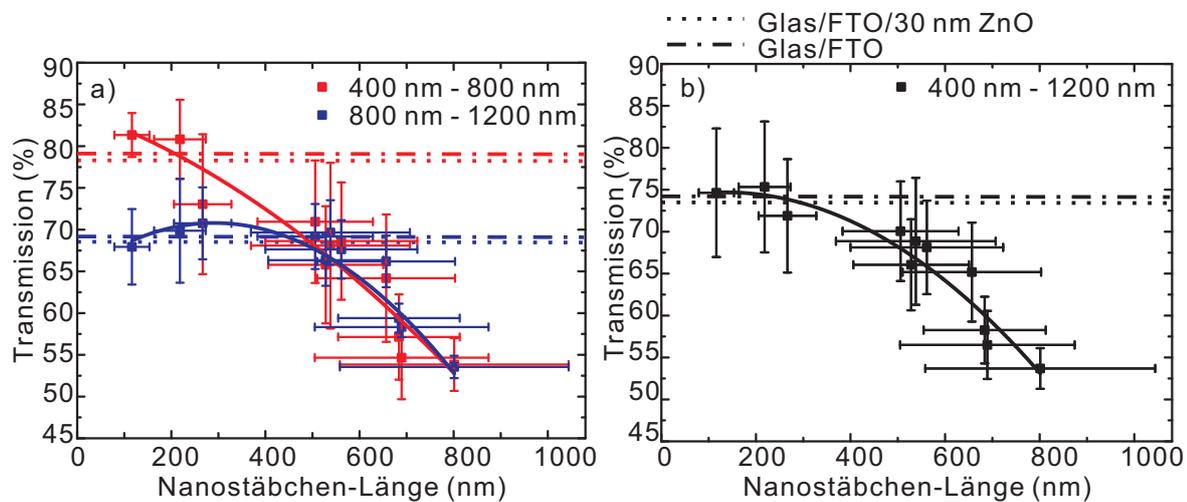


Abbildung 5.20: Mittlere Transmission der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten dargestellt gegen die Nanostäbchen-Länge (a) für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz). Als Referenz ist auch der Wert für das Glas/FTO-Substrat gegeben (gestrichelte Linie).

zieren. Mit steigender Nanostäbchen-Länge, größer als optimale Nanostäbchen-Länge für erhöhte Transmission (100 nm bis 200 nm für kurze Wellenlängen, bzw. 200 nm bis 400 nm für lange Wellenlängen) sinkt die Transmission wieder, da mit zunehmender Nanostäbchen-Länge zwar die spekulare Reflexion reduziert wird, aber gleichzeitig die gesamte Reflexion zunimmt, da mehr Licht gestreut wird (Abbildung 5.14). Zusätzlich steigt die Absorption mit zunehmender Nanostäbchen-Länge (Abbildung 5.18).

Für die Anwendung als anti-reflektierendes bzw. Licht-koppelndes Element in CIGSe-Solarzellen werden folgende ZnO-Nanostäbchen vorgeschlagen: Als optimal anti-reflektierende ZnO-Nanostäbchen-Morphologie wurden Nanostäbchen mit einer Nanostäbchen-Längen von etwa 150 nm und 300 nm, einem -Durchmesser von ca. 50 nm und einem Nanostäbchen-Gitterabstand von ca. 75 nm identifiziert. Längere (~ 300 nm) und dickere (~ 200 nm) Nanostäbchen bei einem Nanostäbchen-Gitterabstand von ca. 350 nm können hingegen als Licht-streuende Nanostäbchen-Morphologie eingesetzt werden, wobei die Reflexion bei dieser Morphologie deutlich erhöht ist. Für elektrochemische Préparation dieser optimal anti-reflektierenden bzw. Licht-streuenden Nanostäbchen wird zudem eine geringe Wachstumsrate ($\sim 0,15$ nm/s) benötigt, um die Defekt-Dichte und somit die Sub-Band-Absorption in den Nanostäbchen möglichst gering zu halten.

Wellenlängen-abhängige Reduktion der Reflexion an der FTO/Luft-Grenzfläche mit ZnO-Nanostäbchen

Schließlich wird ausgehend von den experimentellen, optischen Daten der Glas-/FTO/Nanostäbchen-Proben in Luft (Abschnitt 5.3) Wellenlängen-abhängig der Einfluss der Nanostäbchen-Länge auf die Reduktion der Reflexion gezeigt. Die Proben FTO_{l116;d43;ZnO54} sowie FTO_{l267;d61;ZnO76} (Tabelle 4.4) wurden exemplarisch für diese Betrachtungen ausgewählt, da mit dieser Nanostäbchen-Morphologie einerseits die Reflexion deutlich reduziert wurde (Abbildung 5.13 und 5.14) und andererseits kann, da sich die Nanostäbchen-Länge der beiden Proben um ca. 150 nm unterscheidet, Wellenlängen-abhängig der Einfluss der Nanostäbchen-Länge auf die Reduktion der Reflexion gezeigt werden. Zur Verdeutlichung der Reduktion der Reflexion wurde die Differenz der Reflexion und Transmission von Glas/FTO-Substrat ohne und mit ZnO-Nanostäbchen gebildet. Diese Differenz der Reflexion ist in Abbildung 5.21 dargestellt.

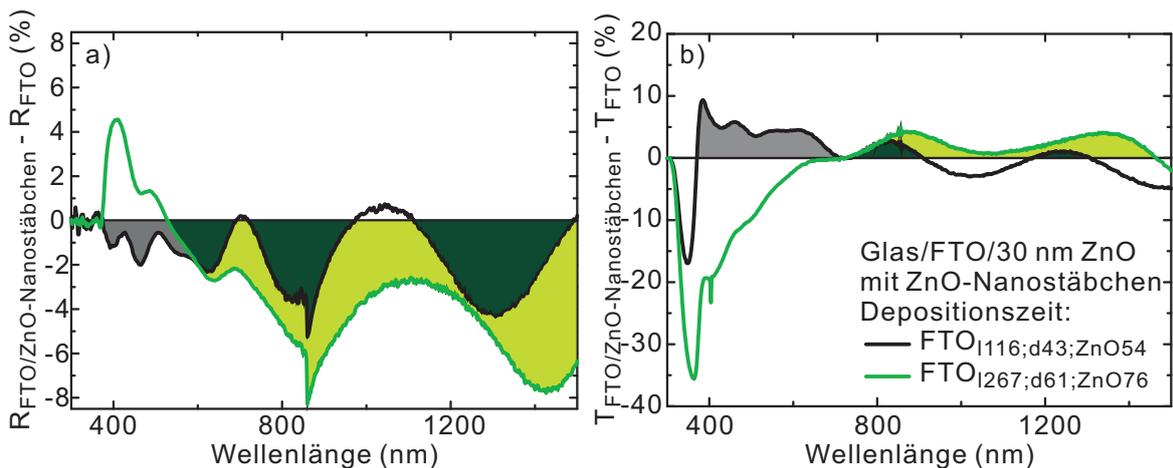


Abbildung 5.21: Spektrale Darstellung der Differenz in Reflexion (a) und Transmission (b) von Glas/FTO/30 nm ZnO/ZnO-Nanostäbchen (FTO_{l116;d43;ZnO54} in schwarz und FTO_{l267;d61;ZnO76} in grün) und dem Glas/FTO-Substrat mit 30 nm ZnO. Der Gewinn durch die verringerten Reflexionsverluste und erhöhte Transmission ist in grau für die kurzen Nanostäbchen bzw. grün für die langen Nanostäbchen (dunkelgrün als Bereich mit Überlappung) dargestellt.

Die Differenzen der Reflexion und Transmission des Glas/FTO-Substrats ohne und mit ZnO-Nanostäbchen zeigen, dass die Reflexion der FTO/Luft-Grenzfläche mit ZnO-Nanostäbchen bei langen Wellenlängen mit steigender Nanostäbchen-Länge stärker reduziert (bis zu Faktor 2) wird (Abbildung 5.21). Für kurze Wellenlängen (< 550 nm) können lange Nanostäbchen ($l_{NR} > 250$ nm) jedoch die Reflexion sogar erhöhen, da sie insbesondere bei geneigtem Wachstum, die Licht-Streuung in diesem Wellenlän-

genbereich begünstigen.

Die Abnahme der Reflexionsverluste wird jedoch nicht vollständig in einen Zugewinn der Transmission umgewandelt (Abbildung 5.21). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die ZnO-Nanostäbchen bei Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm leicht absorbieren (Abschnitt 2.3.2.1). Daher wird besonders bei erhöhter ZnO-Menge bzw. langen Nanostäbchen für Wellenlängen < 600 nm weniger Licht transmittiert als vom unbeschichteten Glas/FTO-Substrat.

5.3.1 Leistungsgewinn des transmittierten Lichts vom Sonnenspektrum mit ZnO-Nanostäbchen

Da die Leistung im Sonnenspektrum eine Wellenlängen-Verteilung aufweist [55] und sich somit der Anteil an gewonnener Leistung durch den anti-reflektierenden Effekt der Nanostäbchen, die die Reflexion spektral unterschiedlich reduzieren (Abbildung 5.21), verändern kann, wird in diesem Abschnitt der Gewinn der transmittierten Licht-Leistung mit ZnO-Nanostäbchen im Vergleich zum planaren Substrat betrachtet. Um den Gewinn der Licht-Leistung durch die ZnO-Nanostäbchen abzuschätzen, wurde die spektrale Differenz der Transmission mit dem Sonnenspektrum AM 1,5 [55] gewichtet und dieser Gewinn der spektralen Leistungsdichte im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm integriert (Abbildung 5.22). Kurze Nanostäbchen ($l_{NR} < 250$ nm) erhöhen die mittlere transmittierte Licht-Leistung für kurze Wellenlängen (400 nm bis 800 nm) um bis zu 4 %, wohingegen für lange Wellenlängen (800 nm bis 1200 nm) mit den kurzen Nanostäbchen sogar Licht-Leistung verloren geht (Abbildung 5.22). Ab einer Nanostäbchen-Länge von 200 nm wird die mittlere transmittierte Licht-Leistung für kurze Wellenlängen reduziert, sodass bei einer Nanostäbchen-Länge von 500 nm sogar 13 % verloren gehen, während für lange Wellenlängen durch die langen Nanostäbchen bis zu 4 % Licht-Leistung gewonnen werden. Im kompletten Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm zeigt sich nach diesen Betrachtungen ein maximaler Leistungsgewinn von 3,5 % für eine mittlere Nanostäbchen-Länge von ca. 220 nm.

5.4 Zusammenfassung des Einflusses von Nanostäbchen-Morphologie auf die anti-reflektierenden Eigenschaften

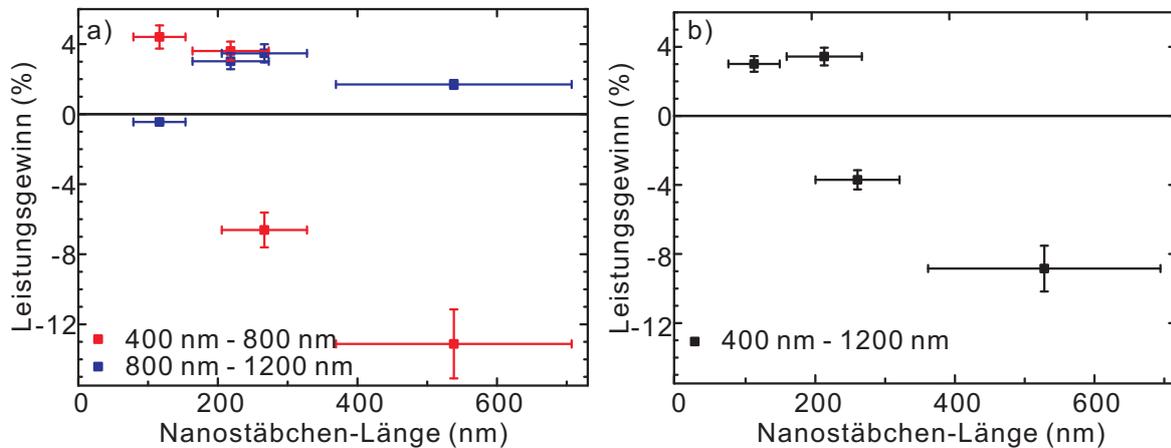


Abbildung 5.22: Integrierte Leistungsdichte der Differenz der Transmission von Glas/FTO/ 30 nm ZnO mit und ohne ZnO Nanostäbchen bei unterschiedlichen Depositionszeiten, gewichtet mit dem Sonnenspektrum nach Durchgang durch die 1,5-fache Atmosphären-Dicke. Es wurde über einen Wellenlängenbereich von (a) 400 nm bis 800 nm (rot), 800 nm bis 1200 nm (blau) und (b) 400 nm bis 1200 nm integriert. Der Fehler der Leistungsdichte wurde aus der Messgenauigkeit des Spektrometers und dem Fehler in der Leistungsdichte des Sonnenspektrums [55] zu 15 % abgeschätzt.

5.4 Zusammenfassung des Einflusses von Nanostäbchen-Morphologie auf die anti-reflektierenden Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen an Luft

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass die Reflexion einer Grenzfläche mit unterschiedlichem Brechungsindex effektiv durch eine Mischschicht, deren Brechungsindex zwischen dem der beiden aneinander grenzenden Medien liegt, reduziert werden kann. Mittels des vereinfachten Mischschicht-Modells wurde das anti-reflektierende Potential von ZnO-Nanostäbchen als ZnO:Luft-Mischschicht abgeschätzt. Experimentelle Messungen der Reflexion von Nanostäbchen-beschichteten TCO-Substraten bestätigen eine Korrelation der anti-reflektierenden Eigenschaften von ZnO-Nanostäbchen mit dem vereinfachten Mischschicht- und Gitter-Modell. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die ZnO-Nanostäbchen die Reflexion bei langen Wellenlängen (800 nm bis 1200 nm) stärker reduzieren als bei kurzen Wellenlängen (400 nm bis 800 nm), insbesondere für lange Nanostäbchen-Längen. Jedoch zeigt sich der größte Gewinn der Transmission bei ZnO-Nanostäbchen, die bei geringen Wachstumsraten der Einzelnanostäbchen ($\sim 0,15$ nm/s) präpariert wurden und eine Länge von ca.

200 nm aufweisen, da für längere Nanostäbchen und höhere Nanostäbchen-Wachstumsraten die Absorptionsverluste in den Nanostäbchen steigen und den Gewinn durch die anti-reflektierenden Eigenschaften kompensieren. Mit den als optimal identifizierten ZnO-Nanostäbchen kann die transmittierte Licht-Leistung des Glas/TCO-Substrats in Luft um bis zu 3,5 % erhöhet werden. Im Weiteren ist der anti-reflektierende Einfluss der ZnO-Nanostäbchen an der TCO/CIGSe-Grenzfläche in Solarzellen und eine mögliche Erhöhung der Photostrom-Erzeugung mit diesem Konzept zu prüfen.

6 Theoretisches Potential von ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen Solarzellen

Zur Abschätzung des Potentials für den optischen Gewinn durch ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen Solarzellen wurden optische Simulationen durchgeführt, deren Ergebnisse in diesem Kapitel gezeigt werden. Um das Potential der Nanostäbchen abzuschätzen, wurde eine ideale zweiseitige Solarzelle mit reduzierter Absorber-Dicke ($\sim 0,7 \mu\text{m}$) und Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt modelliert, bei der die ZnO-Nanostäbchen am transparenten TCO-Rückkontakt (transparent conductive oxide) in den CIGSe-Absorber der *zweiseitigen* Solarzelle eingebettet sind. Mit zweiseitigen Solarzellen kann Licht-Eintrag von beiden Seiten genutzt werden, wobei die Nanostäbchen den Licht-Eintrag in die Solarzelle bei rückseitiger Beleuchtung (Nanostäbchen-Seite) erhöhen, aber die Photostrom-Erzeugung bei Front-Beleuchtung (ZnO/CdS-Seite) nur wenig beeinflussen sollen.

Um das Potential für optischen Gewinn durch ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen zu bestimmen, wurde die Reflexion und tiefenaufgelösten Absorption dieser zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen auf Glas/FTO-Substraten mit der Admittanz-Methode in Anlehnung an die Methode von Berning et al. und Hara et al. [64, 65] simuliert. Die Nanostäbchen-Solarzellen wurden dabei mit planaren Referenz-Solarzellen verglichen, um den optischen Gewinn durch die Nanostäbchen zu evaluieren. Aus der Absorption im CIGSe wurde zudem eine theoretische J_{SC} berechnet.

In diesem Kapitel werden zunächst Simulationen von zweiseitigen Solarzellen ohne und mit ZnO:CIGSe-Mischschicht bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite betrachtet, um einerseits die Charakteristik von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke zu zeigen und andererseits den Einfluss der Nanostäbchen auf die Absorption bei Front-Beleuchtung zu prüfen. Im Weiteren wird die Reflexion sowie tiefenaufgelöste Absorption von zweiseitigen Solarzellen ohne und mit ZnO:CIGSe-Mischschicht für Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite behandelt, um sowohl die optimale Nanostäbchen-Morphologie für die Steigerung der Effizienz in zweiseitigen Solarzellen als auch das maximale Potential der idealisierten zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen zu identifizieren. Schließlich wird mit der optimalen Nanostäbchen-Morphologie die theoretische IV-Kennlinie und EQE von zweiseitigen Solarzellen mit Nanostäbchen gezeigt und die Ergebnisse zusammengefasst.

6.1 Absorption und Reflexion in zweiseitigen Solarzelle bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite

Um die Besonderheiten von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($\sim 0,7 \mu\text{m}$) zu zeigen, werden zunächst optische Simulationen der Reflexion und tiefenaufgelösten Absorption von planaren Referenz-Zellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite betrachtet. Dabei wird insbesondere auf Unterschiede und Gemeinsamkeiten mit Standard-CIGSe-Solarzellen (mit nicht transparentem Mo-Rückkontakt und ca. $2 \mu\text{m}$ CIGSe, wie in der Literatur behandelt [65]) eingegangen. Der Einfluss von ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite wird im Weiteren gezeigt, indem der Effekt einer ZnO:CIGSe-Mischschicht am Rückkontakt demonstriert wird.

6.1.1 Planare Referenz-Solarzelle mit reduzierter CIGSe-Dicke bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite

Um die Unterschiede in der Reflexion und Absorption von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke zu Standard-Solarzellen (Daten gemäß [65]) zu zeigen, wurde zunächst für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite die Absorption (Gleichung 3.12) und Reflexion (Gleichung 3.8) von zweiseitigen Solarzellen mit planarem FTO-Rückkontakt und reduzierter CIGSe-Dicke von ca. $0,7 \mu\text{m}$ (Modellsystem in Abbildung 3.2a) berechnet. Dafür wurde die optische Admittanz-Methode (Grundlagen zur Methode in Kapitel 3 und Materialparameter im Anhang A.3) genutzt.

In Abbildung 6.1 sind für die planare FTO-Referenz zunächst die jeweils über die gesamten Schichtdicken *integrierte* Absorption innerhalb der zweiseitigen Solarzelle und die Reflexionsverluste (gegen Luft) bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite dargestellt.

Zweiseitige Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke weisen für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite mehrere Effekte auf, die von Standard-CIGSe-Solarzellen auf Mo-Substraten bekannt sind: (i) Die Reflexionsverluste (gelbe Fläche) setzen sich hauptsächlich aus der Reflexion an der Luft/Al:ZnO- und den ZnO/CdS/CIGSe-Grenzflächen zusammen, da an diesen Grenzflächen der Solarzelle der größte Brechungsindex-Unterschied besteht (vergleiche Abbildungen A.3 und A.5), und somit nach der Fresnel-Gleichung (Gleichung 2.6) am stärksten reflektiert wird. Die Lage der Interferenzen in der Reflexion wird von der Dicke der einzelnen Schichten bestimmt. (ii) Absorptionsverluste in der Al:ZnO/i-ZnO/CdS-Fensterschicht (graue Flächen) führen zum Abfall der Absorption im CIGSe und somit zu reduzierter EQE bei kurzen Wellenlängen ($< 550 \text{ nm}$). (iii) Absorption im CdS und CIGSe bestimmen den Wellenlängenbereich von 400 nm bis 550 nm . (iv) Die Absorption im Al:ZnO bei Wellenlängen $> 800 \text{ nm}$ ist auf plasmonische Effekte in dem dotierten Al:ZnO zurückzuführen. (v) Die Absorption

6.1 Absorption und Reflexion in zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite

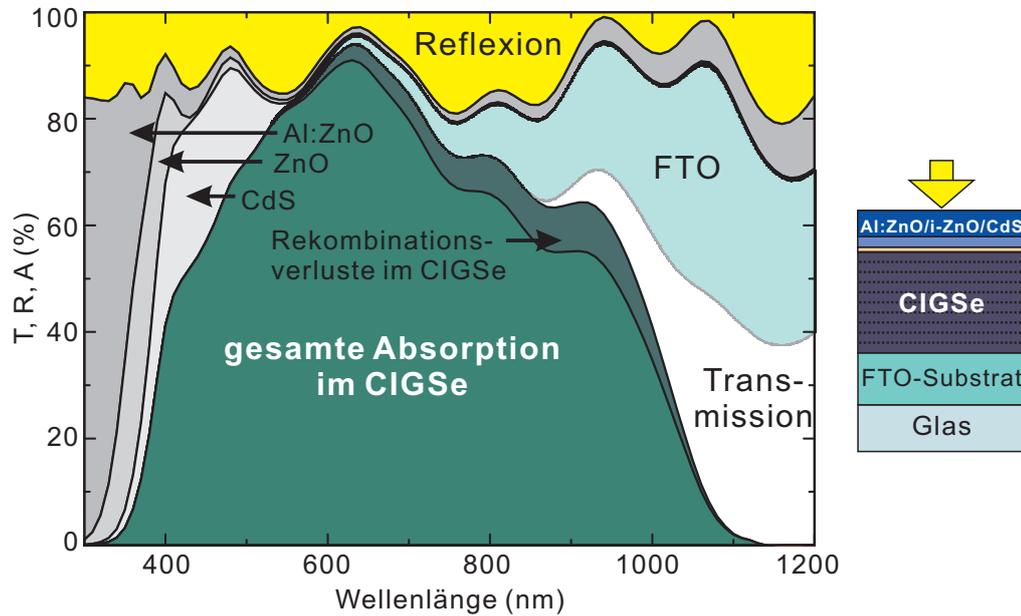


Abbildung 6.1: Absorption in Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSe/FTO/Glas-Solarzelle (Abbildung 3.2a) mit einer CIGSe-Dicke von ca. $0,7 \mu\text{m}$ bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite. Die Rekombinationsverluste im CIGSe wurden durch Wichtung mit der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5, Parameter in Abschnitt 3.2.3) abgeschätzt. Rechts ist der schematische Aufbau der Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung dargestellt. (Details zur Simulation sind in Kapitel 3 und Materialparameter im Anhang A.3 dargestellt.)

im CIGSe fällt für Wellenlängen größer als die CIGSe-Bandlücke auf Null. Für Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke ist die Absorption im CIGSe (grüne Fläche) zwischen 600 nm und 1100 nm reduziert im Vergleich zu Standard-CIGSe-Solarzellen [65], da die Absorptionslänge im CIGSe in diesem Wellenlängenbereich vergleichbar mit der Absorber-Dicke ist. Somit wird in diesem Wellenlängenbereich ein signifikanter Licht-Anteil im FTO absorbiert oder von der Solarzelle transmittiert. Die Simulationen zeigen also, dass das Absorptionsvermögen der Solarzellen bei großen Wellenlängen ($> 600 \text{ nm}$) bereits durch die reduzierte Dicke der CIGSe-Schicht vermindert wird.

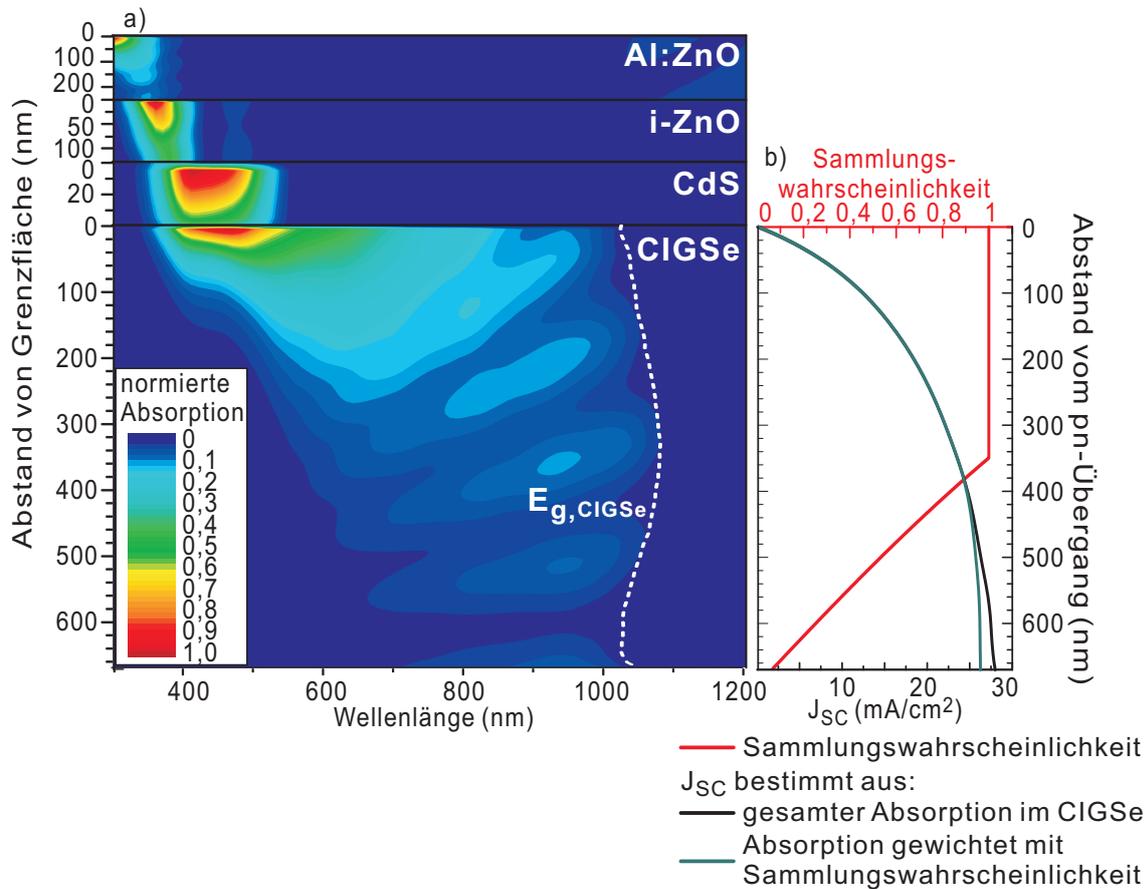


Abbildung 6.2: (a) Absorption dargestellt gegen den Abstand von der Grenzfläche in den Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSe-Schichten, jeweils normiert auf die maximale Absorption innerhalb der Schicht. Die aus dem Ga-Gehalt (Abbildung A.6) ermittelte CIGSe-Bandlücke $E_{g, \text{CIGSe}}$ ist ebenfalls dargestellt (weiße gestrichelte Linie). (b) Stromdichte J_{SC} (Gleichung B.11 und B.10) in Abhängigkeit von der Dicke der CIGSe-Schicht integriert über den gesamten Wellenlängenbereich ohne (schwarz) und mit (grün) Wichtung der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (rot) (Gleichung 2.5, Daten gemäß Abschnitt 3.2.3).

Im Folgenden wird die Absorption *tiefenaufgelöst* innerhalb der zweiseitigen Solarzelle mit planarem FTO-Rückkontakt für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite betrachtet, was in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Die tiefenaufgelöste Absorption zeigt, wie auch bei Standard-CIGSe-Solarzellen [65], dass die Al:ZnO/i-ZnO/CdS-Schicht das Licht des kompletten Wellenlängenbereichs < 350 nm absorbiert, wobei der Hauptanteil davon im Al:ZnO absorbiert wird. Das i-ZnO absorbiert Wellenlängen von 330 nm bis 400 nm und das CdS hauptsächlich Wellenlängen von 350 nm bis 550 nm, sodass die Absorption im CIGSe in diesem Wellenlängenbereich durch das CdS reduziert, jedoch nicht vollständig unterdrückt wird.

Im CIGSe-Absorber werden insbesondere kurze Wellenlängen (< 800 nm) nahe der CdS/CIGSe-Grenzfläche absorbiert, während für lange Wellenlängen der CIGSe-Absorptionskoeffizient abnimmt, sodass diese auch tiefer im CIGSe-Absorber absorbiert werden. Die Interferenzen im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1100 nm zeigen, dass ein signifikanter Licht-Anteil nicht vollständig beim ersten Licht-Durchgang durch das CIGSe absorbiert wird und somit am Rückkontakt entweder reflektiert, transmittiert oder vom Rückkontakt absorbiert werden kann. Wellenlängen größer als die Bandlücke des CIGSe $E_{g,\text{CIGSe}}$ tragen nicht zum Photostrom der Solarzelle bei und werden daher hier nicht weiter betrachtet. Die optischen Simulationen der tiefenaufgelösten Absorption verdeutlichen somit, dass im Gegensatz zu Standard-CIGSe-Solarzellen die Absorption für dünne Absorber und wenig reflektierende Rückkontakte bei langen Wellenlängen vermindert wird.

Aus der tiefenaufgelösten Absorption wurde die theoretische Stromdichte J_{SC} in Abhängigkeit der Absorber-Tiefe berechnet (Abbildung 6.2b): Dafür wurde die tiefenaufgelöste Absorption im CIGSe mit der Photonenzahl im Sonnenspektrum (AM 1.5, gemäß [55]) und der Elementarladung gewichtet und über den Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm integriert (Gleichung B.11 und B.10). Der Strom-Beitrag jedes Schicht-Elements im CIGSe wurde dann aufsummiert und gegen den Abstand von der CdS/CIGSe-Grenzfläche dargestellt, um den J_{SC} mit zunehmender Absorber-Dicke zu zeigen. Die theoretische J_{SC} steigt dabei kontinuierlich mit der Absorber-Tiefe, wobei die Steigung mit zunehmender Tiefe geringer wird (Abbildung 6.2b), da der größte Teil des Lichts bereits in den ersten 200 nm absorbiert wird. Durch das gesamte im CIGSe absorbierte Licht ergibt sich bei dieser CIGSe-Dicke ($\sim 0,7 \mu\text{m}$) eine maximale Stromdichte von $28,0 \text{ mA/cm}^2$.

Um die Rekombinationsverluste in der CIGSe-Kompaktschicht und am Rückkontakt zu berücksichtigen, wurde die tiefenaufgelöste Absorption auch mit der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit $\eta_{\text{C}}(x)$ gewichtet (Gleichung 2.5 und Abschnitt 3.2.3). Insgesamt ergibt sich unter Berücksichtigung der Sammlungswahrscheinlichkeit so ein reduzierter J_{SC} von $26,3 \text{ mA/cm}^2$ im Vergleich zum J_{SC} aus der gesamten CIGSe-Absorption ($28,0 \text{ mA/cm}^2$), wobei Rekombinationsverluste insbesondere für lange Wellenlängen und bei großen Abständen vom pn-Übergang, der zwischen dem ZnO/CdS-Frontkontakt und dem CIGSe ausgebildet wird, auftreten.

Zusammenfassend zeigen die theoretischen Betrachtungen der Absorption in der zweiseitigen Solarzelle auf planarem FTO mit einer CIGSe-Dicke von ca. $0,7 \mu\text{m}$ für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite, dass bei dieser Absorberdicke für lange Wellenlängen die Stromsammlung bereits durch Absorptionsverluste reduziert ist im Vergleich zu Standard-CIGSe-Dicken. Zudem wird die J_{SC} bei Berücksichtigung der Sammlungswahrscheinlichkeit, die mit dem Abstand vom pn-Übergang abfällt, weiter reduziert.

6.1.2 Effekt der ZnO:CIGSe-Mischschicht am FTO-Rückkontakt von zweiseitigen Solarzelle bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite

Im Folgenden wird der Einfluss der ZnO-Nanostäbchen auf die tiefenaufgelöste Absorption im CIGSe für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite quantitativ abgeschätzt, um zu evaluieren, wie stark der Nanostäbchen-Rückkontakt die Photostrom-Erzeugung der Solarzellen bei dieser Beleuchtungsrichtung beeinflusst.

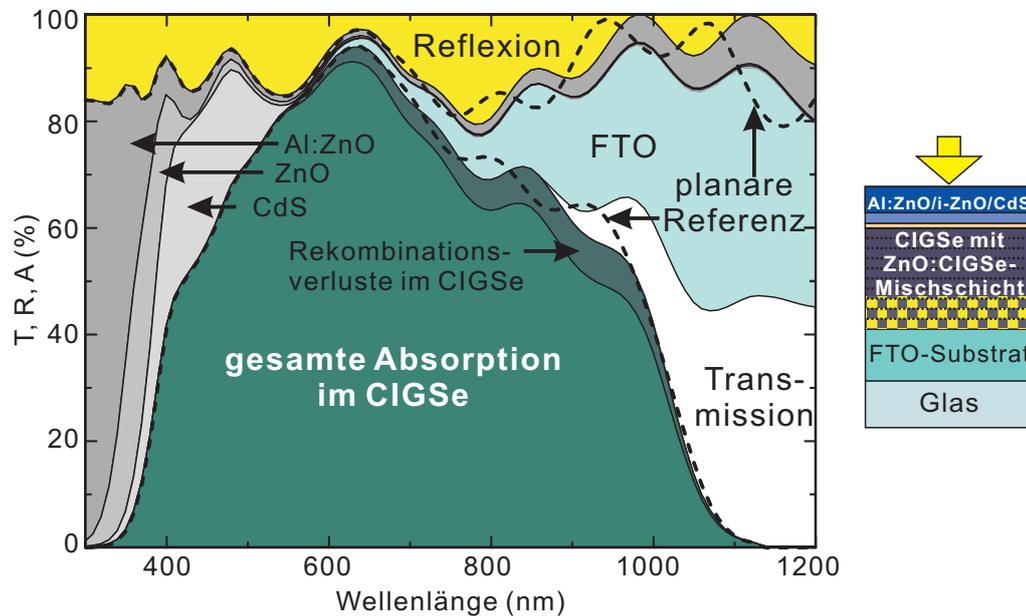


Abbildung 6.3: Absorption in Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSe/ZnO:CIGSe-Mischschicht/FTO/Glas-Solarzelle (Abbildung 3.2b) mit einer CIGSe-Dicke von ca. $0,7 \mu\text{m}$ bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite. Die Rekombinationsverluste im CIGSe wurden durch Wichtung mit der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5, Parameter in Abschnitt 3.2.3) abgeschätzt. Zum Vergleich ist die Absorption und Reflexion der planaren Referenz-Solarzelle aus Abbildung 6.1 dargestellt. Rechts ist der schematische Aufbau der Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung dargestellt. (Details zur Simulation sind in Kapitel 3 und Materialparameter im Anhang A.3).

6.1 Absorption und Reflexion in zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite

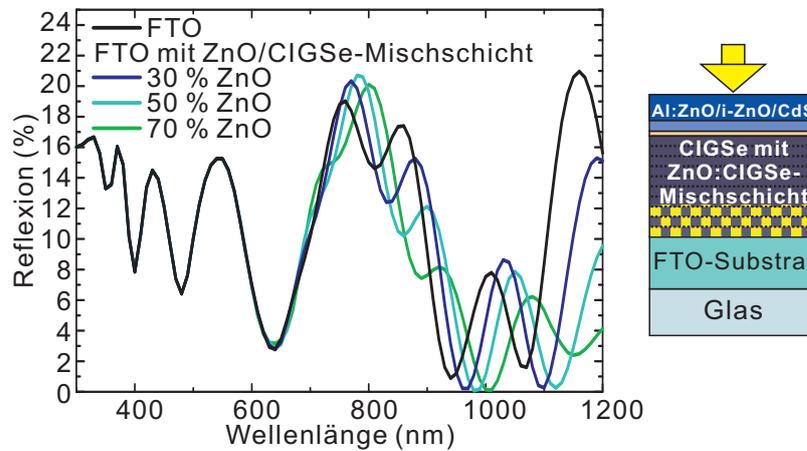


Abbildung 6.4: Ergebnisse der Simulation für Reflexion (Gleichung 3.8) von zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite: auf FTO-Substraten ohne (schwarz) und mit einer 150 nm dicken ZnO:CIGSe-Mischschicht mit unterschiedlichen ZnO-Anteilen (Modellsystem in Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3). Rechts ist der schematische Aufbau der Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung dargestellt.

Für zweiseitige Solarzellen mit ZnO:CIGSe-Mischschicht (Abbildung 3.2b) wurde die Reflexion (Gleichung 3.8) und Absorption (Gleichung 3.12) für unterschiedliche ZnO-Anteile und Mischschicht-Dicken simuliert (Modellsystem siehe Abschnitt 3.2, Abbildung 3.2). Abbildung 6.3 zeigt exemplarisch die Absorption in den einzelnen Schichten der Nanostäbchen-Solarzelle (Modellsystem in Abbildung 3.2b). Bei dieser Beleuchtungsrichtung ist die Absorption in den einzelnen Schichten ähnlich zur planaren Referenz (Abbildung 6.1). Die Reflexion ist jedoch bei langen Wellenlängen leicht reduziert mit der ZnO:CIGSe-Mischschicht.

In Abbildung 6.4 ist die simulierte Reflexion der zweiseitigen Solarzellen mit ZnO:CIGSe-Mischschicht bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite exemplarisch für unterschiedliche ZnO-Anteile in einer (150 nm dicken) Mischschicht dargestellt. Die Reflexionsverluste sind für kurze Wellenlängen ($\leq 600\text{ nm}$) identisch mit den Reflexionsverlusten bei planarem FTO, weil hier das gesamte Licht innerhalb der Fenster-Schicht bzw. der ersten 200 nm bis 300 nm CIGSe-Schicht absorbiert wird. Für lange Wellenlängen ($> 600\text{ nm}$) verschieben sich die Interferenzen mit ZnO:CIGSe-Mischschicht im Vergleich zum planaren FTO leicht (Abbildung 6.4), auf Grund von Änderungen in der effektiven Schichtdicke des CIGSe sowie der ZnO:CIGSe-Mischschicht für die unterschiedlichen ZnO-Anteile in der Mischschicht.

Die J_{SC} (Gleichung B.11 und B.10) generiert durch Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite sinkt für die Solarzellen mit ZnO:CIGSe-Mischschicht leicht (ohne Berücksichtigung der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit), da die Absorption leicht ab-

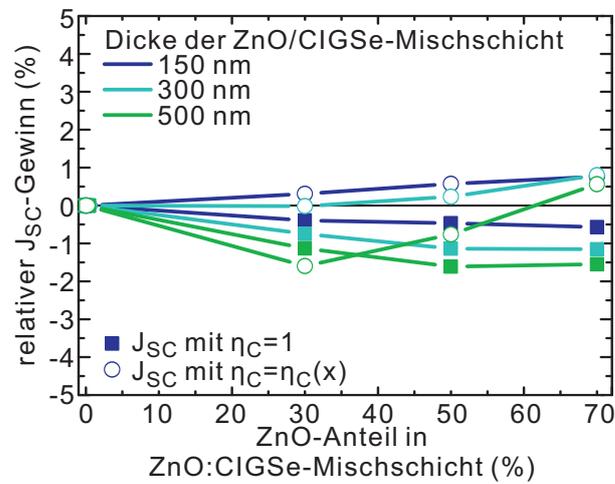


Abbildung 6.5: Relativer J_{SC} -Gewinn mit einer ZnO:CIGSe-Mischschicht an der CIGSe/FTO-Grenzfläche bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite mit (Kreis) und ohne (Quadrat) Berücksichtigung der Sammlungswahrscheinlichkeit. Es ist der Einfluss von dem ZnO-Anteil in der ZnO:CIGSe-Mischschicht und der Mischschicht-Dicke dargestellt.

nimmt. Eine verminderte Reflexion am Nanostäbchen-Rückkontakt kann diese Absorptionsabnahme hervorrufen. Für dünne ZnO:CIGSe-Mischschichten ergibt sich eine um $0,1 \text{ mA/cm}^2$ und für dicke Mischschicht-Dicken eine um maximal $0,4 \text{ mA/cm}^2$ verminderte J_{SC} . Wird die Sammlungswahrscheinlichkeit berücksichtigt, zeigt sich bei geringem ZnO-Anteil eine J_{SC} -Reduktion um bis zu $0,4 \text{ mA/cm}^2$ mit steigender Mischschicht-Dicke (500 nm), wohingegen die J_{SC} für dünne Mischschicht-Dicken ($\leq 300 \text{ nm}$) sogar leicht, um maximal $0,2 \text{ mA/cm}^2$, steigt. Der leichte J_{SC} -Gewinn ist auf Erhöhung der effektiven Absorber-Dicke zurückzuführen. Insgesamt beträgt der relative J_{SC} -Gewinn bzw. -Verlust jedoch nur maximal $\pm 1,5 \%$ und somit ist der Einfluss der ZnO:CIGSe-Mischschicht auf die Stromsammlung von zweiseitigen Solarzellen mit einer CIGSe-Dicke von $\sim 0,7 \mu\text{m}$ bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite gering.

6.2 Reflexion, Absorption und Ladungsträger-Sammlung in zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite

Wenn die in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen als anti-reflektierende Schicht wirken, steigt bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite die Licht-Kopplung in die Solarzelle und somit die Absorption im CIGSe. Im Folgenden wird anhand von Simulationen der Reflexion und tiefenaufge-

lösten Absorption von zweiseitigen Solarzellen der Licht-koppelnde Effekt von solchen Nanostäbchen-Rückkontakten abgeschätzt. Dafür werden optische Simulationen von zweiseitigen Solarzellen ohne und mit ZnO-Nanostäbchen für Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite (rückseitige Beleuchtung) betrachtet, um den J_{SC} -Gewinn durch die Licht-Koppelnde Wirkung der Nanostäbchen abzuschätzen.

Für einen J_{SC} -Gewinn durch die Nanostäbchen am Rückkontakt der zweiseitigen Solarzellen ist neben den anti-reflektierenden Eigenschaften der in das CIGSe eingebetteten Nanostäbchen eine zweite Ursachen möglich: Durch die optisch dünnere ZnO:CIGSe-Mischschicht kann die Absorption, bei gleicher CIGSe-Menge, näher zum pn-Übergang verschoben und somit die Ladungsträger-Sammlung verbessert werden, da die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5) zum Rückkontakt abfällt (Abbildung 2.4). Mit den Simulationen der *tiefenaufgelösten* Absorption im CIGSe kann auch dieser zweite Effekt evaluiert werden.

Nachfolgend wird zunächst die Reflexion der Solarzellen und anschließend die tiefenaufgelöste Absorption bei Beleuchtung von den Nanostäbchen-Seite betrachtet. Darauf basierend wird der Strom-Gewinn ohne und mit Berücksichtigung der Ladungsträger-Sammlung im Vergleich zum Strom-Gewinn durch reduzierte Reflexion betrachtet. Schließlich wird gezeigt, für welche Nanostäbchen-Morphologie theoretisch der höchste J_{SC} -Gewinn erwartet wird.

6.2.1 Simulierte Reflexion bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite

Mit der optischen Admittanz-Methode (Grundlagen zur Methode in Abschnitt 3.1) wurde die Reflexion (Gleichung 3.8) von zweiseitigen Solarzellen ohne und mit ZnO:CIGSe-Mischschicht am Rückkontakt für Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite simuliert (Modellsystem in Abschnitt 3.2 und Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3). Die modellierte Reflexion dieser Solarzellen ist in Abbildung 6.6 exemplarisch für eine ZnO:CIGSe-Mischschicht-Dicke von 150 nm mit unterschiedlichen ZnO:CIGSe-Mischverhältnissen im Vergleich zur planaren FTO-Referenz dargestellt. Die Reflexionsspektren weisen insbesondere für kurze Wellenlängen (350 nm bis 600 nm) geringe Abstände zwischen benachbarten Interferenzen auf. Bei kürzeren Wellenlängen (<350 nm) sind keine eindeutigen Interferenzen mehr zu sehen. Für längere Wellenlängen (>600 nm) steigt der Abstand zwischen benachbarten Interferenz-Maxima. Bei Wellenlängen <350 nm absorbiert das FTO ($E_{g,FTO}=3,6$ eV [100]), sodass in diesem Wellenlängenbereich keine Mehrfachreflexionen innerhalb der Schichten der Solarzelle und somit auch keine Interferenzen auftreten. Wellenlängen zwischen 350 nm und 600 nm werden im CIGSe absorbiert, sodass die Interferenzen in diesem Bereich auf Mehrfachreflexionen im FTO zurückzuführen sind. Nach [18] ist der Abstand von Interferenz-Maxima umgekehrt proportional zur Dicke der betrachteten Schicht, sodass sich wegen der großen Dicke d der FTO-Schicht ($d_{FTO} = 0,78 \mu\text{m}$), im Vergleich zur Wellenlänge, kleine Abstände der Interferenz-Maxima ergeben (<50 nm). Bei län-

geren Wellenlängen werden die Interferenzen nicht nur von der FTO-Schicht, sondern auch von der CIGSe-Schicht bestimmt, sodass sich hier nicht nur der Abstand der Interferenz-Maxima verbreitert, sondern die Interferenzen sich auch verschieben. Mit steigendem ZnO-Anteil in der ZnO-CIGSe-Mischschicht ändern sich die Positionen der Interferenzen für kurze Wellenlängen (< 800 nm) nur leicht, während die Amplitude deutlich sinkt, was einen anti-reflektierenden Effekt der ZnO:CIGSe-Mischschicht bestätigt. Für lange Wellenlängen (> 800 nm) wird die Position der Interferenzen durch die ZnO:CIGSe-Mischschicht deutlich beeinflusst, wohingegen für die Amplitude kein eindeutiger Trend beobachtet wird.

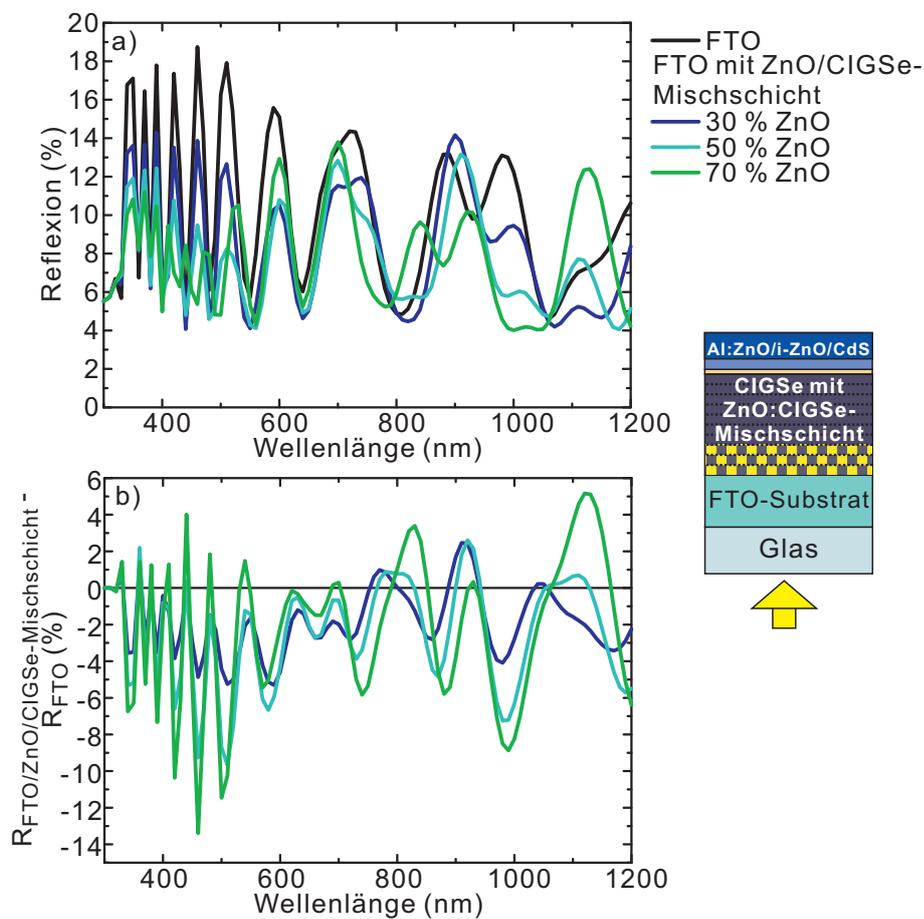


Abbildung 6.6: (a) Ergebnisse der Simulation für Reflexion (Gleichung 3.8) von zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite: auf FTO-Substraten ohne (schwarz) und mit einer 150 nm dicken ZnO:CIGSe-Mischschicht mit unterschiedlichen ZnO-Anteilen. (b) Differenz der Reflexion von Solarzellen auf FTO-Substraten mit und ohne ZnO:CIGSe-Mischschicht. Rechts ist der schematische Aufbau der Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung abgebildet.

Tabelle 6.1: Differenz der simulierten Reflexion für zweiseitige Solarzellen mit und ohne ZnO:CIGSe-Mischschicht (Modellsystem in Abbildung 3.2): Mittelwerte im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm für unterschiedliche ZnO:CIGSe-Mischschicht-Dicken $d_{\text{ZnO:CIGSe}}$ und ZnO-Anteile in der Mischschicht c_{ZnO} :

$c_{\text{ZnO}} \backslash d_{\text{ZnO:CIGSe}}$	$R_{\text{FTO/ZnO:CIGSe-Mischschicht}} - R_{\text{FTO}} [\%]$		
	150 nm	300 nm	500 nm
0,3	-1,9	-2,3	-2,4
0,5	-2,5	-3,2	-2,7
0,7	-2,1	-3,1	-3,1

Um den Effekt der reduzierten Reflexion mit ZnO:CIGSe-Mischschicht am Rückkontakt der Solarzellen (Modellsystem in Abbildung 3.2) quantitativ abzuschätzen, wurde die Differenz der Reflexion mit und ohne ZnO:CIGSe-Mischschicht gebildet (Abbildung 6.6b). Aus dieser Differenz ergibt sich eine mittlere Reduktion der Reflexion zwischen -1,9 % und -3,2 % (Tabelle 6.1), abhängig von der Dicke der ZnO:CIGSe-Mischschicht und dem ZnO-Anteil in der Mischschicht: Für dünne Mischschichten (≤ 300 nm) ist die Reflexion bei einem ZnO-Anteil von 50 % maximal reduziert, während für dicke Mischschichten ein höherer ZnO-Anteil von 70 % zu einer stärkeren Abnahme der Reflexionsverluste führt.

Der J_{SC} -Gewinn aus den verminderten Reflexionsverlusten wurde bestimmt, indem die Differenz der Reflexion von zweiseitigen Solarzellen mit und ohne ZnO:CIGSe-Mischschicht mit der Anzahl der Photonen im Sonnenspektrum (AM 1.5, gemäß [55]) gewichtet wurde. Durch die Reduktion der Reflexionsverluste ergibt sich nach diesen Simulationen ein J_{SC} -Gewinn von +0,9 mA/cm² bis maximal +1,5 mA/cm² (Tabelle 6.2), wobei der Gewinn durch eine dicke Mischschicht (500 nm) mit einem hohen ZnO-Anteil (70 %) mit +1,5 mA/cm² am größten ist, hierbei wurde jedoch parasitäre Absorption im ZnO vernachlässigt. Insgesamt wird die J_{SC} durch Reduktion der Reflexionsverluste für alle Mischschicht-Dicken mit großem ZnO-Anteil (≥ 50 %) am stärksten erhöht.

Tabelle 6.2: Aus Simulation erwarteter J_{SC} -Gewinn aus der Differenz der Reflexion mit und ohne ZnO:CIGSe-Mischschicht im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm für unterschiedliche ZnO:CIGSe-Mischschicht-Dicken $d_{ZnO:CIGSe}$ und ZnO-Anteile c_{ZnO} :

$c_{ZnO} \backslash d_{ZnO:CIGSe}$	J_{SC} -Gewinn [mA/cm ²]		
	150 nm	300 nm	500 nm
0,3	0,9	1,1	1,1
0,5	1,2	1,4	1,3
0,7	1,1	1,4	1,5

6.2.2 Simulierte Absorption bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite

Um den Einfluss von unterschiedlichen ZnO:CIGSe-Mischschichten auf die Verschiebung der Absorption näher zum pn-Übergang und somit verbesserte Ladungsträger-Sammlung abzuschätzen, wird in diesem Abschnitt die tiefenaufgelöste *Absorption* (Gleichung 3.12) in zweiseitigen Solarzellen ohne und mit ZnO:CIGSe-Mischschicht für Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite verglichen. Das hierfür genutzte Modellsystem der Solarzellen ist in Abschnitt 3.2 beschrieben (Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3).

In Abbildung 6.7 ist die Absorption in zweiseitigen Solarzellen ohne und mit ZnO:CIGSe-Mischschicht dargestellt. Zunächst wird die planare FTO-Referenz betrachtet. Da das Licht zuerst das FTO passiert, werden Wellenlängen < 340 nm, also oberhalb der FTO-Bandlücke, vollständig im FTO-Substrat absorbiert. Somit wird die CIGSe-Absorptionskante bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite für kleine Wellenlängen durch das FTO bestimmt. Längere Wellenlängen als die FTO-Bandlücke werden in das CIGSe transmittiert und können dort absorbiert werden. Im CIGSe werden kurze Wellenlängen, auf Grund des hohen CIGSe-Absorptionskoeffizienten, nahe der FTO/CIGSe-Grenzfläche absorbiert, während lange Wellenlängen in einem größeren Abstand zur FTO/CIGSe-Grenzfläche absorbiert werden. Insbesondere bei langen Wellenlängen (> 700 nm), wo der CIGSe-Absorptionskoeffizient sinkt, treten Interferenzerscheinungen in der Absorption auf, da in diesem Wellenlängenbereich ein größerer Licht-Anteil die CIGSe/CdS/ZnO-Grenzfläche erreicht und dort teilweise reflektiert wird. Licht mit einer Energie unterhalb der CIGSe-Bandlücke wird durch das CIGSe transmittiert.

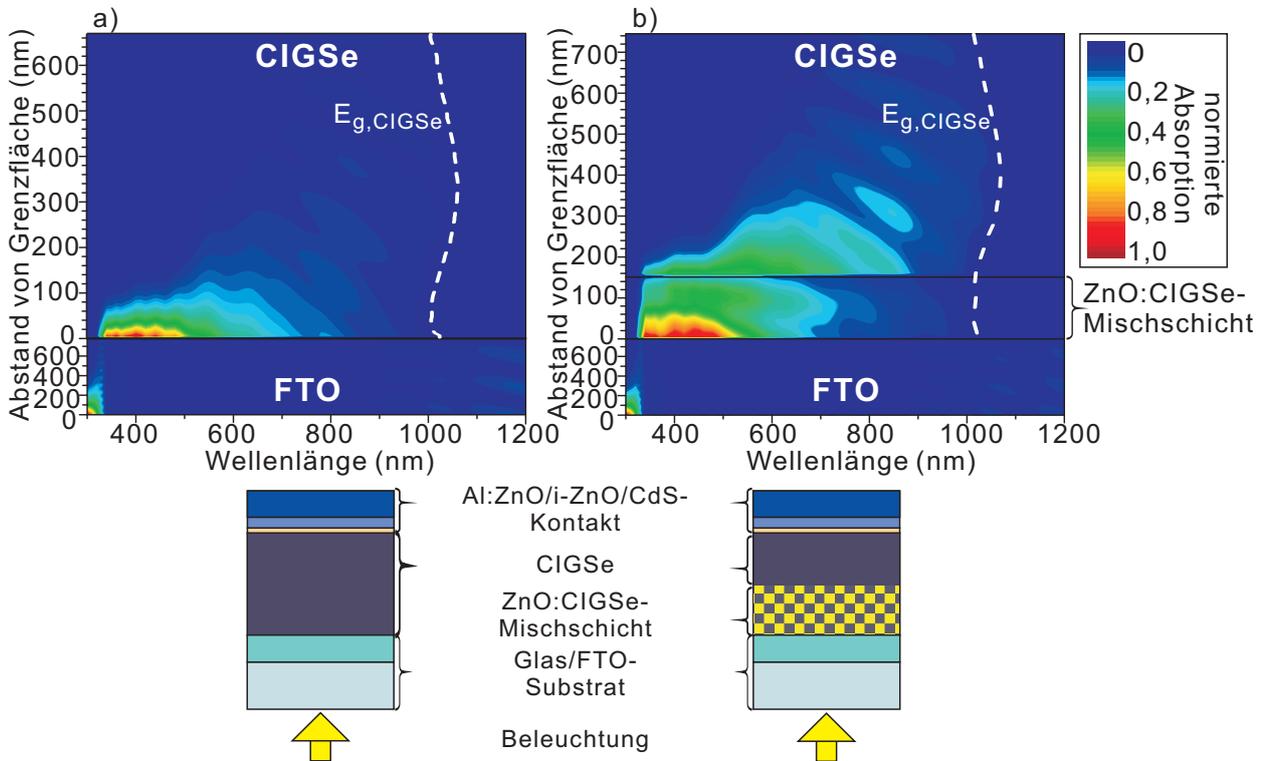


Abbildung 6.7: Absorption (Gleichung 3.12) in den FTO und CIGSe-Schichten von zweiseitigen Solarzellen (Modellsystem in Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3), jeweils normiert auf die maximale Absorption innerhalb der Schicht. Die Absorption der Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite ist dargestellt gegen den jeweiligen Abstand zur Grenzfläche der Schichten (a) ohne und (b) mit einer 150 nm dicken ZnO:CIGSe-Mischschicht mit einem ZnO-Anteil von 50 %. Unten ist der schematische Aufbau der jeweiligen Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung abgebildet.

Im Vergleich zur planaren Referenz sind in Abbildung 6.7 exemplarisch die Ergebnisse für eine ZnO: CIGSe-Mischschicht-Dicke von 150 nm mit einem ZnO-Anteil von 50 % dargestellt. Die Simulationen zeigen die gleiche Absorptionskante bei kurzen Wellenlängen wie mit planarem FTO, da hier Absorption im ZnO der ZnO:CIGSe-Mischschicht vernachlässigt wurde. Wellenlängen zwischen 340 nm und 1100 nm werden im CIGSe absorbiert. Mit ZnO:CIGSe-Mischschicht ist die Absorption auf Grund der geringeren CIGSe-Konzentration in der Mischschicht über ein dickeres Schichtelement verteilt (Abbildung 6.7). Somit wird die Absorption durch die ZnO:CIGSe-Mischschicht von der FTO/CIGSe-Grenzfläche weg und hin zum pn-Übergang verschoben. Die gesamte Absorption steigt leicht (max. +5 %), da die effektive CIGSe-Dicke bei gleicher CIGSe-Menge erhöht und die Reflexionsverluste reduziert werden (Abbildung 6.6).

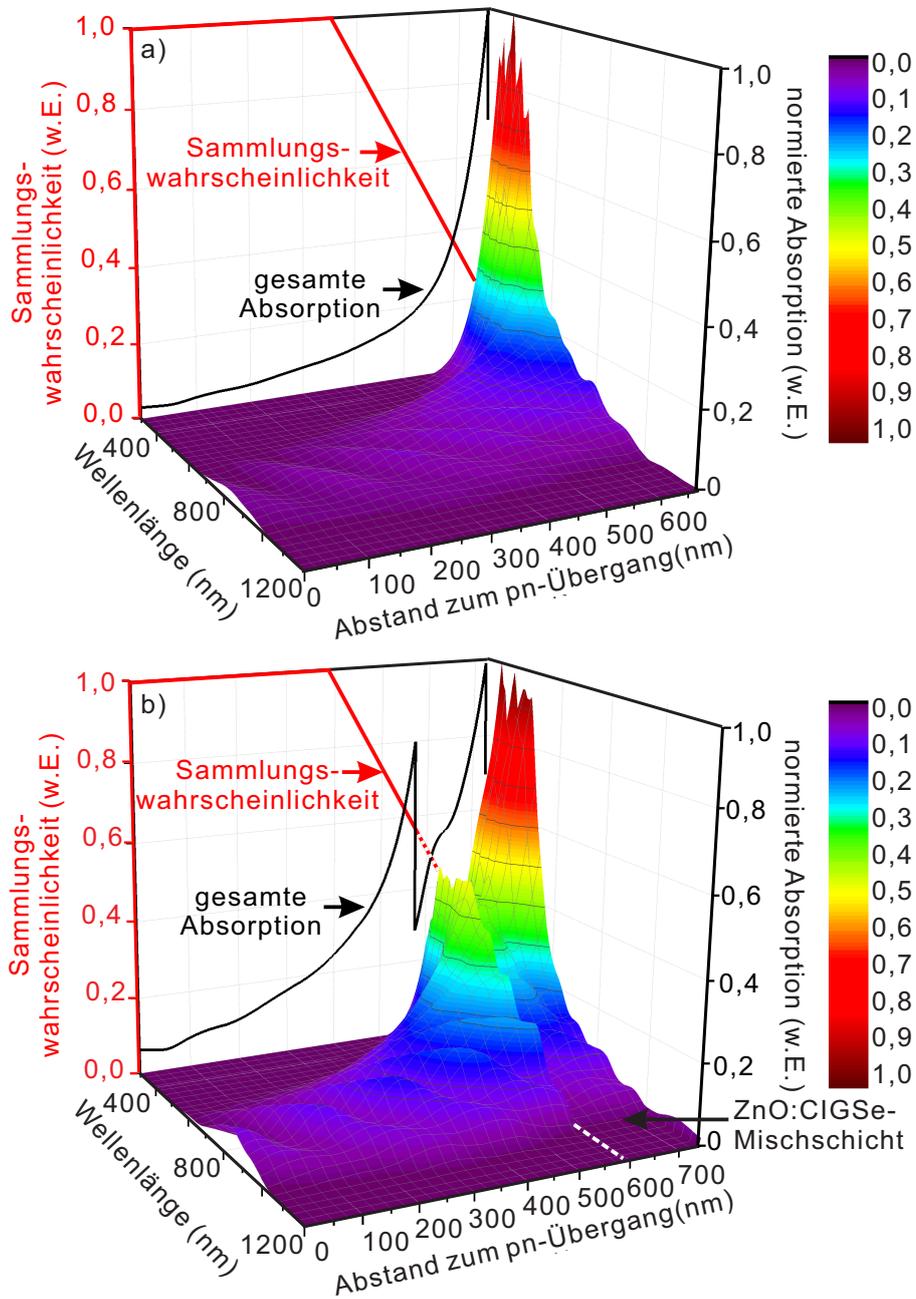


Abbildung 6.8: Normierte Absorption im CIGSe in Abhängigkeit des Abstands vom pn-Übergang bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite (a) ohne und (b) mit einer 150 nm dicken ZnO:CIGSe-Mischschicht mit einem ZnO-Anteil von 50%. Die Absorption wurde mit Gleichung 3.12 bestimmt (Details zum Modellsystem in Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3). Dargestellt ist zusätzlich die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5 mit $w = 350$ nm, $L = 500$ nm, $\tau = 10$ ns und $S_{bc} = 10^5$ cm/s) gegen den Abstand vom pn-Übergang.

Im Folgenden wird der Einfluss der Verschiebung der Absorption näher zum pn-Übergang auf die Ladungsträger-Sammlung betrachtet. In Abbildung 6.8 ist die tiefenaufgelöste Absorption zusammen mit der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C dargestellt. Während die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C außerhalb der Raumladungszone (hier $w_{\text{CIGSe}} = 350 \text{ nm}$, also für $x_{\text{CIGSe}} > 350 \text{ nm}$) mit steigendem Abstand vom pn-Übergang abnimmt (Abbildung 6.8), nimmt die Absorption hingegen mit steigendem Abstand vom pn-Übergang zu. Für planares FTO ist dies in Abbildung 6.8a gezeigt.

Wenn eine ZnO:CIGSe-Mischschicht am Rückkontakt implementiert ist, fällt die Absorption innerhalb der ZnO:CIGSe-Mischschicht vom Rückkontakt in Richtung des pn-Übergangs, der zwischen dem CIGSe und dem Frontkontakt ausgebildet wird, ab (Abbildung 6.8b), wie auch bei der planaren Referenz-Probe. An der Grenzfläche zur reinen CIGSe-Schicht steigt die Absorption jedoch sprunghaft an (Abbildung 6.8b). Innerhalb der reinen CIGSe-Schicht fällt die Absorption wieder kontinuierlich ab, wie auch in der planaren Referenz. Der sprunghafte Anstieg der Absorption ist darauf zurückzuführen, dass die Konzentration des CIGSe-Absorbers an der ZnO:CIGSe-Mischschicht/CIGSe-Grenzfläche abrupt ansteigt, wobei die Höhe des Anstiegs dabei vom ZnO-Anteil und der Dicke der Mischschicht bestimmt wird. Insgesamt wird die Absorption durch die optisch dünnere ZnO:CIGSe-Mischschicht näher zum pn-Übergang geschoben im Vergleich zur planaren Referenz, wobei die Verschiebung durch den ZnO-Anteil und die Dicke der ZnO:CIGSe-Mischschicht bestimmt wird.

Durch die Verschiebung der Absorption werden Ladungsträger näher am pn-Übergang erzeugt, also in Absorber-Tiefen, wo die Sammlungswahrscheinlichkeit hoch ist (Abbildung 6.8). Somit kann die Absorptionsverschiebung durch die ZnO:CIGSe-Mischschicht zu verbesserter Ladungsträger-Sammlung führen. Eine einfache Reduktion der Absorber-Dicke führt auch zu Absorption näher am pn-Übergang und somit verbesserter Ladungsträger-Sammlung bei Beleuchtung von der Rückseite, jedoch wird nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2.7) bei verminderter Absorber-Dicke auch die Gesamt-Absorption reduziert, sodass insgesamt weniger Ladungsträger generiert werden.

6.2.3 Einfluss der Nanostäbchen-Morphologie auf die Absorption, den Anteil der rekombinierten Ladungsträger und die Ladungsträger-Sammlung

Um für verbesserte Stromsammlung die optimale ZnO:CIGSe-Mischschicht und somit ZnO-Nanostäbchen-Morphologie herauszuarbeiten, wird im Folgenden der Einfluss von *unterschiedlichen* ZnO:CIGSe-Mischschichten auf die Photostromsammlung von zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite betrachtet. Dabei wird zunächst die CIGSe-Absorption (Gleichung 3.12) mit der Admittanz-Methode (Abschnitt 3) für zweiseitige Solarzellen ohne und mit ZnO:CIGSe-Mischschicht für

Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite simuliert (Modellsystem in Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3). Durch Wichtung mit der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5, Parameter in Abschnitt 3.2.3) wird aus der gesamten CIGSe-Absorption die theoretische EQE (Gleichung B.11) und der Anteil der rekombinierten Ladungsträger im CIGSe ($A_{\text{CIGSe}}(x) \cdot [1 - \eta_C(x)]$) bestimmt. Die verbesserte Stromsammmlung durch die Verschiebung der Absorption mit der ZnO:CIGSe-Mischschicht wird anhand des Vergleichs von zweiseitigen Solarzellen ohne und mit unterschiedlichen ZnO:CIGSe-Mischschichten evaluiert. Für unterschiedliche ZnO:CIGSe-Mischschichten sind die gesamte CIGSe-Absorption, der Anteil der rekombinierten Ladungsträger sowie die simulierte EQE für zweiseitige Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite in Abbildung 6.9 gezeigt.

Die *Gesamt*-Absorption im CIGSe ändert sich mit unterschiedlichen ZnO:CIGSe-Mischschichten im Vergleich zum planaren FTO nur leicht (Abbildung 6.9 a,b). Die geringen Änderungen sind hauptsächlich auf reduzierte Reflexionsverluste (Abbildung 6.6, Tabelle 6.1), aber auch auf eine vergrößerte effektive Absorber-Dicke mit der ZnO:CIGSe-Mischschicht (bei gleichem CIGSe-Volumen) zurückzuführen. Mit ZnO:CIGSe-Mischschicht wird somit die CIGSe-Absorption, insbesondere für kurze Wellenlängen (< 800 nm), leicht erhöht, wobei der Anstieg mit hohem ZnO-Anteil (≥ 50 %) und dicker Mischschicht (≥ 300 nm) am stärksten ist, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Reduktion der Reflexionsverluste (Tabelle 6.1).

Bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite rekombiniert jedoch ein großer Anteil der im CIGSe erzeugten Ladungsträger (~ 50 %, Abbildung 6.9c,d), wobei der Anteil der rekombinierten Ladungsträger insbesondere bei kurzen Wellenlängen hoch ist und zu langen Wellenlängen abfällt, da mit steigender Wellenlänge die Ladungsträger näher am pn-Übergang und somit in einem Bereich mit hoher Sammlungswahrscheinlichkeit erzeugt werden (Abbildung 6.8).

Im Vergleich zum planaren FTO sinkt mit ZnO:CIGSe-Mischschicht der Anteil der rekombinierten Ladungsträger im gesamten Wellenlängenbereich, insbesondere mit steigendem ZnO-Anteil, da der Licht-Anteil, der innerhalb der Mischschicht und somit in großem Abstand vom pn-Übergang absorbiert wird, sinkt. Die simulierte EQE steigt somit besonders bei kurzen Wellenlängen mit steigendem ZnO-Anteil (Abbildung 6.9e), da hier sowohl die Rekombination deutlich reduziert und auch die Gesamt-Absorption erhöht ist.

6.2 Reflexion, Absorption und Ladungsträger-Sammlung in zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite

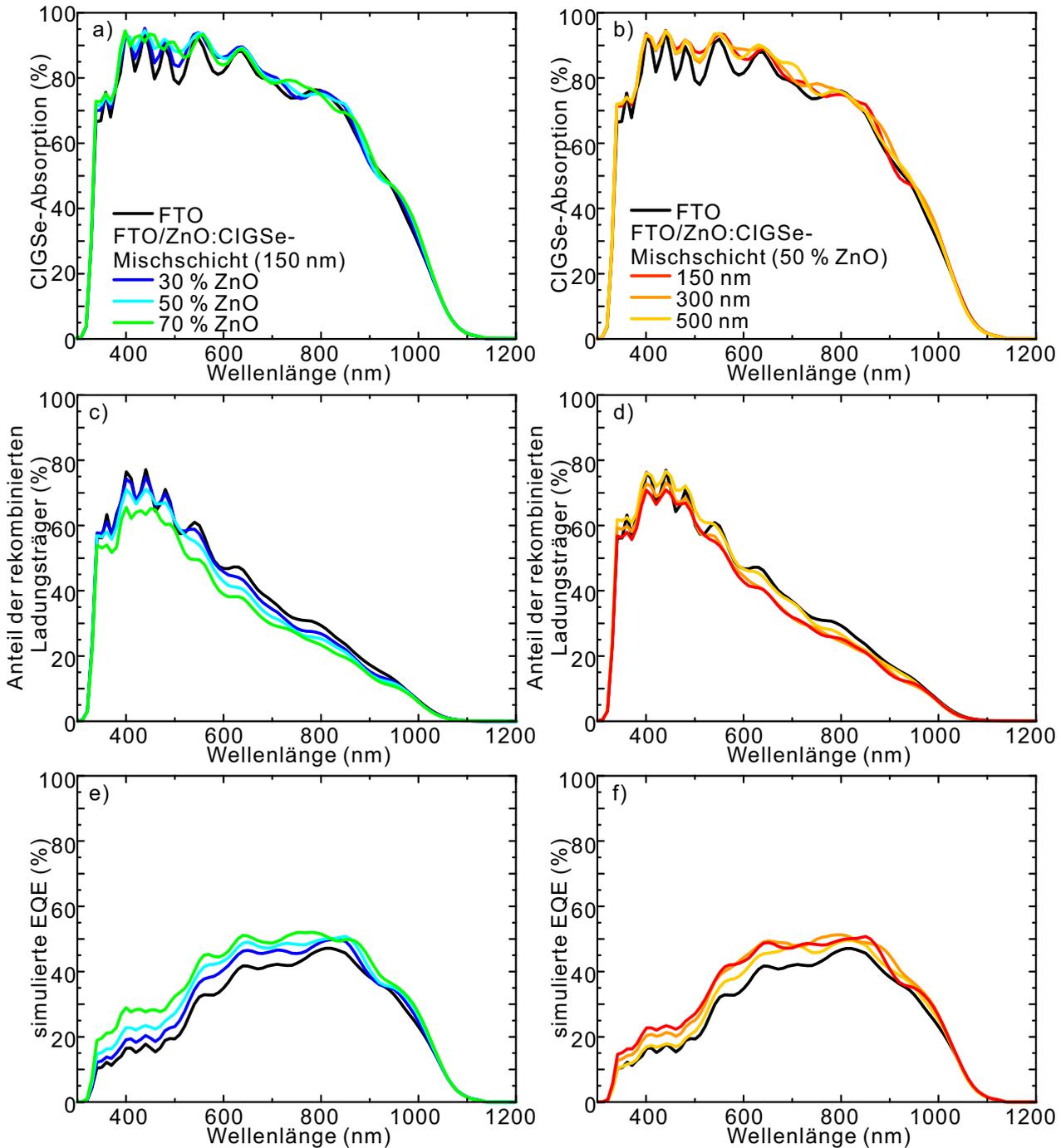


Abbildung 6.9: (a,b) CIGSe-Gesamt-Absorption, (c,d) Rekombinationsverluste im CIGSe und (e,f) simulierte EQE von zweiseitigen Solarzellen aufgetragen gegen die Wellenlänge bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite. Die Spektren sind für unterschiedliche ZnO-Anteile (a,c,e) und ZnO:CIGSe-Mischschicht-Dicken (b,d,f) dargestellt.

Mit steigender Mischschicht-Dicke und geringem ZnO-Anteil ($\leq 50\%$) hingegen werden die Rekombinationsverluste bei kurzen Wellenlängen im Vergleich zum planaren FTO sogar erhöht (Abbildung 6.9d), da mit steigender Mischschicht-Dicke auch der Licht-Anteil, der innerhalb der Mischschicht und somit in großem Abstand vom pn-Übergang absorbiert wird, zunimmt. Dieser Effekt ist mit abnehmendem ZnO-Anteil stärker ausgeprägt. Folglich wird die EQE bei kurzen Wellenlängen mit *dünnere* Mischschicht am effektivsten erhöht, während bei langen Wellenlängen insbesondere für hohe ZnO-Anteile eine mittlere Mischschicht-Dicke (300 nm) die höchste EQE hervorruft (Abbildung 6.9f).

Insgesamt wird die EQE am stärksten mit einer ZnO:CIGSe-Mischschicht mit hohem ZnO-Anteil (70 %) und mittlerer Mischschicht-Dicke (300 nm) erhöht.

6.2.4 Quantitative Abschätzung des J_{SC} -Gewinns durch ZnO-Nanostäbchen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite

In diesem Abschnitt wird der J_{SC} -Gewinn durch die verbesserte Ladungsträger-Sammlung mit ZnO:CIGSe-Mischschicht abgeschätzt, um diesen mit dem anti-reflektierenden Effekt der Nanostäbchen quantitativ zu vergleichen. Dafür wird zunächst der Einfluss des Sonnenspektrums für unterschiedliche ZnO:CIGSe-Mischschichten betrachtet. Anschließend wird die J_{SC} mit und ohne Berücksichtigung der Ladungsträger-Sammlung gezeigt und mit dem J_{SC} -Gewinn durch reduzierte Reflexionsverluste verglichen.

Um den Strom-Gewinn durch die ZnO:CIGSe-Mischschicht quantitativ abzuschätzen, wurde zunächst die simulierte EQE (Abbildung 6.9 e,f) mit dem Sonnenspektrum (AM 1.5, gemäß [55]) gewichtet und daraus die J_{SC} bestimmt (Gleichung B.11 und B.10). Abbildung 6.10 zeigt exemplarisch die J_{SC} für unterschiedliche ZnO-Anteile und Mischschicht-Dicken nach Gewichtung mit der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit. Durch die stark Wellenlängen-abhängige Leistungsverteilung des Sonnenspektrums (AM 1.5) ist die J_{SC} -Verteilung im Vergleich zur EQE (Abbildung 6.9 e,f) modifiziert, sodass Wellenlängen < 500 nm weniger stark zur absoluten J_{SC} beitragen, da hier die Leistung des Sonnenspektrums und somit die Photonenzahl geringer ist, als im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 900 nm. Bei Wellenlängen > 900 nm zeigt sich nur ein geringer Einfluss der Mischschicht. Der Trend für unterschiedliche ZnO:CIGSe-Mischschichten bleibt qualitativ erhalten, wobei die Unterschiede für verschiedene Mischschichten weniger stark ausgeprägt sind als in der EQE. Die reduzierte J_{SC} bei Wellenlängen von ca. 750 nm und 950 nm resultiert aus Absorptionsverlusten im Sonnenspektrum (AM 1.5) durch H_2O in der Atmosphäre.

Um den J_{SC} -Gewinn quantitativ abzuschätzen, wird nun die über den gesamten Wellenlängenbereich (300 nm bis 1200 nm) *integrierte* J_{SC} ohne und mit Berücksichtigung der Sammlungswahrscheinlichkeit betrachtet (Abbildung 6.11 und Tabelle 6.3).

Ohne Berücksichtigung der Sammlungswahrscheinlichkeit wird erwartet, dass die ZnO:

CIGSe-Mischschicht den J_{SC} hauptsächlich durch Reduktion der Reflexionsverluste erhöht. In Übereinstimmung ergibt sich bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite für unterschiedliche ZnO:CIGSe-Mischschichten ein ähnlicher Trend des J_{SC} -Gewinns, wie durch die reduzierte Reflexion erwartet (Tabelle 6.3 und 6.2). Die absoluten Werte für die J_{SC} ohne Berücksichtigung der Sammlungswahrscheinlichkeit sind jedoch sehr hoch (Tabelle 6.3), da hier ein idealer CIGSe-Absorber angenommen wurde, bei dem die Ladungsträger-Sammlung über die gesamte CIGSe-Dicke bei 100 % liegt. Für zweiseitige Solarzellen mit planarem FTO-Rückkontakt ist z.B. die idealisierte J_{SC} aus der gesamten Absorption 28,9 mA/cm² und somit sogar um 0,9 mA/cm² höher als die J_{SC} bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite (siehe Abschnitt 6.1.1), da insbesondere die Absorptionsverluste im FTO geringer sind als in der ZnO/CdS-Fensterschicht. Eine Sammlungswahrscheinlichkeit von 100 % ist jedoch in realen Systemen nicht zu erwarten, sodass die absoluten Werte deutlich überschätzt werden, wenn die Sammlungswahrscheinlichkeit nicht berücksichtigt wird.

Mit Berücksichtigung der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5, Parameter in Abschnitt 3.2.3) sinkt die J_{SC} deutlich (Abbildung 6.11b), da ein großer Anteil der erzeugten Ladungsträger nicht zum Solarzellen-Strom beiträgt, sondern im CIGSe rekombiniert (Abbildung 6.9c,d), wodurch ein realistischer J_{SC} für die zweiseitigen CIGSe-Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite folgt. Für planares FTO ergibt sich somit eine reduzierte J_{SC} von nur 13,9 mA/cm² (Abbildung 6.11b).

Tabelle 6.3: Theoretische, idealisierte J_{SC} von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen für unterschiedliche Nanostäbchen-Morphologien ($d_{ZnO:CIGSe}$ und c_{ZnO}):

$d_{ZnO:CIGSe}$ c_{ZnO}	Theoretische J_{SC} [mA/cm ²]				
	ohne Mischschicht	150 nm	300 nm	500 nm	
0,3	28,9	29,6	29,7	29,6	} gesamte Absorption
0,5		29,9	30,1	30,0	
0,7		29,8	30,2	30,1	
0,3	13,9	15,2	15,0	13,88	} gewichtet mit CF
0,5		16,1	16,2	15,1	
0,7		17,1	17,7	17,1	

Mit ZnO:CIGSe-Mischschicht kann bei Berücksichtigung der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C neben den anti-reflektierenden Eigenschaften auch ein positiver Einfluss durch die Verschiebung der Absorption näher zum pn-Übergang auftreten. Die Simulationen zeigen entsprechend, dass die J_{SC} durch eine ZnO:CIGSe-Mischschicht mit hohem ZnO-Anteil ($\geq 50\%$) deutlich erhöht werden kann (Abbildung 6.11). Bei geringem ZnO-Anteil ist der J_{SC} -Gewinn stark abhängig von der Mischschicht-Dicke, sodass bei dicken Mischschichten im Vergleich zu planarem FTO-Rückkontakt

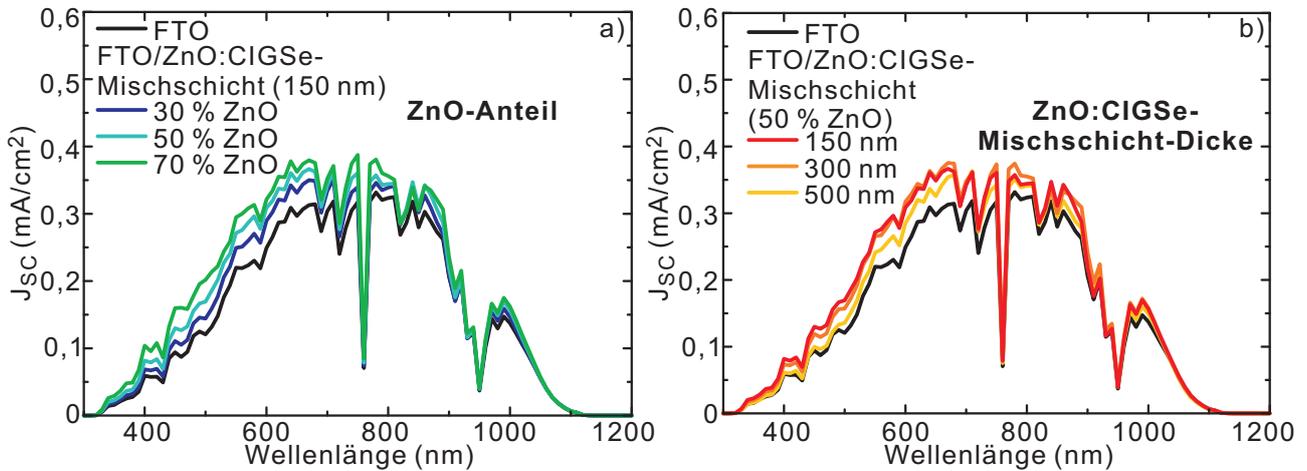


Abbildung 6.10: J_{SC} bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite aufgetragen gegen die Wellenlänge für unterschiedliche (a) ZnO-Anteile und (b) ZnO:CIGSe-Mischschicht-Dicken zusammen mit planarem FTO (schwarz). Die J_{SC} ist jeweils für ein Wellenlängen-Element von 10 nm gegeben.

sogar Strom verloren gehen kann. Mit einer mittleren Mischschicht-Dicke von 300 nm und einem ZnO-Anteil von 70 % wird ein maximaler J_{SC} -Gewinn von 3,8 mA/cm² erwartet (Tabelle 6.4), also ca. Faktor 3 höher als der Gewinn durch reduzierte Reflexionsverluste (Tabelle 6.2). Der maximale J_{SC} -Gewinn mit ZnO:CIGSe-Mischschicht entspricht einem relativen J_{SC} -Gewinn von 28 %, wohingegen durch reduzierte Reflexionsverluste nur ein Gewinn von maximal 11 % erwartet wird. Somit erhöht die ZnO:CIGSe-Mischschicht die J_{SC} von zweiseitigen Solarzellen zum größten Teil durch verbesserte Ladungsträger-Sammlung auf Grund der Absorptionsverschiebung näher zum pn-Übergang.

Insgesamt zeigen die Simulationen von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO:CIGSe-Mischschicht am FTO-Rückkontakt bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite einen deutlichen, positiven Effekt durch die Mischschicht (J_{SC} -Gewinn von bis zu 28 %, Abbildung 6.11), da einerseits die Reflexion reduziert wird (11 %) und da andererseits die Ladungsträger durch die Absorptionsverschiebung zum pn-Übergang effizienter gesammelt werden. Ein ausgeprägter Einfluss der Absorptionsverschiebung wird dabei insbesondere für Absorber mit stark zum Rückkontakt abfallender Sammlungswahrscheinlichkeit erwartet. Zudem zeigen diese Simulationen (Abbildung 6.11), dass ein hoher ZnO-Anteil sowohl für Reduktion der Reflexion als auch für verbesserte Ladungsträger-Sammlung vorteilhaft ist. Bei geringem ZnO-Anteil ist der J_{SC} -Gewinn stark abhängig von der Mischschicht-Dicke und für dicke Mischschichten mit geringem ZnO-Anteil ist der Einfluss sogar negativ, obwohl die Simulation für dicke Mischschichten sogar die besten anti-reflektierenden Eigenschaften erwartet (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Simulation für den J_{SC} -Gewinn auf Grund von reduzierter Reflexion und Verschiebung der Absorption näher zum pn-Übergang für unterschiedliche $d_{ZnO:CIGSe}$ und c_{ZnO} :

$c_{ZnO} \backslash d_{ZnO:CIGSe}$	J_{SC} -Gewinn [mA/cm ²]			
	150 nm	300 nm	500 nm	
0,3	0,7	0,8	0,7	} gesamte Absorption
0,5	1,0	1,2	1,1	
0,7	0,9	1,3	1,2	
0,3	1,3	1,1	-0,02	} gewichtet mit CF
0,5	2,2	2,3	1,2	
0,7	3,2	3,8	3,2	

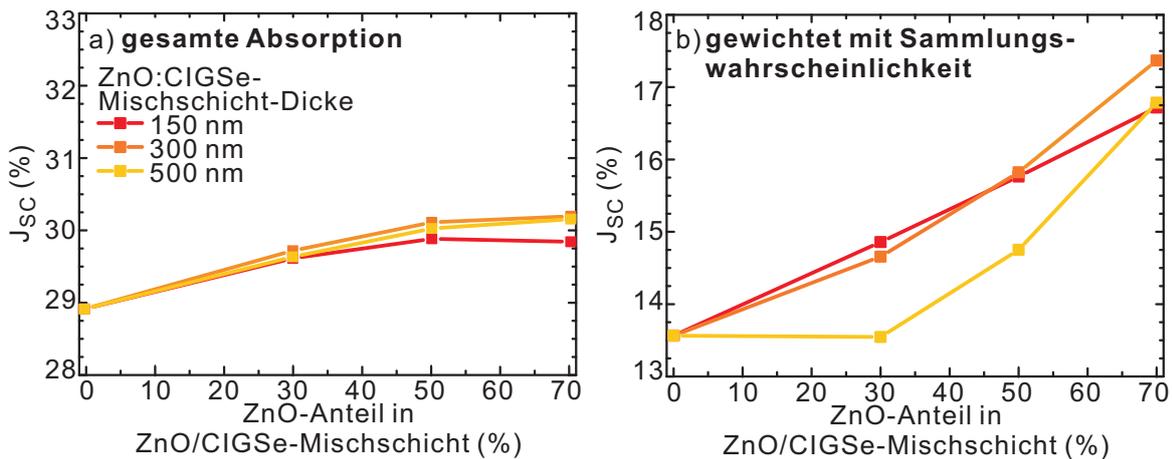


Abbildung 6.11: J_{SC} bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite aufgetragen gegen den ZnO-Anteil in der ZnO:CIGSe-Mischschicht. Die Werte für unterschiedliche Mischschicht-Dicken sind (a) ohne und (b) mit Berücksichtigung der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C gezeigt.

6.3 Theoretische IV-Charakteristik und EQE von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Aus der simulierten J_{SC} für die zweiseitigen Solarzellen mit ZnO:CIGSe-Mischschicht am FTO-Rückkontakt wurde die theoretische, idealisierte IV-Charakteristik (Gleichung 2.17) für Nanostäbchen-Solarzellen berechnet, die zusammen mit der entsprechenden EQE (analog zu Abbildung 6.1, 6.3 und 6.9) für beide Beleuchtungsrichtungen

in Abbildung 6.12 dargestellt ist. Für die simulierten IV-Kennlinien wurde ein Dioden-Faktor $A = 1,5$ und eine Dioden-Sättigungsstromdichte $j_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ angenommen. Der Serien- und Parallelwiderstand, die in realen Solarzellen auftreten, wurden vernachlässigt, wodurch die Solarzellen-Performance überschätzt wird, da ein nicht-idealer Serien- oder Parallelwiderstand z.B. den Füllfaktor der Solarzelle reduzieren kann (Abbildung 2.11).

Die Solarzellen-Parameter, die sich für die zweiseitigen Solarzellen ergeben sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Für beide Beleuchtungsrichtungen zeigt sich für die Modellsysteme (Abbildung 3.2) sowohl ohne als auch mit ZnO:CIGSe-Mischschicht eine ähnliche V_{OC} sowie ein ähnlicher Füllfaktor, trotz der deutlichen Unterschiede in der J_{SC} . Durch den Anstieg der J_{SC} mit ZnO:CIGSe-Mischschicht steigt somit die theoretischen Effizienz der zweiseitigen Solarzellen mit Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite um 0,1 % und für Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite sogar um 1,8 %, was einem relativen Anstieg von 32 % entspricht.

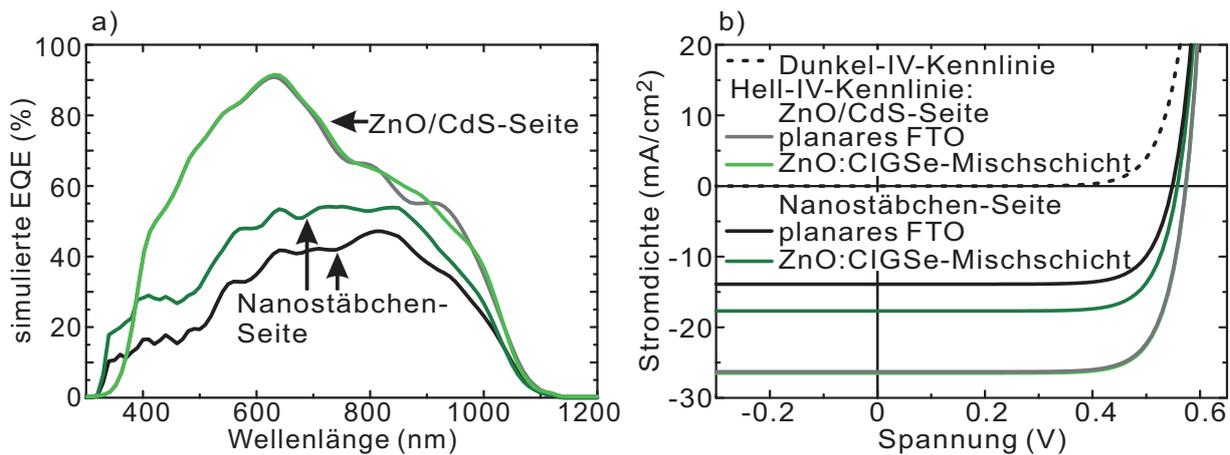


Abbildung 6.12: Theoretische (a) EQE und (b) IV-Kennlinien von zweiseitigen Solarzellen (Glas/FTO/CIGSe/CdS/ZnO/Al:ZnO) ohne und mit ZnO:CIGSe-Mischschicht am FTO-Rückkontakt und einer CIGSe-Dicke von $\sim 0,7 \mu\text{m}$, dargestellt mit für verbesserte Stromsammmlung idealer ZnO:CIGSe-Mischschicht ($c_{\text{ZnO}} = 70 \%$, $d_{\text{ZnO:CIGSe}} = 300 \text{ nm}$). Die Ergebnisse sind für beide Beleuchtungsrichtungen (ZnO/CdS- (hell) und Nanostäbchen-Seite (dunkel)) dargestellt.

Tabelle 6.5: Theoretische Solarzellen-Parameter von idealen zweiseitigen Solarzellen mit ZnO:CIGSe-Mischschicht ($c_{\text{ZnO}} = 70\%$, $d_{\text{ZnO:CIGSe}} = 300\text{ nm}$) und reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($\sim 0,7\ \mu\text{m}$): Werte für J_{SC} , V_{OC} , FF und η der Solarzellen sind gezeigt.

Probe	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]	Beleuchtung
planares FTO	26,3	0,57	77	11,5	} CdS/ZnO-Seite
ZnO:CIGSe- Mischschicht	26,5	0,57	77	11,6	
planares FTO	13,9	0,55	75	5,7	} Nanostäbchen-Seite
ZnO:CIGSe- Mischschicht	17,7	0,56	76	7,5	

Um den optischen Einfluss von dem transparentem Solarzellen-Rückkontakt (FTO) mit einem nicht-transparentem Standard-Mo-Rückkontakt (500 nm Dicke) zu vergleichen, wurden analoge Simulationen von Solarzellen mit Standard-Mo-Rückkontakt und reduzierter CIGSe-Dicke ($d_{\text{CIGSe}} \sim 0,7\ \mu\text{m}$) durchgeführt. Die Solarzellen-Simulationen mit Mo-Rückkontakt zeigen, dass bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite die gesamte CIGSe-Absorption im Vergleich zu den zweiseitigen Solarzellen mit planarem, transparentem FTO-Rückkontakt leicht abnimmt (0,8 %) und sich somit für die Solarzellen auf nicht-transparentem Mo eine leicht reduzierte J_{SC} von 26,1 mA/cm² ergibt, was in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von Rostan et al. [10] zu Solarzellen mit nicht-transparentem Mo-Rückkontakt im Vergleich zu einem semitransparentem (Al:ZnO/15 nm Mo) Rückkontakt ist. Da der Unterschied der J_{SC} zwischen nicht-transparentem Standard-Mo-Rückkontakt und transparentem FTO-Rückkontakt gering ist, ist die theoretische, idealisierte Solarzellen-Effizienz mit Mo-Rückkontakt ähnlich zu der theoretischen Effizienz mit FTO- oder ZnO-Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite.

Insgesamt zeigen die theoretischen IV-Kennlinien und simulierte EQE der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen, dass für die Solarzellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite sowohl ohne als auch mit Nanostäbchen ähnliche Effizienzen erwartet werden, wie Solarzellen mit Standard-Mo-Rückkontakten. Da die zweiseitigen Solarzellen zudem gleichzeitig Licht-Eintrag von der Nanostäbchen-Seite nutzen können, wie z.B. bei hoher Licht-Reflexion an Schnee- oder Sand-bedecktem Boden, wird ein deutlicher Gewinn mit zweiseitigen Solarzellen erwartet. Dabei kann die Implementierung von ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt diesen zusätzlichen Gewinn um ca. 30 % weiter steigern im Vergleich zu einem planarem FTO-Rückkontakt.

6.4 Zusammenfassung der Simulationen von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Zusammenfassend zeigen die Simulationen der Reflexion und tiefenaufgelösten Absorption von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen, dass der optische Einfluss des Rückkontakts bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite sehr gering ist (max. $\pm 1,5\%$ des J_{SC}), auch im Vergleich zu nicht-transparenten Standard-Mo-Rückkontakten.

Bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite, die bei zweiseitigen Solarzellen zusätzlich zur Ladungsträger-Generation beitragen kann, zeigen die Simulationen einen deutlichen Einfluss von ZnO-Nanostäbchen, die zwischen dem TCO (hier FTO) und CIGSe-Absorber am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen implementiert sind: Nanostäbchen können bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite nicht nur die Solarzellen-Reflexion deutlich reduzieren und somit die Gesamt-CIGSe-Absorption erhöhen, sondern auch die Absorption im CIGSe durch die optisch dünnere ZnO-Nanostäbchen:CIGSe-Mischschicht näher an den pn-Übergang schieben. Da die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit zum pn-Übergang steigt, führt die Absorptionsverschiebung durch die ZnO-Nanostäbchen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite zu einer verbesserten Ladungsträger-Sammlung.

Um die theoretisch ideale Nanostäbchen-Morphologie zu identifizieren, wurde der ZnO-Anteil und die Mischschicht-Dicke in den Simulationen variiert. Es wurde gezeigt, dass die Reflexion der Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite am stärksten von langen Nanostäbchen (500 nm) mit einem hohen ZnO-Anteil (70 %) vermindert wird, wobei sich mit diesen Nanostäbchen-Parametern ein theoretischer J_{SC} -Gewinn durch die reduzierte Reflexion von bis zu 11 % im Vergleich zum planaren FTO-Rückkontakt ergibt. Für die gesamte J_{SC} wird hingegen erwartet, dass eine mittlere Nanostäbchen-Länge (300 nm) bei hohem ZnO-Anteil (70 %) den größten J_{SC} -Gewinn (28 %) hervorruft, wobei die Absorptionsverschiebung und somit verbesserte Ladungsträger-Sammlung der dominante Effekt ist. ZnO-Nanostäbchen können also die Effizienz von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke (ca. $0,7\ \mu\text{m}$) bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite um ca. 30 % erhöhen.

7 Machbarkeitsstudie zu zweiseitigen CIGSe-Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Um eine Licht-koppelnde Wirkung von ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke experimentell zu evaluieren, werden in diesem Kapitel zweiseitige CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke (von $2\ \mu\text{m}$ auf $<1\ \mu\text{m}$) und ZnO-Nanostäbchen zwischen dem transparenten Rückkontakt und dem CIGSe-Absorber gezeigt (Schichtaufbau siehe Abbildung 4.1). Die ZnO-Nanostäbchen sollen die Photostrom-Erzeugung bei rückseitiger Beleuchtung erhöhen.

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass ohne Zwischenschicht zwischen den n-ZnO-Nanostäbchen und dem p-CIGSe-Absorber keine funktionierenden Solarzellen hergestellt werden können. Um ohmschen Kontakt zwischen den Nanostäbchen und dem CIGSe zu erzeugen, wurden die Nanostäbchen, in Anlehnung an Ergebnisse von Rostan et al. [10] auf planaren Systemen, mit einer Mo-basierten Zwischenschicht modifiziert, die beim CIGSe-Prozess in Anwesenheit von NaF zu semitransparentem MoSe₂ reagieren soll [10].

Im Folgenden werden zunächst thermodynamische Simulationen der an der ZnO/Mo-Zwischenschicht/CIGSe-Grenzfläche stattfindenden Phasenumwandlungen gezeigt. Anschließend wird die Bedeckung der ZnO-Nanostäbchen mit der Mo-Modifizierung und der Einfluss einer Temperatur-Behandlung ($330\ \text{°C}$) in Selen-Atmosphäre, wie beim CIGSe-Prozess, auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen betrachtet. Die Transmission und Absorption der ZnO-Nanostäbchen mit Mo-Modifizierung wird an Luft untersucht, um parasitäre Absorptionsverluste in den Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen zu evaluieren und die optimale Mo-Schichtdicke zu identifizieren. Davon ausgehend wurden experimentelle zweiseitige Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke (ca. $0,7\ \mu\text{m}$) und Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen als texturiertem, transparentem Rückkontakt realisiert, deren Reflexion, Transmission und Absorption gezeigt wird, um den optischen Einfluss des Nanostäbchen-Rückkontakts zu untersuchen. Schließlich wird die IV-Charakteristik und EQE der Nanostäbchen-Solarzellen betrachtet, um neben dem optischen Einfluss auch die Auswirkung des Nanostäbchen-Rückkontakts auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen zu zeigen. Zuletzt folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse im Hinblick auf die Machbarkeit und den Gewinn von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen.

7.1 Thermodynamische Simulationen der Oberfläche von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen beim CIGSe-Prozess

Um die theoretisch erwarteten chemischen Phasen zu zeigen, die sich an der Oberfläche von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen während der Deposition des CIGSe-Absorbers bilden können, wurden thermodynamische Simulationen durchgeführt, deren Ergebnisse in diesem Kapitel dargestellt sind.

Zunächst werden die Grundlagen für die thermodynamischen Simulationen mit der Software Chemsage betrachtet. Anschließend werden thermodynamische Simulationen des ZnO/MoX_n-Systems in Anwesenheit von Selen gezeigt. Damit wird theoretisch betrachtet, welche chemischen Phasen sich gemäß der Thermodynamik an der Oberfläche von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen in Selen-Atmosphäre bilden, was in Abschnitt 7.2 experimentell untersucht wird. Danach werden Simulationen des ZnO/MoX_n/CIGSe-Systems betrachtet, mit dem insbesondere der Einfluss von Cu, In und Ga im Vergleich zur reinen Selenisierung gezeigt wird.

7.1.1 Grundlagen für die thermodynamischen Simulationen

Im Folgenden werden kurz die Grundlagen für die thermodynamischen Simulationen mit Chemsage (detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der Software in [101]) behandelt.

Chemsage berechnet die auftretenden Phasen sowie deren Stabilität, indem es die freie Gibbs'sche Enthalpie G (Gleichung 7.1) minimiert. Dabei werden die Temperatur und der Druck als konstant angenommen. Die freie Gibbs'sche Enthalpie ist nach [102] definiert als:

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S = H - T \cdot S. \quad (7.1)$$

Hier ist U die innere Energie, p der Druck, V das Volumen, T die Temperatur, S die Entropie und $H = U + p \cdot V$ die Enthalpie. Chemsage minimiert somit folgenden Ausdruck:

$$(dG)_{p,T} = dH - T \cdot dS. \quad (7.2)$$

Die Simulationssoftware geht dabei davon aus, dass alle Ausgangsstoffe homogen miteinander vermengt sind. Diffusionsprozesse und somit auch Kinetik, die chemische Reaktionen beeinflussen können, werden nicht berücksichtigt. Ebenso werden keine *sub*-stöchiometrischen, sondern nur stöchiometrische Verbindungen berücksichtigt.

Die Ausgangsdaten für die Enthalpie H , die Entropie S sowie die Wärmekapazität c_p der unterschiedlichen Phasen, die im System auftreten können, werden einer Da-

tenbank entnommen. Die für das hier betrachtete System relevanten Einträge aus der Datenbank sind im Anhang A.4.0.1 wiedergegeben.

Bei allen Berechnungen mit Chemsage wird der Druck des Systems konstant bei 1 bar gehalten und jeweils die Temperatur in 12 K Schritten von 300 K auf 780 K (also von ca. 30 °C auf ca. 500 °C) erhöht. Somit wird der gesamte Bereich der CIGSe-Deposition abgedeckt.

7.1.2 Thermodynamische Simulationen der Reaktionen zwischen metallischem Mo bzw. Mo-Oxiden und ZnO in Selen-Atmosphäre

In den experimentellen Solarzellen wird eine Mo-Modifizierung auf die ZnO-Nanostäbchen aufgebracht. Die Mo-Modifizierung besteht dabei aus einer dünnen (ca. 10 nm) metallischen Mo-Schicht. Da die Proben an Luft transportiert wurden, wird zunächst untersucht, welche Phasen sich auf den Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen bilden können. Dabei wird auch der Einfluss von Sauerstoff geprüft. ZnO wird in diesen Simulationen im Überschuss (5 mol im Vergleich zu 1 mol Mo-haltigen Phasen) angeboten, da die Mo-Menge auf den Nanostäbchen nur sehr gering ist im Vergleich zur ZnO-Menge. Von Interesse sind bei diesen Betrachtungen insbesondere Phasen, die im betrachteten Temperaturbereich als stabile Feststoffe auftreten. Gasphasen werden bei den folgenden Betrachtungen nicht angegeben.

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Chemsage-Simulation der Mo-Modifizierung auf ZnO-Nanostäbchen: Es sind die Ausgangsstoffe angegeben sowie bei Reaktionen die stabilen Phasen mit ihrer Stoffmenge gezeigt. Dabei wurde keine Temperaturabhängigkeit in dem betrachteten Bereich (30-500 °C) festgestellt.

System	Ausgangsstoffe	Produkte
TD1	5 mol ZnO + 1 mol Mo	stabil
TD2	5 mol ZnO + 1 mol Mo + 5 mol O ₂	5 mol ZnO + 1 mol MoO ₃
TD3	5 mol ZnO + 1 mol MoO ₂	stabil
TD4	5 mol ZnO + 1 mol MoO ₂ + 5 mol O ₂	5 mol ZnO + 1 mol MoO ₃
TD5	5 mol ZnO + 1 mol MoO ₃	stabil

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Chemsage-Simulation von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen in Anwesenheit von Selen: Es sind die Ausgangsstoffe angegeben sowie bei Reaktionen die stabilen Phasen mit ihrer Stoffmenge gezeigt. Dabei wurde keine Temperaturabhängigkeit in dem betrachteten Bereich (30-500 °C) festgestellt.

System	Ausgangsstoffe	Produkte
TD6	5 mol ZnO + 7 mol Se	stabil
TD7	1 mol Mo + 7 mol Se	1 mol MoSe ₂ + 5 mol Se
TD8	1 mol MoO ₂ + 7 mol Se	stabil
TD9	1 mol MoO ₃ + 7 mol Se	stabil
TD10	5 mol ZnO + 1 mol Mo + 7 mol Se	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ mol ZnO} + 2 \text{ mol ZnSe} + \\ 1 \text{ mol MoO}_2 + 5 \text{ mol Se} \end{array} \right.$
TD11	5 mol ZnO + 1 mol MoO ₂ + 7 mol Se	stabil
TD12	5 mol ZnO + 1 mol MoO ₃ + 7 mol Se	stabil

Die Ergebnisse der thermodynamischen Simulationen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. In dem betrachteten Temperaturbereich treten keine temperaturabhängigen Änderungen auf. Im betrachteten Temperaturbereich sind ZnO und metallisches Mo stabil (TD1, Tabelle 7.1), wenn kein O₂ verfügbar ist, wobei jedoch keine substöchiometrischen Verbindungen in den Simulationen berücksichtigt werden. Ebenso ist ZnO mit MoO₂ oder MoO₃ stabil (TD3 und TD5, Tabelle 7.1). Wenn jedoch O₂ verfügbar ist, z.B. durch Transport der Proben an Luft, ist die Umwandlung von metallischem Mo zu MoO₃ thermodynamisch begünstigt (TD2 und TD4, Tabelle 7.1).

Im Folgenden wird nun betrachtet, welche Auswirkungen eine Temperaturbehandlung in Anwesenheit von Se auf die Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen hat. Dafür wurden dem oben betrachteten System 7 mol Se beigelegt, wobei die Se-Menge so groß ist, dass sowohl das Zn als auch das Mo mit dem Se reagieren kann.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Simulationen von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen in Anwesenheit von Se sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass ZnO und Se im betrachteten Temperaturbereich (ca. 30-500 °C) stabil sind (TD6, Tabelle 7.2). Liegt ausschließlich metallisches Mo vor, reagiert dieses zu MoSe₂ (TD7, Tabelle 7.2). Mo-Oxide (MoO₂ und MoO₃) hingegen bleiben in Anwesenheit von Se stabil in ihrer Phase und verhindern somit die Bildung von MoSe₂, auch wenn zusätzlich ZnO anwesend ist (TD8, TD9, TD11 und TD12, Tabelle 7.2). Ist jedoch metallisches Mo zusammen mit ZnO und Se vorhanden, bildet das metallische Mo, mit dem Sauerstoff vom ZnO, MoO₂ und das frei werdende Zn reagiert gleichzeitig zu ZnSe (TD10, Tabelle 7.2).

Wenn Se also sowohl mit metallischem Mo als auch mit ZnO reagieren kann, z.B.

bei unvollständiger Bedeckung der ZnO-Nanostäbchen mit der Mo-Schicht, wird die Bildung von ZnSe durch metallisches Mo, auf Grund der hohen thermodynamischen Stabilität der Mo-Oxide, begünstigt.

7.1.3 Einfluss von Cu, In und Ga auf die Reaktionen zwischen metallischem Mo bzw. Mo-Oxiden und ZnO in Selen-Atmosphäre

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Cu, In und Ga auf die Phasenbildung an der Oberfläche von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen gezeigt. Dafür wird ZnO zusammen mit metallischem Mo bzw. Mo-Oxiden (MoO_2 und MoO_3) sowie Cu, In und Ga in Selen-Atmosphäre betrachtet. Wie bei den vorherigen Betrachtungen (Abschnitt 7.1.2) werden 5 mol ZnO, 1 mol Mo-haltige Phasen und 7 mol Se angeboten. Zudem werden dem System 1 mol Ga bzw. In (bzw. jeweils 0,5 mol, wenn Ga und In zusammen auftreten) und 1 mol Cu hinzugefügt. Die Reaktionen von Cu, In und/oder Ga mit dem ZnO und den Mo-basierten Phasen werden dabei auch getrennt betrachtet.

ZnO im CIGSe-Prozess

Die Ergebnisse dieser thermodynamischen Simulationen für das ZnO/MoX_n/CIGSe-System sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Nach diesen Simulationen ist ZnO nicht nur in Anwesenheit von Cu oder Ga stabil, sondern auch, wenn zusätzlich Se vorhanden ist (TD13 und TD15, Tabelle 7.3). Cu und Ga bilden in Selen-Atmosphäre Selenverbindungen (GaSe_2 bzw. CuSe). Werden Cu und Ga zusammen mit dem ZnO und Se angeboten, bleibt das ZnO stabil und es bildet sich CuGaSe_2 -Absorber (TD16, Tabelle 7.3).

Wird dem ZnO hingegen In statt Cu oder Ga beigefügt, ist das ZnO nur ohne Se stabil. In Anwesenheit von Se reagiert das In, mit dem Sauerstoff des ZnO, zu In_2O_3 und das freiwerdende Zn bildet mit dem Se ZnSe (TD14, Tabelle 7.3). Wenn zusätzlich Cu anwesend ist, reagiert dieses zu CuSe , während sich weiterhin In_2O_3 und ZnSe bilden (TD17, Tabelle 7.3). CuInSe_2 wird bei diesem System nicht erwartet.

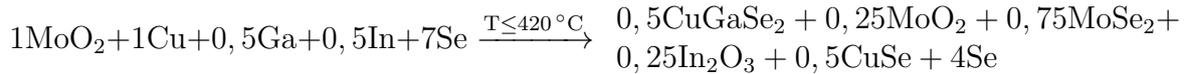
Die Simulationen zeigen also, dass nur in Anwesenheit von In an der Grenzfläche unerwünschte Umwandlungen zu In_2O_3 und ZnSe thermodynamisch günstig sind.

Mo-Modifizierung im CIGSe-Prozess

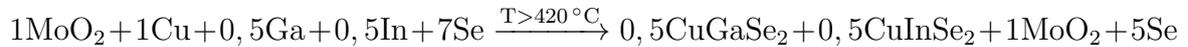
Metallisches Mo in Anwesenheit von Se, Cu, In und Ga reagiert zu MoSe_2 , während sich gleichzeitig CuGaSe_2 sowie CuInSe_2 bilden (TD18, Tabelle 7.3). Wenn hingegen Mo-Oxide (MoO_2 oder MoO_3) in Anwesenheit von Se, Cu, In und Ga betrachtet werden, laufen mehrere chemische Reaktionen ab:

Mit MoO₃ (TD20, Tabelle 7.3) reagiert das In mit dem Sauerstoff des MoO₃ zu In₂O₃, welches somit teilweise zu MoO₂ reduziert wird. Das Ga bildet mit dem Cu und Se CuGaSe₂, während das überschüssige Cu zu CuSe reagiert.

Für MoO₂ hingegen (TD19, Tabelle 7.3) ergeben sich temperaturabhängige Unterschiede in den erwarteten Phasen: Bei Temperaturen $\leq 420^\circ\text{C}$ bildet sich, wie auch in Anwesenheit von MoO₃, In₂O₃ mit dem Sauerstoff des MoO₂. Das reduzierte Mo bildet dann MoSe₂. Zudem bilden sich CuGaSe₂ und CuSe.



Bei Temperaturen $> 420^\circ\text{C}$ bleibt das MoO₂ stabil und es bilden sich die gewollten CuGaSe₂- und CuInSe₂-Phasen. Die Bildung von CuSe wird hier nicht erwartet.



Diese Simulationen zeigen also, dass In auch in diesem System, durch die hohe thermodynamische Stabilität von In₂O₃, ungewollte Fremdphasen begünstigt, wenn Sauerstoff im System verfügbar ist.

ZnO mit Mo-Modifizierung im CIGSe-Prozess

Wenn sowohl ZnO als auch metallisches Mo in Anwesenheit von Cu, In, Ga und Se angeboten werden, bilden sich sowohl MoO₂ als auch In₂O₃ mit dem Sauerstoff des ZnO, während das freiwerdende Zn zu ZnSe reagiert (TD20, Tabelle 7.3). Zudem bildet sich CuGaSe₂. Überschüssiges Cu reagiert zu CuSe, wie auch bei den Systemen TD17 und TD19.

Wird diesem System MoO₂ statt dem metallischen Mo beigelegt (TD21, Tabelle 7.3), ergeben sich die gleichen Phasen wie in TD20. Jedoch ist die gebildete ZnSe-Menge geringer.

Bei Zugabe von MoO₃ statt MoO₂ bzw. metallischem Mo (TD22, Tabelle 7.3), wird die Bildung von ZnSe unterdrückt. Stattdessen reagiert das In mit dem Sauerstoff vom MoO₃, das teilweise zu MoO₂ reduziert wird.

Diese Simulationen zeigen, dass auch für das System mit ZnO und Mo (metallisch oder oxidiert) insbesondere In zu unerwünschter Fremdphasenbildung führen kann.

7.1 Thermodynamische Simulationen der Oberfläche von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen beim CIGSe-Prozess

Tabelle 7.3: Ergebnisse der Chemsage-Simulation von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen im CIGSe-Prozess: Es sind die Ausgangsstoffe angegeben sowie bei Reaktionen die stabilen Phasen mit ihrer Stoffmenge gezeigt. Dabei wurde keine Temperaturabhängigkeit in dem betrachteten Bereich (30-500 °C) festgestellt.

System	Ausgangsstoffe	Produkte
TD13	5 mol ZnO + 7 mol Se+ 1 mol Ga	{ 5 mol ZnO + 0,5 mol GaSe ₂ + 5,5 mol Se
TD14	5 mol ZnO + 7 mol Se+ 1 mol In	{ 3,5 mol ZnO + 1,5 mol ZnSe+ 0,5 mol In ₂ O ₃ + 5,5 mol Se
TD15	5 mol ZnO + 7 mol Se+ 1 mol Cu	{ 5 mol ZnO + 1 mol CuSe+ 6 mol Se
TD16	5 mol ZnO + 7 mol Se+ 1 mol Ga + 1 mol Cu	{ 5 mol ZnO + 1 mol CuGaSe ₂ + 5 mol Se
TD17	5 mol ZnO + 7 mol Se+ 1 mol In + 1 mol Cu	{ 3,5 mol ZnO + 1,5 mol ZnSe + 1 mol CuSe 0,5 mol In ₂ O ₃ + 4,5 mol Se
TD18	1 mol Mo + 7 mol Se+ 0,5 mol Ga + 0,5 mol In+ 1 mol Cu	{ 0,5 mol CuGaSe ₂ + 0,5 mol CuInSe ₂ + 1 mol MoSe ₂ + 3 mol Se
TD19	1 mol MoO ₂ + 7 mol Se+ 0,5 mol Ga + 0,5 mol In+ 1 mol Cu	{ <i>Spezialfall</i> temperaturabhängige Reaktionen
TD20	1 mol MoO ₃ + 7 mol Se+ 0,5 mol Ga + 0,5 mol In+ 1 mol Cu	{ 0,5 mol CuGaSe ₂ + 0,5 mol CuSe+ 5,5 mol Se + 0,25 mol In ₂ O ₃ + 0,75 mol MoO ₂ + 0,25 mol MoO ₃
TD21	5 mol ZnO + 7 mol Se+ 1 mol Mo + 0,5 mol Ga+ 0,5 mol In + 1 mol Cu	{ 0,5 mol CuGaSe ₂ + 0,5 mol CuSe+ 2,25 mol ZnO + 2,75 mol ZnSe+ 1 mol MoO ₂ + 2,75 mol Se+ 0,25 mol In ₂ O ₃
TD22	5 mol ZnO + 7 mol Se+ 1 mol MoO ₂ + 0,5 mol Ga+ 0,5 mol In + 1 mol Cu	{ 0,5 mol CuGaSe ₂ + 0,5 mol CuSe+ 4,25 mol ZnO + 0,75 mol ZnSe+ 1 mol MoO ₂ + 4,75 mol Se+ 0,25 mol In ₂ O ₃
TD23	5 mol ZnO + 7 mol Se+ 1 mol MoO ₃ + 0,5 mol Ga+ 0,5 mol In + 1 mol Cu	{ 0,5 mol CuGaSe ₂ + 0,5 mol CuSe+ 5 mol ZnO + 5,5 mol Se+ 0,75 mol MoO ₂ + 0,25 mol MoO ₃ + 0,25 mol In ₂ O ₃

Zusammenfassend wird deutlich, dass die hohe thermodynamische Stabilität von Mo-Oxiden und In_2O_3 zu ZnSe-Bildung führen kann und durch die Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung von MoSe_2 thermodynamisch ungünstig wird. Experimentell ist zu erwarten, dass die metallische Mo-Schicht zumindest teilweise durch den Transport in Luft oxidiert wird, was zu unerwünschter In_2O_3 -Bildung im Absorber-Prozess führen kann. Dadurch, dass jedoch im Absorber-Prozess zuerst nur Ga in Selen-Atmosphäre aufgedampft wird, wird diese Fremdphasenbildung durch den Prozessablauf erschwert. Unvollständige Bedeckung der ZnO-Nanostäbchen mit der Mo-basierten Schicht, die somit direkten Kontakt von ZnO mit Selen ermöglicht, kann jedoch in Anwesenheit von metallischem Mo zu ungewollter ZnSe-Bildung führen. Bei vollständiger Bedeckung der Nanostäbchen mit der Mo- bzw. Mo-Oxid-Schicht und vernachlässigbarer Se-Diffusion durch die Mo-Schicht zum ZnO, wird hingegen die Bildung der gewünschten MoSe_2 - und Chalkopyrit-Phasen erwartet.

7.2 Oberflächen-Modifizierung von MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen in Selen-Atmosphäre

Hier wird der Einfluss einer Selenisierung in Anwesenheit von NaF auf die Bedeckung der Nanostäbchen mit der Mo-basierten Zwischenschicht und chemische Zusammensetzung der Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen (Details zur Präparation in Tabelle 4.5) betrachtet, um Oberflächen-Modifizierungen von MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen, unter Bedingungen wie beim CIGSe-Prozess, zu zeigen.

Zunächst wird experimentell insbesondere die Selenisierung ohne und mit NaF untersucht, da aus der Literatur bekannt ist, dass in planaren Systemen NaF (i) zur Umwandlung von metallischem Mo zu semitransparentem MoSe_2 ($E_g = 1,6 \text{ eV}$ [103]) notwendig ist [10], jedoch auch (ii) bei direktem Kontakt von ZnO und CIGSe zu ungewollter Fremdphasenbildung (ZnSe und In_2O_3) an der ZnO/CIGSe-Grenzfläche führt [104].

Um den Einfluss der Selenisierung auf Mo-modifizierte ZnO-Nanostäbchen zu untersuchen und die für die Nanostäbchen-basierten Solarzellen-Rückkontakte optimale Mo-Menge zu identifizieren, wurden Mo-beschichtete ZnO-Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten mit 30 nm ZnO präpariert und ohne sowie mit NaF unter Bedingungen wie im CIGSe-Prozess (Abschnitt 4.4) für 15 min bei 330 °C selenisiert (Kapitel 4.3, Details zur Präparation in Tabelle 4.5). Damit die Übertragbarkeit der Oberflächenanalysen auf die experimentellen Solarzellen möglichst hoch ist, wurde eine ähnliche NaF-Menge ($2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) wie für die CIGSe-Behandlung gewählt (Tabelle 4.6). Der Transport zur Selenisierung erfolgte dabei, wie auch bei den Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen für Solarzellen, an Luft. Die Oberflächen der Mo-modifizierten ZnO-

Nanostäbchen wurden schließlich vor und nach der Selenisierung mit und ohne NaF mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Rontgenbeugungsspektroskopie (XRD) untersucht.

7.2.1 Chemische Zusammensetzung der Oberfläche von MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der XPS-Analyse von Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen vor und nach Selenisierung gezeigt (Mo₄, Mo₁₀ und Mo₂₀, Details zur Präparation in Tabelle 4.5). Die XPS-Spektren wurden an der CISSY-Anlage (Details z.B. in [104]) am Institut für Heterogene Materialsysteme in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Lauer mann aufgenommen. Zur Anregung der Photoelektronen wurde Mg K_α-Strahlung (1253,6 eV) verwendet. Das XPS-Mo 3d-Signal der Probe mit 10 μg·cm⁻² Mo ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Vor der Selenisierung werden drei Mo-Komponenten (Mo_I, Mo_{II}, Mo_{III}) beobachtet, wobei diese jeweils aus einem Doublet des 3d_{3/2}- und 3d_{5/2}-Signals bestehen (Abbildung 7.1). Dabei ist der Abstand zwischen dem 3d_{3/2}- und dem 3d_{5/2}-Signal 3,1 eV [105, 106], während das relative Intensitätsverhältnis von 3d_{3/2}:3d_{5/2} auf Grund der Anzahl der Elektronenorbitale 2:3 beträgt. Die Positionen und die relativen Anteile der XPS-Signale der Mo-Komponenten sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst und werden nach Braunger et al. [107] metallischem Mo (Mo_I), MoO₂ (Mo_{II}) und MoO₃ (Mo_{III}) zugeordnet. Die Mo_I-Komponente ist am stärksten ausgeprägt, während die Mo_{III}-Komponente den geringsten Anteil ausmacht (siehe Tabelle 7.4).

Für eine geringere Mo-Menge von 4 μg·cm⁻² zeigt sich im Gegensatz zur dickeren Mo-Schicht (10 μg·cm⁻²) die Mo_{III}-Komponente als Hauptkomponente, während die Mo_I-Komponente nur sehr schwach detektiert wurde (Daten nicht gezeigt). Die Mo_{II}-Komponente konnte bei dieser Probe nicht identifiziert werden.

Insgesamt bildet sich bei kleinen Mo-Mengen auf ZnO-Nanostäbchen also hauptsächlich MoO₃. Die Mo-Oxid-Bildung ist in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Simulationen (Tabelle 7.1). Mit steigender Mo-Menge nimmt der Anteil von MoO₂ und metallischem Mo zu und kann dabei einerseits direkt an der ZnO/Mo-Grenzfläche durch Sauerstoff-Diffusion vom ZnO zur Mo-Schicht oder andererseits durch den Transport an Luft erfolgen. Der zweite Prozess ist dabei nach den thermodynamischen Simulationen günstiger, wobei in den Simulationen jedoch nicht berücksichtigt wird, dass ZnO leicht sub-stöchiometrische Verbindungen, unter Abgabe von Sauerstoff, eingeht (Abschnitt 2.3.2.1). Die unvollständige Oxidation bei höheren Mo-Dicken ist dabei eher auf Diffusionslimitierungen bei Raumtemperatur als auf mangelnde Sauerstoff-Verfügbarkeit zurückzuführen.

Neben dem Mo 3d-Signal ist, auch für die Probe mit 10 μg·cm⁻² Mo, deutlich das Zn 2p-XPS-Signal messbar (Abbildung 7.2). Das deutet darauf hin, dass die Mo-Schicht auf den ZnO-Nanostäbchen nicht geschlossen ist.

Um den Effekt der Selenisierung auf die Mo-Zwischenschicht zu untersuchen, wurden die Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen selenisiert (MoSe_4 , MoSe_{10} , MoSe_{20} , Präparation siehe Tabelle 4.5). Die Gesamtintensität des Mo 3d-Signals ist vor und nach der Selenisierung vergleichbar. Die selenisierte Probe (MoSe_{10}) weist neben Mo_I - Mo_{III} zum Einen eine deutliche Se 3s-Komponente bei einer Bindungsenergie von 229,7 eV und zum Anderen eine weitere Mo-Komponente (Mo_{IV}) bei 228,8 eV bzw. 231,9 eV auf (Abbildung 7.1b). In Übereinstimmung mit Braunger et al. [107] wird die Mo_{IV} -Komponente MoSe_2 zugeordnet. Nach der Selenisierung ist die Mo_{IV} -Komponente am stärksten ausgeprägt, während der Anteil von Mo_I und Mo_{III} stark gesunken ist (Tabelle 7.4), was zumindest teilweise in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Simulationen ist (Tabelle 7.2). Der relative Mo_{II} -Anteil ist hingegen nur leicht gesunken. Nach Selenisierung weisen die mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen also MoSe_2 , aber auch noch deutliche Signale von metallischem Mo und Mo-Oxid auf.

Tabelle 7.4: Bindungsenergien (BE) und relativer Anteil der Mo 3d- ($\text{Mo}_x/\Sigma \text{Mo}_x$) und Se 3s-Komponenten ($\text{Se 3s}/\Sigma \text{Mo}_x$) im XPS-Signal von Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen vor und nach Selenisierung mit und ohne NaF.

Komponente	Phase [107]	BE	BE	Mo_{10}	MoSe_{10}	$\text{Mo}_{\text{NaF},10}$
		Mo 3d _{3/2} [eV]	Mo 3d _{5/2} [eV]	rel. Anteil [%]	rel. Anteil [%]	rel. Anteil [%]
Mo_I	met. Mo	231,25	228,15	45	23	11
Mo_{II}	MoO_2	232,15	229,05	33	29	—
Mo_{III}	MoO_3	232,60	232,50	22	8	44
Mo_{IV}	MoSe_2	231,90	228,80	—	39	45

Komponente	Phase	BE		rel. Anteil	rel. Anteil	rel. Anteil
		[eV]		zu Mo 3d [%]	zu Mo 3d [%]	zu Mo 3d [%]
Se 3s	$\text{ZnSe}/\text{Mo}_x\text{Se}_x$	229,65	—	—	5	82

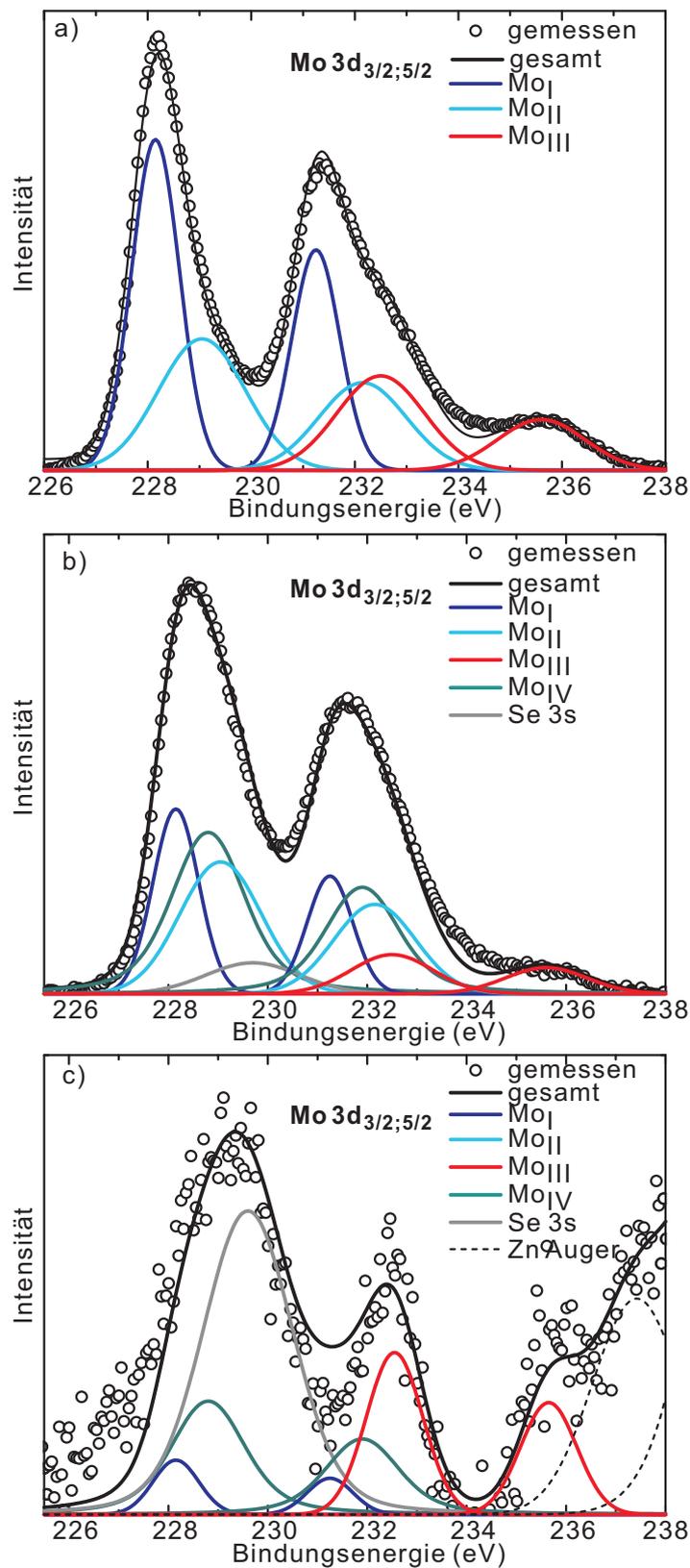


Abbildung 7.1: Mo 3d-XPS-Signale von ZnO-Nanostäbchen mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo beschichtet (a) und selenisiert ohne (b) und mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF (c).

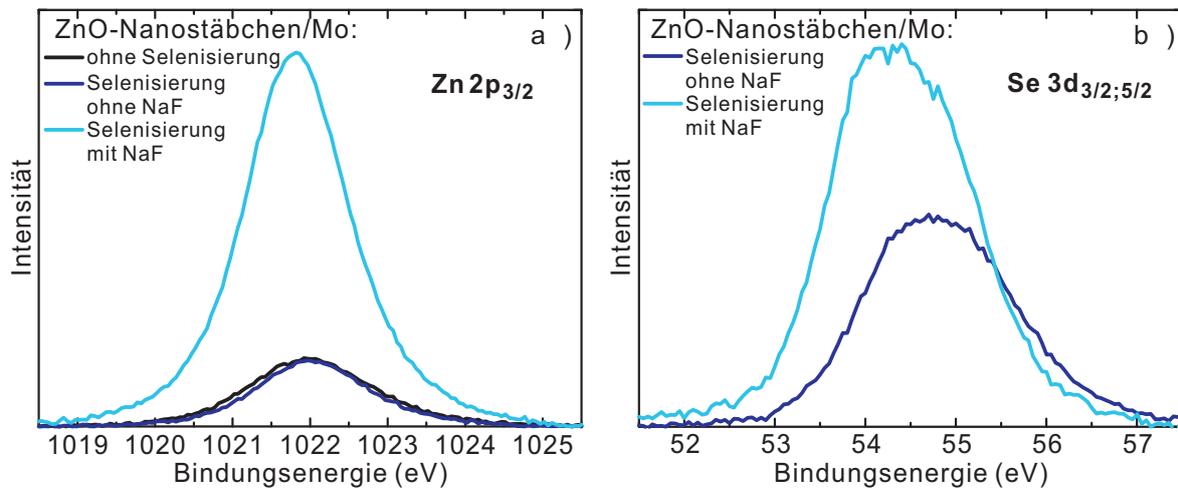


Abbildung 7.2: (a) Zn 2p-Signal (b) und Se 3d-Signal von ZnO-Nanostäbchen mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo beschichtet (schwarz) und selenisiert ohne (blau) und mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF (hellblau).

Auch bei den selenisierten, Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen ist das Zn 2p-Signal messbar (Abbildung 7.2). Die Signalstärke des Zn 2p bleibt dabei vor und nach Selenisierung konstant, was darauf hinweist, dass die Mo-Bedeckung der ZnO-Nanostäbchen durch die Selenisierung ohne NaF nicht signifikant modifiziert wird.

Um den Einfluss von NaF auf die Selenisierung der mit unterschiedlichen Mo-Mengen beschichteten ZnO-Nanostäbchen zu prüfen, wurden die Proben vor der Selenisierung mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF bedampft ($\text{Mo}_{\text{NaF},4}$, $\text{Mo}_{\text{NaF},10}$, $\text{Mo}_{\text{NaF},20}$, Präparation siehe Tabelle 4.5). Nach Selenisierung mit NaF ist die Gesamtintensität des Mo 3d-Signals deutlich geringer (Faktor 15) als vor Selenisierung bzw. nach Selenisierung ohne NaF, wodurch der Fehler bei der Anpassung der Komponenten höher als bei den Proben ohne NaF ist. Bei der mit NaF selenisierten Probe mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo werden nur Signale der Mo_{I} -, Mo_{III} - und Mo_{IV} -Komponenten sowie ein dominantes Se 3s-Signal (ca. 82 % der Intensität aller Mo 3d-Signale) detektiert, jedoch kein Signal der Mo_{II} -Komponente. Die Mo_{III} - und Mo_{IV} -Komponenten weisen etwa den gleichen Anteil im Mo 3d-Signal auf, während Mo_{I} deutlich schwächer ausgeprägt ist (Tabelle 7.4). Es werden also auch bei Selenisierung mit NaF neben MoSe_2 noch metallisches Mo und MoO_3 detektiert, allerdings ist der Anteil des metallischen Mo wesentlich geringer als für die Probe ohne NaF, während MoO_3 und MoSe_2 etwa gleich stark vorhanden sind. Entgegen den Erwartungen aus den thermodynamischen Simulationen (Tabelle 7.2) wurde nach Selenisierung (in Anwesenheit von NaF) nicht nur Mo-Oxid und/oder MoSe_2 detektiert, sondern auch noch metallisches Mo beobachtet, was darauf hindeutet, dass unter den gewählten Prozessbedingungen kinetische Prozesse die Bildung der thermodynamisch stabilen Phasen limitieren.

Neben dem Se 3s-Signal steigt auch das Se 3d-Signal bei Vorhandensein von NaF deut-

lich an und ist um 0,3 eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben (Abbildung 7.2). Die Verschiebung im Se 3d-Signal kann durch eine weitere Se-Phase hervorgerufen werden, deren Bildung durch das NaF begünstigt wird. Dabei kann das Se an das Mo, Na [107] und/oder Zn gebunden sein. Nach Selenisierung mit NaF steigt zudem sowohl der relative als auch der absolute Anteil des Zn 2p-Signals (Abbildung 7.2).

Die Abnahme des Mo-Signals und die gleichzeitige Zunahme des Zn-Signals deuten darauf hin, dass entweder leicht unterschiedliche Mo-Mengen auf den Proben deponiert wurden, oder dass Zn an die Oberfläche der MoX_n-Schicht diffundiert ist, bzw. die MoX_n-Schicht restrukturiert ist und sich somit Mo-basierte Partikel an der Nanostäbchen-Oberfläche gebildet haben. Röntgenfluoreszenz-Messungen (XRF-Messungen) der Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen (Daten nicht gezeigt) zeigen, dass bei der mit NaF selenisierten Probe die Gesamt-Mo-Menge nicht geringer ist und dass das Mo:Zn-Verhältnis sogar größer ist, als bei der unselenisierten und ohne NaF selenisierten Probe, was somit auf Restrukturierung der Oberfläche hinweist.

Für eine größere Mo-Menge ($20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) ist sowohl nach Selenisierung ohne NaF als auch mit NaF der Anteil der metallischen und oxidischen Mo-Komponenten größer und der Anteil der MoSe₂-Komponente kleiner als bei der Nanostäbchen-Probe mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo (Daten nicht gezeigt). Die Intensität des Mo 3d-Signals an der Oberfläche ist für $20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo nach Selenisierung ohne NaF nur leicht erhöht (max. +20 %) im Vergleich zur geringeren Mo-Gesamtmenge ($10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Die Intensität des Zn 2p-Signals ist sowohl nach Selenisierung ohne als auch mit NaF ähnlich der Intensität bei geringerer Mo-Menge. Somit ist die Mo-Schicht auch bei größerer Mo-Menge nicht geschlossen und die Nanostäbchen weisen eine ähnliche Mo-Bedeckung auf, sodass eine höhere Mo-Menge nicht zu einer verbesserten Bedeckung führt. Zudem kann der erhöhte Anteil metallischen Mo, das einen höheren Absorptionskoeffizienten als MoO_x bzw. MoSe₂ aufweist, zu erhöhten Absorptionsverlusten in der Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen-Schicht führen und somit den Licht-Eintrag in das CIGSe vermindern.

Die XPS-Untersuchungen zeigen somit, entgegen der Erwartungen aus den thermodynamischen Simulationen (Tabelle 7.3), dass auch nach Selenisierung noch metallisches Mo auf den Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen messbar ist. Dabei nimmt der Anteil des metallischen Mo mit steigender Mo-Gesamtmenge zu. Allerdings nimmt für alle Proben der Anteil des metallischen Mo ab, wenn die Selenisierung in Anwesenheit von NaF durchgeführt wird. Eine Verschiebung im Se 3d-Signal bei Selenisierung mit NaF deutet auf die Bildung von zusätzlichen Se-Phasen in Anwesenheit von NaF hin. Zudem zeigen die XPS-Messungen, dass die ZnO-Nanostäbchen unvollständig mit der Mo-basierten Schicht bedeckt sind, da bei allen Proben noch Signal des Zn 2p Übergangs gemessen wurde. Der Anstieg des XPS-Zn:Mo-Verhältnisses bei Selenisierung in Anwesenheit von NaF zeigt zudem, dass die Oberfläche der Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen in Anwesenheit des NaF deutlich in ihrer Zusammensetzung modifiziert wird und/oder die Mo-basierte Schicht restrukturiert.

7.2.2 Kristalline Phasen an der Oberfläche von MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen

Um zu untersuchen, welche kristallinen Phasen sich auf den selenisierten ZnO-Nanostäbchen mit Mo-Modifizierung bilden, wurden Messungen mittels Röntgenbeugung (XRD) an den mit Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen-Proben (Mo₁₀, Mo_{Se,10} und Mo_{NaF,10}, Präparation siehe Tabelle 4.5) vor und nach der Selenisierung durchgeführt (Abbildung 7.3).

Die mit 10 μg·cm⁻² Mo beschichtete ZnO-Nanostäbchen-Probe (Mo₁₀) weist deutliche Signale von kristallinem ZnO und FTO auf (Abbildung 7.3), wobei für das ZnO das Signal der (002)-Richtung, entlang der präferentiellen Wachstumsrichtung der Nanostäbchen, am Stärksten ausgeprägt ist. Des Weiteren zeigt sich eine metallische Mo-Phase bei einem Beugungswinkel von 40,4°, wobei das Mo-Signal im Vergleich zu den ZnO- und FTO-Signalen deutlich verbreitert ist, was sowohl durch eine ungeordnete Struktur als auch durch kleine Domänen-Größen hervorgerufen werden kann, wobei die nach der Scherrer-Gleichung (Gleichung B.6) abgeschätzte Domänen-Größe für das metallische Mo bei 5,2±0,3 nm liegt, während sich für das ZnO Domänen-Größen von 28±12 nm ergeben. Zusätzlich zu Signalen von ZnO, FTO und metallischem Mo sind bei 39° und 42,5° schwache Signale zu sehen, die mit einer MoO₃-Phase übereinstimmen. Weitere MoO₃-Signale, die in Pulver-Proben teilweise stärker ausgeprägt sind (bis Faktor 4), können nicht deutlich identifiziert werden. Zum Einen kann eine Ausrichtung der MoO₃-Phase dazu führen, dass nur Signale einzelner Richtungen detektiert werden. Zum Anderen sind die Signale bei 39° und 42,5° sehr schwach, weshalb für die anderen MoO₃-Signale ebenfalls geringere Intensitäten erwartet werden, die vom Hintergrund und benachbarten Signalen anderer Phasen überdeckt werden können. Es konnten keine Signale einer *kristallinen* MoO₂-Phase detektiert werden. Die in den XPS-Messungen (kristalline und amorphe Phasen detektierbar) identifizierten Mo-Phasen (metallisches Mo, MoO₂ und MoO₃) wurden mit den XRD-Messungen (nur kristalline Phasen detektierbar) somit nur zum Teil bestätigt.

was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XPS-Messungen ist. Das MoO_3 -Signal nimmt leicht ab, obwohl in den XPS-Messungen der Anteil an MoO_3 in Anwesenheit von NaF zunimmt. MoSe_2 kann auch bei dieser Probe nicht eindeutig identifiziert werden. Allerdings zeigt sich nach Selenisierung mit NaF deutlich eine kristalline ZnSe-Phase, die im XPS nicht identifiziert werden konnte. In Übereinstimmung mit den thermodynamischen Simulationen (Tabelle 7.2) deutet die ZnSe-Bildung darauf hin, dass bei der Selenisierung in Anwesenheit von NaF das metallische Mo zumindest teilweise mit dem Sauerstoff des ZnO oxidiert ist, wobei sich gleichzeitig ZnSe gebildet hat. Die beobachteten ZnSe-Signale stimmen sowohl mit der Zinkblende- als auch Wurtzit-Struktur überein. Dabei überlagern sich die Signale der Zinkblende-Struktur sich in dem betrachteten Bereich mit den Wurtzit-Signalen. Die Intensitätsverhältnisse der drei stärksten Signale (bei etwa $27,3^\circ$, $45,3^\circ$ und $53,6^\circ$) deuten gemäß der Pulver-Referenzen darauf hin, dass der Hauptanteil des ZnSe in Zinkblende-Struktur vorliegt. Die ZnSe-Signale sind breiter als die ZnO-Signale. Einerseits überlagern sich die ZnSe-Signale der Zinkblende- und Wurtzit-Struktur in dem betrachteten Bereich, sodass die Signale verbreitert werden, wenn beide Strukturen vorliegen. Andererseits führen kleine Domänen-Größen oder ungeordnete Strukturen zu einer Verbreiterung der Signale. Wenn die Oberfläche der ZnO-Nanostäbchen zu ZnSe reagiert, wird die Bildung einer dünnen ZnSe-Schicht erwartet, die kleine Domänen-Größen aufweist. Da gleichzeitig noch signifikante Signale von kristallinem ZnO detektiert wurden, deuten die Ergebnisse somit auf die Bildung einer dünnen ZnSe-Schicht auf den Nanostäbchen hin.

7.2.3 Grenzfläche von MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen in Selen-Atmosphäre

Die XPS- und XRD-Untersuchungen zeigen, dass die Oberfläche von MoX_n -beschichteten (X steht hier für O oder Se) ZnO-Nanostäbchen in Selen-Atmosphäre modifiziert wird, wobei nicht nur metallisches Mo und MoO_x in MoSe_2 umgewandelt wird, sondern auch ZnO zu ZnSe reagiert. Diese Reaktionen werden durch die Anwesenheit von NaF begünstigt. Jedoch wurde auch bei Selenisierung mit NaF noch metallisches Mo detektiert. Die Umwandlung von metallischem Mo zu MoSe_2 ist dabei gewollt, damit die Transparenz des nanostrukturierten Substrats erhöht wird, wohingegen die Bildung von ZnSe ungewollt ist, da ZnSe eine schlechte Leitfähigkeit aufweist und somit den Serienwiderstand der Solarzelle erhöhen kann. Zudem ist die Absorptionskante von ZnSe mit einer Bandlücke von 2,7 eV [113] im Vergleich zum ZnO mit 3,3 eV [42] zu längeren Wellenlängen verschoben, sodass Absorptionsverluste durch ZnSe-Bildung gegenüber ZnO steigen.

Neben Phasenumwandlungen an der Oberfläche zeigt sich eine unvollständige Bedeckung der ZnO-Nanostäbchen mit der Mo-Modifizierung sowohl für Proben vor

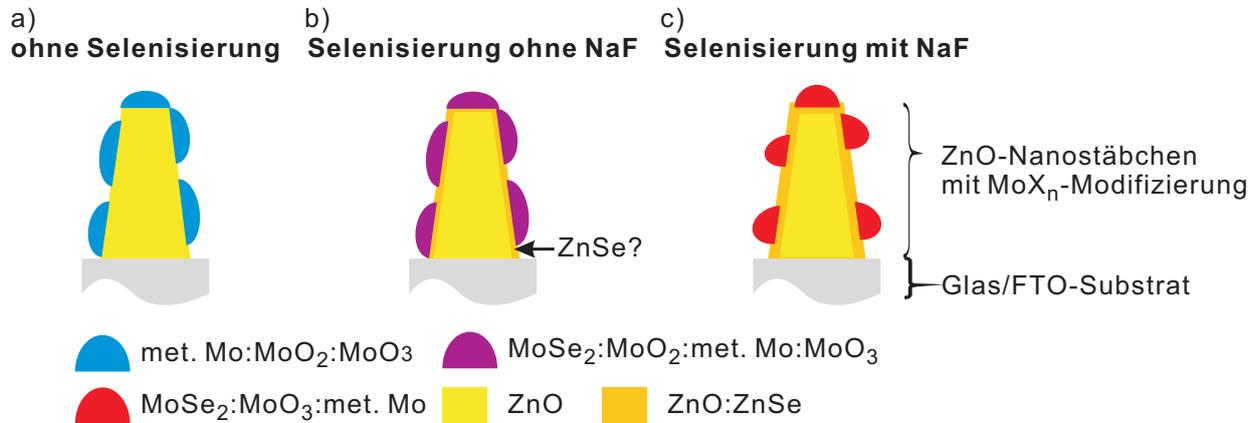


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung von Glas/FTO/30 nm ZnO / ZnO -Nanostäbchen-Proben mit MoX_n -Modifizierung (a) ohne Selenisierung, (b) nach Selenisierung ohne NaF und (c) nach Selenisierung mit NaF. Dargestellt ist die unvollständige Bedeckung der Nanostäbchen mit der Mo-basierten Schicht sowie die mit XPS und XRD beobachteten MoX_n - und ZnX -Phasen.

als auch nach Selenisierung mit und ohne NaF (Abbildung 7.4). Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberfläche der MoX_n -beschichteten ZnO -Nanostäbchen bei Selenisierung in Anwesenheit von NaF weiter restrukturiert und/oder Zn an die Oberfläche diffundiert. Die unvollständige Beschichtung von ZnO -Nanostäbchen mit Mo kann zu direktem Kontakt von n- ZnO und p-CIGSe führen, was die Bildung einer Barriere an der ZnO -Nanostäbchen/CIGSe-Grenzfläche erzeugen kann. Die Nanostäbchen konnten also mit Kathodenerstäubung, einem gerichteten Abscheidungsprozess, trotz modifizierter Prozessbedingungen nicht optimal beschichtet werden. Ein anderes ungeichtetes Mo-Beschichtungsverfahren für die Nanostrukturen, wie z.B. Sprüh-Pyrolyse, könnte in Zukunft zu besseren Solarzellen-Ergebnissen führen.

7.3 Absorption und Transmission von MoX_n -modifizierten ZnO -Nanostäbchen gemessen gegen Luft

In diesem Kapitel wird die Absorption und Transmission von MoX_n -modifizierten ZnO -Nanostäbchen in Luft betrachtet, um den optischen Einfluss der in Selen-Atmosphäre modifizierten MoX_n -Schicht auf ZnO -Nanostäbchen (siehe Abschnitt 7.2) zu evaluieren.

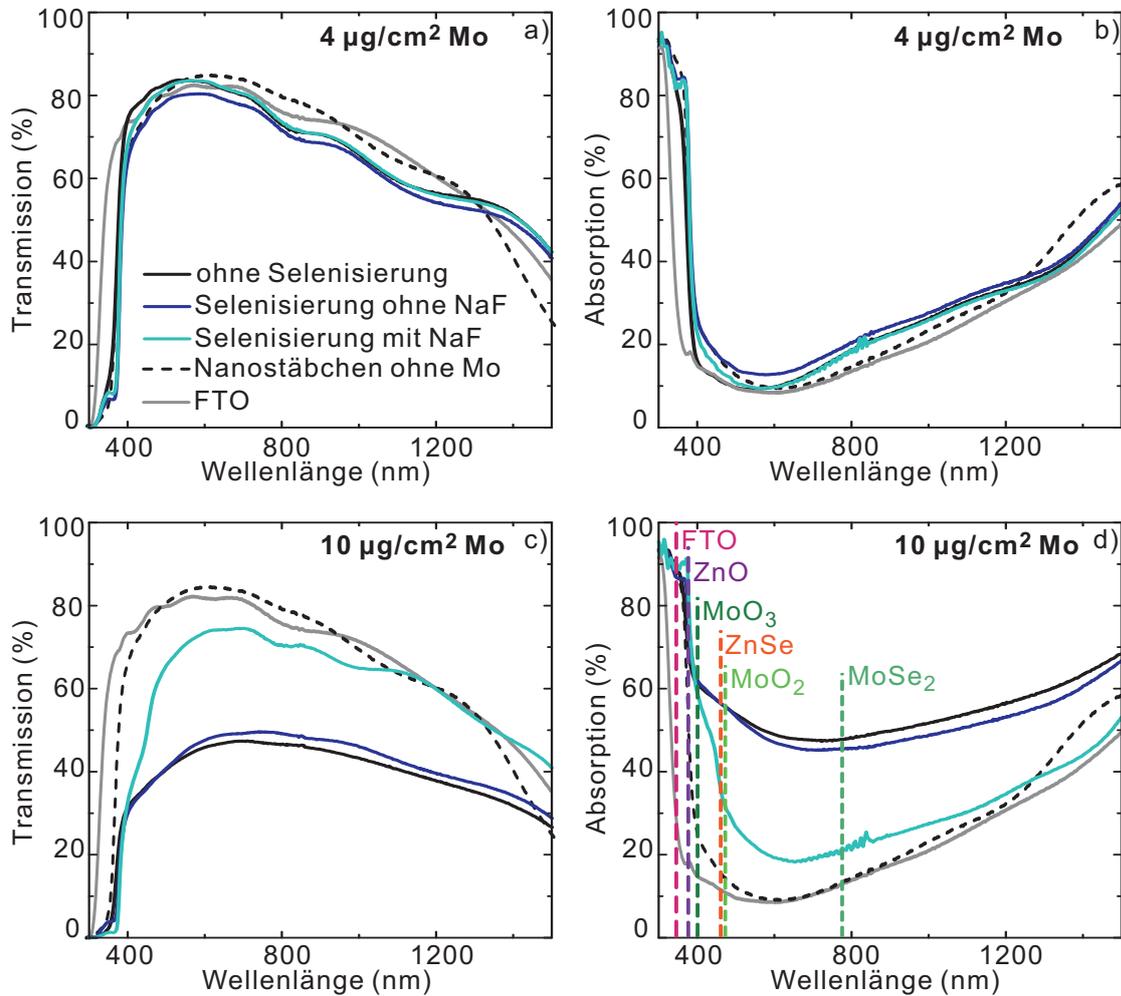


Abbildung 7.5: (a,c) Transmission und (b,d) Absorption von Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen (Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen/Mo) mit einer Mo-Menge von $4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a,b) und $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (c,d) vor (schwarz) und nach Selenisierung ohne (blau) und mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF (hellblau). Zum Vergleich werden die Spektren von unbeschichteten Nanostäbchen (gestrichelte Linie) und dem Glas/FTO-Substrat (grau) sowie in (d) die Bandlücke von FTO, ZnO, MoO₃, ZnSe, MoO₂ sowie MoSe₂ gezeigt. Die Beleuchtung war von der Nanostäbchen-Seite.

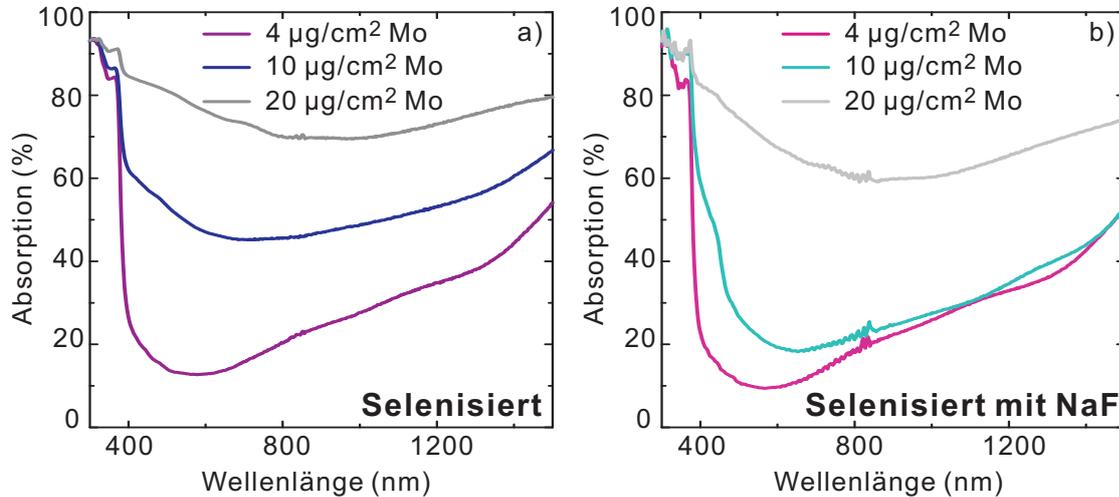


Abbildung 7.6: (a,b) Absorptionsspektren von Mo-beschichteten und selenisierten ZnO -Nanostäbchen (Glas/FTO/ ZnO -Nanostäbchen/Mo) mit einer Mo-Menge von $4\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (pink), $10\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (blau) und $20\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (grau). Die Proben in (b) wurden vor der Selenisierung mit $2,2\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF beschichtet.

Um den Einfluss der Modifizierung in Selen-Atmosphäre auf die optischen Eigenschaften der MoX_n -beschichteten ZnO -Nanostäbchen zu untersuchen, wurde die totale Transmission T und Reflexion R gemessen und daraus die Absorption A ($A = 1 - T - R$) bestimmt. Abbildung 7.5 zeigt T und A der Nanostäbchen-Proben für zwei Mo-Mengen ($4\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $10\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) sowohl vor als auch nach Selenisierung.

Vor Selenisierung sinkt die Transmission für eine Mo-Menge von $4\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ kaum im Vergleich zu unbeschichteten Nanostäbchen (Abbildung 7.5). Mit steigender deponierter Mo-Menge sinkt die Transmission der Mo-beschichteten ZnO -Nanostäbchen jedoch deutlich, sodass bei einer Mo-Menge von $10\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ nur noch maximal 50 % des Lichts transmittiert werden (Abbildung 7.5). Nach Selenisierung zeigt die Transmission für eine Mo-Menge von $4\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ kaum Unterschiede, aber für eine Mo-Menge von $10\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ steigt die Transmission im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm, insbesondere mit NaF, deutlich an.

Die reduzierte Transmission der mit $10\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo-beschichteten Nanostäbchen im Vergleich zu den unbeschichteten Nanostäbchen (Abbildung 7.5) ist auf eine erhöhte Absorption in der MoX_n -Schicht zurückzuführen, denn insbesondere metallisches Mo, das im XPS noch deutlich nachgewiesen werden konnte (Abbildung 7.1), weist

einen hohen Absorptionskoeffizienten im gesamten Wellenlängenbereich auf (Abbildung A.4).

Nach Selenisierung, insbesondere mit NaF, ist die Zunahme der Transmission mit sinkender Mo-Menge auf die Abnahme der Absorption in der MoX_n -Schicht zurückzuführen. Abbildung 7.5c und d zeigen, dass die Selenisierung mit NaF insbesondere für eine Mo-Menge von $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu einer deutlichen Abnahme der Absorption führt. Für geringere ($4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) und höhere ($20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) Mo-Mengen nimmt die Absorption hingegen nur wenig ab (Abbildung 7.6), was sich mit Hilfe der XPS- und XRD-Untersuchungen (Abschnitt 7.2) erklären lässt: Während der Selenisierung ohne NaF bildet sich aus dem metallischem Mo und den Mo-Oxiden zwar MoSe_2 , jedoch wurde bei $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo auch weiterhin metallisches Mo detektiert, was die Transmission senkt. Wenn NaF während der Selenisierung anwesend ist, sinkt jedoch für die Probe mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo die detektierte Menge an stark absorbierendem metallischem Mo, während der relative Anteil an semitransparentem MoO_3 und MoSe_2 steigt. Gleichzeitig bildet sich ZnSe. Die erhöhte Absorption bei Wellenlängen kleiner als 460 nm bei der Probe mit NaF ist insbesondere auf die ZnSe-Schicht zurückzuführen (Abbildung 7.5), während Wellenlängen zwischen 460 nm und 775 nm im MoSe_2 bzw. metallischen Mo absorbiert werden. Bei Wellenlängen > 775 nm ist die erhöhte Absorption auf das metallische Mo oder Defekte im MoSe_2 zurückzuführen. Die Phasenumwandlungen durch Selenisierung führen zwar zu einer deutlichen Reduktion der gesamten Absorption in den mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo-beschichteten Nanostäbchen, jedoch ist die Absorption immer noch höher als in den unbeschichteten Nanostäbchen.

Für eine reduzierte Mo-Menge von $4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegt schon in der unselenisierten Probe nur ein kleiner Anteil metallisches Mo vor (etwa 15 %), während der Hauptanteil als MoO_3 vorliegt. Somit ergeben sich nur geringe Änderungen in der Absorption nach Selenisierung. Bei einer erhöhten Mo-Menge von $20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ bleibt auch nach der Selenisierung mit NaF noch ein größerer Anteil metallischen Mo erhalten als bei der Probe mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo, sodass die Absorption mit 60 % - 70 % hoch bleibt (Abbildung 7.6).

Nach diesen Untersuchungen sollte die Mo-Menge, für die Anwendung von MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen als transparenter Rückkontakt in zweiseitigen Solarzellen, also bei $\leq 10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegen, um die Absorptionsverluste in der Mo-basierten Zwischenschicht gering zu halten.

7.4 Experimentelle Realisierung von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen als texturiertem, transparentem Rückkontakt

Um den Einfluss von ZnO-Nanostäbchen als texturiertem, transparentem Rückkontakt in zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke auf die Absorption, Transmission und Reflexion der Solarzellen zu untersuchen, wurden CIGSe-Solarzellen auf Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen-Substraten präpariert. Ohne Mo-Modifizierung zwischen den ZnO-Nanostäbchen und dem CIGSe konnten keine funktionierenden Solarzellen hergestellt werden (Daten nicht gezeigt).

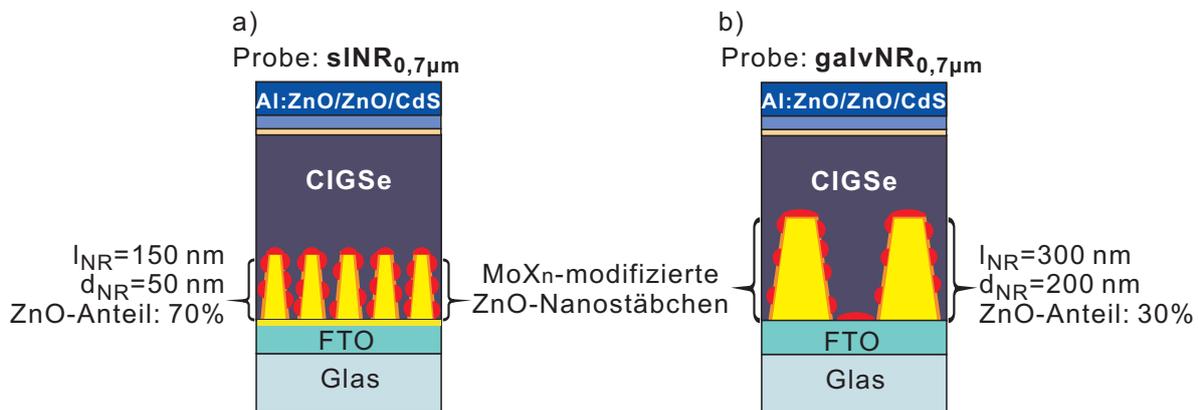


Abbildung 7.7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen ZnO-Nanostäbchen-Morphologien, die in den zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen genutzt wurden: (a) Probe slNR_{0,7μm} und (b) Probe galvNR_{0,7μm} (Tabelle 4.6). In dieser Darstellung wurde bereits die Modifizierung der MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen in Selen-Atmosphäre, wie in Abschnitt 7.2 (Abbildung 7.4) gezeigt, berücksichtigt.

Um einen geeigneten, ohmschen Kontakt zwischen den n-ZnO-Nanostäbchen und dem p-CIGSe zu erzeugen, wurden die Nanostäbchen mit einer MoX_n-Zwischenschicht ($10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo) modifiziert, die von Rostan et al. [10] für planare ZnO:Al/MoX_n/CIGSe-Systeme bereits erfolgreich eingesetzt wurde. Die Autoren konnten damit mit einer CIGSe-Dicke von $\sim 2 \mu\text{m}$ bei Beleuchtung von der Frontseite der Solarzellen (ZnO/CdS-Seite) Effizienzen von 13,4 % erreichen [10]. Die höchsten in der Literatur gefundenen Effizienzen von zweiseitigen Solarzellen bei rückseitiger Beleuchtung liegen bei 4,9 % mit 12,6 % bei Front-Beleuchtung [11], wobei hier In:SnO₂ als Rückkontakt und eine CIGSe-Dicke von $0,7 \mu\text{m}$ genutzt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit haben experimentelle Untersuchungen von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen gezeigt, dass bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite für CIGSe-Absorber mit einer Dicke $> 1 \mu\text{m}$ die Rekombinationsverluste im CIGSe auf Grund von sinkender Ladungsträger-Sammlung zum Rückkontakt (Abbildung 2.4) so groß sind, dass der Einfluss der Nanostäbchen auf die Solarzellen-Reflexion und CIGSe-Absorption kompensiert wird (Tabelle A.7). Die experimentellen Ergebnisse der IV-Kennlinien von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen mit unterschiedlichen Absorber-Dicken (Tabelle 4.6) finden sich im Anhang (Tabelle A.7). Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde der Einfluss des Nanostäbchen-Rückkontakts auf vorläufigen Solarzellen mit einer CIGSe-Dicke von $\sim 0,7 \mu\text{m}$ geprüft (Details zur Präparation in Tabelle 4.6).

Um experimentell den Einfluss von verschiedenen Nanostäbchen-Morphologien im CIGSe auf die Reflexion und Stromsammlung von zweiseitigen Solarzellen zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit zweiseitige Solarzellen auf Glas/FTO-Substraten mit unterschiedlichen MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen präpariert (Tabelle 4.6 und Abbildung 7.7). Dabei wurde die Nanostäbchen-Morphologie von Probe $\text{sINR}_{0,7\mu\text{m}}$ (Abbildung 7.7a) gewählt, weil diese Nanostäbchen eine ähnliche Morphologie aufweisen, wie die für verbesserte Stromsammlung optimalen Nanostäbchen, die mittels Solarzellen-Simulationen in Kapitel 6 identifiziert wurde (Abbildung 6.11). Die Nanostäbchen-Morphologie, die in Probe $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ genutzt wurde, ist zwar gemäß der Solarzellen-Simulationen nicht optimal für verbesserte Stromsammlung in zweiseitigen Solarzellen, jedoch kann mit diesen Nanostäbchen der Einfluss von erhöhter Licht-Streuung in den CIGSe-Absorber untersucht werden, da diese Nanostäbchen den transmittierten, diffusen Licht-Anteil deutlich erhöhen (Abbildung 5.11). Als planare Referenz wurden Solarzellen auf Glas/FTO-Substraten präpariert ($\text{pFTO}_{0,7\mu\text{m}}$). Zunächst wird die Absorption, Transmission und Reflexion der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite betrachtet. Anschließend werden die IV-Kennlinien und EQE für beide Beleuchtungsrichtungen gezeigt.

7.4.1 Absorption, Transmission und Reflexion von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite

Im Folgenden wird der Einfluss von ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen auf die Absorption A , Transmission T und Reflexion R der Solarzellen gezeigt. A , T und R der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen ($\text{sINR}_{0,7\mu\text{m}}$, $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ und $\text{pFTO}_{0,7\mu\text{m}}$) wurden dabei bei rückseitiger Beleuchtung (Nanostäbchen-Seite) gemessen. Dafür wird zunächst die planare Referenz-Solarzelle ($\text{FTO}_{0,7\mu\text{m}}$) betrachtet und die experimentelle Absorption, Transmission und Reflexion mit den simulierten Ergebnissen aus Kapitel 6 verglichen, um die Unterschiede von Theo-

rie und Experiment zu zeigen. Anschließend wird der Einfluss der Nanostäbchen auf die CIGSe-Absorption und Solarzellen-Transmission betrachtet. Zuletzt wird der anti-reflektierende Effekt der Nanostäbchen quantitativ untersucht, um den experimentellen J_{SC} -Gewinn durch die mit Nanostäbchen reduzierten Reflexionsverluste der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen zu evaluieren.

7.4.1.1 Vergleich von Theorie und Experiment der Transmission, Absorption und Reflexion in zweiseitigen Solarzellen mit planarem FTO-Rückkontakt

Zunächst wird die Reflexion der zweiseitigen Solarzelle auf planarem FTO (pFTO_{0,7 μ m}) betrachtet, die in Abbildung 7.8b dargestellt ist. Die Reflexion der experimentellen Solarzelle zeigt im gesamten Wellenlängenbereich deutlich weniger ausgeprägte Interferenzen, als aus der Simulation, bei der ideal planare Grenzflächen angenommen wurden, erwartet wird (Abschnitt 6.2.1). Die reale Solarzelle weist im Gegensatz zum simulierten Modellsystem jedoch keine ideal planaren Grenzflächen auf, da schon das FTO-Substrat eine hohe Rauigkeit (28,3 nm RMS-Rauigkeit [73]) aufweist, sodass die reduzierten Interferenzen auf die Grenzflächen-Rauigkeit der experimentellen Solarzelle zurückzuführen sind. Abgesehen von den Interferenzen in der theoretischen Reflexion ist aber die experimentelle Reflexion vergleichbar mit den theoretischen Werten.

Die Transmission der zweiseitigen Solarzelle (Abbildung 7.8a) zeigt, dass das Licht im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 650 nm, das nicht reflektiert wird, vollständig in der Solarzelle absorbiert wird, was in Übereinstimmung mit der Simulation ist. Dabei wird anhand der Simulationen erwartet, dass das absorbierte Licht für Wellenlängen $\geq E_{g,FTO} \approx 350$ nm und ≤ 650 nm im CIGSe absorbiert wird (Abbildung 7.8), während kleinere Wellenlängen vom FTO absorbiert werden. Mit steigender Wellenlänge ≥ 650 nm steigt die Solarzellen-Transmission auf bis zu 45 % bei 1150 nm, weil die Absorption in der Solarzelle abnimmt. Der qualitative Verlauf der experimentellen Transmission und Absorption der zweiseitigen Solarzellen ist dabei in guter Übereinstimmung mit den Simulationen. Der Anstieg der Transmission der experimentellen Solarzelle ist jedoch etwas geringer und somit auch die maximale Transmission kleiner (-20 %) als aus den Simulationen erwartet. Die Absorptionskante der experimentellen Solarzelle bei etwa 1050 nm ist zudem, im Vergleich zur Simulation, um ca. 50 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Diese Unterschiede von Experiment und Simulationen können durch drei Effekte hervorgerufen werden: (i) durch CIGSe-Absorption unterhalb der Bandlücke (z.B. hervorgerufen durch Defekte innerhalb der Bandlücke), die in der Simulation vernachlässigt wurde, (ii) durch erhöhte Absorption im FTO- und/oder ZnO/CdS-Kontakt oder (iii) durch Abweichungen des Ga-Gradienten zwischen der experimentellen Solarzelle und dem für die Simulation genutzten Ga-Gradienten.

Der Vergleich von Reflexion, Transmission und Absorption zwischen den experimentellen Solarzellen mit planarem FTO-Rückkontakt ($\text{pF}^{\text{FTO}}_{0,7\mu\text{m}}$) und den Simulationen zeigt, dass die Rauigkeit der realen Solarzellen die Reflexion der Solarzellen bereits deutlich reduziert, indem die Interferenzen stark vermindert sind. Der qualitative Verlauf der Transmission und Absorption ist in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen aus der Simulation, wobei jedoch die experimentellen Solarzellen eine geringere maximale Transmission (-20 %) und eine Verschiebung der Absorptionskante (bei ca. 1050 nm) zu längeren Wellenlängen (ca. 50 nm) zeigen.

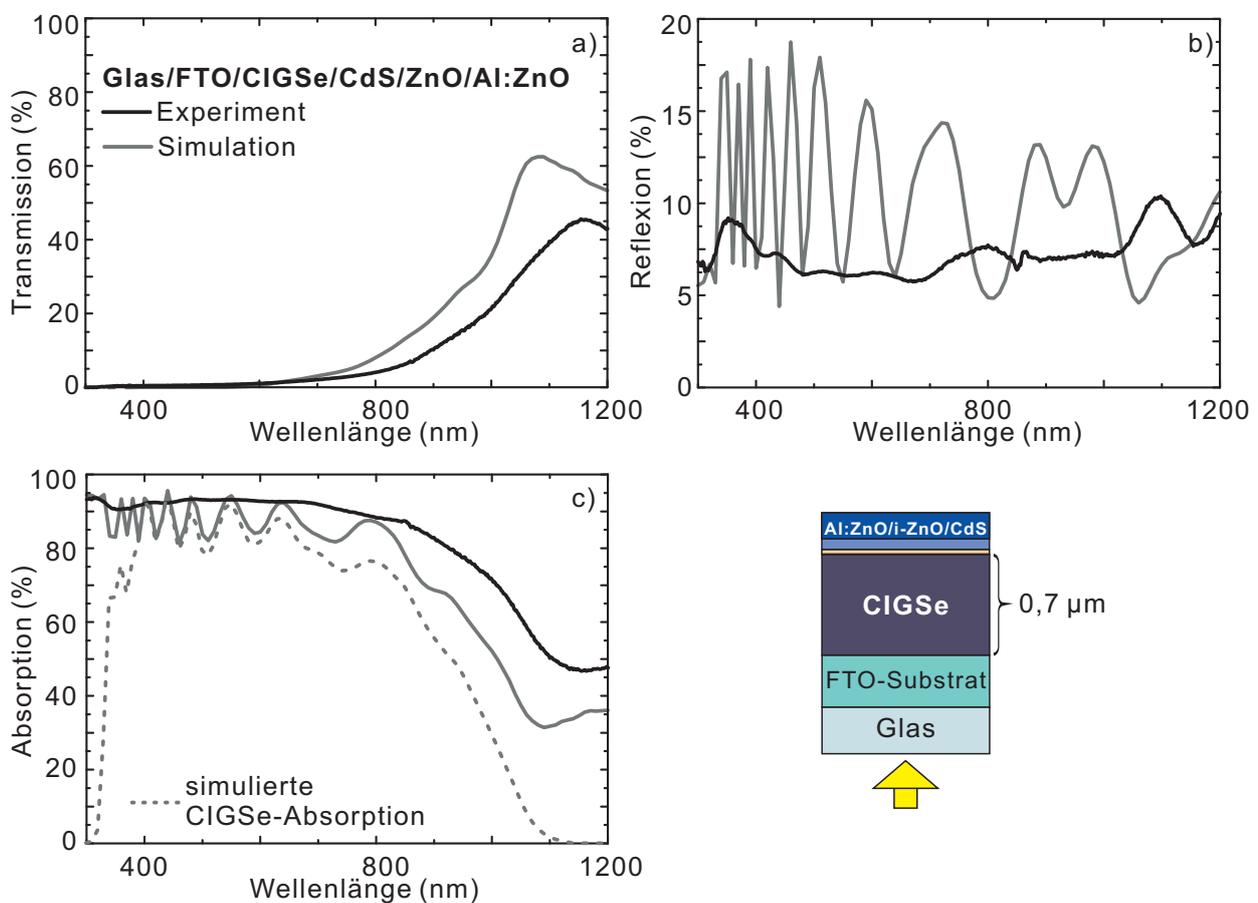


Abbildung 7.8: (a) Transmission T , (b) Reflexion R und (c) Absorption A der planaren FTO-Referenz-Solarzelle (Probe $\text{pF}^{\text{FTO}}_{0,7\mu\text{m}}$, Details zur Präparation in Tabelle 4.6) bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite. Dargestellt sind neben den experimentellen Daten (schwarz) auch simulierte Daten (grau). In (c) ist zum Vergleich die simulierte CIGSe-Absorption (gestrichelt) dargestellt. Rechts unten ist der schematische Schichtaufbau gezeigt.

7.4.1.2 Transmission, Reflexion und Absorption von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Um die Auswirkung des Nanostäbchen-Rückkontakts auf die optischen Eigenschaften der Solarzelle zu zeigen, wird in diesem Abschnitt die Transmission, Reflexion und Absorption der zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen betrachtet (Abbildung 7.9). Dabei werden zunächst die experimentelle Transmission, Reflexion und Absorption der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen (slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm}, Details zur Präparation in Tabelle 4.6) diskutiert und mit der planaren Referenz (plFTO_{0,7μm}) verglichen, um den J_{SC} -Gewinn durch den anti-reflektierenden Effekt der Nanostäbchen zu bestimmen.

Für zweiseitige Solarzellen mit Nanostäbchen zeigt sich, für beide Nanostäbchen-Morphologien (slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm}, Abbildung 7.7), ein ähnlicher Trend der Transmission, Reflexion und Absorption bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite, wie für die planare Referenz (plFTO_{0,7μm}, Abbildung 7.8). Dabei ist die Übereinstimmung mit der Simulation, insbesondere für Probe slNR_{0,7μm}, größer als im planaren System, da diese Nanostäbchen-Morphologie auch in der Theorie eine deutliche Reduktion der Reflexionsverluste hervorruft, wie sie bei allen experimentellen Solarzellen beobachtet wird. Bei Probe slNR_{0,7μm} zeigt sich für Wellenlängen ≥ 650 nm zudem ein vergleichbarer Anstieg der Solarzellen-Transmission und somit Abfall der Absorption zwischen Experiment und Simulation. Dabei ist jedoch die maximale Transmission der experimentellen Solarzelle, wie auch bei der planaren Referenz, im Vergleich zur Simulation vermindert (-10 %). Der Anstieg der Transmission für Wellenlängen > 650 nm bei Probe galvNR_{0,7μm} ist deutlich geringer als aus der Theorie erwartet und die maximale Transmission ist stark gesunken im Vergleich zur Theorie (-35 %). Bei beiden Nanostäbchen-Solarzellen können im Vergleich zur planaren Referenz noch weitere Effekte zu einer erhöhten Solarzellen-Absorption bzw. verminderten -Transmission führen: Einerseits kann das ZnO der Nanostäbchen zu Absorptionsverlusten führen. Bei Wellenlängen $> E_{g,ZnO}$ können, durch Defekte und/oder plasmonische Effekte bei hoher Dotierung des ZnO, auch Absorptionsverluste in den ZnO-Nanostäbchen hervorgerufen werden. Andererseits kann die MoX_n-Modifizierung zu erhöhter Absorption in der Solarzelle führen, wie in Abschnitt 7.3 (Abbildung 7.5) gezeigt. Der erste Effekt wird dabei, ausgehend von den Untersuchungen aus Kapitel 5 (Abbildung 5.11), insbesondere für die Nanostäbchen in Probe galvNR_{0,7μm} erwartet, da diese schon vor der Implementierung in Solarzellen eine erhöhte Absorption aufweisen.

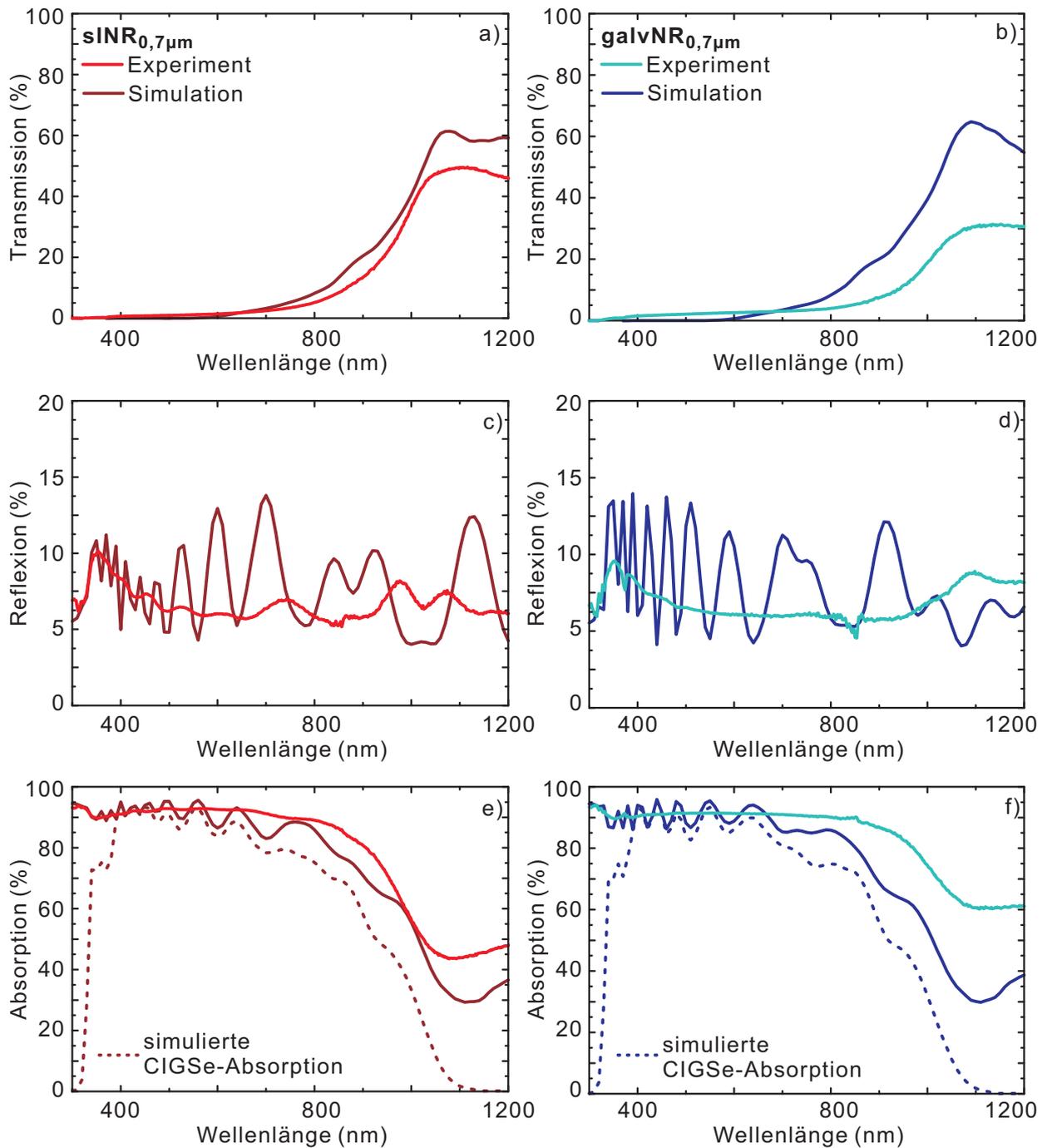


Abbildung 7.9: (a,b) Transmission T , (c,d) Reflexion R und (e,f) Absorption A von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen gemessen mit Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite. Die unterschiedlichen Nanostäbchen-Morphologien sind zusammen mit der jeweiligen Simulation (aus Kapitel 6) dargestellt: (a,c,e) slNR_{0,7µm} und (b,d,f) galvNR_{0,7µm}.

7.4 Experimentelle Realisierung von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

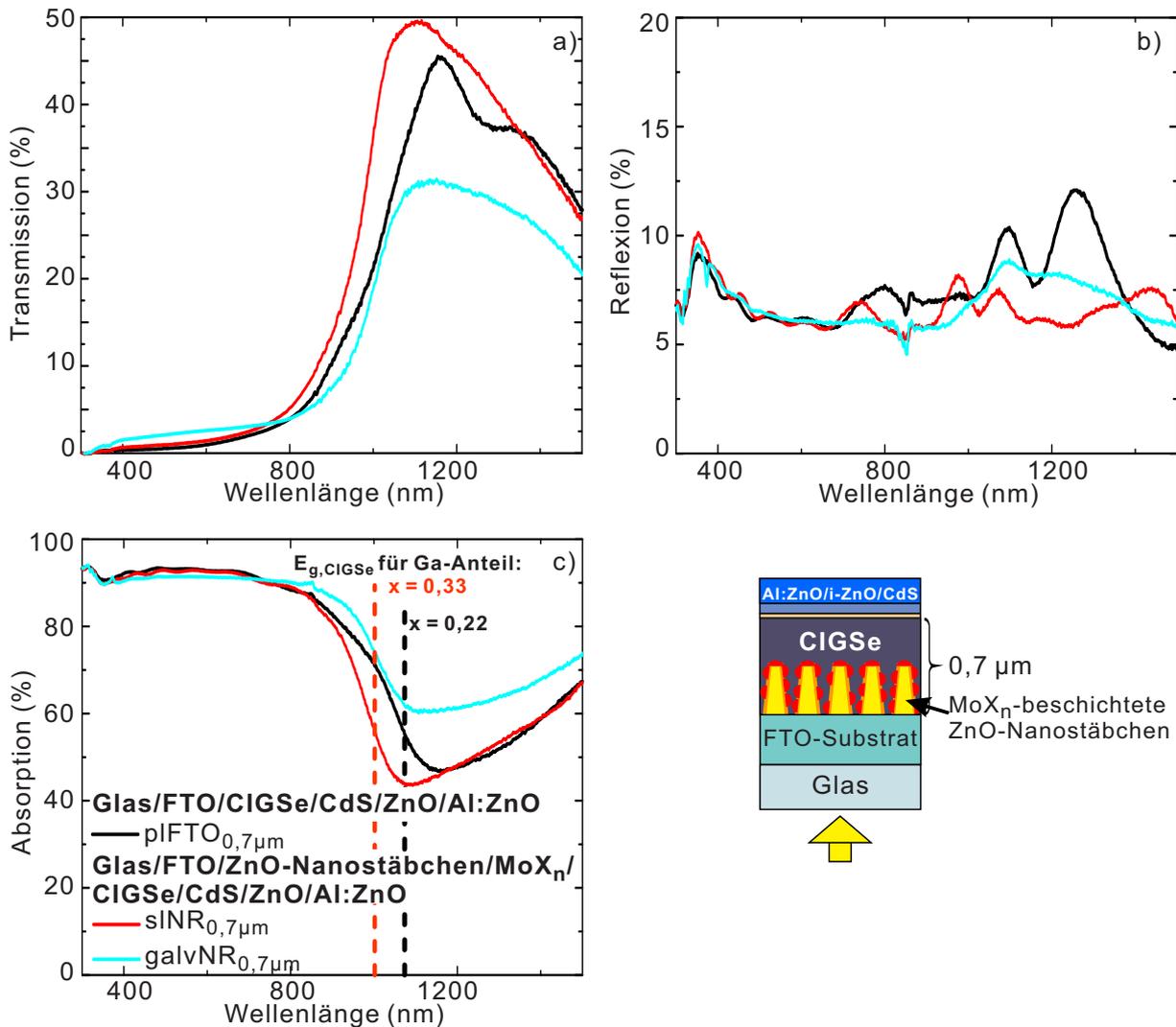


Abbildung 7.10: (a) Transmission T , (b) Reflexion R und (c) Absorption A von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen ($sINR_{0,7\mu m}$ und $galvNR_{0,7\mu m}$) gemessen mit Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite. Dargestellt ist zum Vergleich die planare Referenz ($pIFTO_{0,7\mu m}$) und $E_{g,CIGSe}$ für einen Ga/(Ga+In)-Gehalt x_{Ga} von 0,22 und 0,33. Rechts unten ist der schematische Schichtaufbau gezeigt.

Im Folgenden wird die Transmission, Reflexion und Absorption von Nanostäbchen-Solarzellen mit der planaren Referenz-Solarzelle verglichen (Abbildung 7.10). Für Probe $sINR_{0,7\mu m}$ ist im Wellenlängenbereich < 800 nm sowohl die Transmission als auch die gesamte Absorption ähnlich zum FTO-Substrat. Für Wellenlängen zwischen 800 nm und 1200 nm zeigt Probe $sINR_{0,7\mu m}$ jedoch eine höhere Transmission und geringere

Absorption als die planare Referenz, wobei die Absorptionskante bei ca. 975 nm zu geringeren Wellenlängen verschoben ist (ca. 50 nm). Da der Abfall der Solarzellen-Absorption in diesem Wellenlangsbereich insbesondere auf den Abfall der CIGSe-Absorption zur CIGSe-Bandlücke zurückzuführen ist, deuten die optischen Messungen darauf hin, dass der Ga-Gradient beim CIGSe-Wachstum auf MoX_n-beschichteten Nanostäbchen im Vergleich zum planaren FTO modifiziert ist, sodass die Energie der minimalen CIGSe-Bandlücke steigt und somit die Absorptionskante zu geringeren Wellenlängen verschoben wird, wenn z.B. der maximale Ga-Gehalt innerhalb eines Schichtelementes erhöhet ist. Der maximale Ga/(Ga+In)-Gehalt x_{Ga} wird aus der Absorptionskante der Solarzellen für Probe pFTO_{0,7μm} zu $x_{\text{Ga}} = 0,22$ und für Probe slNR_{0,7μm} zu $x_{\text{Ga}} = 0,33$ abgeschätzt. Die Absorption und Transmission für Wellenlängen > 1200 nm ist für Probe slNR_{0,7μm} wiederum ähnlich wie für die planare Referenz.

Für Probe galvNR_{0,7μm} ist die Transmission für Wellenlängen < 800 nm leicht erhöhet im Vergleich zum FTO. Da diese ZnO-Nanostäbchen mit etwa 300 nm relativ lang und tief in das CIGSe eingebettet sind, kann die höhere Transmission durch einen kürzeren Lichtweg im CIGSe erzeugt werden, wenn das Licht erst an der Spitze der Nanostäbchen in das CIGSe übergeht. Entsprechend wird in dieser Solarzelle zumindest geringfügig weniger Licht absorbiert. Für Wellenlängen > 800 nm ist die Absorption von Probe galvNR_{0,7μm} im Vergleich zum FTO deutlich erhöhet (max. +15 %) und somit die Transmission vermindert, was insbesondere auf erhöhete Absorption in den MoX_n-modifizierten Nanostäbchen zurückzuführen ist. Die bei Probe slNR_{0,7μm} beobachtete Verschiebung der CIGSe-Absorptionskante zu geringeren Wellenlängen zeigt sich bei Probe galvNR_{0,7μm} nicht, wobei die unterschiedliche Nanostäbchen-Morphologie auf Grund von geometrischen Effekten auch unterschiedliche Modifizierung des CIGSe-Wachstums hervorrufen kann.

Der Vergleich der Transmission und Absorption von Nanostäbchen-Solarzellen zum planaren FTO zeigt, dass einerseits das CIGSe-Wachstum in Anwesenheit der Nanostäbchen modifiziert wird, sodass bei Probe slNR_{0,7μm} die minimale CIGSe-Bandlücke steigt und dass andererseits insbesondere in Probe galvNR_{0,7μm} parasitäre Absorption in den MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen auftreten. Beide Effekte können die CIGSe-Gesamtabsorption vermindern und somit zu einer geringeren J_{SC} führen.

Die Reflexionsverluste der Nanostäbchen-Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite sind für Wellenlängen ≤ 700 nm vergleichbar mit der planaren FTO-Referenz (Abbildung 7.10). Bei Wellenlängen > 700 nm hingegen reduzieren die Nanostäbchen die Reflexion der zweiseitigen Solarzellen leicht im Vergleich zur planaren FTO-Referenz-Solarzelle (Abbildung 7.10). Der Einfluss der unterschiedlichen Nanostäbchen-Morphologien auf die Reduktion der Reflexionsverluste ist dabei gering, wobei die Nanostäbchen in Probe slNR_{0,7μm} die Reflexion tendenziell stärker

7.4 Experimentelle Realisierung von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

reduzieren, was im Folgenden quantitativ abgeschätzt wird.

Abschätzung des J_{SC} -Gewinns durch anti-reflektierende Effekte der ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen CIGSe-Solarzellen

Um die experimentell beobachtete Reduktion der Reflexionsverluste mit ZnO-Nanostäbchen in zweiseitigen CIGSe-Solarzellen zu quantifizieren, wurde die Differenz der Solarzellen-Reflexion bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite ohne (Glas/FTO/CIGSe/CdS/i-ZnO/Al:ZnO) und mit Nanostäbchen (Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen/MoX_n/CIGSe/CdS/i-ZnO/Al:ZnO) gebildet. Die spektrale Differenz ist in Abbildung 7.11 gezeigt. Die Nanostäbchen reduzieren die Reflexion an der FTO/CIGSe-Grenzfläche im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1200 nm um maximal 3,5 %. Bei kürzeren Wellenlängen (400 nm bis 600 nm) wird die Reflexion von den Nanostäbchen hingegen leicht erhöht (maximal 0,9 %). Im Mittel sind die Reflexionsverluste von Probe sINR_{0,7μm} (Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1200 nm) um 0,7 % und die von Probe galvNR_{0,7μm} um 0,5 % im Vergleich zu Probe pIFTO_{0,7μm} reduziert.

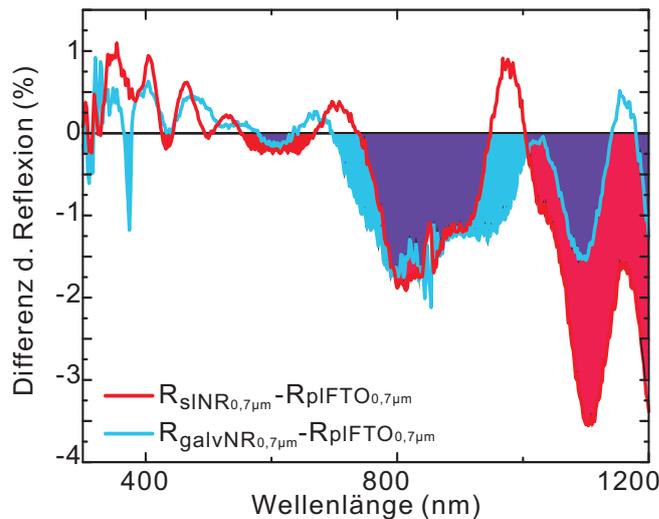


Abbildung 7.11: Spektrale Darstellung der Reflexionsdifferenz zwischen zweiseitigen Solarzellen ohne (Glas/FTO/CIGSe/CdS/i-ZnO/Al:ZnO) und mit MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen (Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen/MoX_n/CIGSe/CdS/i-ZnO/Al:ZnO) am Rückkontakt. Der Gewinn durch die verringerten Reflexionsverluste ist für Probe sINR_{0,7μm} (rot) sowie Probe galvNR_{0,7μm} (hellblau) dargestellt (lila als Bereich mit Überlappung) dargestellt.

Der J_{SC} -Gewinn durch den anti-reflektierenden Effekt des Nanostäbchen-Rückkontakts für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm wurde ermittelt, indem die spektrale Differenz der Reflexionsverluste mit der Anzahl der Photonen im Sonnenspektrum

(AM 1.5) für die jeweiligen Wellenlängen gewichtet wurde. Bei Probe s1NR_{0,7μm} ergibt sich aus der reduzierten Reflexion ein J_{SC} -Gewinn von 0,3 mA/cm² und bei Probe galvNR_{0,7μm} ein J_{SC} -Gewinn von 0,2 mA/cm². Dieser J_{SC} -Gewinn ist deutlich geringer (Faktor 4-5), als der aus der Simulation erwartete J_{SC} -Gewinn (vergleiche Tabelle 6.2). Der Unterschied zwischen Experiment und Simulation ist auf drei Effekte zurückzuführen: (i) Bei kurzen Wellenlängen (<650 nm) wird die Reflexion bereits vom rauen FTO deutlich reduziert, sodass der anti-reflektierende Effekt der Nanostäbchen bei kurzen Wellenlängen in den Simulationen überschätzt wird. (ii) Die MoX_n-Modifizierung, die in der Simulation nicht berücksichtigt wurde, kann zu erhöhter Reflexion der Nanostäbchen-Solarzellen führen. (iii) Eine unvollständige Füllung der Nanostäbchen mit CIGSe kann dazu führen, dass sich experimentell nicht das komplette anti-reflektierende Potential der Nanostäbchen zeigt. Im Vergleich zum J_{SC} -Gewinn in Solarzellen überschätzt diese J_{SC} -Abschätzung aus der Reduktion der Reflexionsverluste den Gewinn der durch die reduzierte Reflexion in Solarzellen hervorgerufen wird, da Absorptionsverluste durch parasitäre Absorption in den MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen und somit verringerte CIGSe-Absorption nicht berücksichtigt werden.

7.4.2 EQE und IV-Kennlinien von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Da ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen nicht nur optisch, sondern auch elektrisch aktiv sind, wird im Folgenden der Einfluss von Modifizierten ZnO-Nanostäbchen auf die Stromsammlung (anhand der externen Quantenausbeute, EQE) und IV-Charakteristik von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke (0,7 μm) und Nanostäbchen-Rückkontakt für beide Beleuchtungsrichtungen (ZnO/CdS-Seite und Nanostäbchen-Seite) gezeigt.

7.4.2.1 Einfluss von ZnO-Nanostäbchen auf die EQE von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke

Die EQE der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen (Schichtaufbau siehe Abbildung 7.7, Details zur Präparation in Tabelle 4.6) mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke (0,7 μm) sind in Abbildung 7.12 und 7.13 für beide Beleuchtungsrichtungen im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm gezeigt.

Zunächst wird die EQE der planaren FTO-Referenz (Probe plFTO_{0,7μm}) bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite betrachtet (Abbildung 7.12a). Bei kurzen Wellenlängen (300 nm bis 450 nm) ist der Anstieg der experimentellen EQE durch die mit steigender Wellenlänge sinkenden Absorptionsverluste in der Al:ZnO/i-ZnO/CdS-Fensterschicht bestimmt, was sich in der guten Übereinstimmung mit der simulierten EQE zeigt.

7.4 Experimentelle Realisierung von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

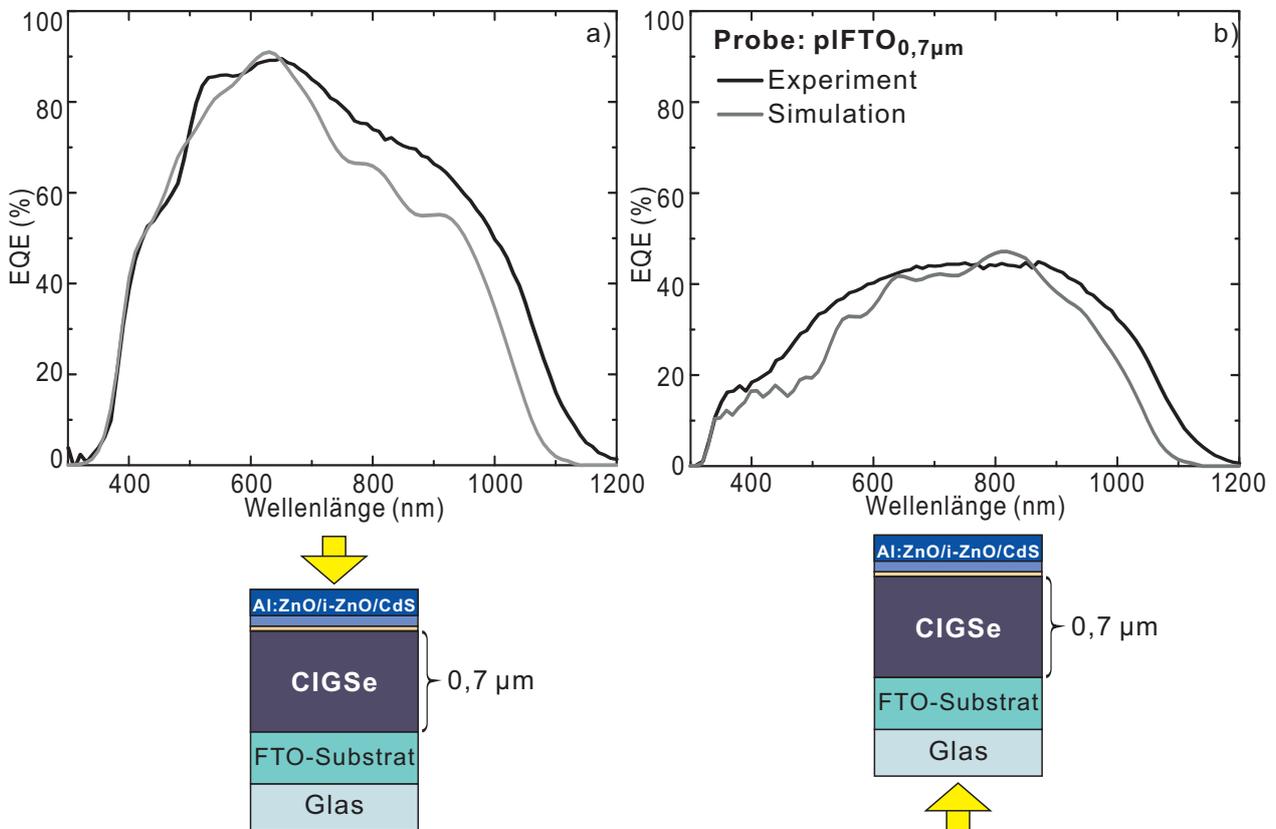


Abbildung 7.12: EQE von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($\sim 0,7 \mu\text{m}$) und planarem FTO-Rückkontakt ($\text{pIFTO}_{0,7\mu\text{m}}$, Schichtaufbau siehe Tabelle 4.6) bei Beleuchtung (a) von der ZnO/CdS-Seite und (b) von der Nanostäbchen-Seite. Dargestellt ist die experimentelle EQE im Vergleich zur simulierten EQE.

Für Wellenlängen von 450 nm bis 650 nm ist die experimentelle EQE im Vergleich zur Simulation leicht erhöht (bis zu +5 %). Diese Erhöhung kann durch reduzierte Reflexionsverluste in der experimentellen Solarzelle hervorgerufen werden, da aus der Simulation bekannt ist, dass in diesem Wellenlängenbereich Reflexionsverluste die dominanten optischen Verluste bilden (vergleiche Abbildung 6.1). Die maximale EQE der experimentellen Solarzelle bei ca. 650 nm ist vergleichbar mit der aus der Simulation maximal erwarteten EQE. Für längere Wellenlängen (650 nm bis 1000 nm) ist die experimentelle EQE deutlich erhöht im Vergleich zur Simulation (bis zu +10 %). Da die Simulation zeigt, dass die EQE in diesem Wellenlängenbereich bereits durch die Rekombinationsverluste im CIGSe, die mit der Sammlungswahrscheinlichkeit berücksichtigt wurden, vermindert ist (Abbildung 6.1), kann die erhöhte experimentelle EQE durch, im Vergleich zu den Simulationen, bessere Ladungsträger-Sammlung und/oder höhere CIGSe-Absorption hervorgerufen werden. Dabei kann insbesondere eine länge-

re Elektronen-Diffusionslänge im CIGSe, als bei der Simulation angenommen, die EQE bei langen Wellenlängen erhöhen, da mit steigender Wellenlänge die Ladungsträger in größerem Abstand vom pn-Übergang erzeugt werden (Abbildung 6.2). Die Kante der EQE bei langen Wellenlängen (ca. 1100 nm), die durch die minimale CIGSe-Bandlücke bestimmt wird, ist für die experimentellen Solarzellen um ca. 50 nm zu längeren Wellenlängen im Vergleich zur Simulation verschoben. Diese Verschiebung ist in Übereinstimmung mit der gemessenen Absorption der Solarzelle (Abbildung 7.8) und ist auf leichte Abweichung des Ga-Gradienten in der experimentellen Solarzelle im Vergleich zur Simulation zurückzuführen. Insgesamt wird aus der EQE bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite für die planare Referenz-Solarzelle (plFTO_{0,7μm}) eine J_{SC} von 29,4 mA/cm² erwartet (Gleichung B.10), was um 3,1 mA/cm² höher ist, als aus der Simulation erwartet (Abschnitt 6.1.1).

Die EQE der planaren FTO-Referenz bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite ist im Vergleich zur EQE bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite deutlich vermindert, was in guter Übereinstimmung mit der simulierten EQE ist (Abbildung 7.12b). Im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 750 nm ist die experimentelle EQE leicht höher (max. +10 %) als aus der Simulation erwartet. Da kurze Wellenlängen bei dieser Beleuchtungsrichtung in großem Abstand vom pn-Übergang absorbiert werden und somit der Anteil der rekombinierten Ladungsträger bei kurzen Wellenlängen groß ist (vergleiche Abbildung 6.9), ist dieser Unterschied zwischen Simulation und Experiment, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite, auf eine leicht unterschätzte Ladungsträger-Sammlung zurückzuführen. Die maximale experimentell beobachtete EQE bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite ist in guter Übereinstimmung mit der Simulation. Die Kante der EQE bei langen Wellenlängen (ca. 1100 nm), die durch die minimale CIGSe-Bandlücke bestimmt wird, ist, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite, zu längeren Wellenlängen verschoben (+50 nm). Dadurch ist die experimentelle EQE im Wellenlängenbereich von 900 nm bis 1200 nm im Vergleich zur Simulation erhöht. Die aus der EQE bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite erwartete J_{SC} (Gleichung B.10) beträgt 15,7 mA/cm², was um 1,8 mA/cm² höher ist, als aus der Simulation erwartet (Tabelle 6.3)

Im Folgenden wird die EQE für zweiseitige Nanostäbchen-Solarzellen (slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm}) bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite betrachtet (Abbildung 7.13). Für Wellenlängen von 350 nm bis 900 nm ist die EQE mit ZnO-Nanostäbchen vergleichbar mit der planaren Referenz, was in Übereinstimmung mit den Erwartungen aus den Simulationen ist. Leichte Unterschiede ($\pm 5\%$) können dabei durch leicht unterschiedliche Interferenzen und somit Reflexionsverluste hervorgerufen werden, wenn die effektive CIGSe-Dicke (bei gleichem CIGSe-Volumen) durch die Implementierung der Nanostäbchen steigt. Die Kante der EQE bei langen Wellenlängen ist für beide Nanostäbchen-Solarzellen im Vergleich zur planaren Referenz zu kürzeren Wellenlängen verschoben (-50 nm), was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus der Solarzellen-Absorption ist (Abbildung 7.10). Diese Verschiebung ist somit auf

7.4 Experimentelle Realisierung von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

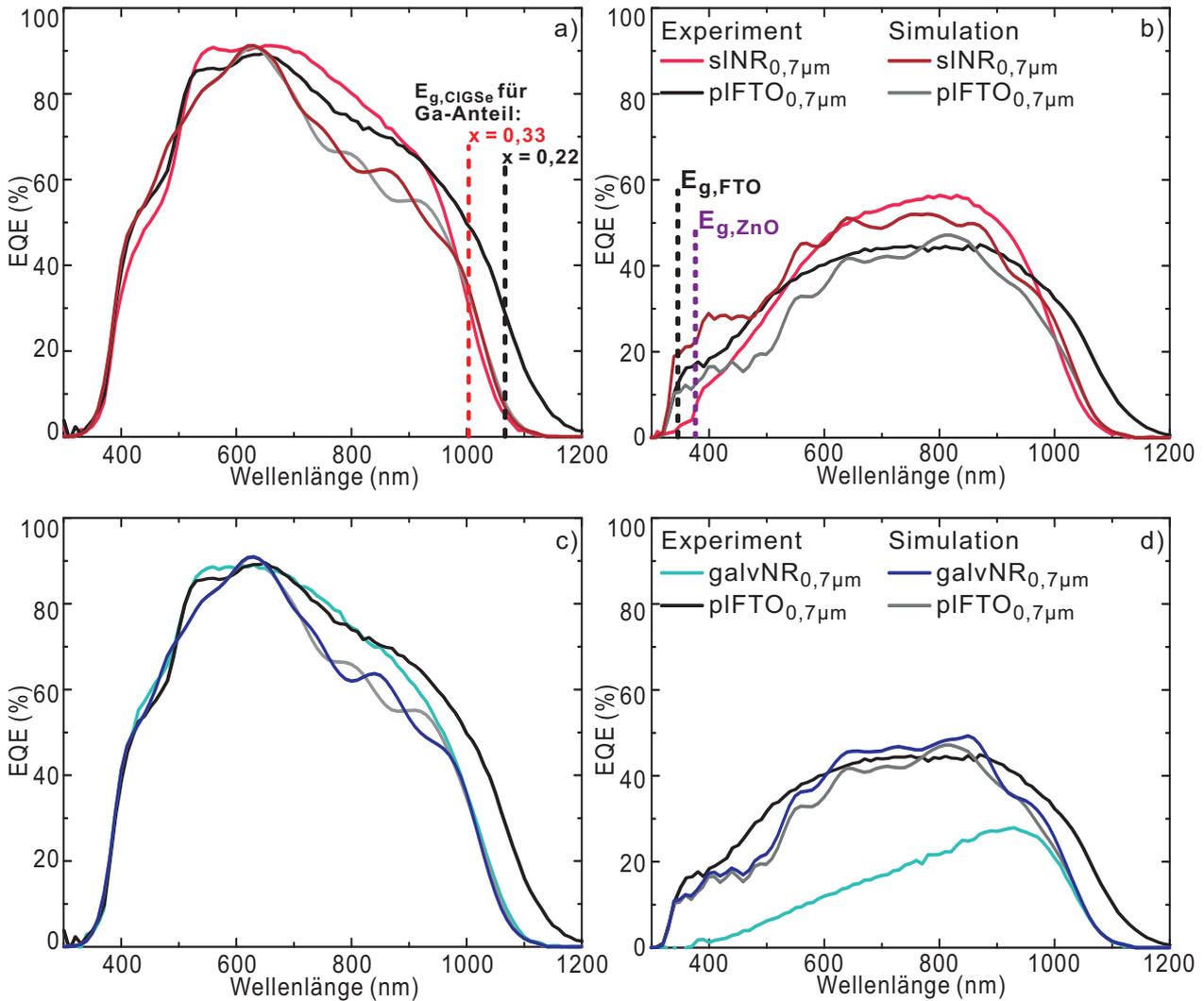


Abbildung 7.13: EQE von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($\sim 0,7 \mu\text{m}$) und ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt (Abbildung 7.7, Details zur Präparation in Tabelle 4.6) bei Beleuchtung (a,c) von der ZnO/CdS-Seite und (b,c) von der Nanostäbchen-Seite. In (a) und (b) sind die Daten für Probe $\text{SINR}_{0,7\mu\text{m}}$ und in (c) und (d) die Daten für Probe $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ im Vergleich zur planaren Referenz gezeigt. Dargestellt ist die experimentelle EQE im Vergleich zur simulierten EQE (aus Kapitel 6). In (a) ist die CIGSe-Bandlücke für einen Ga/(Ga+In)-Gehalt von 0,22 und 0,33 und in (b) ist die Bandlücke von FTO [100] und ZnO [42] gezeigt.

eine erhohnte CIGSe-Bandlücken-Energie und somit auf einen erhohnten maximalen Ga/(Ga+In)-Anteil x_{Ga} im CIGSe zurückzuführen. Der maximale Ga-Anteil für Probe pIFTO_{0,7μm} wurde zu ca. 0,22 und der für die Nanostäbchen-Proben (slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm}) zu ca. 0,33 abgeschätzt. Aus der EQE bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite wird für Probe galvNR_{0,7μm} eine J_{SC} von 28,1 mA/cm² und für Probe slNR_{0,7μm} eine J_{SC} von 28,4 mA/cm² bestimmt (Gleichung B.10), was in Übereinstimmung mit den optischen Simulationen (Abbildung 6.3) und vergleichbar mit der planaren Referenz ist (Abweichung von 5 %).

Bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite wird aus den Simulationen eine deutlich höhere Ladungsträger-Sammlung für Probe slNR_{0,7μm} im Vergleich zur planaren Referenz erwartet (Abbildung 6.9). Die Nanostäbchen-Morphologie in Probe galvNR_{0,7μm} führt gemäß der Ergebnisse der Simulationen hingegen nur zu einem leichten EQE-Gewinn.

Zunächst wird die experimentelle EQE von Probe galvNR_{0,7μm} bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite betrachtet (Abbildung 7.13d). Die EQE von Probe galvNR_{0,7μm} ist im Vergleich zur Simulation für alle Wellenlängen deutlich reduziert (bis zu 25 %). Diese Differenz ist, im Übereinstimmung mit der erhohnten Gesamt-Absorption der Solarzelle für Wellenlängen >1000 nm (größer als die CIGSe-Bandlücke), insbesondere auf Absorptionsverluste in den MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen zurückzuführen. Der EQE-Anstieg mit steigender Wellenlänge (bis 950 nm) resultiert dabei, in qualitativer Übereinstimmung mit der Simulation, aus der steigenden CIGSe-Absorptionslänge für längere Wellenlängen, wodurch das Licht in geringerem Abstand vom pn-Übergang absorbiert wird (Abbildung 2.7).

Die experimentelle EQE von Probe slNR_{0,7μm} bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den Simulationen (Abbildung 7.13c). Mit den ZnO-Nanostäbchen ist die Kante der EQE bei kurzen Wellenlängen im Vergleich zur Simulation von 330 nm zu 380 nm verschoben. Diese Verschiebung ist auf die Absorption in den ZnO-Nanostäbchen ($E_{\text{g,ZnO}}=3,3$ eV [42] und $E_{\text{g,FTO}}=3,6$ eV [100]) zurückzuführen, die in der Simulation nicht berücksichtigt wurde.

Während der J_{SC} für Probe galvNR_{0,7μm} bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite mit 6,4 mA/cm² auf Grund der Absorptionsverluste in den MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen deutlich (Faktor 2,5) reduziert ist im Vergleich zur planaren Referenz (15,7 mA/cm²), ergibt sich aus der EQE (Gleichung B.10) für Probe slNR_{0,7μm}, trotz möglicher parasitärer Absorptionsverluste in den Mo-modifizierten Nanostäbchen, ein erhöhter J_{SC} von 16,6 mA/cm² (6 %).

Zusammenfassend zeigt die EQE der zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke (0,7 μm), dass beide Nanostäbchen-Morphologien (NR_{l300;d200;ZnO30} in galvNR_{0,7μm} und NR_{l150;d50;ZnO70} in slNR_{0,7μm}, siehe Tabelle 4.6) die Stromsammlung bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite nur wenig beeinflussen, was in Übereinstimmung mit den Simulationen ist. Bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite sind jedoch die Absorptionsverluste in den MoX_n-beschichteten ZnO-Nanostäbchen von Probe galvNR_{0,7μm} so groß, dass sie die Stromsammlung sogar deutlich vermindern im Vergleich zur pla-

naren Referenz. Die ZnO-Nanostäbchen in Probe $\text{sNR}_{0,7\mu\text{m}}$ ($\text{NR}_{\text{L150;d50;ZnO70}}$) hingegen zeigen, in Übereinstimmung mit den Simulationen, eine deutlich verbesserte Stromsammlung (+6 %) der Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite, obwohl auch in diesen Mo-modifizierten Nanostäbchen, ausgehend von den optischen Messungen, parasitäre Absorptionsverluste erwartet werden (Abbildung 7.5). Die experimentell beobachtete Photostrom-Sammlung übersteigt dabei den auf Grund von anti-reflektierenden Eigenschaften der ins CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen erwarteten J_{SC} -Gewinn deutlich (Faktor 3). Die experimentellen Solarzellen bestätigen somit, neben dem anti-reflektierenden Effekt, die verbesserte Ladungsträger-Sammlung durch die Verschiebung der Absorption in Richtung des pn-Übergangs.

7.4.2.2 Einfluss von ZnO-Nanostäbchen auf die IV-Kennlinien von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke

Um die Auswirkungen von Nanostäbchen-Rückkontakten in zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke ($\sim 0,7\mu\text{m}$) auf die Solarzellen-Charakteristik zu zeigen, werden im Folgenden die IV-Kennlinien von Nanostäbchen-Solarzellen ($\text{sNR}_{0,7\mu\text{m}}$ und $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$, siehe Abbildung 7.7 und Tabelle 4.6 für Details zum Schichtaufbau und Präparation) im Vergleich zu einer planaren Referenz ($\text{plFTO}_{0,7\mu\text{m}}$) betrachtet.

Zur Analyse der experimentellen IV-Kennlinien der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen wurden theoretische IV-Kennlinien, sowohl nach dem 1-Dioden-Modell (Gleichung 2.17) als auch mit dem 2-Dioden-Modell (Gleichung 2.18), an die gemessenen Daten angepasst. Dabei wurde die IV-Charakteristik ohne und mit Beleuchtung betrachtet. Für die Nanostäbchen-Solarzellen ($\text{sNR}_{0,7\mu\text{m}}$ und $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$) konnten jedoch mit dem 2-Dioden-Modell keine konvergenten Anpassungen der Dunkel-IV-Kennlinien erzielt werden und auch mit dem 1-Dioden-Modell konnten keine konsistenten Anpassungen für die Dunkel- und Hell-IV-Kennlinien gefunden werden (vergleiche Tabelle A.8 im Anhang). Diese Untersuchungen zeigen somit deutlich, dass die IV-Kennlinien von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen *nicht* den idealisierten Kennlinien-Modellen (siehe Abschnitt 2.4.1) folgen.

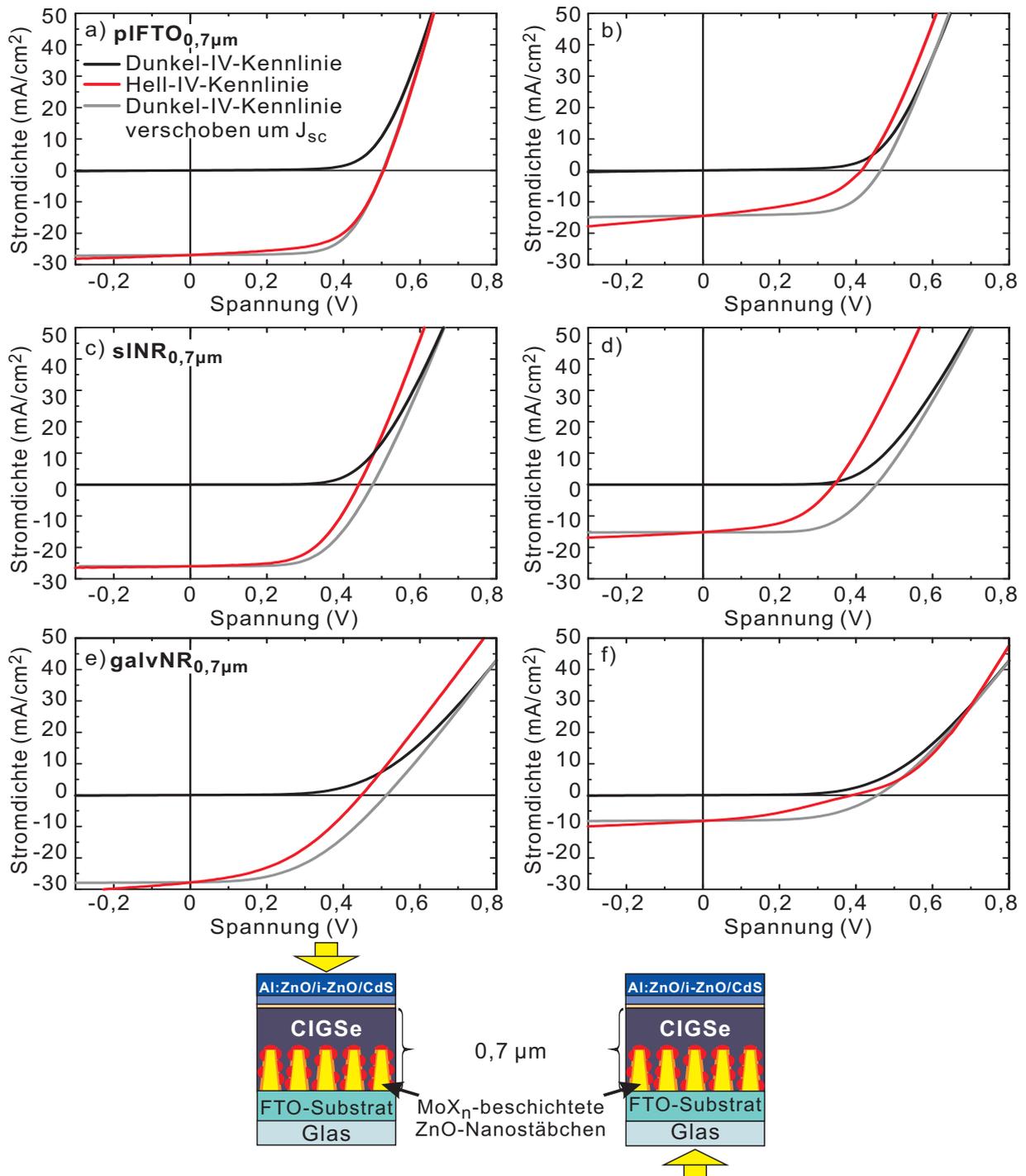


Abbildung 7.14: IV-Kennlinien von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($0,7\ \mu\text{m}$) bei Beleuchtung (a,c,d) von der ZnO/CdS-Seite und (b,d,e) von der Nanostäbchen-Seite (Schichtaufbau der Proben siehe Tabelle 4.6). Dargestellt ist die Dunkel- und Hell-IV-Kennlinie sowie die um den J_{SC} verschobene Dunkel-IV-Kennlinie für Probe plFTO_{0,7μm} (a,b), sINR_{0,7μm} (c,d) und galvNR_{0,7μm} (e,f).

7.4 Experimentelle Realisierung von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Tabelle 7.5: Vergleich der V_{OC} : theoretische Werte aus Dunkel-IV-Kennlinie und gemessene Werte aus Hell-IV-Kennlinie. Die Differenz zwischen der V_{OC} aus der Hell-IV-Kennlinie und der Dunkel-IV-Kennlinie ist zum Vergleich dargestellt.

Probe	theor. V_{OC} aus Dunkel-IV [V]	gemes. V_{OC} aus Hell-IV [V]	Differenz der V_{OC} [V]	Beleuchtung
plFTO _{0,7μm}	0,507	0,505	-0,002	} ZnO/CdS-Seite
slNR _{0,7μm}	0,472	0,440	-0,032	
galvNR _{0,7μm}	0,509	0,448	-0,061	
plFTO _{0,7μm}	0,462	0,414	-0,048	} Nanostäbchen-Seite
slNR _{0,7μm}	0,448	0,343	-0,105	
galvNR _{0,7μm}	0,457	0,343	-0,114	

Tabelle 7.6: Steigung der IV-Kennlinien bei 0 V.

Probe	$\frac{dJ}{dV} _{Dunkel-IV}$ [mA/V]	$\frac{dJ}{dV} _{Hell-IV}$ [mA/V]	Beleuchtung
plFTO _{0,7μm}	0,69±0,05	4,8±1,5	} ZnO/CdS-Seite
slNR _{0,7μm}	0,08±0,04	2,2±1,8	
galvNR _{0,7μm}	0,05±0,04	8,9±1,4	
plFTO _{0,7μm}	1,46±0,05	11,9±1,3	} Nanostäbchen-Seite
slNR _{0,7μm}	0,59±0,04	7,6±2,2	
galvNR _{0,7μm}	0,04±0,03	7,2±1,9	

Um die möglichen Effekte zu zeigen, die zu den Abweichungen zwischen Dunkel- und Hell-IV-Kennlinien der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen führen, wurde die Dunkel-IV-Kennlinie der Proben plFTO_{0,7μm}, slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm} um den J_{SC} auf der Stromdichte-Achse verschoben (Abbildung 7.14). Dafür wurde gemäß dem Ersatzschaltbild der Solarzelle mit Serienwiderstand R_S (Abbildung 2.10) zunächst der R_S aus der IV-Charakteristik herausgerechnet, dann die Kennlinie auf der Stromdichte-Achse verschoben und schließlich der Serienwiderstand wieder berücksichtigt (Abbildung 7.14).

Diese Darstellung der IV-Kennlinien zeigt drei Effekte, die auf nicht-ideales Verhalten der IV-Charakteristik hinweisen: (i) einen „Cross-Over“ zwischen der Dunkel- und Hell-IV-Kennlinie, (ii) eine reduzierte V_{OC} sowie (iii) erhöhte Steigung $\frac{dJ}{dV}|_{0V}$ bei Spannung um 0 V in der Hell-IV-Kennlinie im Vergleich zur IV-Charakteristik, die sich aus der Dunkel-IV-Kennlinie durch Verschiebung um die J_{SC} (J_{SC} entsprechend der Hell-IV-Kennlinie) ergibt.

Die ersten beiden Effekte deuten auf eine Barriere für den Löcher-Transport am Rückkontakt der Solarzellen hin (vergleiche Abschnitt 2.4.3.1), wobei nach [57] die Reduktion der V_{OC} proportional zur Barrieren-Höhe ist. In Tabelle 7.5 ist diese Verschiebung der V_{OC} für die betrachteten Solarzellen (plFTO_{0,7μm}, slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm}) zusammengefasst. Diesen Untersuchungen zufolge ist die V_{OC} für die Nanostäbchen-Solarzellen (slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm}) stärker reduziert (min. Faktor 2) als bei der planaren Referenz (plFTO_{0,7μm}). Dieser Effekt kann durch unvollständige Bedeckung der ZnO-Nanostäbchen mit der Mo-Modifizierung hervorgerufen werden, wie in den Untersuchungen der MoX_n-beschichteten Nanostäbchen gezeigt (Abschnitt 7.2.3, Abbildung 7.4). Zudem zeigt sich bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite für alle Proben eine höhere Reduktion der V_{OC} (min. Faktor 2) als für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite (Tabelle 7.5). Dieser Effekt deutet darauf hin, dass der negative Einfluss einer Barriere am Rückkontakt stärker ausgeprägt ist, wenn die Ladungsträger näher am Rückkontakt erzeugt werden.

Wenn die Steigung in der Dunkel-IV-Kennlinie bei Spannungen um 0 V auf den Parallelwiderstand der Solarzelle zurückgeführt wird, ergibt sich eine zusätzliche Steigung in der Hell-IV-Kennlinie bei Spannungen um 0 V (Abbildung 7.14). Diese zusätzliche Steigung der Hell-IV-Kennlinien ist für die Proben plFTO_{0,7μm} und slNR_{0,7μm} bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite stärker (bis zu Faktor 3) ausgeprägt (Tabelle 7.6), während sie für Probe galvNR_{0,7μm} für beide Beleuchtungsrichtungen vergleichbar ist. Die Ergebnisse deuten auf einen spannungsabhängigen Photostrom hin (vergleiche Abschnitt 2.4.3.2), wobei die Spannungsabhängigkeit durch eine spannungsabhängige Breite der Raumladungszone w_{CIGSe} (Gleichung 2.1) beschrieben werden kann. Demnach ändert sich mit der Spannung die Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5) im Absorber (vergleiche Abbildung 2.4a). Der stärkere Effekt bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite für Probe plFTO_{0,7μm} und slNR_{0,7μm} ist damit erklärbar, dass bei dieser Beleuchtungsrichtung die Ladungsträger in großem Abstand vom pn-Übergang erzeugt werden (vergleiche Abbildung 6.2 und 6.7). Wenn die Ladungsträger in einem großen Abstand vom pn-Übergang erzeugt werden, wird die Ladungsträger-Sammlung deutlich von einer verminderten Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit auf Grund einer reduzierten Breite der Raumladungszone w_{CIGSe} beeinflusst (vergleiche Abbildung 6.9).

Aus den nicht-idealen IV-Kennlinien der zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen wurden die Solarzellen-Parameter (J_{SC} , V_{OC} , FF , η , R_S und R_P) graphisch bestimmt, um abschließend die Effizienzen der Nanostäbchen-Solarzellen mit der planaren Referenz zu vergleichen. Die Daten sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst.

Die in den IV-Kennlinien beobachtete J_{SC} weicht dabei leicht von den aus der EQE bestimmten Werten ab (vergleiche Abschnitt 7.4.2.1), was auf die vergrößerte aktive Solarzellen-Fläche bei den IV-Messungen im Vergleich zu den EQE-Messungen, bei denen ein nur wenige mm² großer Punkt beleuchtet wird, zurückzuführen ist. Der Serienwiderstand R_S der Nanostäbchen-Solarzellen (slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm}) ist erhöht im Vergleich zur planaren Referenz (plFTO_{0,7μm}), insbesondere mit längeren und dickeren Nanostäbchen (NR_{t300;d200;ZnO30} in galvNR_{0,7μm}). Der erhöhte R_S kann durch eine

7.4 Experimentelle Realisierung von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Tabelle 7.7: Solarzellen-Parameter von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen und reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($\sim 0,7 \mu\text{m}$): Werte für J_{SC} , V_{OC} , FF und η sowie R_{S} der Solarzellen mit der höchsten Effizienz sind gezeigt.

Probe	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]	R_{S} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{p} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Beleuchtung
plFTO _{0,7μm}	27,0	0,505	60	8,2	2	1439	} ZnO/CdS-Seite
slNR _{0,7μm}	26,0	0,440	58	6,6	3	12482	
galvNR _{0,7μm}	27,9	0,448	42	5,2	7	2117	
plFTO _{0,7μm}	14,5	0,414	45	2,7			} Nanostäbchen-Seite
slNR _{0,7μm}	15,2	0,343	49	2,6			
galvNR _{0,7μm}	8,1	0,343	34	1,0			

verminderte Leitfähigkeit in den nicht extrinsisch dotierten ZnO-Nanostäbchen hervorgerufen werden. Der Parallelwiderstand R_{p} zeigt keinen eindeutigen Trend mit der Implementierung von ZnO-Nanostäbchen. Der Füllfaktor FF von Probe slNR_{0,7 μm} ist vergleichbar mit der planaren Referenz (plFTO_{0,7 μm}), wohingegen Probe galvNR_{0,7 μm} einen deutlich reduzierten FF aufweist. Diese Reduktion kann insbesondere auf den erhöhten Serienwiderstand zurückgeführt werden.

Insgesamt ist die Effizienz der Nanostäbchen-Solarzellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite, insbesondere auf Grund der verminderten V_{OC} , leicht reduziert im Vergleich zur planaren Referenz. Die längeren und dickeren ZnO-Nanostäbchen in Probe galvNR_{0,7 μm} führen zusätzlich zu einem deutlich erhöhten Serienwiderstand R_{S} , sodass bei dieser Beleuchtungsrichtung auch der FF vermindert und die Effizienz weiter reduziert ist.

Bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite ist die Effizienz von Probe galvNR_{0,7 μm} deutlich reduziert verglichen mit Probe plFTO_{0,7 μm} . Hier führen zusätzlich parasitäre Absorptionsverluste in dem Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt, wie in optischen Messungen dieser Solarzellen gezeigt (Abbildung 7.10), zu einer deutlich reduzierten J_{SC} . Bei Probe slNR_{0,7 μm} wird bei dieser Beleuchtungsrichtung, trotz parasitärer Absorptionsverluste in den Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen und nicht optimaler elektrischer Eigenschaften des Nanostäbchen-Rückkontakts, die J_{SC} um 5 % erhöht, was zum Einen auf die anti-reflektierenden Eigenschaften der in das CIGSe eingebetteten Nanostäbchen aber zum Anderen auch auf die verbesserte Ladungsträger-Sammlung, auf Grund der Absorptionsverschiebung in Richtung des pn-Übergangs, zurückgeführt wurde. Wegen des deutlich erhöhten J_{SC} wird somit, trotz der experimentellen Schwierigkeiten, eine vergleichbare Effizienz wie bei der planaren Referenz (plFTO_{0,7 μm}) beobachtet.

7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen

Zusammenfassend wurden zweiseitige CIGSe-Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen als texturiertem, transparentem Rückkontakt und reduzierter CIGSe-Schichtdicke experimentell realisiert. Dabei wurden die Nanostäbchen zur Anpassung der elektrischen Kontakts mit einer Mo-basierten Zwischenschicht modifiziert.

XPS- und XRD-Untersuchungen der Nanostäbchen mit Mo-Modifizierung zeigen eine unvollständige Bedeckung mit der MoX_n -Schicht. Zudem wurde bei diesen Untersuchungen, in Übereinstimmung mit thermodynamischen Simulationen, ungewollte Fremdphasenbildung beobachtet, die insbesondere bei Selenisierung in Anwesenheit von NaF stärker ausgeprägt ist und den elektrischen Kontakt verschlechtern kann. Mittels optischer Messungen der Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen wurden parasitäre Absorptionsverluste im Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt identifiziert, die nach Selenisierung, insbesondere in Anwesenheit von NaF, reduziert werden konnten, jedoch die Absorptionsverluste in ZnO-Nanostäbchen ohne Mo-Modifizierung oder im planaren Referenz-Rückkontakt deutlich übersteigen.

Anhand der Reflexion von Nanostäbchen-Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite konnte der anti-reflektierende Effekt der in das CIGSe eingebetteten, Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen gezeigt werden, wodurch ein J_{SC} -Gewinn von bis zu $0,3 \text{ mA/cm}^2$ (entspricht 2 %) erwartet wird.

Die IV-Kennlinien der Nanostäbchen-Solarzellen zeigen, trotz der Mo-Modifizierung, nicht optimale elektrische Eigenschaften, die einerseits auf eine Barriere am Rückkontakt durch unvollständige Bedeckung der ZnO-Nanostäbchen mit der Mo-Modifizierung und Fremdphasenbildung sowie andererseits auf verminderte Leitfähigkeit in den Nanostäbchen zurückgeführt werden können.

Bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite wurde, in Übereinstimmung mit den optischen Simulationen, ein geringer optischer Einfluss der Nanostäbchen bestätigt. Für Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite konnte, trotz der parasitären Absorptionsverluste im experimentellen Nanostäbchen-basierten Rückkontakt, die Stromdichte J_{SC} der Nanostäbchen-Solarzellen um bis zu 5 % im Vergleich zur planaren FTO-Referenz erhöht werden. Damit konnte, neben dem anti-reflektierenden Effekt der in das CIGSe eingebetteten Nanostäbchen, die aus den optischen Simulationen erwartete, verbesserte Ladungsträger-Sammlung durch die Verschiebung der Absorption näher zum pn-Übergang auch experimentell nachgewiesen werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ZnO-Nanostäbchen als anti-reflektierendes und somit Licht-koppelndes Element am transparenten Rückkontakt von zweiseitigen CIGSe-Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke zu untersuchen. Dabei wurde eine, die Absorptionsverluste kompensierende, Licht-koppelnde Wirkung der Nanostäbchen bei immer dünner werdender Absorber-Dicke evaluiert. Im Wesentlichen wurden dafür drei Fragestellungen bearbeitet:

- Welche Auswirkung hat eine mit ZnO-Nanostäbchen-texturierte Grenzfläche auf die Reflexion und Transmission von TCO-Substraten?
- Wie groß ist das Photostrom-erhöhende Potential von in das CIGSe-eingebetteten ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der Rückseite?
- Welche Herausforderungen müssen bei der experimentellen Realisierung von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen beachtet werden?

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden zusammengefasst.

Die Reflexion von ZnO-Nanostäbchen-beschichteten TCO-Substraten mit unterschiedlichen Nanostäbchen-Morphologien wurde an Luft gemessen und konnte mit vereinfachten Modellen, die die anti-reflektierenden Eigenschaften von Nanostäbchen als Mischschicht (Mischschicht-Modell) bzw. Beugungsgitter (Gitter-Modell) beschreiben, korreliert werden. In Übereinstimmung mit dem Mischschicht-Modell wurde ein Minimum in der Reflexion mit steigendem ZnO-Volumenanteil der Nanostäbchen in der ZnO:Luft-Mischschicht gezeigt. Zudem wurde mit den Messungen demonstriert, dass die Nanostäbchen für effektive Reduktion der Reflexion eine minimale Länge aufweisen müssen, die mit steigender Wellenlänge des Lichts zunimmt. Anhand der mittleren Reflexion von ZnO-Nanostäbchen auf F:SnO₂-Substraten wurde eine Zunahme der Reflexion bei steigenden lateralen Nanostäbchen-Dimensionen, also bei steigendem Nanostäbchen-Durchmesser und -Gitterabstand gezeigt. Diese Zunahme konnte mittels Vergleich der spekularen Reflexion auf einen erhöhten diffusen Anteil der Reflexion, also erhöhte Licht-Streuung, zurück geführt werden. In den Absorber gestreutes Licht durchläuft einen längeren Weg in der Absorberschicht, wodurch ebenfalls eine Absorptionserhöhung in Solarzellen bewirkt werden kann.

Das Potential für erhöhte Photostrom-Erzeugung von ZnO-Nanostäbchen, die in den CIGSe-Absorber eingebettet als texturierter, transparenter Rückkontakt in zweiseitigen CIGSe-Solarzellen genutzt werden, wurde zunächst anhand von Simulationen gezeigt. Dafür wurde die Reflexion und Absorption der Nanostäbchen-Solarzelle bei Beleuchtung von der Front- (ZnO/CdS-Seite) und Rückseite (Nanostäbchen-Seite) simuliert, um die optischen Eigenschaften der unterschiedlichen Solarzellen-Schichten herausarbeiten zu können. Mittels der Simulationen wurde gezeigt, dass die Nanostäbchen die Absorption im CIGSe und die Reflexion der Solarzellen bei Beleuchtung von der *ZnO/CdS-Seite* nur wenig beeinflussen. Bei Beleuchtung von der *Nanostäbchen-Seite* hingegen lassen die Simulationen eine deutliche Reduktion der Reflexionsverluste um bis zu 11 % erwarten. Mit den Simulationen wurde zudem demonstriert, dass die Nanostäbchen nicht nur die Reflexion reduzieren, sondern auch die Absorption näher zum Frontkontakt und somit zum pn-Übergang verschieben. Dies kann zu einer verbesserten Ladungsträger-Sammlung und somit zu einer Erhöhung des Photostroms führen, wenn nicht alle erzeugten Ladungsträger in der Solarzelle gesammelt werden, sondern die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit vom pn-Übergang in Richtung des Rückkontakts abfällt, was in realen Solarzellen gegeben ist.

Insgesamt wird bei Beleuchtung von der *Nanostäbchen-Seite* erwartet, dass der Photostrom einer zweiseitigen CIGSe-Solarzelle mit reduzierter Absorber-Dicke (von $2\ \mu\text{m}$ auf $\sim 0,7\ \mu\text{m}$) und ZnO-Nanostäbchen um bis zu 28 % erhöht wird im Vergleich zu einem planaren Substrat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zweiseitige Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke und in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt auch experimentell realisiert, wobei eine Mo-basierte Zwischenschicht zwischen den n-ZnO-Nanostäbchen und dem p-CIGSe benötigt wurde, um den am Rückkontakt erforderlichen ohmschen Übergang zu erzeugen.

Mit Untersuchungen der Oberfläche von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen wurde eine unvollständige Bedeckung der Nanostäbchen mit der Mo-basierten Zwischenschicht gezeigt. Zudem wurden Phasenumwandlungen sowohl in der Mo-Modifizierung (metallisches Mo zu MoO_2 , MoO_3 sowie MoSe_2) als auch an der Nanostäbchen-Oberfläche (ZnO zu ZnSe) während Selenisierung unter ähnlichen Bedingungen wie beim CIGSe-Depositionsprozess beobachtet. Die Ergebnisse deuten auf eine Restrukturierung der Oberfläche von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen beim CIGSe-Depositionsprozess hin, wodurch der elektrische Kontakt zwischen Nanostäbchen-Rückkontakt und CIGSe verschlechtert werden kann. Die Phasenumwandlungen durch die Selenisierung der Nanostäbchen-Proben mit Mo-Modifizierung (Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen/Mo-Modifizierung) bewirken jedoch auch einen Anstieg in der Transmission für Wellenlängen $> 500\ \text{nm}$, wobei noch stets höhere Absorptionsverluste in den Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen identifiziert wurden als in Nanostäbchen ohne Mo-Modifizierung.

Mit diesem Nanostäbchen-Rückkontakt konnten, trotz der für guten elektronischen Kontakt nicht optimalen Grenzfläche zwischen den Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen und dem CIGSe, funktionierende Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Dicke ($0,7\ \mu\text{m}$)

realisiert werden. Mit den in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen konnte die Reflexion der Solarzelle bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite reduziert werden (-0,7% Reflexion), was anhand von optischen Messungen der Solarzellen-Reflexion gezeigt wurde. Der experimentell beobachtete Einfluss von unterschiedlichen Nanostäbchen-Morphologien war in diesem System nur gering.

In den IV-Kennlinien der zweiseitigen Solarzellen mit Nanostäbchen-Rückkontakt wurde eine Barriere für den Löcher-Transport am Rückkontakt identifiziert, die durch direkten Kontakt von ZnO zu CIGSe verursacht werden kann, wenn die ZnO-Nanostäbchen, wie in den Untersuchungen der Oberfläche der Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen gezeigt, nicht vollständig mit der Mo-basierten Zwischenschicht bedeckt werden konnten.

Mit den experimentellen Nanostäbchen-Solarzellen konnten die Ergebnisse der Simulationen für Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite bestätigt werden, dass mit den Nanostäbchen bei dieser Beleuchtungsrichtung vergleichbare Photoströme in der Solarzelle erzeugt werden, wie bei einer planaren Referenz. Bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite konnte der Photostrom mit Nanostäbchen um 5% erhöht werden im Vergleich zur planaren Referenz, was zwar noch nicht dem theoretischen Potential (+28% J_{SC}) entspricht, aber deutlich den erwarteten Anstieg durch den anti-reflektierenden Effekt der Nanostäbchen, trotz Absorptionsverluste in der Mo-Zwischenschicht, übersteigt und somit die Simulationen bestätigt, die eine erhöhte Ladungsträger-Sammlung durch Verschiebung der Absorption im CIGSe zum pn-Übergang hin und somit in einen Bereich mit hoher Ladungsträger-Sammlung erwarten lassen.

Insgesamt demonstrieren die Ergebnisse, dass ZnO-Nanostäbchen eingebettet in den CIGSe-Absorber am Rückkontakt von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter Absorber-Dicke ein hohes Potential zur Verbesserung der Solarzellen-Effizienz aufweisen. Jedoch ist bei dem experimentell realisierten System der elektrische Kontakt am Rückkontakt der Solarzelle durch unvollständige Bedeckung mit der Mo-basierten Zwischenschicht verschlechtert und der Licht-Eintrag durch parasitäre Absorption in den Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen bisher nicht optimal.

Es wird erwartet, dass eine transparente und kompakte Zwischenschicht (z.B. aus MoO_3), die die ZnO-Nanostäbchen vollständig bedeckt, was mit einem geeigneten Depositionsverfahren (wie z.B. Sprüh-Pyrolyse) erreicht werden kann, die optischen und elektrischen Eigenschaften des Nanostäbchen-basierten Rückkontakts verbessert, sodass das Potential dieses Konzepts vollständig ausgeschöpft werden kann.

A Ergänzende Daten

A.1 SCAPS-Parameter für die Simulation einer Rückkontakt-Barriere

Tabelle A.1: SCAPS-Parameter für die Simulation von CIGSe-Solarzellen mit Rückkontakt-Barriere:

	Absorber	Puffer	TCO
E_g [eV]	1,2	2,4	3,2
χ [eV]	4,18	4,18	4,3
eff. Zust.-Dichte E_C [1/cm ³]	$3 \cdot 10^{18}$	10^{19}	10^{19}
eff. Zust.-Dichte E_V [1/cm ³]	10^{19}	10^{19}	10^{19}
Akzeptordichte N_A [1/cm ³]	10^{15}	—	—
Donatordichte N_D [1/cm ³]	—	10^{15}	10^{19}
Defektdichte [1/cm ³]	$5 \cdot 10^{15}$	10^{17}	10^{17}
Lebensdauer n^- τ_n [ns]	20	1	1
Lebensdauer p^+ τ_p [ns]	20	1	1
Diff. Länge n^- $L_{\text{eff},n}$ [μm]	2,3	0,11	0,28
Diff. Länge p^+ $L_{\text{eff},p}$ [μm]	1,0	0,051	0,12
Grenzflächendefekte [1/cm ²]	10^{14}		

Tabelle A.2: Solarzellen-Parameter simuliert mit SCAPS: Einfluss einer Rückkontakt-Barriere. Werte für J_{SC} , V_{OC} , FF und η sind gezeigt.

Barrierrhöhe [eV]	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]	CIGSe-Dicke [μm]
ohne Barriere	0,643	37,6	77	18,4	} 2,0
0,1	0,626	37,2	77	17,8	
0,2	0,591	37,0	75	16,4	
0,3	0,498	36,9	72	13,2	
ohne Barriere	0,620	36,1	76	17,0	} 1,0
0,1	0,592	35,5	72	15,1	
0,2	0,542	35,0	69	13,1	
0,3	0,447	34,3	67	10,3	
ohne Barriere	0,599	30,2	79	14,2	} 0,5
0,1	0,507	30,1	76	11,6	
0,2	0,408	30,1	72	8,9	
0,3	0,308	30,0	68	6,2	
ohne Barriere	0,699	35,5	78	19,4	} 2,0
0,1	0,692	35,3	78	18,9	
0,2	0,657	35,1	76	17,6	
0,3	0,566	35,0	74	14,6	
ohne Barriere	0,684	34,7	77	18,3	} 1,0
0,1	0,661	34,3	73	16,5	
0,2	0,616	33,9	71	14,8	
0,3	0,522	33,4	69	12,0	
ohne Barriere	0,663	30,7	79	16,1	} 0,5
0,1	0,578	30,7	75	13,4	
0,2	0,480	30,6	72	10,6	
0,3	0,380	30,5	68	7,9	

A.2 Ergänzende Daten zu Kapitel 5

A.2.1 Nanostäbchen auf AZO-Substraten

Tabelle A.3: ZnO-Menge m_{ZnO} für Proben AR1-AR8 und AR16-AR19

Probe	m_{ZnO} [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
AR1	5 ± 3
AR2	7 ± 4
AR3	16 ± 9
AR4	39 ± 22
AR5	29 ± 15
AR6	29 ± 13
AR7	22 ± 12
AR8	10 ± 5
AR16	30 ± 16
AR17	35 ± 20
AR18	53 ± 33

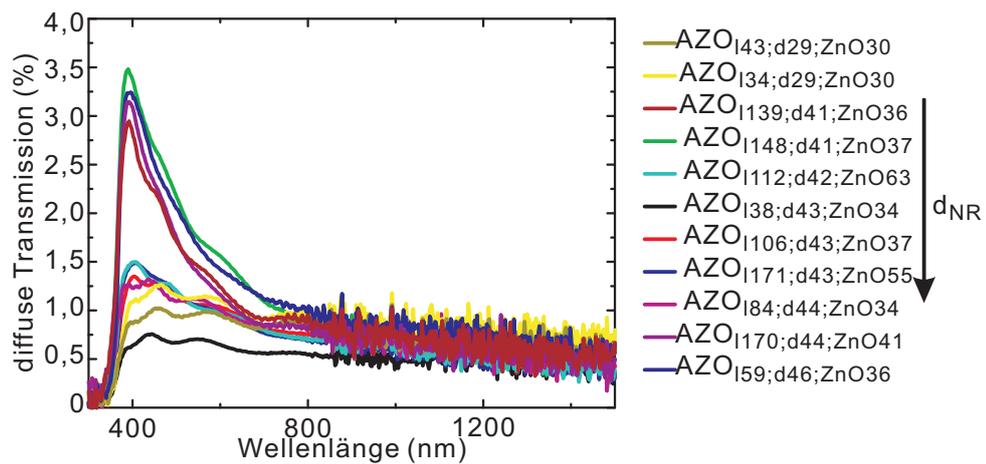


Abbildung A.1: Diffuse Transmission von ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten (Proben AR1-AR8 und AR16-AR18).

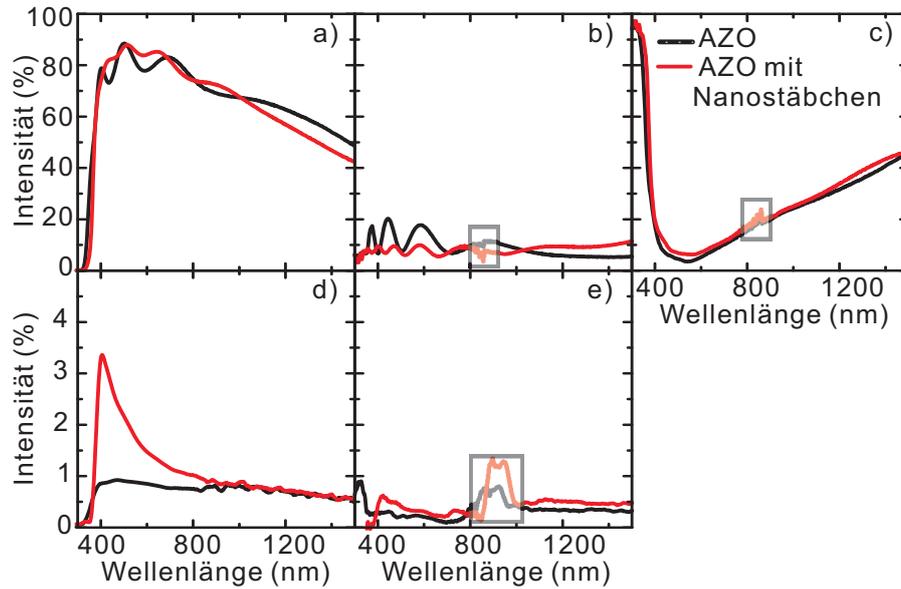


Abbildung A.2: Transmission T (a,d), Reflexion R (b,e) und Absorption (c) von Probe AR3 (Glas/AZO/NR_{159;d46;ZnO48}) sowie dem unbeschichteten Substrat (Glas/AZO). In (a,b) ist die gesamte Transmission bzw. Reflexion und in (d,e) der diffuse Anteil dargestellt. Der Wellenlängen-Bereich (bei ca. 800 nm), bei dem durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten, ist gekennzeichnet.

Tabelle A.4: Mittlere T und R für Nanostäbchen auf AZO-Substraten für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm, 400 nm bis 1200 nm und 800 nm bis 1200 nm.

Probe	$T_{400-800}$ [%]	$R_{400-800}$ [%]	$T_{400-1200}$ [%]	$R_{400-1200}$ [%]	$T_{800-1200}$ [%]	$R_{800-1200}$ [%]
AR1	75.8 ± 5.2	11.7 ± 3.3	71.3 ± 6.6	10.4 ± 2.9	66.7 ± 4.4	9.1 ± 1.4
AR2	77.0 ± 4.9	11.6 ± 3.2	71.7 ± 7.1	10.0 ± 2.9	66.5 ± 4.8	8.3 ± 1.3
AR3	81.9 ± 4.0	7.9 ± 1.3	74.4 ± 8.9	7.9 ± 1.3	66.9 ± 5.4	7.9 ± 1.2
AR4	82.3 ± 3.9	8.9 ± 2.0	73.5 ± 10.3	9.5 ± 1.8	64.7 ± 6.3	10.0 ± 1.5
AR5	82.4 ± 3.9	8.5 ± 1.8	72.7 ± 11.5	9.2 ± 2.0	62.9 ± 7.6	9.9 ± 1.9
AR6	79.8 ± 4.5	9.6 ± 2.7	73.7 ± 7.6	8.6 ± 2.3	67.7 ± 4.7	7.6 ± 1.0
AR7	81.3 ± 5.0	8.9 ± 2.3	74.7 ± 8.3	8.6 ± 1.8	68.1 ± 4.9	8.2 ± 0.9
AR8	82.7 ± 5.0	8.2 ± 1.9	76.6 ± 7.8	8.0 ± 1.6	70.4 ± 4.6	7.8 ± 1.0
AR16	82.4 ± 4.9	7.9 ± 1.8	75.6 ± 8.5	7.8 ± 1.4	68.9 ± 5.2	7.6 ± 0.8
AR17	81.3 ± 4.9	9.7 ± 2.5	75.3 ± 7.7	8.9 ± 2.0	69.2 ± 4.8	8.2 ± 1.1
AR18	80.0 ± 4.9	11.2 ± 3.3	74.5 ± 7.2	9.9 ± 2.8	69.0 ± 4.3	8.6 ± 1.2

A.2.2 Nanostäbchen auf FTO-Substraten

Tabelle A.5: ZnO-Menge m_{ZnO} und Dicke der ZnO-Nanostäbchen-Schicht $d_{\text{Nanostäbchen-Schicht}}$ für Proben AR9-AR15 und AR19-AR22

Probe	m_{ZnO} [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	$d_{\text{Nanostäbchen-Schicht}}$ [nm]
AR9	144 ± 7	802 ± 243
AR10	151 ± 7	689 ± 185
AR11	156 ± 8	684 ± 129
AR12	150 ± 7	528 ± 122
AR13	189 ± 9	557 ± 146
AR14	137 ± 7	505 ± 123
AR15	136 ± 7	561 ± 161
AR19	46 ± 2	152 ± 16
AR20	99 ± 5	223 ± 34
AR21	168 ± 8	389 ± 29
AR22	255 ± 13	741 ± 35

Tabelle A.6: Mittlere T und R für Nanostäbchen auf FTO-Substraten für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm, 400 nm bis 1200 nm und 800 nm bis 1200 nm.

Probe	$T_{400-800}$ [%]	$R_{400-800}$ [%]	$T_{400-1200}$ [%]	$R_{400-1200}$ [%]	$T_{800-1200}$ [%]	$R_{800-1200}$ [%]
AR9	$53,8 \pm 3,2$	$17,1 \pm 1,7$	$53,7 \pm 2,4$	$14,2 \pm 3,4$	$53,5 \pm 1,3$	$11,3 \pm 1,6$
AR10	$54,7 \pm 5,0$	$16,4 \pm 2,9$	$56,5 \pm 4,1$	$12,7 \pm 4,3$	$58,3 \pm 1,2$	$9,1 \pm 1,4$
AR11	$57,1 \pm 5,1$	$15,2 \pm 3,0$	$58,3 \pm 4,0$	$12,0 \pm 3,9$	$59,4 \pm 1,7$	$8,8 \pm 1,1$
AR12	$65,8 \pm 7,0$	$10,7 \pm 3,3$	$66,1 \pm 5,4$	$9,1 \pm 2,9$	$66,3 \pm 3,1$	$7,5 \pm 0,7$
AR13	$64,2 \pm 7,6$	$11,2 \pm 3,6$	$65,2 \pm 5,9$	$9,0 \pm 3,4$	$66,2 \pm 3,1$	$6,8 \pm 0,8$
AR14	$70,9 \pm 7,3$	$9,3 \pm 2,9$	$70,1 \pm 5,9$	$8,2 \pm 2,4$	$69,2 \pm 3,9$	$7,1 \pm 0,7$
AR15	$68,6 \pm 7,0$	$10,2 \pm 3,0$	$68,1 \pm 5,6$	$8,9 \pm 2,6$	$67,6 \pm 3,5$	$7,7 \pm 0,9$
AR19	$81,3 \pm 2,6$	$7,3 \pm 0,7$	$74,6 \pm 7,7$	$7,8 \pm 1,0$	$67,9 \pm 4,5$	$8,3 \pm 1,1$
AR20	$80,8 \pm 4,7$	$6,4 \pm 1,2$	$75,3 \pm 7,8$	$6,5 \pm 1,1$	$69,9 \pm 6,2$	$6,7 \pm 1,1$
AR21	$73,0 \pm 8,4$	$7,6 \pm 2,3$	$71,9 \pm 6,8$	$6,5 \pm 2,0$	$70,8 \pm 4,3$	$5,3 \pm 0,2$
AR22	$68,1 \pm 9,9$	$8,6 \pm 3,0$	$68,9 \pm 7,6$	$7,0 \pm 2,6$	$69,7 \pm 3,9$	$5,4 \pm 0,2$

A.3 Materialparameter für die Simulation der zweiseitigen Solarzellen

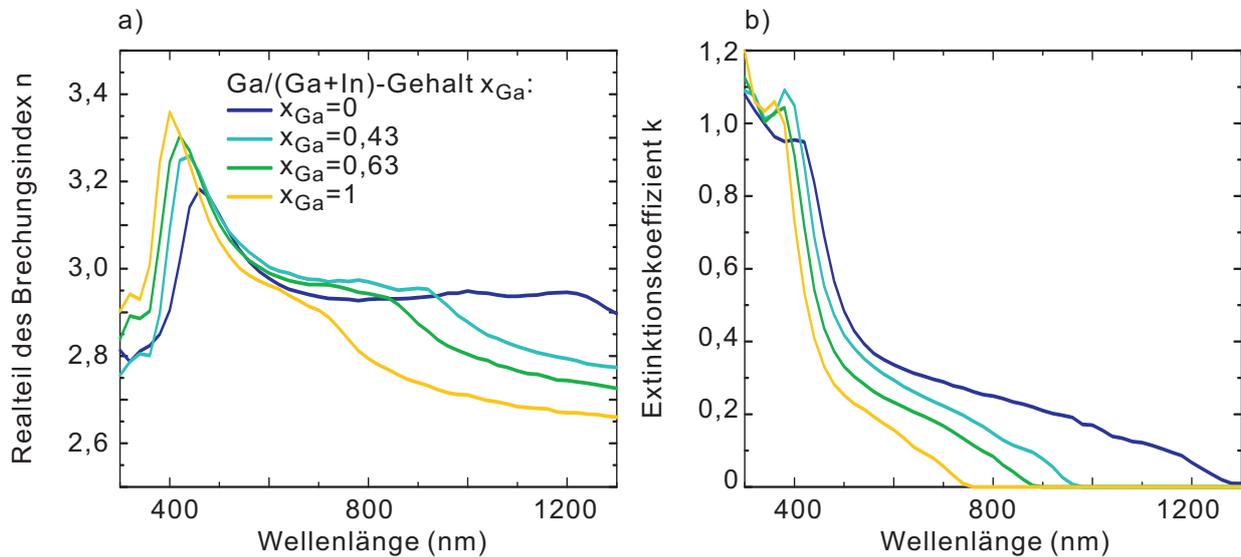


Abbildung A.3: (a) Real- und (b) Imaginärteil (Extinktionskoeffizient) des komplexen Brechungsindex von CIGSe, dargestellt für unterschiedliche Ga/(Ga+In)-Gehalte x von $x=0$ bis $x=1$. Daten entnommen aus [12].

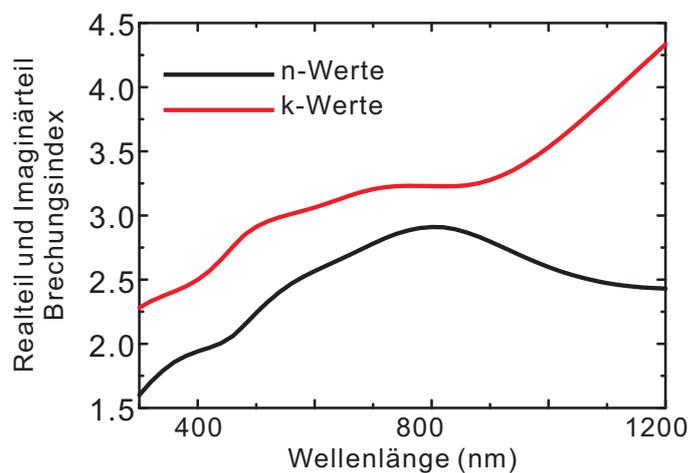


Abbildung A.4: Reeller und komplexer Anteil des Brechungsindex von Mo (Daten entnommen aus [12]).

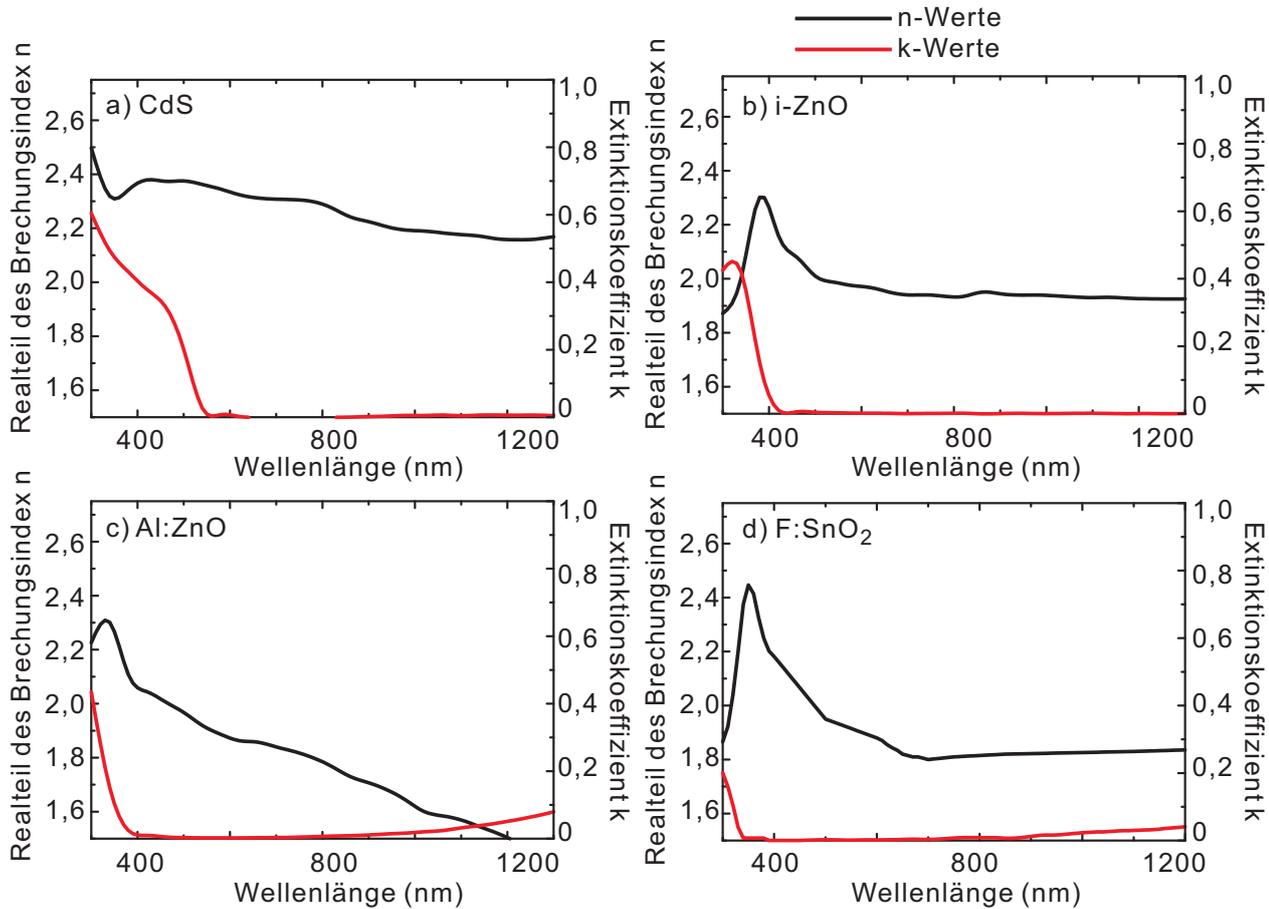


Abbildung A.5: Reeller und komplexer Anteil des Brechungsindex für (a) CdS, (b) i-ZnO, (c) Al:ZnO und (d) FTO. Die Werte in (a-c) sind gemäß persönlicher Kommunikation mit der Arbeitsgruppe Nanooptix am HZB. Die Werte in (d) wurden mit RefDex (zur Verfügung gestellt von der Arbeitsgruppe Nanooptix, HZB) anhand von T und R Messungen von FTO-Substraten aus Abbildung 5.11) bestimmt.

A.4 Ergänzende Daten zu zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen

A.4.0.1 Chemsage-Datenbank-Einträge für die thermodynamische Simulation der chemischen Reaktionen zwischen der Mo-Modifizierung und den ZnO-Nanostäbchen in Selen-Atmosphäre

Im Folgenden sind die relevanten Datenbankeinträge für die thermodynamischen Simulationen, die mit der kommerziellen Software Chemsage durchgeführt wurden, aufgeführt. Der jeweilige Eintrag beginnt mit einem N worauf die chemische Verbindung

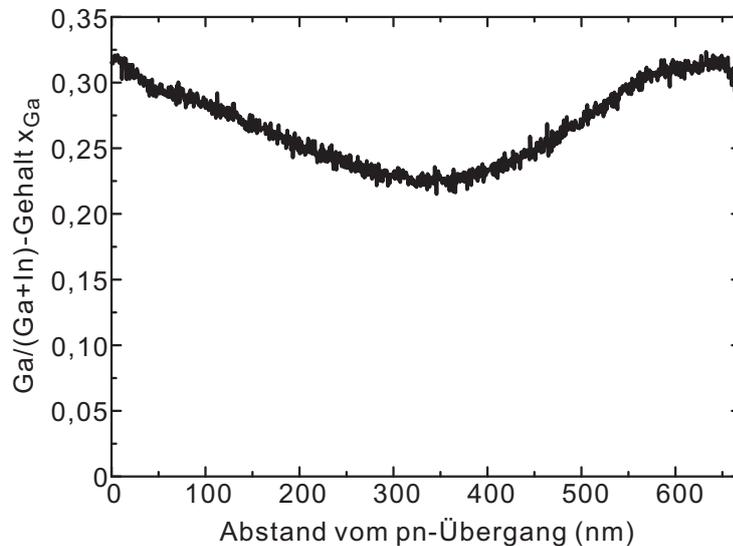


Abbildung A.6: Ga/(Ga+In)-Gehalt der zweiseitigen CIGSe-Solarzelle mit reduzierter Absorber-Schichtdicke (plFTO_{0,7μm}, slNR_{0,7μm} und galvNR_{0,7μm}) dargestellt gegen den Abstand vom pn-Übergang. Die Daten wurden mit Glimmentladungsspektroskopie aus experimentellen Absorber-Schichten auf Mo-Substraten, aus dem gleichen Prozess wie die zweiseitigen Solarzellen, ermittelt.

folgt. Danach werden das Datum des Eintrags und die Quelle genannt. Mit s*s werden Einträge zu festen Phasen des Materials eingeleitet mit g*g gasförmige Phasen. Die zweite Zeile der Einträge folgt einem festen Schema, wobei die unterschiedlichen Werte durch Kommata getrennt sind: Die ersten vier Einträge beschreiben die Koeffizienten a-d, die die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p beschreiben ($c_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^6T^{-2} + d \cdot 10^{-6}T^2$). Es folgen Angaben zum Temperaturbereich der Werte: minimale Temperatur in K, maximale Temperatur in K, Standard-Temperatur (definiert mit 298,15 K). Die letzten vier Einträge geben die Enthalpie in J/mol mit Fehler, sowie die Entropie in J/K mit Fehler, jeweils bei Standardbedingungen, an.

N Cu,C,76,07,27,R,1
s*s,5.7613,1.2831,-0.2564,-0.1966,298.,1357.,298.15,0.,0,7.913,0.04

N CuGaSe2,C,97,03,12,R,
s*s,28.0,0.985,-4.,298.,1363.,298.15,-59.9.,38.45,

N CuInSe2,C,88,10,25,R,
s*s,29.,0.156,-4.,298.,1263.,298.15,-49.8,2.4,39.55,

N CuIn3Se5,J,13,01,30,R,
s*s,126.79,472.89.,,298.,1000.,298.15,-411941.43,,390.20,

A.4 Ergänzende Daten zu zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen

N CuO,C,76,07,27,R,1
s*s,10.476,4.007,-1.406,,298.,1383.,298.15,-37.25,0.5,10.18,0.1

N Cu₂O,C,76,07,27,R,1
s*s,16.3264,2.6942,-1.8263,1.6873,298.,1509.,298.15,-40.7,0.5,22.213,0.08

N CuSe,J,99,26,02,R,6A
s*s,54.810,, ,298.,326.,298.15,-41840.,,78.241,

N Cu₂Se,J,99,26,02,R,6A
s*s,58.576,77.404,, ,298.,395.,298.15,-65270.,,129.704,

N Ga,J,99,22,02,R,6A
s*s,26.196,, ,298,303,298.15,0,,40.827,

N Ga₂O₃,J,00,02,23,R,6A
s*s,112.884,15.439,-2.1,,298.,1998.,298.15,1089095,,84.935,

N Ga₂Se₃,C,78,11,08,R,6,28
s*s,25.27,8.44,, ,298,1293,298.15,-97.,,46.4,

N In,C,93,10,29,R,6A
s*s,2.618,9.517,-0.8287,,298.,430.,298.15,0.0,,13.81,0.2

N In₂O₃,J,13,02,01,R,6A
s*s,122.687,8.1,-2.197,,298.,2183.,298.15,-925919.,,104.182,

N InSe,J,13,02,01,R,6A
s*s,45.438,16.318,, ,298.,933.,298.15,-92257,,81.588,

N In₂Se,J,13,02,01,R,6A
s*s,75.730,12.552,, ,298.,813.,298.15,-129704.,,129.704,

N In₂Se₃,J,13,02,01,R,6A
s*s,59.915,270.496,, ,298.,470.,298.15,-326352.,,201.250,

N Mo,J,06,04,05,R,6A
s*s,29.732,-5.699,-0.439,4.665,298.,2896.,298.15,0,,28.606,

N MoO₂,J,06,04,05,R,6A
s*s,61.865,20.845,-1.075,,298.,2000.,298.15,-587852,,46.459,

N MoO₃,J,06,04,05,R,6A
s*s,92.420,-14.673,-1.406,32.740,298.,1074.,298.15,-744982,,77.760,

N MoSe₂,C,85,11,13,R,4

s*s,16.87,,298,1400,298.15,-51.,1,21.298,

N O,C,94,02,08,R,1

g*g,5.02,-0.012,-0.059,0.0021,298.,3000.,298.15,59.52,0.03,38.47,

N O2,C,94,02,08,R,1

g*g,6.965,1.547,-0.0044,-0.0243,298.,3000.,298.15,0.,0.,49.00,0.0

N O3,C,94,02,08,R,1

g*g,12.96,0.479,-0.0372,,298.,2000.,298.15,34.1,0.4,57.080,

N Se,J,09,05,18,R,6A

s*s,17.891,25.104,,298.,493.,298.15,0.,42.258,

g*g,21.464,1.506,-0.092,,298.,2000.,298.15,235350,,176.715,

N Se2,J,09,05,18,R,6A

g*g,44.601,-2.657,-0.251,,298.,2000.,298.15,136699,,243.618,

N Se3,J,09,05,18,R,6A

g*g,58.145,3.038,-0.222,,298.,2000.,298.15,173518,,315.038, ,

N Se4,J,09,05,18,R,6A

g*g,83.082,0.033,-0.251,,298.,2000.,298.15,180631,,379.204,

N Se5,J,09,05,18,R,6A

g*g,107.926,0.088,-0.590,,298.,2000.,298.15,135444,,385.359,

N Se6,J,09,05,18,R,6A

g*g,132.905,0.067,-0.594,,298.,2000.,298.15,132515,,433.613,,

N Se7,J,09,05,18,R,6A

C g*g,37.706,.0267,-1.977,,298.,2000.,298.15,34.4,,116.24,

N Se8,J,09,05,18,R,6A

g*g,157.762,0.113,-0.828,,298.,2000.,298.15,141302,,486.474,

N SeO,J,09,05,18,R,6A

g*g,34.936,1.506,-0.368,,298.,2000.,298.15,62341,,233.994,

N SeO2,J,09,05,18,R,6A

s*s,69.580,3.891,-1.105,,298.,601.,298.15,-225099,,66.693,

g*g,52.844,3.088,-0.992,,298.,2000.,298.15,-107842,,264.998,

N SeO3,J,09,05,18,R,6A

s*s,14.602,205.016,,298.,394.,298.15,-170288,,96.232,

N Se2O5,J,09,05,18,R,6A
s*s,141.001,42.677,-2.343,,298.,397.,298.15,-413379,,158.992,

N Zn,J,99,11,17,R,6a
s*s,21.334,11.648,0.054,,298.,693.,298.15,0.0,,41.631,
g*g,20.786,,298.,2500.,298.15,130415.,160.988,

N ZnIn2O4,J,13,01,30,R,
s*s,89.39,8.19,-1.47,,298.,1000.,298.15,-679118.21,,78.64,

N ZnO,J,99,11,17,R,6a
s*s,45.338,7.289,-0.573,,298.,2242.,298.15,-350619.,43.639,

N ZnSe,J,98,11,03,R,6A
s*s,50.166,5.774,,298.,1799.,298.15,-170297.,77.659,
g*g,37.380,0.017,-0.109,,298.,2000.,298.15,237232.,249.827,

N ZnSeO3,J,13,02,01,R,6A
s*s,77.195,55.229,,298.,894.,298.15,-652285.,98.324,

A.4.0.2 Zweiseitige Nanostäbchen-Solarzellen

Tabelle A.7: Solarzellen-Parameter von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen und reduzierter CIGSe-Schichtdicke $d_{\text{CIGSe}} = 0,67 \mu\text{m}$: Werte für J_{SC} , V_{OC} , FF und η sowie R_{S} der besten Zellen sind gezeigt.

Probe	J_{SC}	V_{OC}	FF	η	R_{S}	CIGSe-Dicke	Beleuchtung
Probe	[mA/cm ²]	[V]	[%]	[%]	[Ω]		
FTO _{0,67μm}	27,0	0,505	60	8,2	2	} 0,67 μm	} CdS/ZnO-Seite
slNR _{0,67μm}	26,0	0,440	58	6,6	3		
galvNR _{0,67μm}	27,9	0,448	42	5,2	7		
FTO _{0,67μm}	14,5	0,414	45	2,7		} 0,67 μm	} Nanostäbchen-Seite
slNR _{0,67μm}	15,2	0,343	49	2,6			
galvNR _{0,67μm}	8,1	0,343	34	1,0			
FTO _{1μm}	29,1	0,533	60	9,2	2	} 1 μm	} CdS/ZnO-Seite
slNR _{1μm}	30,7	0,436	49	6,6	4		
galvNR _{1μm}	30,8	0,472	47	6,9	9		
FTO _{1μm}	4,7	0,441	47	1,0		} 1 μm	} Nanostäbchen-Seite
slNR _{1μm}	10,0	0,380	38	1,4			
galvNR _{1μm}	6,7	0,393	45	1,2			

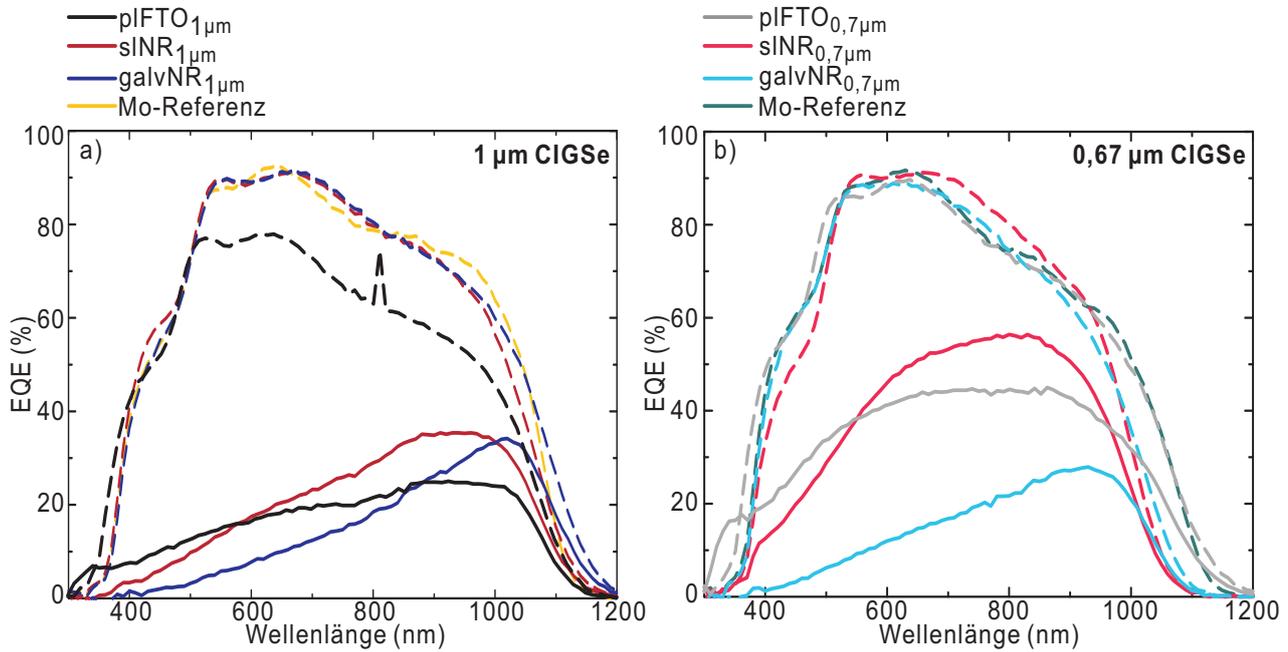


Abbildung A.7: EQE von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe Dicke von (a) $1\ \mu\text{m}$ (b) $0,67\ \mu\text{m}$. Zum Vergleich sind Zellen mit Standard-Mo-Rückkontakten dargestellt.

Tabelle A.8: Fit-Parameter nach dem 1-Dioden-Modell (Gleichung 2.17) von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen und reduzierter CIGSe-Schichtdicke $d_{\text{CIGSe}} = 0,67\ \mu\text{m}$: Werte für A , j_0 , R_S , R_P sowie die Abweichung des Fits von den experimentellen Daten sind gezeigt.

Probe	A	j_0 [10^{-5}mA/cm^2]	R_S [Ωcm^2]	R_P [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	max. Abweichung [%]	
$\text{FTO}_{0,67\mu\text{m}}$	1,56	6,39	1,8	1,405	10	} Dunkel-IV
$\text{slNR}_{0,67\mu\text{m}}$	1,37	3,37	3,1	11,989	20	
$\text{galvNR}_{0,67\mu\text{m}}$	2,03	132	6,2	2,214	20	
$\text{FTO}_{0,67\mu\text{m}}$	1,55	7,77	1,7	0,152	5	} Hell-IV
$\text{slNR}_{0,67\mu\text{m}}$	1,72	119	2,5	0,527	5	
$\text{galvNR}_{0,67\mu\text{m}}$	1,87	208	5,3	0,070	5	

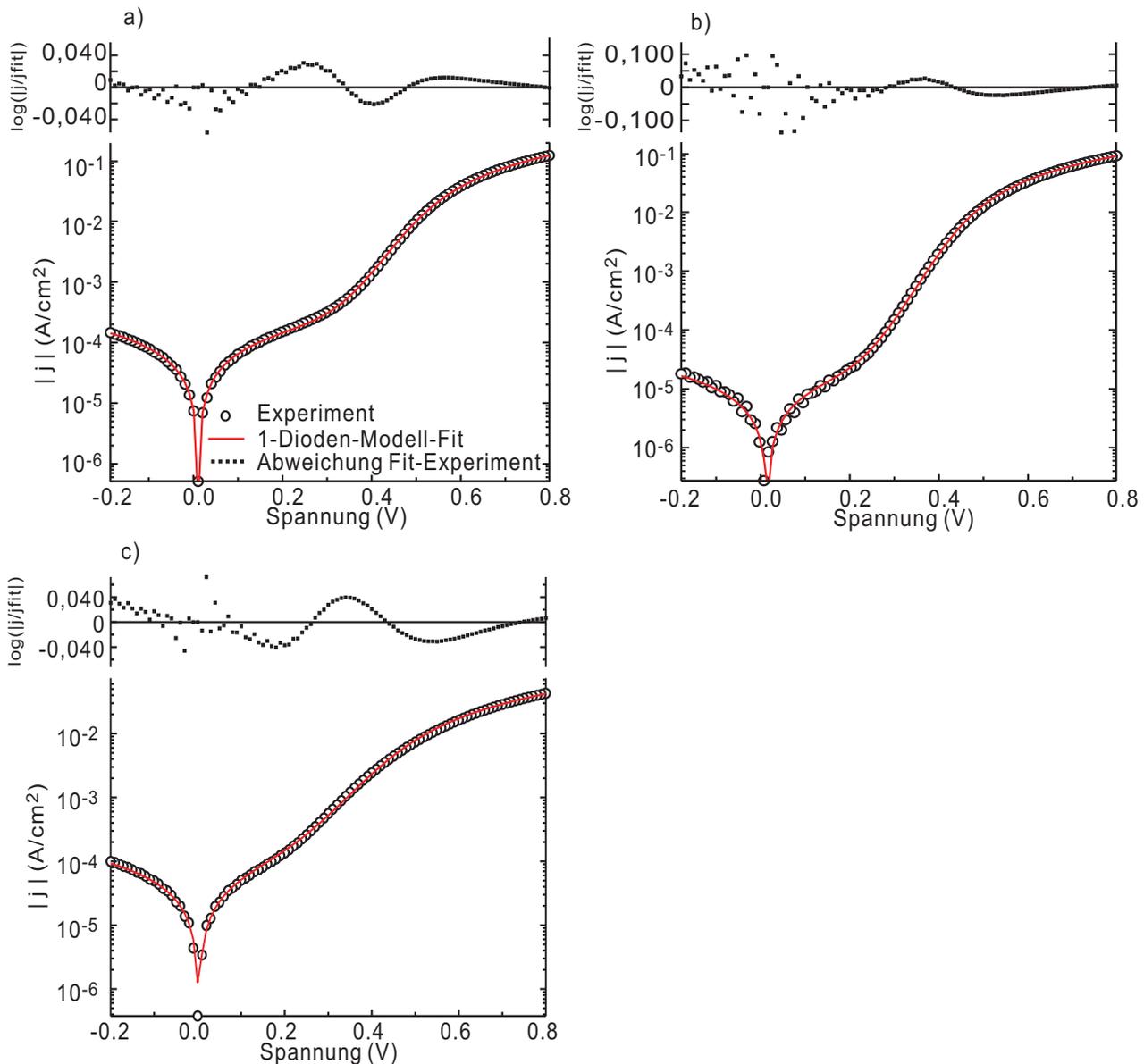


Abbildung A.9: Dunkel-IV-Kennlinien von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($0,7 \mu\text{m}$) für Probe (a) $\text{pIFTO}_{0,7\mu\text{m}}$, (b) $\text{slNR}_{0,7\mu\text{m}}$ und (c) $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ (Schichtaufbau der Proben siehe Tabelle 4.6). Dargestellt ist die Dunkel-IV-Kennlinie (Kreise) mit dem Fit nach dem 1-Dioden-Modell (rot) sowie die Abweichung des Fits von der experimentellen Kennlinie (Punkte).

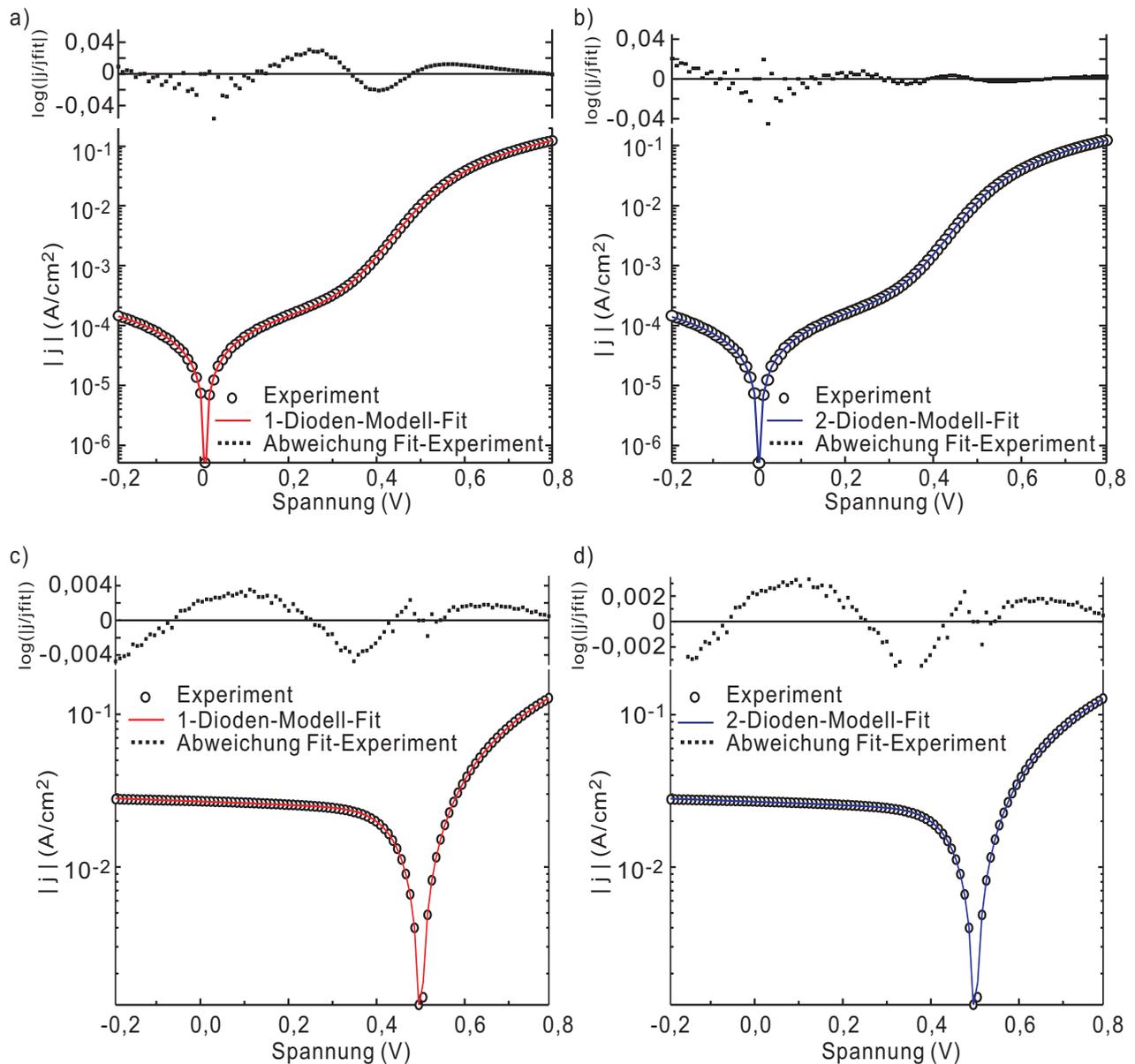


Abbildung A.8: Experimentelle IV-Kennlinien, exemplarisch für Probe pFTO_{0,7μm}, dargestellt zusammen mit dem Fit nach dem (a,c) 1-Dioden- und (b,d) 2-Dioden-Modell. Es sind die (a,b) Dunkel- und (c,d) Hell-IV-Kennlinien (Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite) jeweils mit der Abweichung zwischen Experiment und Fit (oben) gezeigt.

B Methoden

B.1 Optische Charakterisierungsmethoden

B.1.0.3 Raumtemperatur-Photolumineszenz

Mit Raumtemperatur-Photolumineszenz (RT-PL) kann die Defektstruktur und -konzentration in Materialien untersucht werden. In dieser Arbeit wurde RT-PL benutzt, um die Qualität der ZnO-Nanostäbchen zu überprüfen. Die Grundlagen zur Photolumineszenz werden im Folgenden erläutert.

Wird ein Material durch Licht mit einer Energie oberhalb der Bandlücke angeregt, dann kann das einfallende Licht von dem Material absorbiert werden. Diese durch Absorption aufgenommene Energie kann dann durch spontane Aussendung eines Photons in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz wieder abgegeben werden (Abbildung B.1). Die ausgesendeten Photonen haben eine niedrigere Energie als das zur Anregung verwendete Licht, wenn im Material Verluste durch nicht-strahlende Rekombinationen entstehen. Die Energiedifferenz wird dabei als Phononen an das Material abgegeben. Die durch strahlende Rekombination entstehenden Photonen geben Aufschluss über elektronische Übergänge. Abbildung B.1 zeigt die zugrunde liegenden Prozesse. Dementsprechend können nicht nur Band-Kanten-nahe Übergänge detektiert werden, sondern auch elektronische Übergänge, bei denen Defekte beteiligt sind, beobachtet werden, wobei bei diesen Prozessen die Ladungsträger zunächst in tiefer liegende Defekt-Zustände relaxieren und von dort aus strahlend rekombinieren. Photolumineszenz-Spektroskopie ist dabei eine sehr empfindliche Methode mit der man Defektkonzentrationen von bis zu 10^{13} cm^{-3} nachweisen kann.

Studien an ZnO wurden z.B. von Vanheusden et al. [114] gemacht. ZnO-Nanodrähte wurden mit Photolumineszenz unter anderem von Kong et al. [115] untersucht. Xu et al. [99] haben die Defektstruktur von ZnO berechnet und anhand von Photolumineszenzmessungen verglichen.

Für die Untersuchungen an ZnO-Nanostäbchen wurde ein ultravioletter Dauerstrich-LASER (325 nm Wellenlänge) mit einem ca. 2 mm großen Strahldurchmesser an der Probenposition und einer maximalen Leistung von 8 mW genutzt. Der relativ große Strahldurchmesser erlaubt es über eine große Fläche und damit über viele Nanostäbchen zu mitteln. Die Leistung ist groß genug, dass man ein gutes Signal zu Rausch

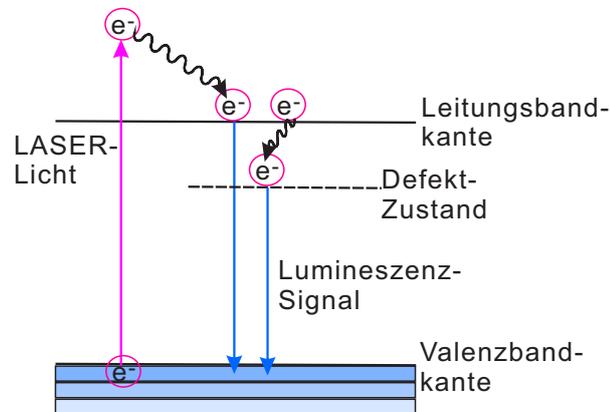


Abbildung B.1: Prinzip der Photolumineszenz. Der violette Pfeil zeigt die LASER-induzierte Anregung vom Valenzband ins Leitungsband an, während die blauen Pfeile die zur Photolumineszenz beitragenden strahlenden Rekombinationen ausdrücken. Die geschwängelten Pfeile stehen für phononische, nicht-strahlende Übergänge.

Verhältnis bekommt ohne dass man die Probe während der Messung zerstört oder verändert.

B.1.0.4 Transmissions- und Reflexionsspektroskopie

ZnO-Nanostäbchen haben spezielle optische Eigenschaften. Für die Optimierung verminderter Reflektivität von Nanostäbchen-beschichteten Substraten wurden die optischen Eigenschaften der ZnO-Nanostäbchen-Proben sowie der Schichtstapel anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt. Ein UV/VIS/NIR-Spektrometer (Perkin Elmer 750) mit einem Ulbrichtkugel-Detektor wurde dazu eingesetzt.

Prinzipiell kann ein einfallendes Photon entweder reflektiert werden oder es dringt in die Probe ein. Innerhalb der Probe kann das Licht dann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit absorbiert oder transmittiert werden, abhängig vom Absorptionskoeffizienten α des Materials. Für Proben, bei denen nur einfache Reflexion an Grenzflächen betrachtet wird, beschreibt die Transmission T nach Pankove [18] den Anteil von transmittierter Licht-Intensität $I_{\text{transmittiert}}$ zu einfallender Licht-Intensität $I_{\text{einfallend}}$:

$$T = I_{\text{transmittiert}}/I_{\text{einfallend}} \quad (\text{B.1})$$

Zusammen mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2.7) und der Reflexion R lässt sich ein Zusammenhang der Transmission T mit dem Absorptionskoeffizienten

α und der Schichtdicke x ausdrücken:

$$T \approx (1 - R)exp(-\alpha(\lambda)x) \quad (\text{B.2})$$

Der Absorptionskoeffizient ist im Allgemeinen abhängig von der Wellenlänge des betrachteten Lichts λ . Vereinfacht lässt sich der Zusammenhang zwischen Transmission T , Reflexion R und Absorption A ausdrücken durch:

$$1 = T + R + A \quad (\text{B.3})$$

Dieser Zusammenhang wurde in dieser Arbeit bei den Betrachtungen der Reflexion, Transmission und Absorption von Nanostäbchen-beschichteten Substraten und den Nanostäbchen-Solarzellen ausgenutzt.

Aufbau des genutzten Spektrometers für die Reflexions- und Transmissionsmessungen

Für die Messungen der Transmission und Reflexion wurde ein UV-VIS-Spektrometer der Firma Perkin Elmer verwendet (Modell lambda 950), das mit einem Ulbrichtkugel-Detektor bestückt ist. Der Ulbrichtkugel-Detektor ermöglicht es, das gesamte transmittierte bzw. reflektierte Licht, unabhängig von der Winkelverteilung, aufzunehmen. Dieser Detektor besteht aus einer diffus reflektierenden Hohlkugel (beschichtet mit Referenzweiß), die eine Eintritts-, eine Austrittsöffnung und ein mit einer Photodiode bestückte Detektor-Öffnung aufweist. Die Funktionsweise des Ulbrichtkugel-Detektors wird zunächst anhand der Transmissionsmessungen beschrieben.

Für Transmissionsmessungen wird die Probe an der Eintrittsöffnung der Ulbrichtkugel positioniert, während die Austrittsöffnung mit einer diffus reflektierenden (Referenzweiß) Kappe verschlossen wird. Das von der Probe transmittierte Licht tritt in die Ulbrichtkugel ein und wird an dessen Oberfläche diffus und mehrfach reflektiert, sodass sich das anfangs gerichtete Licht gleichmäßig auf die gesamte Kugelfläche verteilt. Der Detektor ist nun so angebracht, dass er von dem direkt einfallenden Licht geschützt ist, aber das diffuse Licht in der Kugel aufnimmt, das direkt proportional zum gesamten von der Probe transmittierten Lichts ist.

Indem zunächst eine Referenz-Messung mit und ohne Beleuchtung *ohne* Probe getätigt wird, ergibt sich sowohl der Hintergrund als auch eine 100 % Transmissionsreferenz, die zur Kalibrierung der gemessenen Spektren dient.

Für die Messung der Reflexion wird analog zur Transmissionsmessung eine Kalibrierung vorgenommen. Bei Reflexionsmessungen wird die Probe dann an der Austrittsöffnung positioniert, die der Einfallsöffnung direkt gegenüber liegt. Dadurch wird die Beleuchtung der Probe durch die Eintrittsöffnung ermöglicht. Damit das direkt reflektierte Licht nicht die Ulbrichtkugel durch die Eintrittsöffnung verlässt, ist die Probe für

die Reflexionsmessungen in einem kleinen Winkel (8°) zum einfallenden Licht-Strahl angebracht.

Um die diffuse Transmission und Reflexion von Proben zu messen, wird an der Stelle der Ulbrichtkugel, wo das spekulär transmittierte bzw. spekulär reflektierte Licht auf die Kugel-Oberfläche trifft, die Kugel geöffnet, sodass dieser Anteil des transmittierten bzw. reflektierten Lichts die Kugel verlässt und nicht vom Detektor aufgenommen wird. Der spekuläre Anteil der Transmission bzw. Reflexion ergibt sich aus der Differenz von gesamtem und diffusem Anteil des Lichts.

Bei der Messung in dieser Arbeit wird Transmission und Reflexion wellenlängenabhängig betrachtet. Dafür wird die Probe mit einem monochromatischen Strahl mit Wellenlängen von 250 nm bis 2500 nm beleuchtet und das reflektierte bzw. transmittierte Licht aufgenommen. Der Strahl-Durchmesser an der Probe wurde auf die jeweils benutzte Blenden-Größe angepasst, die je nach Probengröße so groß wie möglich gewählt wurde, und betrug 2 mm -15 mm.

B.2 Oberflächen-Morphologie und chemische Zusammensetzung

B.2.0.5 Rasterelektronenmikroskopie - REM

Mittels Rasterelektronenmikroskopie kann die Morphologie einer Probenoberfläche abgebildet werden. Dafür werden Elektronen auf die zu untersuchende Probe beschleunigt, wo sie mit der Probe wechselwirken können. Die möglichen Wechselwirkungsprozesse finden sich z.B. in [116]. Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht eine hohe Ortsauflösung bei der Bildgebung von Proben-Morphologien von bis zu wenigen Nanometern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO GEMINI 1530 der Firma Zeiss verwendet, dessen schematischer Aufbau in Abbildung B.2 dargestellt ist (entnommen aus [35]). Bei diesem Modell wird eine thermische Feldemissionskathode zur Erzeugung der Primärelektronen, die auf die Probe beschleunigt werden, genutzt. Die Hochspannung dieser Feldemissionskathode ist zwischen 1 kV und 25 kV einstellbar. Die Primärelektronen werden auf die Probe beschleunigt und fokussiert. Nach Wechselwirkung mit der Probenoberfläche werden Sekundärelektronen emittiert, von denen ein Teil den Sekundärelektronen-Detektor erreicht. Die Rate der detektierten Sekundärelektronen ist von der Zusammensetzung der Probenoberfläche sowie der Morphologie abhängig. Wird der Elektronenstrahl über die Probe gerastert und in jedem Punkt die Intensität der Sekundärelektronen als Grauwert dargestellt, entsteht ein Bild der untersuchten Probenoberfläche.

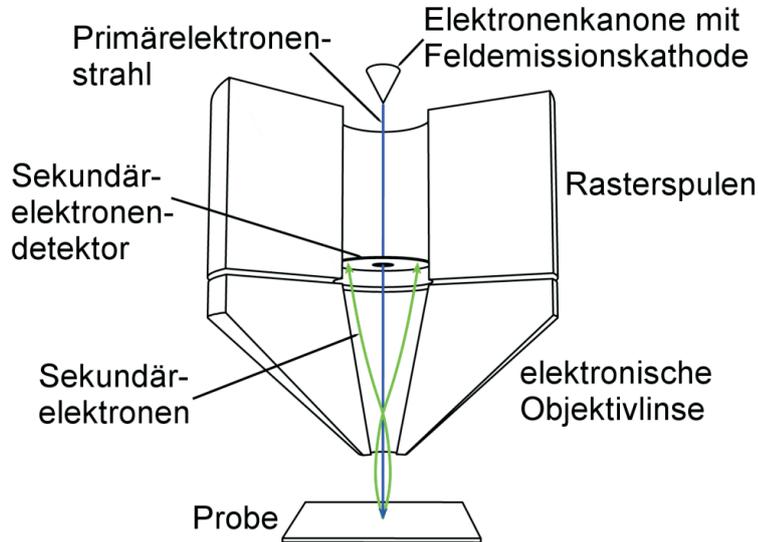


Abbildung B.2: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops. Dargestellt ist die Feldemissionskathode, die Elektronen erzeugt, die Elektronenkanone, in der die Elektronen auf die Probe beschleunigt werden, wo sie mit der Probe wechselwirken können. Zur Bildgebung wird die Intensität der ausgesendeten Sekundärelektronen ortsabhängig gemessen. Bild entnommen aus [35].

B.2.0.6 Röntgenbeugung - XRD

Mit Röntgenbeugung kann die Kristallstruktur einer Probe analysiert werden.

Wenn eine Welle auf ein Objekt trifft, so kann der Strahlenverlauf abgelenkt bzw. gebeugt werden. Dabei müssen die Strukturen im Größenbereich der Wellenlänge sein, um einen signifikanten Einfluss auf die weitere Ausbreitung der Wellen zu haben. Beugung an periodischen Strukturen, z.B. einem Kristallgitter, ergibt ein Interferenzmuster mit scharfen Reflexen. Diese Reflexe entstehen, wenn der Gangunterschied Δx zwischen zwei Wellen, die an unterschiedlichen Gitterebenen gebeugt werden, einem ganzen Vielfachen der Wellenlänge entspricht, denn dann interferieren die Wellen konstruktiv. Für konstruktive Interferenz gilt nach der Bragg-Bedingung:

$$\Delta x = m\lambda = 2d \sin(\theta), \quad (\text{B.4})$$

Dabei ist m eine natürliche Zahl, λ die Wellenlänge, d der Gitterebenen-Abstand

und θ der Einfallswinkel, wie in Abbildung B.3 dargestellt.

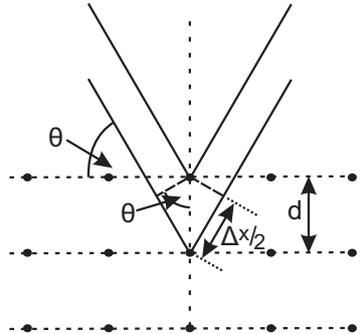


Abbildung B.3: Schematische Abbildung der geometrischen Verhältnisse zum Erfüllen der Bragg-Bedingung.

Die Technik der Röntgenbeugung (x-ray diffraction, XRD) nutzt die Beugung von Röntgenstrahlen an den Gitterebenen eines Kristalls aus, um die Kristallstruktur zu identifizieren. Dabei wird entweder die verwendete Röntgenwellenlänge λ oder der Winkel θ konstant gehalten. Ersteres wird meist bei Labor-XRD-Geräten genutzt und im weiteren behandelt.

Verschiedene Kristalle besitzen je nach Kristallgitter und Atomabständen Beugungsreflexe bei unterschiedlichen Winkeln, die entsprechend der Gitterebenen mit den Miller-Indizes (hkl) bezeichnet werden. Die Intensität I_{hkl} der Reflexe ist charakteristisch für den jeweiligen Kristall. I_{hkl} kann über den Strukturfaktor F_{hkl} berechnet werden:

$$I_{hkl} = F_{hkl}^2 \cdot K \cdot H \cdot LP \cdot Ab \quad (\text{B.5})$$

Hier ist K eine Angleichskonstante, H der Flächenhäufigkeitsfaktor, LP der Lorentz-Faktor kombiniert mit dem Polarisationsfaktor und Ab der Absorptionsfaktor. Bei der Analyse von Messdaten wurden in dieser Arbeit die Kristallstrukturen mit Hilfe von Referenzmessungen an Pulverproben (aus der Literatur) bestimmt, bei denen die Kristallorientierungen statistisch verteilt sind.

Sind die Intensitätsverhältnisse der detektierten Reflexe abweichend von denjenigen in der Pulverprobe, so spricht das für eine präferentielle Ausrichtung entlang der zum verstärkten Reflex gehörenden Kristallrichtung. Eine Verbreiterung der Reflexe entsteht nach der Scherrer-Gleichung [117] durch kleine Kristalle. Die Kristallit-Größe lässt sich somit anhand der Linienbreite der Reflexe abschätzen:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K_{\text{Scherrer}} \cdot \lambda}{L_{\text{Kristall}} \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{B.6})$$

Dabei ist $\Delta(2\theta)$ die volle Halbwertsbreite, K_{Scherrer} der Scherrer-Formfaktor (≈ 1), λ die Röntgenwellenlänge, L_{Kristall} die Kristallausdehnung senkrecht zur Netzebene des Reflexes und θ der Beugungswinkel.

B.2.0.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy, XPS) ist eine Standard-Technik, die zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Probenoberflächen eingesetzt wird.

XPS basiert auf dem äußeren Photoeffekt [118]. Der Photoeffekt beschreibt das Herauslösen von Elektronen aus einem Material durch Licht. Die Energie des Lichts $E_0 = h\nu$ (mit der Planck-Konstante h und der Frequenz des Lichts ν) wird dabei verwendet, um die Bindungsenergie E_B und die Austrittsarbeit Φ der Elektronen zu überwinden. Der Überschuss wird in Bewegungsenergie E_{kin} der herausgelösten Elektronen umgewandelt.

Zur Bestimmung der Bindungsenergie wird die Bewegungsenergie der Photo-Elektronen spektral gemessen. Wenn die Lichtenergie bekannt ist, kann gemäß der Energieerhaltung die Bindungsenergie der Elektronen bestimmt werden:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi. \quad (\text{B.7})$$

Je nach chemischem Zustand der Atome ändert sich die Bindungsenergie der herausgelösten Elektronen um wenige meV bis zu einigen eV.

Die gemessene Intensität I_{mess} der Emissionslinien wird durch sechs Faktoren beeinflusst:

- der Intensität des anregenden Lichts I_0
- den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation σ (abhängig von E_0)
- die inelastische mittlere freie Weglänge MFP (abhängig von E_{kin})
- die Effizienz des Detektors D (abhängig von E_{kin})
- der Transmissionsfunktion des Analysators T_A (abhängig von E_{kin})
- der Konzentration c des betrachteten Elements.

Somit lässt sich die gemessene Intensität I_{mess} einer Emissionslinie der Intensität I beschreiben mit:

$$I_{\text{mess}} = I \cdot I_0 \cdot \sigma \cdot MFP \cdot D \cdot T_A \cdot c. \quad (\text{B.8})$$

Dementsprechend ist die gemessene Intensität von unterschiedlichen chemischen Phasen innerhalb eines XPS-Übergangs proportional zur Konzentration dieser Phase in der Probe.

Die XPS-Messungen wurden in dieser Arbeit an der CISSY-Anlage (HZB) durchgeführt. Details zur Anlage finden sich z.B. in [104]. Bei dem genutzten Aufbau wird monochromatisches Röntgenlicht verwendet um die Proben anzuregen. Die hier verwendete Röntgenlinie ist Mg-K α (1253,6 eV), somit liegt die Bewegungsenergie der Photoelektronen liegt im Bereich von ca. 10-1200 eV. Bei diesen Energien wechselwirken die Elektronen stark mit der sie umgebenden Materie. Daher ist die Weglänge, die sie ohne Ablenkungen oder andere Wechselwirkungen zurücklegen können (*MFP*), im Bereich von wenigen Monolagen (vergleiche [119]), sodass die Informationstiefe der XPS-Messungen sich auf wenige Monolagen beschränkt.

B.3 Solarzellen-Charakteristik

B.3.1 Sonnensimulator

In dieser Arbeit wurde ein Sonnensimulator genutzt, um die IV-Charakteristik der Solarzellen zu untersuchen. Bei dem verwendeten Aufbau wird mittels Xe- und Halogen-Lampen die spektrale Intensitätsverteilung des Sonnenspektrums nachgeahmt. Zudem wird die Probe in einem Abstand von der Licht-Quelle positioniert, sodass die Gesamtintensität der Strahlung, der Intensität des Sonnenlichts nach 1,5-fachem Durchgang durch die Atmosphäre entspricht (1000 W/m^2).

Für die Detektion der IV-Charakteristik der Solarzellen werden an jedem Kontakt der Solarzelle (Front- und Rückkontakt) zwei Kontaktierungen angesetzt. Mit dieser Methode kann der Kontaktwiderstand der Kontaktierungen bestimmt werden und die Messungen um den Kontaktwiderstand korrigiert werden.

Neben der Hell-IV-Charakteristik, wurde auch die Dunkel-IV-Charakteristik aufgenommen. Anhand der Dunkel-IV-Charakteristik werden die Diodenparameter (A , j_0 , R_S und R_P , siehe Abschnitt 2.4.1) bestimmt. Die Hell-IV-Kennlinien werden genutzt, um die Solarzellen-Parameter (J_{SC} , V_{OC} , FF und η , siehe Abschnitt 2.4.1) zu bestimmen.

B.3.2 Quantenausbeute

Die Quantenausbeute (QE) beschreibt den Anteil der photogenerierten Ladungsträger, die in der Solarzelle gesammelt werden und somit zum Photostrom beitragen. Dementsprechend ist die Quantenausbeute definiert als das Verhältnis aus gesammelten Ladungsträgern und der Anzahl von Photonen, die in die Solarzellen eintreten. Eine Quantenausbeute von 1 bedeutet also, dass für jedes eintreffende Photon ein Ladungsträger erzeugt wird, der zum Photostrom beiträgt.

Im Allgemeinen wird zwischen der internen und der externen Quantenausbeute un-

terschieden, wobei die Erstere nur die Photonen berücksichtigt, die in der Solarzelle absorbiert werden, während die externe Quantenausbeute alle Photonen des Sonnenspektrums berücksichtigt. Experimentell wird die externe Quantenausbeute (EQE) gemessen. In dieser Arbeit wird ausschließlich die EQE genutzt, weshalb im Folgenden insbesondere auf diese weiter eingegangen wird.

Die EQE wird beschrieben durch:

$$\text{EQE}(\lambda) = \frac{j_{\text{ph}}(\lambda)}{q \cdot \phi_0(\lambda)}. \quad (\text{B.9})$$

Hier ist λ die betrachtete Wellenlänge des Lichts, j_{ph} die Photostromdichte, q die Elementarladung und ϕ_0 der einfallende Photonen-Fluss (in Photonen/(m²·s)).

Aus der EQE lässt sich mit der Leistung des Sonnenspektrums die Kurzschlussstromdichte J_{SC} bestimmen:

$$J_{\text{SC}} = \int q \cdot \text{EQE}(\lambda) \cdot \Phi_0 d\lambda. \quad (\text{B.10})$$

Die zum Photostrom beitragenden Ladungsträger werden in Solarzellen durch Absorption von Photonen erzeugt. Die Absorption im CIGSe-Absorber ist, gemäß der CIGSe-Absorptionslänge (Abbildung 2.7), abhängig von der Wellenlänge. Somit ergibt sich aus der CIGSe-Absorption eine Ladungsträger-Erzeugung, die sowohl abhängig von der Wellenlänge als auch vom Abstand vom pn-Übergang ist.

Auf Grund von Rekombinationsprozessen werden nicht alle durch Absorption erzeugten Ladungsträger von der Solarzelle als Photostrom gesammelt (vergleiche Abschnitt 2.2.1), was durch die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit $\eta_{\text{C}}(x)$ beschrieben wird (Gleichung 2.5). Dabei ist $\eta_{\text{C}}(x)$ abhängig vom Abstand vom pn-Übergang.

Anhand der CIGSe-Absorption $A_{\text{CIGSe}}(x, \lambda)$ und der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit $\eta_{\text{C}}(x)$ kann somit ebenfalls die EQE bestimmt werden:

$$\text{EQE} = A_{\text{CIGSe}}(x, \lambda) \cdot \eta_{\text{C}}(x). \quad (\text{B.11})$$

Dieser Zusammenhang wurde bei den optischen Simulationen zur Bestimmung der EQE und des J_{SC} aus der CIGSe-Absorption ausgenutzt (Kapitel 6).

Der Verlauf der EQE von CIGSe-Solarzellen bei Beleuchtung von der Front-Seite (Standard-Beleuchtung) wird durch mehrere Effekte beeinflusst: (i) Die EQE fällt bei Wellenlängen kleiner als die ZnO-Bandlücke (~380 nm) zu Null ab, da dieser Licht-Anteil durch parasitäre Absorption in der Fensterschicht verloren geht. (ii) Die EQE ist für Wellenlängen zwischen 380 nm und 550 nm deutlich reduziert, was auf parasitäre Absorptionsverluste, insbesondere in der CdS-Pufferschicht zurückzuführen ist. (iii) Für Wellenlängen zwischen 550 nm und der CIGSe-Bandlücke (ca. 1100 nm) wird die EQE einerseits durch die CIGSe-Absorption und andererseits durch die Ladungsträger-Sammlung bestimmt. (iv) Größere Wellenlängen als die CIGSe-Bandlücke tragen nicht zur EQE bei.

Bei Beleuchtung der zweiseitigen Solarzellen von der Rückseite, ändert sich der Verlauf der EQE folgendermaßen: Die Kante der EQE bei kurzen Wellenlängen wird durch die Absorption im transparenten Rückkontakt bestimmt und entspricht etwa der Bandlücke des Rückkontakt-Materials. Ausgehend von Gleichung B.11 und der CIGSe-Absorptionslänge (Abbildung 2.7), werden kurze Wellenlängen in der Nähe vom Rückkontakt, also in großem Abstand vom pn-Übergang, absorbiert und können somit bei dieser Beleuchtungsrichtung weniger gut gesammelt werden, als lange Wellenlängen, die in geringerem Abstand vom pn-Übergang absorbiert werden. Es wird also erwartet, dass die EQE bei rückseitiger Beleuchtung mit steigender Wellenlänge, bis zur CIGSe-Bandlücke, zunimmt. Die Kante der EQE bei langen Wellenlängen ist dabei vergleichbar zur EQE-Kante bei Front-Beleuchtung.

Zur experimentellen Bestimmung der EQE wird ein ähnlicher Aufbau genutzt, wie für die IV-Charakteristik, wobei jedoch nur eine wenige mm^2 große Fläche beleuchtet wird. Um die EQE in Abhängigkeit der Wellenlänge messen zu können, wird monochromatisches Licht verwendet. Dafür werden ebenfalls Xe- und Halogen-Lampen genutzt und mit einem Monochromator daraus monochromatisches Licht erzeugt. Für jede Wellenlänge wird der Photostrom aufgenommen und mit einer Referenz-Solarzelle, deren EQE-Verlauf bekannt ist, kalibriert.

Bei den Messungen in dieser Arbeit wurde die Wellenlänge in 10 nm Schritten durchgestimmt. Der J_{SC} aus der EQE kann auf Grund von drei Effekten vom J_{SC} aus IV-Messungen abweichen: Erstens wird in der EQE nur eine sehr geringe Fläche der Solarzelle beleuchtet, wodurch laterale Änderungen in der Solarzellen-Qualität, über die in IV-Messungen wegen der großflächigeren Beleuchtung gemittelt wird, weniger stark berücksichtigt werden. Zweitens können in der Solarzelle auf Grund der monochromatischen Beleuchtung Unterschiede in der Photostromerzeugung im Vergleich zur Beleuchtung mit dem kompletten Sonnenspektrum auftreten und drittens kann die reduzierte Strahlungsintensität bei monochromatischer Beleuchtung zu Änderungen der Photostromerzeugung führen. Da für Solarzellen die reale Photostromerzeugung bei Beleuchtung mit dem kompletten Sonnenspektrum erfolgt, wird die J_{SC} aus der EQE nur als Anhaltspunkt der Stromerzeugung betrachtet und eher die J_{SC} aus IV-Messungen zur Quantifizierung der Solarzellen genutzt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Conti, P. Holtberg, J.A. Beamon, S. Napolitano, A.M. Schaal, J.T. Turnunre, and L. Westfall. International Energy Outlook 2013. Technical report, U.S. Energy Information Administration, Washington DC, 2013.
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla. Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 9(1):28–31, 2014.
- [3] A. Han, Y. Zhang, W. Song, B. Li, W. Liu, and Y. Sun. Structure, morphology and properties of thinned Cu(In, Ga)Se₂ films and solar cells. *Semiconductor Science and Technology*, 27(3):035022, 2012.
- [4] S.J. Wilson and M.C. Hutley. The Optical Properties of 'Moth Eye' Antireflection Surfaces. *Optica Acta*, 29(7):993–1009, 1982.
- [5] L. A e, D. Kieven, J. Chen, R. Klenk, T. Rissom, Y. Tang, and M. Ch. Lux-Steiner. ZnO nanorod arrays as an antireflective coating for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(3):209–213, 2010.
- [6] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, and C. Lévy-Clément. Role of Chloride Ions on Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays from O₂ Reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(45):16706–16711, 2007.
- [7] R. Tena-Zaera, J. Elias, and C. Lévy-Clément. ZnO nanowire arrays: Optical scattering and sensitization to solar light. *Applied Physics Letters*, 93(23):233119, 2008.
- [8] Z. Jehl, J. Rousset, F. Donsanti, G. Renou, N. Naghavi, and D. Lincot. Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on ZnO substrate with tunable orientation and optical properties. *Nanotechnology*, 21(39):395603, 2010.
- [9] B.-K. Shin, T.-I. Lee, J. Xiong, C. Hwang, G. Noh, J.-H. Cho, and J.-M. Myoung. Bottom-up grown ZnO nanorods for an antireflective moth-eye structure on CuInGaSe₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(9):2650–

- 2654, 2011.
- [10] P.J. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, and J.H. Werner. Formation of transparent and ohmic ZnO:Al/MoSe₂ contacts for bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and tandem structures. *Thin Solid Films*, 480-481:67–70, 2005.
- [11] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise. Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts. *Solar Energy*, 77(6):739–747, 2004.
- [12] S. Minoura, K. Kodera, T. Maekawa, K. Miyazaki, S. Niki, and H. Fujiwara. Dielectric function of Cu(In, Ga)Se₂-based polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 113(6):063505, 2013.
- [13] T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, M. Rühle, R. Herberholz, H.W. Schock, C. Beilharz, and K. W. Benz. Phase Relations and Microstructure in Bulk Materials and Thin Films of Ternary System Cu-In-Se. In *Institute of Physics Conference Series No 152: Section B: Thin Film Growth and Characterisation*, pages 249–252, 1998.
- [14] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510, 1961.
- [15] O. Lundberg, M. Edoff, and L. Stolt. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481:520–525, 2005.
- [16] R. Scheer and H. W. Schock. *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [17] B. Vermang, V. Fjällström, J. Pettersson, P. Salomé, and M. Edoff. Development of rear surface passivated Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with nano-sized local rear point contacts. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117:505–511, 2013.
- [18] J. I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, 1975.
- [19] M. Schmid, R. Klenk, and M. Ch. Lux-Steiner. Quantitative analysis of cell transparency and its implications for the design of chalcopyrite-based tandems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):874–878, 2009.
- [20] K. Orgassa. *Coherent optical analysis of the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2003.
- [21] M. I. Alonso, M. Garriga, C. A. Durante Rincón, E. Hernández, and M. León. Optical functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys. *Applied Physics A*, 75(5):659–664, 2002.

- [22] J. Y. Chen and K. W. Sun. Growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays as antireflection layer on silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(5):930–934, 2010.
- [23] J. Chen, H. Ye, L. A e, Y. Tang, D. Kieven, T. Rissom, J. Neuendorf, and M. Ch. Lux-Steiner. Tapered aluminum-doped vertical zinc oxide nanorod arrays as light coupling layer for solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1437–1440, 2011.
- [24] R.-E. Nowak, M. Vehse, O. Sergeev, T. Voss, M. Seyfried, K. von Maydell, and C. Agert. ZnO Nanorods with Broadband Antireflective Properties for Improved Light Management in Silicon Thin-Film Solar Cells. *Advanced Optical Materials*, 2(1):94–99, 2014.
- [25] K. Bittkau, M. Schulte, M. Klein, T. Beckers, and R. Carius. Modeling of light scattering properties from surface profile in thin-film solar cells by Fourier transform techniques. *Thin Solid Films*, 519(19):6538–6543, 2011.
- [26] M. R. Khajavi, D. J. Blackwood, G. Cabanero, and R. Tena-Zaera. New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions. *Electrochimica Acta*, 69:181–189, 2012.
- [27] M. Bass. *Handbook of Optics - Volume I*. McGraw-Hill, second edition, 1994.
- [28] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Applied Optics*, 20(1):26–30, 1981.
- [29] W. H. Lowdermilk and D. Milam. Graded-index antireflection surfaces for high-power laser applications. *Applied Physics Letters*, 36(11):891, 1980.
- [30] R. Tilley. *Colour and The Optical Properties of Materials: An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour*. John Wiley & Sons, second edition, 2010.
- [31] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer, 2008.
- [32] H. A. Wriedt. The O-Zn (Oxygen-Zinc) system. *Journal of Phase Equilibria*, 8(2):166–176, 1987.
- [33] Y. Ma, G. T. Du, T. P. Yang, D. L. Qiu, X. Zhang, H. J. Yang, Y. T. Zhang, B. J. Zhao, X. T. Yang, and D. L. Liu. Effect of the oxygen partial pressure on the properties of ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 255(3-4):303–307, 2003.

-
- [34] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, 2009.
- [35] J. Kavalakkatt. *Cu₂ZnSn(S,Se)₄-Synthese aus Cu₃SnS₄-Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2014.
- [36] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, and I. Sieber. Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO:Al films. *Thin Solid Films*, 342(1-2):167–173, 1999.
- [37] M. Birkholz, B. Selle, F. Fenske, and W. Fuhs. Structure-function relationship between preferred orientation of crystallites and electrical resistivity in thin polycrystalline ZnO:Al films. *Physical Review B*, 68(20):205414, 2003.
- [38] G. Aminoff. XXIV. Über Lauephotogramme und Struktur von Zinkit. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 56(1), 1921.
- [39] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, and Z.-W. Yin. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 203(1-2):186–196, 1999.
- [40] S. Peulon and D. Lincot. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials*, 8(2):166–170, 1996.
- [41] R. Könenkamp, K. Boedecker, M. Ch. Lux-Steiner, M. Poschenrieder, F. Zenia, C. Levy-Clement, and S. Wagner. Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns. *Applied Physics Letters*, 77(16):2575, 2000.
- [42] J. Chen, L. A e, C. Aichele, and M. Ch. Lux-Steiner. High internal quantum efficiency ZnO nanorods prepared at low temperature. *Applied Physics Letters*, 92(16):161906, 2008.
- [43] L. Vayssieres. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. *Advanced Materials*, 15(5):464–466, 2003.
- [44] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, and F. Phillipp. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties. *Applied Physics Letters*, 76(15):2011, 2000.
- [45] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292(5523):1897–1899, 2001.
- [46] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang. Growth mechanism and properties

- of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 95(6):3141, 2004.
- [47] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, and H. Xu. Complex and oriented ZnO nanostructures. *Nature Materials*, 2:821–826, 2003.
- [48] S. J. Henley, M. N. R. Ashfold, D. P. Nicholls, P. Wheatley, and D. Cherns. Controlling the size and alignment of ZnO microrods using ZnO thin film templates deposited by pulsed laser ablation. *Applied Physics A*, 79(4-6):1169–1173, 2004.
- [49] K.-S. Kim and H. W. Kim. Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition. *Physica B: Condensed Matter*, 328(3-4):368–371, 2003.
- [50] Y. Sun, G. M. Fuge, and M. N. R. Ashfold. Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods. *Chemical Physics Letters*, 396(1-3):21–26, 2004.
- [51] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. *Advanced Materials*, 13(2):113–116, 2001.
- [52] W. Ohm, W. Riedel, Ü. Askünger, M. D. Heinemann, C. A. Kaufmann, J. L. Garcia, V. Izquierdo, X. Fontané, T. Goislard, M. Ch. Lux-Steiner, and S. Gledhill. An overview of technological aspects of Cu(In,Ga)Se₂ solar cell architectures incorporating ZnO nanorod arrays. *Physica Status Solidi A*, 212(1):76–87, 2015.
- [53] M. D. Heinemann, V. Efimova, R. Klenk, B. Hoepfner, M. Wollgarten, T. Unold, H.-W. Schock, and C. A. Kaufmann. Cu(In,Ga)Se₂ superstrate solar cells: prospects and limitations. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014. (Online Version of Record published before inclusion in an issue).
- [54] T. Nakada, T. Kume, T. Mise, and A. Kunioka. Superstrate-Type Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells with ZnO Buffer Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37:499–501, 1998.
- [55] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. Stand: 05.11.2014.
- [56] M. Burgelman, J. Verschraegen, B. Minnaert, and J. Marlein. Numerical simulation of thin film solar cells : practical exercises with SCAPS. In *Proceedings of NUMOS*, pages 357–366, 2007.
- [57] T. Ott, T. Walter, and T. Unold. Phototransistor effects in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 535:275–278, 2013.

-
- [58] M. Gloeckler and J. R. Sites. Potential of submicrometer thickness Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Journal of Applied Physics*, 98(10):103703, 2005.
- [59] A. Niemegeers, S. Gillis, and M. Burgelman. A user program for realistic simulation of heterojunction solar cells: SCAPS-1D. In *2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1998.
- [60] M. Eron and A. Rothwarf. Effects of a voltage-dependent light-generated current on solar cell measurements: CuInSe₂/Cd(Zn)S. *Applied Physics Letters*, 44(1):131, 1984.
- [61] J.E. Phillips, J. Titus, and D. Hofmann. Determining the voltage dependence of the light generated current in CuInSe₂-based solar cells using I-V measurements made at different light intensities. In *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*, 1997.
- [62] X. X. Liu and J. R. Sites. Solar-cell collection efficiency and its variation with voltage. *Journal of Applied Physics*, 75(1):577, 1994.
- [63] S. Hegedus, D. Desai, and C. Thompson. Voltage dependent photocurrent collection in CdTe/CdS solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7):587–602, 2007.
- [64] J. A. Berning and P. H. Berning. Thin Films Calculations Using the IBM 650 Electronic Calculator. *Journal of the Optical Society of America*, 50(8):813, 1960.
- [65] T. Hara, T. Maekawa, S. Minoura, Y. Sago, S. Niki, and H. Fujiwara. Quantitative Assessment of Optical Gain and Loss in Submicron-Textured CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Solar Cells Fabricated by Three-Stage Coevaporation. *Physical Review Applied*, 2(3):034012, 2014.
- [66] H. A. Macleod. *Thin Film Optical Filters*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, third edition, 2001.
- [67] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, Oxford, fourth edition, 1970.
- [68] W. Lamb, D. M. Wood, and N. W. Ashcroft. Long-wavelength electromagnetic propagation in heterogeneous media. *Physical Review B*, 21(6):2248–2266, 1980.
- [69] P. G. Snyder, J. A. Woollam, S. A. Alterovitz, and B. Johs. Modeling Al_xGa_{1-x}As optical constants as functions of composition. *Journal of Applied Physics*, 68(11):5925, 1990.
- [70] G. Brown, V. Faifer, A. Pudov, S. Anikeev, E. Bykov, M. Contreras, and J. Wu.

- Determination of the minority carrier diffusion length in compositionally graded Cu(In,Ga)Se₂ solar cells using electron beam induced current. *Applied Physics Letters*, 96(2):022104, 2010.
- [71] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, W. Riedl, and F. H. Karg. Minority-carrier lifetime and efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Applied Physics Letters*, 73(9):1224, 1998.
- [72] NSG Group / Pilkington. Global Glass Handbook 2012 Architectural Products, 2012.
- [73] S. J. C. Irvine, D. A. Lamb, V. Barrioz, A. J. Clayton, W. S. M. Brooks, S. Rugen-Hankey, and G. Kartopu. The role of transparent conducting oxides in metal organic chemical vapour deposition of CdTe/CdS Photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*, 520(4):1167–1173, 2011.
- [74] J. Qiu, M. Guo, M. Zhang, and X. Wang. Density-Controlled Electrodeposition Growth of Zinc Oxide Nanorod Arrays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(6):4957–4967, 2011.
- [75] J. Cui and U. J. Gibson. Enhanced nucleation, growth rate, and dopant incorporation in ZnO nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46):22074–22077, 2005.
- [76] B. Canava and D. Lincot. Nucleation effects on structural and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(6):711–716, 2000.
- [77] W. Ludwig, Y. Tang, W. Ohm, J. Chen, M. Ch. Lux-Steiner, and S. Gledhill. Effect of initial galvanic nucleation on morphological and optical properties of ZnO nanorod arrays. *Thin Solid Films*, 574:177–183, 2015.
- [78] J. C. Lee, K. H. Kang, S. K. Kim, K. H. Yoon, I. J. Park, and J. Song. RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 64(2):185–195, 2000.
- [79] I. M. Dharmadasa and J. Haigh. Strengths and Advantages of Electrodeposition as a Semiconductor Growth Technique for Applications in Microelectronic Devices. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(1):G47–G52, 2006.
- [80] M. Izaki and T. Omi. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3):L53–L56, 1996.
- [81] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot. Temperature effects on ZnO

- electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(11):2239–2248, 2005.
- [82] S. Peulon and D. Lincot. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(3):864–874, 1998.
- [83] S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, and M. Matsuoka. Effect of Bath Temperature on the Electrodeposition Mechanism of Zinc Oxide Film from Zinc Nitrate Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(8):C551–C556, 2006.
- [84] S.-J. Lee, S. K. Park, C. R. Park, J. Y. Lee, J. Park, and Y. R. Do. Spatially Separated ZnO Nanopillar Arrays on Pt/Si Substrates Prepared by Electrochemical Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(32):11793–11801, 2007.
- [85] W. Ludwig, W. Ohm, J.-M. Correa-Hoyos, Y. Zhao, M. Ch. Lux-Steiner, and S. Gledhill. Electrodeposition parameters for ZnO nanorod arrays for photovoltaic applications. *Physica Status Solidi A*, 210(8):1557–1563, 2013.
- [86] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH, dritte edition, 2001.
- [87] J. Chen, L. Ae, C.-H. Fischer, and M.Ch. Lux-Steiner. Elektrodepositionsverfahren zur Herstellung von Nanostrukturiertem ZnO, 2009. Patentantrag, Veröffentlichungsnummer: WO 2009103286 A2.
- [88] H. El Belghiti, T. Pauporté, and D. Lincot. Mechanistic study of ZnO nanorod array electrodeposition. *Physica Status Solidi A*, 205(10):2360–2364, 2008.
- [89] Y. Tang, J. Chen, D. Greiner, L. Aé, R. Baier, J. Lehmann, S. Sadewasser, and M. Ch. Lux-Steiner. Fast Growth of High Work Function and High-Quality ZnO Nanorods from an Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13):5239–5243, 2011.
- [90] C.-H. Huang, H.-L. Cheng, W.-E. Chang, M. Y. Huang, and Y.-J. Chien. Investigation of sputtered Mo layers on soda-lime glass substrates for CIGS solar cells. *Semiconductor Science and Technology*, 27(11):115020, 2012.
- [91] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. H. Bode, A. Franz, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi, D. G. Jensen, and A. M. Hermann. Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-42:247–260, 1996.
- [92] C. A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer. Transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control. *Thin*

- Solid Films*, 480-481:515–519, 2005.
- [93] R. Caballero, C. A. Kaufmann, V. Efimova, T. Rissom, V. Hoffmann, and H. W. Schock. Investigation of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film formation during the multi-stage co-evaporation process. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1):30–46, 2013.
- [94] R. Caballero, M. Nichterwitz, A. Steigert, A. Eicke, I. Lauermann, H. W. Schock, and C. A. Kaufmann. Impact of Na on MoSe₂ formation at the CIGSe/Mo interface in thin-film solar cells on polyimide foil at low process temperatures. *Acta Materialia*, 63:54–62, 2014.
- [95] C. A. Kaufmann, R. Caballero, T. Unold, R. Hesse, R. Klenk, S. Schorr, M. Nichterwitz, and H. W. Schock. Depth profiling of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown at low temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):859–863, 2009.
- [96] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. *Nature Materials*, 12:1107–1111, 2013.
- [97] Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, N. Nishitani, and T. Wada. Chemical bath deposition of Cds buffer layer for CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 50(1-4):71–77, 1998.
- [98] C.-C. Ting. Structure, Morphology, and Optical Properties of the Compact, Vertically-Aligned ZnO Nanorod Thin Films by the Solution-Growth Technique. In *Nanorods*. InTech, 2012.
- [99] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, and H. B. Pan. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199:286–290, 2003.
- [100] F. El Akkad and T. A. P. Paulose. Optical transitions and point defects in F:SnO₂ films: Effect of annealing. *Applied Surface Science*, 295:8–17, 2014.
- [101] G. Eriksson and K. Hack. Chemsage—a computer program for the calculation of complex chemical equilibria. *Metallurgical Transactions B*, 21(6):1013–1023, 1990.
- [102] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6*. Springer, 2007.

-
- [103] R. Coehoorn, C. Haas, and R. A. Groot. Electronic structure of MoSe₂, MoS₂ and WSe₂. II. The nature of the optical band gaps. *Physical Review B*, 35(12):6203, 1987.
- [104] B. Hoepfner. *Diffusion und Phasenbildung bei der Abscheidung von Chalkopyritabsorbieren auf transparenten oxidischen Leitern*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2014.
- [105] J.-G. Choi and L. T. Thompson. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides. *Applied Surface Science*, 93(2):143–149, 1996.
- [106] B. Brox and I. Olefjord. ESCA Studies of MoO₂ and MoO₃. *Surface and Interface Analysis*, 13(1):3–6, 1988.
- [107] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, and H. W. Schock. Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 361-362:161–166, 2000.
- [108] W.H. Baur. Ueber die verfeinerung der kristallstrukturbestimmung einiger vertreter des rutiletyps: Tio₂, sno₂, geo₂ und mgf₂. *Acta Crystallographica*, 9:515–520, 1956.
- [109] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structures 1*. Interscience, 1963.
- [110] N. Wooster. The crystal structure of molybdenum trioxide moo₃. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 80:504–512, 1931.
- [111] K.D. Bronsema, J.L. de Boer, and F. Jellinek. On the structure of molybdenum diselenide and disulfide. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 540:15–17, 1986.
- [112] K. Kihara and G. Donnay. Anharmonic thermal vibrations in zno. *The Canadian Mineralogist*, 23:647–654, 1985.
- [113] A. Ebina, E. Fukunaga, and T. Takahashi. Variation with composition of the E₀ and E₀ + Δ₀ gaps in ZnS_xSe_{1-x} alloys. *Physical Review B*, 10(6):2495–2500, 1974.
- [114] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*, 79(10):7983, 1996.
- [115] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S. Q. Feng. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Applied Physics Letters*, 78(4):407, 2001.

- [116] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. John Wiley & Sons, 2011.
- [117] A. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10):978–982, 1939.
- [118] H. Hertz. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik*, 267(8):983–1000, 1887.
- [119] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Abbildung (a) des prinzipiellen Aufbaus einer Solarzelle und (b) des Solarzellen-Prinzips mit Ladungsträger-Erzeugung durch Absorption eines Photons (1 und 2) und Ladungsträger-Trennung (3) in der Raumladungszone des pn-Übergangs einer Solarzelle mit p-dotiertem Absorber und n-dotierter Fensterschicht.	6
2.2	(a) Schematischer Aufbau einer Standard-CIGSe-Solarzelle und (b) REM-Aufnahme der Seitenansicht (unter einem Winkel von 18°) einer Standard-CIGSe-Solarzelle (ohne Glas-Substrat und Ni:Al-Gitter).	7
2.3	Schematische Abbildung der Defekt-basierten Rekombinationspfade in CIGSe-Solarzellen, für Rekombination (i) an der CIGSe/CdS-Grenzfläche, (ii) in der Raumladungszone (iii) in der feldfreien Zone im CIGSe, (vi) am Rückkontakt und (v) in der Pufferschicht gemäß [16].	9
2.4	Einfluss von (a) w_{CIGSe} , (b) L und (c,d) S_{bc} auf die Sammlungswahrscheinlichkeit im CIGSe, dargestellt gegen den Abstand vom pn-Übergang. Die Sammlungswahrscheinlichkeit ist in (c) für eine lange Diffusionslänge (1500 nm) und in (d) für eine kurze Diffusionslänge (500 nm) abgebildet. Der Ausgangsparametersatz ist jeweils: $d_{\text{CIGSe}}=2000$ nm, $L=1500$ nm, $w_{\text{CIGSe}}=350$ nm, $S_{\text{bc}}=10^5$ cm/s und $D_n=0,25$ cm ² /s.	12
2.5	Einfluss der Absorber-Dicke auf die Sammlungswahrscheinlichkeit, exemplarisch für CIGSe-Dicken von 2000 nm, 1000 nm und 500 nm. Der Ausgangsparametersatz ist dabei: $L=500$ nm, $w_{\text{CIGSe}}=200$ nm, $S_{\text{bc}}=10^6$ cm/s und $D_n=0,25$ cm ² /s.	13
2.6	Schematische Abbildung der optischen Verluste in CIGSe-Solarzellen. Dargestellt sind die Reflexionsverluste, Absorptionsverluste in der Fensterschicht und Transmissionsverluste des CIGSe (in den Rückkontakt).	14
2.7	Literaturwerte für die CIGSe-Absorptionslänge $L_{\text{abs,CIGSe}}$ dargestellt gegen die Licht-Wellenlänge. Der Ga/(Ga+In)-Gehalt x_{Ga} ist jeweils ähnlich (0,40-0,51) für die unterschiedlichen Literatur-Daten (a gemäß [12], b gemäß [20] und c gemäß [21]). Die CIGSe-Bandlücke $E_{\text{g,CIGSe}}$ sowie die Standard-CIGSe-Dicke sind ebenfalls eingezeichnet.	17
2.8	Schematische Darstellung der Beugung am Gitter in Reflexion: einfallender Lichtstrahl unter einem Winkel $\theta_i=0^\circ$ im Medium m mit Brechungsindex n_m und gebeugter Lichtstrahl in einem Winkel θ_m bei einem Nanostäbchen-Gitterabstand g_{NR} und einer Nanostäbchen-Länge l_{NR}	23

2.9	Hexagonale Kristallstruktur (Wurtzit) von ZnO mit den Gitterkonstanten $a = 3,2 \text{ \AA}$ und $c = 5,2 \text{ \AA}$ (a) in der Perspektive, (b) in der Seitenansicht und (c) in der Draufsicht. Bild entnommen aus [35].	25
2.10	Ersatzschaltbild für eine reale Solarzelle im 1-Dioden-Modell.	28
2.11	Dunkel-IV-Kennlinien berechnet nach dem 1-Dioden-Modell. Dargestellt ist der Einfluss von (a) Dioden-Faktor A_1 , (b) Sättigungsstromdichte $j_{0,1}$, (c) Serienwiderstand R_S und (d) Parallelwiderstand R_P . Die Startwerte sind für alle Graphen identisch ($A_1=1,5$; $j_{0,1}=10^{-8} \text{ A/cm}^2$, $R_S=0,1 \text{ \Omega cm}^2$; $R_P=5000 \text{ \Omega cm}^2$).	29
2.12	(a) Exemplarischer Bandverlauf und (b) mit SCAPS simulierte Dunkel- und Hell-IV-Kennlinien von CIGSe-Solarzellen mit $2 \mu\text{m}$ dickem Absorber ohne Ga-Gradient (die Simulationen wurden in Anlehnung an die Ergebnisse von Ott et al. [57] durchgeführt). Dargestellt ist der Einfluss einer Barriere am Rückkontakt. Die in SCAPS genutzten Parameter sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.	31
2.13	Graphische Darstellung des Einflusses einer Rückkontakt-Barriere auf den (a,b) V_{OC} und die (c,d) η von CIGSe-Solarzellen. Abgebildet sind mit SCAPS simulierte Solarzellen-Parameter für unterschiedliche CIGSe-Dicken (a, c) ohne und (b, d) mit Ga-Gradient zum Rückkontakt ($\Delta_{\text{Ga-Gehalt}}=0,1$) gegen die Barrierenhöhe am Rückkontakt.	32
3.1	Schematische Darstellung der Berechnung der Absorption in einem Schichtstapel nach der optischen Admittanz-Methode.	36
3.2	Schematische Darstellung des Modellsystems der zweiseitigen Solarzelle (a) ohne und (b) mit in das CIGSe eingebetteten ZnO-Nanostäbchen (links) als ZnO:CIGSe-Mischschicht (rechts) (relative Dicken der Schichtelemente entsprechen nicht den tatsächlichen Dicken-Verhältnissen in der Simulation). Die Dicke der einzelnen Materialschichten sowie die Beleuchtungsrichtungen sind dargestellt.	40
3.3	(a) Energieverschiebung des Brechungsindex $\Delta_{1,2}$ (Gleichung 3.14) für einen Ga-Gehalt von $x_{\text{Ga}} = 0,25$ aus Brechungsindex-Modellierung ausgehend von bekannten Spektren (nach [12]) für einen Ga-Gehalt von $x_{\text{Ga},1} = 0$ und $x_{\text{Ga},2} = 0,43$. (b) n-k-Spektren für einen Ga-Gehalt von $x_{\text{Ga}} = 0,25$ (modelliert mit Gleichung 3.15) zusammen mit den Referenzspektren ($x_{\text{Ga},1} = 0$ und $x_{\text{Ga},2} = 0,43$).	43
4.1	Schematische Darstellung von ZnO-Nanostäbchen basierten, zweiseitigen CIGSe-Solarzellen.	45
4.2	Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von (a) FTO- und (b) AZO ₃ -Substraten (Details siehe Tabelle 4.1), die zur Abscheidung der ZnO-Nanostäbchen verwendet wurden.	46
4.3	Vergleich der Oberflächenstruktur anhand von REM-Aufnahmen von FTO-Substraten (a) ohne und (b) mit 30 nm kompakter ZnO-Schicht.	48

4.4	REM-Aufnahmen überlagert mit dem Zn-Signal aus EDX-Aufnahmen (grün) für FTO-Substrate mit galvanischer Zn-basierter Nukleationsschicht, die bei (a) $-0,2 \text{ mA/cm}^2$ und bei (b) $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ abgeschieden wurden.	49
4.5	Schematische Darstellung des Drei-Elektroden-Reaktors zur Herstellung der ZnO-Nanostäbchen.	50
4.6	Strom-Spannungs-Charakteristik von ZnO-Abscheidung auf FTO aus einer Lösung von $5 \text{ mM Zn(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $5 \text{ mM NH}_4\text{NO}_3$ bei einer Temperatur von 75°C	51
4.7	Exemplarische REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostäbchen auf einem AZO-Substrat (Probe AR8) (a) in der Seitenansicht und (b) in der Aufsicht.	53
4.8	Schematische Darstellung zur Bestimmung der (a) Durchmesser d_{NR} und (b) Längen l_{NR} der ZnO-Nanostäbchen.	53
4.9	Schematische Darstellung der Effekte, die zu Abweichungen im ZnO-Volumenanteil und in der effektiven Dicke der ZnO:Luft-Mischschicht führen können, auf Grund von (a) statistischer Verteilung der Nanostäbchen-Länge, (b,c) Rauigkeit des Substrats, wobei dadurch (b) die effektive Schichtdicke und (c) die effektive Substrat-Oberfläche unterschätzt wird.	56
4.10	Schematische Abbildung der hexagonal dichtesten Nanostäbchen-Packung zur Bestimmung des mittleren Nanostäbchen-Abstands g_{NR}	56
4.11	Schematische Darstellung von Glas/FTO/30 nm ZnO/ZnO-Nanostäbchen-Proben mit MoX_n -Modifizierung.	60
4.12	Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des mehrstufigen Ko-Verdampfungsprozesses. Oben: Depositionsraten der Elemente Se (orange), Cu (grün), In (rot) und Ga (blau) (in Anlehnung an Caballero et al. [94]). Unten: Temperaturverlauf der Substrattemperatur T_{sub} [93].	62
5.1	Reflexion an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit Brechungsindex n_1 und n_2 (a) ohne und (b) mit Mischschicht n_{neff} (exemplarisch für $n_{\text{neff}} = n_1 + 0,5 \cdot (n_1 - n_2)$). Dargestellt ist die Reflexion gegen den Brechungsindex n_1 und die Brechungsindex-Differenz $n_1 - n_2$. Rechts ist das Modellsystem schematisch abgebildet.	69
5.2	Differenz der Reflexion an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien (mit Brechungsindex n_1 und n_2) ohne und mit Mischschicht n_{neff} (exemplarisch für $n_{\text{neff}} = n_1 + 0,5 \cdot (n_1 - n_2)$).	70
5.3	Differenz der Reflexion an einer Grenzfläche zwischen Medium 1 und Medium 2 (n_1 und n_2) ohne und mit Mischschicht dargestellt gegen den Volumenanteil von Medium 1 in der Mischschicht ($V_1/(V_1 + V_2)$). In (a) ist die Brechungsindex-Differenz zwischen Medium 1 und Medium 2 konstant gehalten ($\Delta n = 1$) und in (b) ist der Brechungsindex n_2 konstant gehalten ($n_2 = 1$). Rechts ist das Modellsystem schematisch dargestellt.	71

5.4	Reflexion R an der ZnO/Luft-Grenzfläche mit einer ZnO:Luft-Mischschicht, bestimmt nach dem Mischschicht-Modell, dargestellt gegen den ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht. Die Betrachtungen wurden für unterschiedliche ZnO-Brechungsindizes durchgeführt, da der ZnO-Brechungsindex Wellenlängenabhängig ist (siehe Abbildung A.5). Rechts ist das Modellsystem für die Berechnung schematisch dargestellt.	73
5.5	Reduktion der Reflexion R an der ZnO/Luft-Grenzfläche mit ZnO:Luft-Mischschicht, dargestellt gegen die Anzahl der ZnO:Luft-Mischschichten. Der ZnO-Anteil wird zu höheren Schichten reduziert. Unten ist schematisch der Schichtaufbau dargestellt mit dem jeweiligen Verlauf des Brechungsindex n in der ZnO:Luft-Mischschicht. Hier wurde als ZnO-Brechungsindex $n_{\text{ZnO}} = 2$ angenommen.	74
5.6	Spektrale Transmission T (a), Reflexion R (b) von Probe AZO _{l59;d46;ZnO48} (Glas/AZO/NR _{l59;d46;ZnO48} , Details zur Präparation und Nanostäbchen-Morphologie in Tabelle 4.2 und 4.3) sowie dem unbeschichteten Substrat (Glas/AZO). Insbesondere in den Reflexionsspektren taucht bei den Messungen ein experimentelles Artefakt auf Grund eines Lampenwechsels beim verwendeten Spektrometer bei ca. 800 nm auf, weshalb dieser Bereich hier gekennzeichnet ist.	76
5.7	Mittlere Reflexion R der ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten (Glas/AZO/ZnO-Nanostäbchen, Tabelle 4.3) aufgetragen gegen den ZnO-Volumenanteil für Wellenlängen (a) von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) von 400 nm bis 1200 nm.	77
5.8	Mittlere Reflexion R der ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten (Glas/AZO/ZnO-Nanostäbchen, Tabelle 4.3) aufgetragen gegen die Nanostäbchen-Länge für Wellenlängen (a) von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) von 400 nm bis 1200 nm.	78
5.9	Mittlere Transmission T der Proben auf AZO ₂ -Substraten (AR2, AR6-AR8 und AR13-AR15) aufgetragen gegen die ZnO-Nanostäbchen-Länge für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie von 400 nm bis 1200 nm (schwarz).	80
5.10	REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostäbchen auf AZO- (links) und FTO-Substraten (rechts). Auf FTO sind die Nanostäbchen weniger stark entlang der Substratnormalen ausgerichtet, da sie epitaktisch auf den Kristalloberflächen des Substrats wachsen.	81
5.11	Spektrale Transmission T (a,b), Reflexion R (c,d) und Absorption A ($A = 1 - T - R$) (e) mit den diffusen Anteilen (b,d) exemplarisch für Nanostäbchen-Proben auf Glas/FTO-Substraten (Proben AR9-AR15, Details zu Präparation und Morphologie in Tabelle 4.2 und 4.4). Der Wellenlängen-Bereich (bei ca. 800 nm), bei dem durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten, ist gekennzeichnet. Details zum Messaufbau finden sich im Anhang in Abschnitt B.1.0.4.	83

5.12	Spektrale Transmission T (a,b), Reflexion R (c,d) und Absorption A ($A = 1 - T - R$) (e) mit den diffusen Anteilen (b,d) für Nanostäbchen-Proben auf Glas/FTO/30 nm ZnO-Substraten (Proben AR19-AR22, Details zu Präparation und Morphologie in Tabelle 4.2 und 4.4). Der Wellenlängenbereich (bei ca. 800 nm), bei dem durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten, ist gekennzeichnet. Details zum Messaufbau finden sich im Anhang in Abschnitt B.1.0.4.	84
5.13	Mittlere Reflexion der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten dargestellt gegen den ZnO-Volumenanteil in der ZnO:Luft-Mischschicht (a) für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz). Als Referenz ist auch der Wert für das Glas/FTO-Substrat gegeben (gestrichelte Linie).	85
5.14	Mittlere Reflexion der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten dargestellt gegen die Nanostäbchen-Länge (a) für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz). Die Reflexion einer Glas/FTO- und Glas/FTO/30 nm ZnO-Referenz ist gegeben (gestrichelte Linien). Mit der Nanostäbchen-Länge ändern sich auch die anderen morphologischen Parameter (Tabelle 4.4).	86
5.15	Spekularer Anteil (bestimmt aus Differenz von gesamtem und diffusem Anteil) der Reflexion von ZnO-Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten für die zwei hier betrachteten Probenserien: (a) exemplarisch für Probenserie AR9-AR15 und (b) Proben AR19-AR22 (Details zu Präparation und Morphologie der Nanostäbchen in Tabelle 4.2 und 4.4). Der Wellenlängenbereich, bei dem in (a) durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten (bei ca. 800 nm), ist gekennzeichnet.	86
5.16	Mittlere Reflexion der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten dargestellt gegen die Nanostäbchen-Durchmesser d_{NR} (a,b) und gegen den Gitterabstand g_{NR} (nach Gleichung 4.7) in (c,d). Abbildungen (a,c) zeigen Mittelwerte für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) und (b,d) stellt Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz) dar. Die Reflexion einer Glas/FTO- und Glas/FTO/30 nm ZnO-Referenz ist gegeben (gestrichelte Linien). . . .	88
5.17	(a,b) Spektrale Absorption von Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen (Details zu Präparation und Morphologie in Tabelle 4.2 und 4.4) im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1500 nm, aus denen die Mittelwerte der Absorption bestimmt wurden. Der Wellenlängenbereich, bei dem in (a) durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten (bei ca. 800 nm), ist gekennzeichnet.	89

- 5.18 (a-d) Mittlere Absorption der Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen-Proben dargestellt gegen die deponierte ZnO-Menge (a,b) und gegen die Nanostäbchen-Länge (c,d) für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) (a,c) sowie für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz) (b,d). In (a,b) sind die Nanostäbchen-Proben auf FTO mit 30 nm ZnO (AR19-AR22) mit Quadraten und die Proben mit galvanischer Keimschicht (AR9-AR15) mit offenen Kreisen dargestellt. Die mittlere Absorption einer Glas/FTO- und Glas/FTO/30 nm ZnO-Referenz ist gegeben (gestrichelte Linien). 91
- 5.19 Raumtemperatur-Photolumineszenz der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten mit 30 nm ZnO bei Variation der Depositionszeiten zwischen 500 s und 4000 s (a,b) und mit galvanischer Keimschicht (c,d) mit den absoluten Intensitäten (a,c) und der normierten Intensität auf das kantennahe Signal (b,d). Als Einsatz ist jeweils die normierte Intensität im Vergleich zum FTO eingefügt. Die schmalen Signale bei 650 nm und ~ 825 nm sind Artefakte des genutzten Detektors. 92
- 5.20 Mittlere Transmission der Nanostäbchen auf Glas/FTO-Substraten dargestellt gegen die Nanostäbchen-Länge (a) für Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm (rot) und von 800 nm bis 1200 nm (blau) sowie (b) für Wellenlängen von 400 nm bis 1200 nm (schwarz). Als Referenz ist auch der Wert für das Glas/FTO-Substrat gegeben (gestrichelte Linie). 94
- 5.21 Spektrale Darstellung der Differenz in Reflexion (a) und Transmission (b) von Glas/FTO/30 nm ZnO/ZnO-Nanostäbchen (FTO_{l116;d43;ZnO54} in schwarz und FTO_{l267;d61;ZnO76} in grün) und dem Glas/FTO-Substrat mit 30 nm ZnO. Der Gewinn durch die verringerten Reflexionsverluste und erhöhete Transmission ist in grau für die kurzen Nanostäbchen bzw. grün für die langen Nanostäbchen (dunkelgrün als Bereich mit Überlappung) dargestellt. 95
- 5.22 Integrierte Leistungsdichte der Differenz der Transmission von Glas/FTO/30 nm ZnO mit und ohne ZnO Nanostäbchen bei unterschiedlichen Depositionszeiten, gewichtet mit dem Sonnenspektrum nach Durchgang durch die 1,5-fache Atmosphären-Dicke. Es wurde über einen Wellenlängenbereich von (a) 400 nm bis 800 nm (rot), 800 nm bis 1200 nm (blau) und (b) 400 nm bis 1200 nm integriert. Der Fehler der Leistungsdichte wurde aus der Messgenauigkeit des Spektrometers und dem Fehler in der Leistungsdichte des Sonnenspektrums [55] zu 15 % abgeschätzt. 97

6.1	Absorption in Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSe/FTO/Glas-Solarzelle (Abbildung 3.2a) mit einer CIGSe-Dicke von ca. $0,7 \mu\text{m}$ bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite. Die Rekombinationsverluste im CIGSe wurden durch Wichtung mit der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5, Parameter in Abschnitt 3.2.3) abgeschätzt. Rechts ist der schematische Aufbau der Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung dargestellt. (Details zur Simulation sind in Kapitel 3 und Materialparameter im Anhang A.3 dargestellt.)	101
6.2	(a) Absorption dargestellt gegen den Abstand von der Grenzfläche in den Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSe-Schichten, jeweils normiert auf die maximale Absorption innerhalb der Schicht. Die aus dem Ga-Gehalt (Abbildung A.6) ermittelte CIGSe-Bandlücke $E_{g,\text{CIGSe}}$ ist ebenfalls dargestellt (weiße gestrichelte Linie). (b) Stromdichte J_{SC} (Gleichung B.11 und B.10) in Abhängigkeit von der Dicke der CIGSe-Schicht integriert über den gesamten Wellenlängenbereich ohne (schwarz) und mit (grün) Wichtung der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (rot) (Gleichung 2.5, Daten gemäß Abschnitt 3.2.3).	102
6.3	Absorption in Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSe/ZnO:CIGSe-Mischschicht/FTO/Glas-Solarzelle (Abbildung 3.2b) mit einer CIGSe-Dicke von ca. $0,7 \mu\text{m}$ bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite. Die Rekombinationsverluste im CIGSe wurden durch Wichtung mit der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5, Parameter in Abschnitt 3.2.3) abgeschätzt. Zum Vergleich ist die Absorption und Reflexion der planaren Referenz-Solarzelle aus Abbildung 6.1 dargestellt. Rechts ist der schematische Aufbau der Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung dargestellt. (Details zur Simulation sind in Kapitel 3 und Materialparameter im Anhang A.3).	104
6.4	Ergebnisse der Simulation für Reflexion (Gleichung 3.8) von zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite: auf FTO-Substraten ohne (schwarz) und mit einer 150 nm dicken ZnO:CIGSe-Mischschicht mit unterschiedlichen ZnO-Anteilen (Modellsystem in Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3). Rechts ist der schematische Aufbau der Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung dargestellt.	105
6.5	Relativer J_{SC} -Gewinn mit einer ZnO:CIGSe-Mischschicht an der CIGSe/FTO-Grenzfläche bei Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite mit (Kreis) und ohne (Quadrat) Berücksichtigung der Sammlungswahrscheinlichkeit. Es ist der Einfluss von dem ZnO-Anteil in der ZnO:CIGSe-Mischschicht und der Mischschicht-Dicke dargestellt.	106

-
- 6.6 (a) Ergebnisse der Simulation für Reflexion (Gleichung 3.8) von zweiseitigen Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite: auf FTO-Substraten ohne (schwarz) und mit einer 150 nm dicken ZnO:CIGSe-Mischschicht mit unterschiedlichen ZnO-Anteilen. (b) Differenz der Reflexion von Solarzellen auf FTO-Substraten mit und ohne ZnO:CIGSe-Mischschicht. Rechts ist der schematische Aufbau der Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung abgebildet. 108
- 6.7 Absorption (Gleichung 3.12) in den FTO und CIGSe-Schichten von zweiseitigen Solarzellen (Modellsystem in Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3), jeweils normiert auf die maximale Absorption innerhalb der Schicht. Die Absorption der Solarzellen bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite ist dargestellt gegen den jeweiligen Abstand zur Grenzfläche der Schichten (a) ohne und (b) mit einer 150 nm dicken ZnO:CIGSe-Mischschicht mit einem ZnO-Anteil von 50 %. Unten ist der schematische Aufbau der jeweiligen Solarzelle mit Beleuchtungsrichtung abgebildet. 111
- 6.8 Normierte Absorption im CIGSe in Abhängigkeit des Abstands vom pn-Übergang bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite (a) ohne und (b) mit einer 150 nm dicken ZnO:CIGSe-Mischschicht mit einem ZnO-Anteil von 50 %. Die Absorption wurde mit Gleichung 3.12 bestimmt (Details zum Modellsystem in Abbildung 3.2, Materialparameter im Anhang A.3). Dargestellt ist zusätzlich die Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C (Gleichung 2.5 mit $w = 350$ nm, $L = 500$ nm, $\tau = 10$ ns und $S_{bc} = 10^5$ cm/s) gegen den Abstand vom pn-Übergang. 112
- 6.9 (a,b) CIGSe-Gesamt-Absorption, (c,d) Rekombinationsverluste im CIGSe und (e,f) simulierte EQE von zweiseitigen Solarzellen aufgetragen gegen die Wellenlänge bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite. Die Spektren sind für unterschiedliche ZnO-Anteile (a,c,e) und ZnO:CIGSe-Mischschicht-Dicken (b,d,f) dargestellt. 115
- 6.10 J_{SC} bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite aufgetragen gegen die Wellenlänge für unterschiedliche (a) ZnO-Anteile und (b) ZnO:CIGSe-Mischschicht-Dicken zusammen mit planarem FTO (schwarz). Die J_{SC} ist jeweils für ein Wellenlängen-Element von 10 nm gegeben. 118
- 6.11 J_{SC} bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite aufgetragen gegen den ZnO-Anteil in der ZnO:CIGSe-Mischschicht. Die Werte für unterschiedliche Mischschicht-Dicken sind (a) ohne und (b) mit Berücksichtigung der Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit η_C gezeigt. 119

6.12	Theoretische (a) EQE und (b) IV-Kennlinien von zweiseitigen Solarzellen (Glas/FTO/CIGSe/CdS/ZnO/Al:ZnO) ohne und mit ZnO:CIGSe-Mischschicht am FTO-Rückkontakt und einer CIGSe-Dicke von $\sim 0,7 \mu\text{m}$, dargestellt mit für verbesserte Stromsammlung idealer ZnO:CIGSe-Mischschicht ($c_{\text{ZnO}} = 70 \%$, $d_{\text{ZnO:CIGSe}} = 300 \text{ nm}$). Die Ergebnisse sind für beide Beleuchtungsrichtungen (ZnO/CdS- (hell) und Nanostäbchen-Seite (dunkel)) dargestellt.	120
7.1	Mo 3d-XPS-Signale von ZnO-Nanostäbchen mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo beschichtet (a) und selenisiert ohne (b) und mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF (c).	133
7.2	(a) Zn 2p-Signal (b) und Se 3d-Signal von ZnO-Nanostäbchen mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Mo beschichtet (schwarz) und selenisiert ohne (blau) und mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF (hellblau).	134
7.3	Röntgenbeugungsspektren (XRD) von Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen vor (schwarz) und nach Selenisierung ohne (blau) und mit NaF (hellblau). Die Spektren wurden auf das FTO (110)-Signal normiert. Zusätzlich ist die Lage der theoretischen Signale von Pulver-Proben von FTO [108], Mo [109], MoO_2 [109], MoO_3 [110], MoSe_2 [111], ZnO [112] und ZnSe [109] gezeigt.	137
7.4	Schematische Darstellung von Glas/FTO/30 nm ZnO/ZnO-Nanostäbchen-Proben mit MoX_n -Modifizierung (a) ohne Selenisierung, (b) nach Selenisierung ohne NaF und (c) nach Selenisierung mit NaF. Dargestellt ist die unvollständige Bedeckung der Nanostäbchen mit der Mo-basierten Schicht sowie die mit XPS und XRD beobachteten MoX_n - und ZnX-Phasen.	139
7.5	(a,c) Transmission und (b,d) Absorption von Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen (Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen/Mo) mit einer Mo-Menge von $4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a,b) und $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (c,d) vor (schwarz) und nach Selenisierung ohne (blau) und mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF (hellblau). Zum Vergleich werden die Spektren von unbeschichteten Nanostäbchen (gestrichelte Linie) und dem Glas/FTO-Substrat (grau) sowie in (d) die Bandlücke von FTO, ZnO, MoO_3 , ZnSe, MoO_2 sowie MoSe_2 gezeigt. Die Beleuchtung war von der Nanostäbchen-Seite.	140
7.6	(a,b) Absorptionsspektren von Mo-beschichteten und selenisierten ZnO-Nanostäbchen (Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen/Mo) mit einer Mo-Menge von $4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (pink), $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (blau) und $20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (grau). Die Proben in (b) wurden vor der Selenisierung mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ NaF beschichtet.	141
7.7	Schematische Darstellung der unterschiedlichen ZnO-Nanostäbchen-Morphologien, die in den zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen genutzt wurden: (a) Probe $\text{sNR}_{0,7\mu\text{m}}$ und (b) Probe $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ (Tabelle 4.6). In dieser Darstellung wurde bereits die Modifizierung der MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen in Selen-Atmosphäre, wie in Abschnitt 7.2 (Abbildung 7.4) gezeigt, berücksichtigt.	143

- 7.8 (a) Transmission T , (b) Reflexion R und (c) Absorption A der planaren FTO-Referenz-Solarzelle (Probe $\text{plFTO}_{0,7\mu\text{m}}$, Details zur Präparation in Tabelle 4.6) bei Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite. Dargestellt sind neben den experimentellen Daten (schwarz) auch simulierte Daten (grau). In (c) ist zum Vergleich die simulierte CIGSe-Absorption (gestrichelt) dargestellt. Rechts unten ist der schematische Schichtaufbau gezeigt. 146
- 7.9 (a,b) Transmission T , (c,d) Reflexion R und (e,f) Absorption A von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen gemessen mit Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite. Die unterschiedlichen Nanostäbchen-Morphologien sind zusammen mit der jeweiligen Simulation (aus Kapitel 6) dargestellt: (a,c,e) $\text{slNR}_{0,7\mu\text{m}}$ und (b,d,f) $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ 148
- 7.10 (a) Transmission T , (b) Reflexion R und (c) Absorption A von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen ($\text{slNR}_{0,7\mu\text{m}}$ und $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$) gemessen mit Beleuchtung von der Nanostäbchen-Seite. Dargestellt ist zum Vergleich die planare Referenz ($\text{plFTO}_{0,7\mu\text{m}}$) und $E_{\text{g,CIGSe}}$ für einen Ga/(Ga+In)-Gehalt x_{Ga} von 0,22 und 0,33. Rechts unten ist der schematische Schichtaufbau gezeigt. 149
- 7.11 Spektrale Darstellung der Reflexionsdifferenz zwischen zweiseitigen Solarzellen ohne (Glas/FTO/CIGSe/CdS/i-ZnO/Al:ZnO) und mit MoX_n -beschichteten ZnO-Nanostäbchen (Glas/FTO/ZnO-Nanostäbchen/ MoX_n /CIGSe/CdS/i-ZnO/Al:ZnO) am Rückkontakt. Der Gewinn durch die verringerten Reflexionsverluste ist für Probe $\text{slNR}_{0,7\mu\text{m}}$ (rot) sowie Probe $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ (hellblau) dargestellt (lila als Bereich mit Überlap-pung) dargestellt. 151
- 7.12 EQE von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($\sim 0,7\mu\text{m}$) und planarem FTO-Rückkontakt ($\text{plFTO}_{0,7\mu\text{m}}$, Schichtaufbau siehe Tabelle 4.6) bei Beleuchtung (a) von der ZnO/CdS-Seite und (b) von der Nanostäbchen-Seite. Dargestellt ist die experimentelle EQE im Vergleich zur simulierten EQE. 153
- 7.13 EQE von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($\sim 0,7\mu\text{m}$) und ZnO-Nanostäbchen am Rückkontakt (Abbildung 7.7, Details zur Präparation in Tabelle 4.6) bei Beleuchtung (a,c) von der ZnO/CdS-Seite und (b,c) von der Nanostäbchen-Seite. In (a) und (b) sind die Daten für Probe $\text{slNR}_{0,7\mu\text{m}}$ und in (c) und (d) die Daten für Probe $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ im Vergleich zur planaren Referenz gezeigt. Dargestellt ist die experimentelle EQE im Vergleich zur simulierten EQE (aus Kapitel 6). In (a) ist die CIGSe-Bandlücke für einen Ga/(Ga+In)-Gehalt von 0,22 und 0,33 und in (b) ist die Bandlücke von FTO [100] und ZnO [42] gezeigt. 155

7.14	IV-Kennlinien von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($0,7 \mu\text{m}$) bei Beleuchtung (a,c,d) von der ZnO/CdS-Seite und (b,d,e) von der Nanostäbchen-Seite (Schichtaufbau der Proben siehe Tabelle 4.6). Dargestellt ist die Dunkel- und Hell-IV-Kennlinie sowie die um den J_{SC} verschobene Dunkel-IV-Kennlinie für Probe $\text{plFTO}_{0,7\mu\text{m}}$ (a,b), $\text{sINR}_{0,7\mu\text{m}}$ (c,d) und $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ (e,f).	158
A.1	Diffuse Transmission von ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten (Proben AR1-AR8 und AR16-AR18).	169
A.2	Transmission T (a,d), Reflexion R (b,e) und Absorption (c) von Probe AR3 (Glas/AZO/ $\text{NR}_{159;d46;\text{ZnO}48}$) sowie dem unbeschichteten Substrat (Glas/AZO). In (a,b) ist die gesamte Transmission bzw. Reflexion und in (d,e) der diffuse Anteil dargestellt. Der Wellenlängen-Bereich (bei ca. 800 nm), bei dem durch den Detektorwechsel messtechnische Abweichungen auftreten, ist gekennzeichnet.	170
A.3	(a) Real- und (b) Imaginärteil (Extinktionskoeffizient) des komplexen Brechungsindex von CIGSe, dargestellt für unterschiedliche Ga/(Ga+In)-Gehalte x von $x=0$ bis $x=1$. Daten entnommen aus [12].	172
A.4	Reeller und komplexer Anteil des Brechungsindex von Mo (Daten entnommen aus [12]).	172
A.5	Reeller und komplexer Anteil des Brechungsindex für (a) CdS, (b) i-ZnO, (c) Al:ZnO und (d) FTO. Die Werte in (a-c) sind gemäß persönlicher Kommunikation mit der Arbeitsgruppe Nanooptix am HZB. Die Werte in (d) wurden mit RefDex (zur Verfügung gestellt von der Arbeitsgruppe Nanooptix, HZB) anhand von T und R Messungen von FTO-Substraten aus Abbildung 5.11) bestimmt.	173
A.6	Ga/(Ga+In)-Gehalt der zweiseitigen CIGSe-Solarzelle mit reduzierter Absorber-Schichtdicke ($\text{plFTO}_{0,7\mu\text{m}}$, $\text{sINR}_{0,7\mu\text{m}}$ und $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$) dargestellt gegen den Abstand vom pn-Übergang. Die Daten wurden mit Glimmentladungsspektroskopie aus experimentellen Absorber-Schichten auf Mo-Substraten, aus dem gleichen Prozess wie die zweiseitigen Solarzellen, ermittelt.	174
A.7	EQE von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe Dicke von (a) $1 \mu\text{m}$ (b) $0,67 \mu\text{m}$. Zum Vergleich sind Zellen mit Standard-Mo-Rückkontakten dargestellt.	178
A.9	Dunkel-IV-Kennlinien von zweiseitigen Solarzellen mit reduzierter CIGSe-Schichtdicke ($0,7 \mu\text{m}$) für Probe (a) $\text{plFTO}_{0,7\mu\text{m}}$, (b) $\text{sINR}_{0,7\mu\text{m}}$ und (c) $\text{galvNR}_{0,7\mu\text{m}}$ (Schichtaufbau der Proben siehe Tabelle 4.6). Dargestellt ist die Dunkel-IV-Kennlinie (Kreise) mit dem Fit nach dem 1-Dioden-Modell (rot) sowie die Abweichung des Fits von der experimentellen Kennlinie (Punkte).	179

A.8	Experimentelle IV-Kennlinien, exemplarisch für Probe pF _{0,7} μm, dargestellt zusammen mit dem Fit nach dem (a,c) 1-Dioden- und (b,d) 2-Dioden-Modell. Es sind die (a,b) Dunkel- und (c,d) Hell-IV-Kennlinien (Beleuchtung von der ZnO/CdS-Seite) jeweils mit der Abweichung zwischen Experiment und Fit (oben) gezeigt.	180
B.1	Prinzip der Photolumineszenz. Der violette Pfeil zeigt die LASER-induzierte Anregung vom Valenzband ins Leitungsband an, während die blauen Pfeile die zur Photolumineszenz beitragenden strahlenden Rekombinationen ausdrücken. Die geschlängelten Pfeile stehen für phononische, nicht-strahlende Übergänge.	182
B.2	Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops. Dargestellt ist die Feldemissionskathode, die Elektronen erzeugt, die Elektronenkathode, in der die Elektronen auf die Probe beschleunigt werden, wo sie mit der Probe wechselwirken können. Zur Bildgebung wird die Intensität der ausgesendeten Sekundärelektronen ortsabhängig gemessen. Bild entnommen aus [35].	185
B.3	Schematische Abbildung der geometrischen Verhältnisse zum Erfüllen der Bragg-Bedingung.	186

Tabellenverzeichnis

2.1	Material, Schichtdicke und im Labor gebräuchliche Depositionsmethode der Schichten einer CIGSe-Solarzelle.	7
4.1	Substrateigenschaften	47
4.2	Probenliste mit Depositionsparametern für ZnO-Nanostäbchen	52
4.3	Dimensionen:ZnO-Nanostäbchen auf AZO-Substraten	54
4.4	Dimensionen:ZnO-Nanostäbchen auf FTO-Substraten	55
4.5	Probenliste für die MoX _n -Modifizierung auf ZnO-Nanostäbchen	59
4.6	Probenliste für die zweiseitigen Solarzellen mit ZnO-Nanostäbchen-basiertem Rückkontakt	65
5.1	Reflexion an der ZnO/Luft-Grenzfläche nach dem Mischschicht-Modell	75
6.1	Differenz der simulierten Reflexion für zweiseitige Solarzellen mit und ohne ZnO:CIGSe-Mischschicht	109
6.2	Aus Simulation erwarteter J _{SC} -Gewinn auf Grund von Reduzierter Reflexion	110
6.3	Theoretische, idealisierte J _{SC} von zweiseitigen Nanostäbchen-Solarzellen	117
6.4	Ergebnisse der Simulation für den J _{SC} -Gewinn auf Grund von reduzierter Reflexion und Verschiebung der Absorption näher zum pn-Übergang	119
6.5	Theoretische Solarzellen-Parameter von zweiseitigen Solarzellen mit ZnO:CIGSe-Mischschicht und reduzierter CIGSe-Schichtdicke	121
7.1	Ergebnisse der Chemsage-Simulaton der Mo-Modifizierung auf ZnO-Nanostäbchen	125
7.2	Ergebnisse der Chemsage-Simulaton von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen in Anwesenheit von Selen	126
7.3	Ergebnisse der Chemsage-Simulaton von Mo-modifizierten ZnO-Nanostäbchen im CIGSe-Prozess	129
7.4	Bindungsenergien (BE) und relativer Anteil der Mo 3d- bzw. Se 3s-Komponenten im XPS-Signal von Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen	132
7.5	Vergleich der V _{OC} : theoretische Werte aus Dunkel-IV-Kennlinie und gemessene Werte aus Hell-IV-Kennlinie.	159
7.6	Steigung der IV-Kennlinien bei 0 V	159
7.7	Solarzellen-Parameter von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen und reduzierter CIGSe-Schichtdicke	161

A.1 SCAPS-Parameter für die Simulation von CIGSe-Solarzellen mit Rückkontakt-Barriere	167
A.2 Solarzellen-Parameter simuliert mit SCAPS: Einfluss einer Rückkontakt-Barriere	168
A.3 ZnO-Menge der ZnO-Nanostäbchen-Schicht für Proben AR1-AR8 und AR16-AR19	169
A.4 T und R für Nanostäbchen auf AZO-Substraten	170
A.5 ZnO-Menge und Dicke der ZnO-Nanostäbchen-Schicht für Proben AR9-AR12 und AR19-AR22	171
A.6 T und R für Nanostäbchen auf FTO-Substraten	171
A.7 Solarzellen-Parameter von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen und reduzierter CIGSe-Schichtdicke	177
A.8 Fit-Parameter von zweiseitigen Solarzellen mit Mo-beschichteten ZnO-Nanostäbchen und reduzierter CIGSe-Schichtdicke	178

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen	Beschreibung
Al:ZnO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid
AM 1.5	Sonnenspektrum nach 1,5-fachem Durchgang durch die Atmosphäre
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid
BE	Bindungsenergie
CdS	Cadmiumsulfid
CIGSe	Cu(In,Ga)Se ₂ -Absorber
Cu	Kupfer
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EQE	externe Quantenausbeute
EVA	Ethylvinylacetat
F:SnO ₂	Fluor-dotiertes Zinnoxid
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid
Ga	Gallium
In	Indium
In:SnO ₂	Indium-Zinnoxid
i-ZnO	intrinsisches Zinkoxid
IV	Strom-Spannung
Mo	Molybdän
MoO ₂	Molybdän(IV)-oxid
MoO ₃	Molybdän(VI)-oxid
MoSe ₂	Molybdänselenid
NH ₄ NO ₃	Ammoniumnitrat
NaF	Natriumfluorid
NO ₂ ⁻	Nitritionen
NO ₃ ⁻	Nitrationen
Ni:Al	Nickel-Aluminium
n-k-Werte	realer und imaginärer Anteil des Brechungsindex
NR	nanorod - Nanostäbchen
OH ⁻	Hydroxidionen

Abkürzungen	Beschreibung
QNR	quasi neutral region - feldfreie Zone
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	root mean square - Quadratisches Mittel
SCR	space charge region - Raumladungszone
Se	Selen
TCO	transparentes und leitfähiges Oxid
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid
Zn(OH) ₂	Zinkhydroxid
Zn(NO ₃) ₂	Zinknitrat
ZnSe	Zinkselenid
XPS	Röntgenelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Symbole	Einheit	Beschreibung
A	%	Absorption
A_i		Diodenidealitätsfaktor
α	1/m	Absorptionskoeffizient
d	nm	Schichtdicke
d_{NR}	nm	Nanostäbchen-Durchmesser
d_{Gitter}	nm	Gittertiefe
D_n	cm ² /2	Diffusionskonstante für Elektronen
Δ	eV	Verschiebung auf der Energie-Achse
E	V/m	elektrische Feldstärke
E_i	eV	Energie der optischen Übergänge an kritischen Punkten
E_g	eV	Bandlücken-Energie
E_C	eV	Leitungsbandkante
E_F	eV	Fermi-Niveau
E_V	eV	Valenzbandkante
η	%	Effizienz
η_C		Ladungsträger-Sammlungswahrscheinlichkeit
η_{adm}	S	optische Admittanz an einer Grenzfläche
FF	%	Füllfaktor

Symbole	Einheit	Beschreibung
G	J	freie Gibbs'sche Enthalpie
g_{Gitter}	nm	Gitterabstand
g_{NR}	nm	Nanostäbchen-Gitterabstand
H	J	Enthalpie
H_j	A/m	magnetische Feldstärke
h	nm	Höhe der Nanostäbchen-Schicht
I	W/m ²	Licht-Intensität
j	mA/cm ²	Stromdichte
j_0	mA/cm ²	Diodensättigungsstromdichte
j_{ph}	mA/cm ²	Photostromdichte
J_{SC}	mA/cm ²	Kurzschlussstromdichte
k		Imaginärteil des Brechungsindex - Extinktionskoeffizient
k_{B}	J/K	Boltzmann-Konstante
L	nm	Elektronen-Diffusionslänge
L_{abs}	nm	Absorptionslänge
l_{NR}	nm	Nanostäbchen-Länge
λ	nm	Wellenlänge
M		Transfermatrix
m	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Masse pro Fläche
n		Realteil des Brechungsindex
\tilde{n}		komplexer Brechungsindex
N_{Defekt}	cm ⁻³	Grenzflächen-Defekt-Dichte
p	bar	Druck
Ψ		potentielle Transmittanz
R	%	Reflexion
\Re		Realteil
R_{P}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Parallelwiderstand
R_{S}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Serienwiderstand
S	J/°C	Entropie
S_{bc}	cm/s	Rückkontakt-Rekombinationsgeschwindigkeit
s	nm	optische Weglänge
σ_{e}	cm/s	Wirkungsquerschnitt für den Elektronen-Einfang
T	%	Transmission
T_i	°C	Temperatur
τ_{n}	ns	Elektronen-Lebensdauer
θ	°	Winkel
U	J	Innere Energie
Υ	S	optische Admittanz im Vakuum

Symbole	Einheit	Beschreibung
v_e	cm/s	thermische Geschwindigkeit der Elektronen
V	V	Spannung
V_{NR}	m ³	Nanostäbchen-Volumen
V_{OC}	V	Leerlaufspannung
w_{CIGSe}	nm	Breite der Raumladungszone
x	nm	Abstand
x_{Ga}		Ga/(Ga+In)-Gehalt
Y	S	optische Admittanz eines Schichtstapels

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation

W. Ludwig, **W. Ohm**, J.-M. Correa-Hoyos, Y. Zhao, M.Ch. Lux-Steiner, S. Gledhill; Electrodeposition parameters for ZnO nanorod arrays for photovoltaic applications; *Physica Status Solidi A* 210(8):1557–1563, 2013.

W. Riedel, Y. Tang, **W. Ohm**, J. Chen, M.Ch. Lux-Steiner, S. Gledhill; Effect of initial galvanic nucleation on morphological and optical properties of ZnO nanorod arrays; *Thin Solid Films* 574:177–183, 2015.

W. Ohm, W. Riedel, Ü. Askünger, M.D. Heinemann, C.A. Kaufmann, J. Lopez Garcia, V. Izquierdo, X. Fontane, T. Goislard, M.Ch. Lux-Steiner, S. Gledhill; An overview of technological aspects of Cu(In,Ga)Se₂ solar cell architectures incorporating ZnO nanorod arrays; *Physica Status Solidi A* 212(1):76–87, 2015.

M. Espindola-Rodriguez, J. Lopez-Garcia, D. Sylla, X. Fontane, Y. Sanchez, S. Lopez-Marino, V. Izquierdo-Roca, W. Riedel, **W. Ohm**, S. Gledhill, O. Vigil-Galan, E. Saucedo; Cu₂ZnSnS₄ absorber layers deposited by spray pyrolysis for advanced photovoltaic technology; *Physica Status Solidi A* 212(1):126–134, 2015.

D. Klein, **W. Ohm**, S. Fengler, M. Kunst; Comparison between transient and frequency modulated excitation: Application to silicon nitride and aluminum oxide coatings of silicon; *Review Scientific Instruments* 85:065105, 2014.

Eingereichte Patente im Rahmen der Dissertation

W. Ohm, W. Riedel, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; Passivierungsschicht mit Punktkontakten für Dünnschichtsolarzellen; (HZB2013/12/02 DE) Aktenzeichen 10 2013 113 585.5.

W. Ohm, W. Riedel, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; Verfahren zur Herstellung von Passivierungsschichten mit Punktkontakten für Dünnschichtsolarzellen; (HZB2013/12/03 DE) Aktenzeichen Aktenzeichen 10 2013 113 590.0.

Konferenzbeiträge

S.E. Gledhill, Y. Zhao, Y. Tang, W. Ludwig, **W. Ohm**, M. Ch. Lux-Steiner; Increasing the kilo-watts with nano-rods: applications of zinc oxide nano-rod arrays in thin

film photovoltaics; XI International conference on Nanostructured materials, Rhodes, Greece (2012).

W. Ludwig, V. Hinrichs, **W. Ohm**, M. Rusu, Y. Tang, S. Wiesner, Y. Zhao, J. Chen, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; Zinc oxide nanorod arrays for thin film photovoltaic applications; EMRS, Warschau, Polen (2012).

W. Ludwig, **W. Ohm**, Ü. Aksünger, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; ZnO-nanorod array based thin film solar cells: A challenge; EMRS, Warschau, Polen (2013).

W. Ohm, W. Ludwig, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; ZnO nano-rod arrays for thin film solar cells; Nextgen Nano PV, Cargese, Frankreich (2013).

J. Lopez-Garcia, **W. Ohm**, X. Fontane, F. Ramos, W. Ludwig, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez; CuInSe₂ thin films obtained by screen printing of nanoparticle based inks on sulfurized ZnO nanorods; EMRS, Straßburg (2013).

W. Ohm, W. Riedel, Ü. Aksünger, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; ZnO-nanorod array based chalcopyrite solar cells; MRS, San Francisco, USA (2014).

S. Gledhill, **W. Ohm**, W. Riedel, Ü. Askünger, M.Ch. Lux-Steiner, T. Goislard, H. Szambolics; An analysis of new architectures using ZnO nano-rod arrays in chalcopyrite thin film solar cells; EMRS, Lille, Frankreich (2014).

J. Lopez-Garcia, **W. Ohm**, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, W. Riedel, S. Gledhill, E. Saucedo, M.Ch. Lux-Steiner, A. Pérez-Rodriguez; Synthesis of ZnO/ZnS core shell structures from sulfurization of ZnO nanorod arrays for new superstrate solar cells architectures; EMRS, Lille, Frankreich (2014).

W. Ohm, W. Riedel, Ü. Aksünger, W. Calvet, B. Höpfner, A. Steigert, I. Lauermann, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; Stability of ZnO nanorod arrays in thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: A depth-resolved XPS study; Bunsentagung, Hamburg, Deutschland (2014).

W. Ohm, W. Riedel, B. Höpfner, Ü. Aksünger, I. Lauermann, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; Depth resolved XPS analysis of Ga diffusion in ZnO nanorods for chalcopyrite solar cells; Wilhelm und Else Heraeus-Seminar „From Sunlight to Fuels“; Bad Honnef, Deutschland (2014).

W. Riedel, Ü. Aksünger, **W. Ohm**, S. Gledhill, T. Brenner, D. Neher, M.Ch. Lux-Steiner; Optical influence of ZnO nanorod arrays in organic hybrid solar cells; 7th international Symposium on Flexible Organic Electronics, Thessaloniki, Griechenland (2014).

S. Gledhill, **W. Ohm**, W. Riedel, Ü. Aksünger, M.Ch. Lux-Steiner, T. Goislard, H. Szambolics; Novel Cu(In,Ga)Se₂ solar cell architectures incorporating ZnO nano-rod arrays; EU PVSEC, Amsterdam, Niederlande (2014).

W. Ohm, W. Riedel, Ü. Aksünger, M.D. Heinemann, C.A. Kaufmann, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; Metal oxide nanostructure for even thinner Cu(In,Ga)Se₂ solar cells; MRS, Boston, USA (2014).

W. Ohm, W. Riedel, Ü. Aksünger, S. Gledhill, M.Ch. Lux-Steiner; Embedded ZnO nanorod arrays as transparent structured back contact in bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: Optics and interfaces; Bunsentagung, Bochum, Deutschland (2015).

W. Ohm, W. Riedel, Ü. Aksünger, C.A. Kaufmann, M.Ch. Lux-Steiner, S. Gledhill; Improved light harvesting and carrier collection using ZnO nanorods in sub-micron chalcopyrite bifacial solar cells; EMRS, Lille, Frankreich (2015)

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle meinen herzlichen Dank an alle aussprechen, die mir das Anfertigen dieser Arbeit ermöglicht haben.

Als erstes möchte ich Frau Prof. Dr. Martha Lux-Steiner danken, die mich nicht nur an ihrer Sommeruniversität hat teilnehmen lassen, sondern auch anschließend die Anfertigung dieser Arbeit an ihrem Institut ermöglicht hat. Dabei danke ich ihr auch dafür, dass sie mir die Möglichkeit gegeben hat, in zwei EU-Projekten zur PV-Forschung (SCALENANO und SOPHIA) teilnehmen zu können. Ich danke ihr für die tausend Anregungen und Diskussionen, die zur Entfaltung dieser Arbeit geführt haben. Nicht zuletzt danke ich ihr auch für die Begutachtung dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Prof. Dr. Ludger Wöste für die freundliche Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit, sowie für die unverhoffte Auffrischung meiner Kenntnisse in der Laserkühlung.

Ich möchte meinen zwei Arbeitsgruppenleiterinnen Dr. Sophie Gledhill und Dr. Wiebke Riedel für die gute Gruppenzusammenarbeit danken. Sophie Gledhill danke ich insbesondere dafür, dass sie mir, trotz junger Familie, immer mit ihrer PV- und Sprühyrolyse-Erfahrung zur Seite stand. Wiebke Riedel möchte ich herzlich für die wertvollen Ratschläge und unendliche Geduld, sowie für manche gemeinsam durchmessene Nacht beim BESSY II danken.

Ich danke den Kollegen vom IREC für die gute Projekt-Zusammenarbeit und die Möglichkeit einen Forschungsaufenthalt in Barcelona zu verbringen. Dabei danke ich insbesondere Prof. Alejandro Pérez. Zudem geht mein Dank an Edgardo Saucedo, Juan Lopez und Victor Izquierdo.

Besten Dank möchte ich an die Arbeitsgruppe von Dr. Christian A. Kaufmann am Institut für Technologie bzw. am PVcomB (HZB) richten für die Unterstützung bei der Herstellung meiner Absorberschichten. Insbesondere danke ich Tim Münchenberg für die Einführung in die Absorber-Herstellung, Dr. Dieter Greiner für hilfreiche Diskussionen und seine GDOES-Erfahrung, Marc D. Heinemann für das Teilen seines Erfahrungsschatzes zu ZnO/CIGSe-Grenzflächen und Dr. Stephan Brunken für die Koordination der PVD-Anlage. Herzlicher Dank auch an Jo Klaer, Bianka Bunn, Lars Steinkopf und allen anderen vom Institut für Technologie, die mir bei der Herstellung

von Mo-Schichten geholfen haben oder Referenz-Substrate bereitgestellt haben. Mein Dank richtet sich auch an die Kollegen vom PvcomB (HZB) für die Möglichkeit, die Solarzellen-Charakteristik meiner Proben aufnehmen zu können. Dabei danke ich insbesondere Tobias Hänel, der den Messplatz betreut.

Prof. Dr. Sebastian Fiechter vom Institut für Solare Brennstoffe (HZB) danke ich für die Möglichkeit thermodynamische Simulationen durchführen zu können.

Ich danke der Mikroskopie-Gruppe um Dr. Daniel Abou-Ras für die Möglichkeit SEM Messungen durchführen zu können.

Der Gruppe von Prof. Dr. Martina Schmid (HZB) möchte ich für die freundliche Unterstützung bei Fragen zu optischen Konzepten danken, insbesondere Phillip Manley für hilfreiche Diskussionen zu den optischen Simulationen.

Für die umfangreiche Unterstützung bei der Ausarbeitung der Patentanträge danke ich Frau Wienold und Frau Rudolph.

Für die Möglichkeit XPS-Messungen durchführen zu können und unzählige Ratschläge, auch bezüglich der HIKE-Messungen möchte ich Iver Lauermann herzlich danken. Zudem danke ich der ganzen CISSY-Arbeitsgruppe, besonders Wolfram, Britta, Bünyamin und Alex für ihre Unterstützung bei jeglichen XPS-Fragen.

Ich danke Christian-Herbert Fischer für die Möglichkeit, die ILGAR-Apparatur nutzen zu können. Der ganzen ILGAR-Gruppe möchte ich herzlichst für Support im Labor danken, dabei insbesondere Rodrigo, Tristan, Martin, Susanna, Johanna und ganz besonders Anton, der mich in die Sprüh-Pyrolyse eingeführt hat. Susanna danke ich nochmal zusätzlich für die Vorarbeiten zur NaF-Bedampfung in der PVD-Anlage, die ich für meine Arbeit nutzen konnte.

Reiner Klenk danke ich für seine PV-Erfahrung und kritische Kommentare zum Nano-stäbchen-Konzept für Solarzellen. Ich möchte mich zudem bei der ganzen Arbeitsgruppe um Reiner Klenk für die Hilfe bei der Fertigstellung der Solarzellen bedanken, darunter ganz besonders bei Michael Kirsch und Carola Ferber für die CdS-Depositionen und ZnO- bzw. Gitter-Aufbringung.

Ich danke meiner gesamten Arbeitsgruppe. Vor allem danke ich Ümit Aksünger für Unterstützung bei der Elektrodeposition und IV-Messungen, Yanmin Zhao für die Einführung in das Nanostäbchen-Wachstum und Jaison Kavalakkatt für XRD-Nothilfe.

Nicht zuletzt danke ich meinen Büronachbarn zuerst Steven und Steffen, die mir das Eingewöhnen am HZB erleichtert haben und dann ganz besonders Bettina, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand und auch die HIKE-Messungen tatkräftig unterstützt hat.

Ich möchte mich herzlich bei meinen WG-Mitbewohnern_innen bedanken, die mich besonders in stressigen Zeiten nicht nur unterstützt, sondern auch ermuntert haben. Ganz besonders danke ich auch Ritzie und Karo für diverse Realitäts-Checks, gute Laune und Spätzle.

Danksagung

Ich danke meiner Familie für die Unterstützung schon mein ganzes Leben, ohne die ich niemals bis zu dieser Arbeit gekommen wäre. Besonders danke ich meinen Eltern, die immer für mich da sind, stundenlange Telefonate ertragen und mich bei Heimatbesuchen mit der nötigen frischen Luft und Vitaminen versorgen. Ich danke meinen Schwestern für den süßen Familien-Zuwachs, der mich immer wieder zum Lächeln bringt. Und ganz besonders und in Liebe danke ich Jens dafür, dass er mir einfach immer gute Laune macht, immer für mich da ist und auch bei meinen manchmal schwierig nachvollziehbaren Gemütsschwankungen einen kühlen Kopf bewahrt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel erstellt zu haben.

Die Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder veröffentlicht.

Berlin, den

Wiebke Ohm