

# **Lichtmanagement in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>- Dünnschichtsolarzellen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

## **Doktor-Ingenieurs**

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des Karlsruher

Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

### **Dissertation**

von

Dipl.-Phys. Ruben Hünig

geb. in Tübingen

Tag der mündlichen Prüfung: 31.5.2017

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Michael Powalla

Korreferent: Prof. Dr. Carsten Rockstuhl



## Kurzfassung

Strom aus Solarzellen wird in der Zukunft eine immer wichtigere Rolle spielen<sup>[1,2]</sup> und durch die Vermeidung von Treibhausgasemissionen einen entscheidenden Beitrag im Kampf gegen die globale Erwärmung leisten.

Das enorme Potential von Dünnschichtsolarzellen basierend auf Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid zeigt sich an den rasant steigenden Wandlungswirkungsgraden; Ende 2015 meldete die japanische Firma „Solar Frontier“ einen neuen Weltrekord für Dünnschichtsolarzellen mit einer Effizienz von 22,3 %<sup>[3]</sup>, nur wenige Monate später wurde dieser mit einem Wert von 22,6 % vom Zentrum für Solarenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg gebrochen<sup>[4]</sup>, weitere Rekorde werden in naher Zukunft erwartet.

Die Effizienzsteigerungen beschränken sich jedoch nicht auf Zellen im Labormaßstab, sondern ermöglichen mittlerweile Dünnschichtsolarmodule die mit ihrer Effizienz an Module basierend auf multikristallinem Silizium heranreichen<sup>[5]</sup>.

Das Lichtmanagement – in der Vergangenheit eine klassische Domäne der Siliziumtechnologie – gewinnt auch für CIGS-Zellen zunehmend an Bedeutung. Einerseits im Kampf gegen Reflexionsverluste um weitere Rekorde und höhere Jahreserträge zu erreichen, andererseits in Hinblick auf zukünftige Zellarchitekturen, die mit einer geringeren Absorberschichtdicke auskommen sollen.

Ersteres erfordert eine breitbandige und winkeltolerante Antireflexbeschichtung (ARC) am Solarzellenfenster, während für letzteres es vor allem parasitäre Absorption im Rückkontakt zu vermeiden gilt.

Hinreichend breitbandige und winkeltolerante ARCs sind nicht mittels klassischer Dünnschichtverfahren zu realisieren. Um das Solarzellenfenster für alles einfallende Licht zu entspiegeln, bedarf es entweder auf Nanostrukturen basierender, „Mottenaugen“-ähnlicher Konzepte oder einer mikrostrukturierten Oberfläche, die dem Licht durch Mehrfachreflexionen „mehrere Chancen“ zum Eintritt in die Zelle bietet.

Pflanzliche Oberflächen weisen zum Teil exzellente Lichtsammeeigenschaften aufgrund einer ausgeprägten, kombinierten Mikro- und Nanostruktur der Epidermis auf<sup>[6]</sup>. Diese hierarchische Struktur lässt sich in einem einfachen Replikationsverfahren auf Solarzellen übertragen, die anschließend ebenfalls exzellente Antireflexeigenschaften aufweisen. So wurde in dieser Arbeit der spektral gewichtete Reflexionsgrad von CIGS-Zellen auf 0,9 % reduziert, was deutlich unterhalb des Wertes des Standard-MgF<sub>2</sub>-ARCs von 1,4 % liegt.

Eine Einbeziehung der Lichteinfallswinkel in die Gewichtung von  $0^\circ$  bis  $80^\circ$  zeigt die große Stärke der Pflanzenstrukturierung: Hier ergab sich ein Wert von 1,4 %, verglichen mit 4,7 % (Standard-MgF<sub>2</sub>-ARC) bzw. 8 % (CIGS-Zelle mit glatter, transparenter Polymeroberfläche). Relevant ist der Vergleich mit letzterem Wert, da er die optischen Eigenschaften eines mit Glas verkapselten Solarmoduls widerspiegelt. Wie die kombinierten Raytracing- und FDTD-Simulationen in dieser Arbeit zeigen, verteilen die untersuchten Strukturen zudem das transmittierte Licht in ein breites Raumwinkelintervall und tragen somit zusätzlich durch einen verbesserten Lichteinfang zu einer erhöhten Absorption bei.

Der Molybdän-Rückkontakt von CIGS-Solarzellen weist einen äußerst niedrigen Reflexionsgrad von etwa 20 % auf. Licht, das bis zu ihm vordringt, geht also zum größten Teil durch parasitäre Absorption im Metall verloren. Für konventionelle CIGS-Zellen mit einer Absorberschichtdicke von 2,5  $\mu\text{m}$  gehen etwa 2 % der theoretisch nutzbaren Photonen auf diese Weise verloren. Für eine kostengünstigere CIGS-Schichtdicke von 0,5  $\mu\text{m}$  steigt dieser Verlust auf 13 % an und verringert somit die Effizienz deutlich.

Leider lässt sich Molybdän in CIGS-Solarzellen durch kein anderes Metall mit einem signifikant höheren Reflexionsgrad ersetzen<sup>[7]</sup>. Eine Möglichkeit, diesen dennoch zu erhöhen, besteht in einer räumlichen Trennung der zwei Funktionen Lichtreflexion und Ladungsträgerextraktion. Durch die Einführung einer strukturierten dielektrischen Schicht lassen sich lokalisierte Rückkontakte realisieren, die nur noch einen Bruchteil der Rückseitenfläche einnehmen<sup>[8,9]</sup>. Wie optische Simulationen in dieser Arbeit zeigen, ist eine 100 nm dicke MgF<sub>2</sub>-Schicht in der Lage, die Absorptionsverluste im Molybdän auf weniger als 6 % zu reduzieren. Im Experiment führt die dadurch gesteigerte Absorption in der CIGS-Schicht zu einer signifikant erhöhten Kurzschlussstromdichte im Vergleich zu einer Zelle ohne dielektrische Spiegelschicht am Rückkontakt. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Abstände zwischen den einzelnen, lokalisierten Rückkontakten das 18-fache der Absorberschichtdicke betragen können, ohne die Ladungsträgersammlung negativ zu beeinflussen. Erst bei Abständen, die der 54-fachen Schichtdicke entsprechen, zeigt sich ein deutlicher Einbruch im Füllfaktor der Strom–Spannungs-Kennlinie.

Das Konzept lokalisierter Rückkontakte stellt also ein effektives Mittel zur Verlängerungen des Lichtweges im Absorber dar und kann durch relativ einfache Strukturierungsverfahren realisiert werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Maßnahmen zur Erhöhung von Lichtsammlung und -einfang können in der Zukunft einen Beitrag zur Herstellung von kostengünstigen, hocheffizienten CIGS-Modulen leisten.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung.....</b>	<b>I</b>
<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen .....</b>	<b>3</b>
1.1 Zeldesign und Bandstruktur .....	4
1.2 Optische Eigenschaften .....	5
<b>2 Grundlagen des Lichtmanagements .....</b>	<b>9</b>
2.1 Lichtsammlung und -einfang .....	9
2.2 Lichteinfall und Reflexion .....	10
2.3 Modifikation der Frontseitenoptik .....	18
2.3.1 Dünnschicht-Antireflexbeschichtung .....	18
2.3.2 Indexstufen und -gradienten .....	20
2.3.3 Mikrotextrurierung .....	24
2.3.4 Kombinierte Antireflexkonzepte .....	28
2.4 Modifikationen der optischen Eigenschaften des Rückkontakts .....	29
2.4.1 Verspiegelung.....	29
2.5 Grenzen des Lichtmanagements .....	32
2.6 Simulationen.....	34
2.6.1 Transfermatrixmethode.....	35
2.6.2 Raytracing .....	38
2.6.3 Finite Difference Time Domain .....	40
2.6.4 Simulation von EQE und Kurzschlussstromdichte .....	43
2.6.5 Anwendung: Dünne Antireflexschichten.....	46
<b>3 Lichtmanagement mit biomimetischen Oberflächenstrukturen .....</b>	<b>50</b>
3.1 Einführung .....	50
3.2 Biomimetik in der Optik.....	52
3.3 Methoden zur Analyse biomimetischer Solarzellenoberflächen.....	54
3.3.1 Replikation.....	54

3.3.2	Künstliche Herstellung biomimetischer Strukturen .....	57
3.3.3	Messung der Lichtsammlung .....	59
3.3.4	Bildgebende Methoden .....	61
3.3.5	Fernfeldmessungen .....	62
3.3.6	Optische Simulation der Pflanzenoberflächen.....	63
3.4	Strukturvielfalt in der Pflanzenwelt .....	65
3.5	Lichtsammlung.....	71
3.5.1	Einfluss der Unordnung in der Mikrostruktur auf die Lichtsammlung .....	73
3.5.2	Einfluss der Falten auf die Lichtsammlung.....	76
3.6	Lichteinfang .....	80
3.6.1	Einfluss der Mikrostruktur auf die Transmission .....	80
3.6.2	Einfluss der Falten auf die Transmission.....	84
3.7	Einsatz in Solarzellen.....	88
3.7.1	Wellenlängen- und winkelgewichtete Reflexion.....	94
3.8	Benetzungseigenschaften .....	97
<b>4</b>	<b>Rückkontaktstrukturierung.....</b>	<b>99</b>
4.1	Materialauswahl.....	101
4.2	Strukturdesign.....	102
4.3	Herstellung .....	104
4.4	Ergebnisse.....	105
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>109</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>112</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>115</b>
	<b>Publikationen.....</b>	<b>129</b>
	<b>Betreute Studentische Arbeiten.....</b>	<b>131</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>133</b>



## Einleitung

Die Endlichkeit fossiler Energieträger sowie der zunehmende Aufwand, diese zu fördern, zwingen die Menschheit zum Umstieg auf erneuerbare Energien. Die Frage lautet nicht ob, sondern wann und wie dieser Umstieg erfolgen wird. Die Zeit drängt, in Anbetracht der dramatischen Auswirkungen unserer Abhängigkeit von Kohle, Öl, Gas und Uran auf das Klima, die Umwelt und den Frieden. Um die Kehrtwende noch vor dem Erreichen kritischer, irreversibler Klimaereignisse wie dem Abschmelzen der Polkappen oder dem Auftauen der Permafrostböden<sup>[10,11]</sup> zu erreichen, muss schnell gehandelt werden. Dabei können politische Vorgaben zum Beispiel durch Subventionierung grüner Technologien einen deutlichen Beitrag zur Dekarbonisierung leisten. Erfolg und Wirkung solcher Maßnahmen hängen dabei von einem globalen und langfristigen gesellschaftlichen Konsens ab. Wie der aktuelle Rückgang an Photovoltaikneueinstellungen in Deutschland<sup>[1]</sup> zeigt, ist die langfristige Wirksamkeit von politischen Vorgaben wie dem Erneuerbare-Energien-Gesetz jedoch begrenzt und dem Einfluss wechselnder Politik ausgesetzt.

Allerdings macht eine andere Entwicklung Hoffnung auf den Durchbruch der regenerativen Energiequellen. Die rasant sinkenden Investitionskosten für Photovoltaikanlagen führen in weiten Teilen der Erde zu so günstigem Solarstrom, dass dieser auch ohne Subventionen oder Umlagen mit konventionell erzeugtem Strom konkurrieren kann. Auch in Europa wird innerhalb der nächsten zehn Jahre Strom mit Photovoltaikanlagen günstiger zu produzieren sein als mit Kohlekraftwerken<sup>[2]</sup>.

Der Anteil der PV-Systemkosten, der auf die Solarmodule entfällt, ist in den letzten Jahren dramatisch gefallen und beläuft sich heute auf weniger als die Hälfte<sup>[1]</sup>. Für die weitere Reduktion der Systemkosten ist es aber unerlässlich, die Modulkosten noch stärker zu senken. Ein großes Potential besteht dabei im Einsatz von Dünnschichttechnologien basierend auf Cadmiumtellurid oder Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) mit Moduleffizienzen, die mittlerweile konkurrenzfähig zu multikristalliner Siliziumtechnologie sind<sup>[5]</sup>.

Die Reduktion des Modulanteils an den Stromgestehungskosten kann über zwei Ansätze erfolgen: Durch Erhöhung des Wandlungswirkungsgrades oder durch Einsparungen in der Herstellung. Da Leerlaufspannung und Füllfaktor von CIGS-Modulen bereits ein hohes Niveau erreicht haben, besteht das Hauptpotential zur Steigerung des Wandlungswirkungsgrades in einer Erhöhung der Kurzschlussstromdichte<sup>[12]</sup>. Diese verhält sich proportional zum in der CIGS-Schicht absorbierten Licht – eine Erhöhung erfordert also Verbesserungen in der Zelloptik.

Einsparungen im Herstellungsprozess sind zum Beispiel durch eine Reduktion der Absorberschichtdicke möglich. Damit einher gehen nicht nur geringere Materialkosten, sondern auch größere Stückzahlen durch einen kürzeren Abscheideprozess bei gleichen Investitionskosten für die Produktionsanlagen. Doch auch hier stellt die Optik eine große Herausforderung dar, denn je dünner die Absorberschicht ist, desto mehr Licht geht im Rückkontakt und durch Reflexion verloren.

Diese limitierenden optischen Verluste erfordern Maßnahmen, einerseits die Reflexion am Fenster zu senken, aber andererseits auch das Licht in der CIGS-Schicht bis zur vollständigen Absorption „gefangen zu halten“. In dieser Arbeit werden daher verschiedene Ansätze untersucht, durch ein Lichtmanagement sowohl Lichtsammlung als auch -einfang bei CIGS-Solarzellen zu verbessern.

Die vorliegende Arbeit wurde am Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt. Zu Beginn werden in Kapitel 1 einige grundlegende Eigenschaften der CIGS-Technologie erläutert, während sich Kapitel 2 mit den Grundlagen des Lichtmanagements beschäftigt. Neben möglichen Maßnahmen zur Verbesserung von Lichtsammlung und -einfang werden auch die Simulationsmethoden erläutert, die für eine theoretische Beschreibung der untersuchten Zelldesigns zum Einsatz kamen. Der letzte Teil von Kapitel 2 befasst sich mit der Untersuchung klassischer Dünnschicht-Antireflexkonzepte für die Anwendung in CIGS-Zellen. Kapitel 3 kann als Hauptteil dieser Arbeit angesehen werden. Es widmet sich der Frage, inwiefern pflanzliche Oberflächenstrukturen für das Lichtmanagement in Solarzellen eingesetzt werden können. Eingangs wird auf die Methoden eingegangen, die zur Analyse und zur Übertragung der Pflanzenstrukturen auf Solarzellen eingesetzt wurden; im weiteren Verlauf werden die mittels Simulationen und Experimenten gewonnenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Im Hinblick auf zukünftige CIGS-Zellen mit kostengünstigeren, ultradünnen Absorberschichten wurde in Kapitel 4 mit lokalisierten Rückkontakten ein Konzept untersucht, mit dem sich ein großer Teil der optischen Verluste im Molybdänrückkontakt durch strukturierte, dielektrische Zwischenschichten vermeiden lässt.

# 1 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen

Für die Umwandlung von Licht in elektrische Energie gibt es zahlreiche Konzepte und Technologien. Von der Kernkraft, Geothermie oder der Nutzung der Gezeitenkräfte abgesehen, geht jegliche vom Menschen eingesetzte Energie auf das Licht unseres Zentralgestirns zurück. Die Nutzung geschieht dabei aber meistens sehr indirekt, zum Beispiel über die Verbrennung von Biomasse oder den Antrieb einer Turbine durch fließendes Wasser. Die photovoltaische Stromgewinnung stellt einen wesentlich direkteren, und somit global betrachtet deutlich effizienteren Weg der Energiewandlung dar. Unter den zahlreichen Photovoltaiktechnologien dominieren Solarmodule auf der Basis kristallinen Siliziums den Markt. Im Jahr 2015 belief sich die produzierte Leistung solcher Module auf knapp 60 GW<sub>Peak</sub>, während Dünnschichtmodule auf Basis von CdTe auf 2,5 GW<sub>Peak</sub> und auf Basis von CIGS auf 1,1 GW<sub>Peak</sub> kamen<sup>[13]</sup>.

Auch wenn die Übermacht kristallinen Siliziums am Markt nicht von der Hand zu weisen ist, gibt es einige Eigenschaften, die für die CIGS-Dünnschichttechnologie sprechen. So lässt sich die Bandlücke auf das Sonnenspektrum und den Transport der Ladungsträger innerhalb der Absorberschicht einstellen, zudem kann der Absorber mittels thermischen Verdampfens abgeschieden werden, sodass die aufwändige Herstellung von Wafern entfällt. Aufgrund der direkten Bandlücke von CIGS reichen Schichtdicken von 2 µm aus um eine ausreichende Absorption des Licht zu erzielen. Dadurch wird einerseits nur wenig Material benötigt, zudem ermöglicht es den Einsatz flexibler Substrate, was prinzipiell eine kostengünstige Rolle-zu-Rolle-Fertigung zulässt. Stetig neue Rekorde des Wandlungswirkungsgrades mit einem prognostizierten Anstieg auf 25 %<sup>[14]</sup> zeigen, dass bei all den genannten Vorteilen prinzipiell die Wirkungsgrade von monokristallinen Siliziummodulen erreicht werden können.

Um dorthin zu gelangen, muss vor allem die Kurzschlussstromdichte erhöht werden. Wie in Abbildung 1 zu sehen, sind Füllfaktor und Leerlaufspannung in CIGS-Zellen relativ hoch, während im Vergleich zu konkurrierenden Technologien die Kurzschlussstromdichte Steigerungspotential durch ein verbessertes Lichtmanagement aufweist.

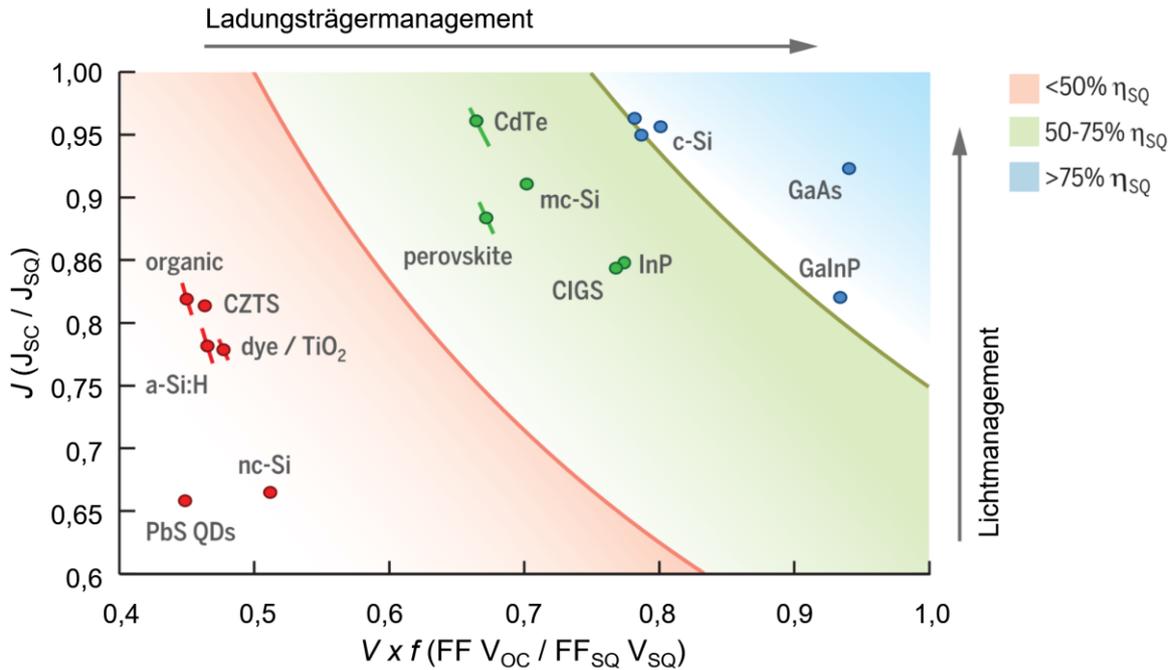


Abbildung 1: Effizienzlimitierende Prozesse in PV-Materialien. Während das Produkt von Füllfaktor und Leerlaufspannung (x-Achse) bezogen auf das theoretische Shockley-Queisser-Limit (SQ) von CIGS-Zellen vergleichsweise hoch ausfällt, liegt die mögliche Kurzschlussstromdichte (y-Achse) deutlich niedriger als bei konkurrierenden Technologien. Steigerungen im Wirkungsgrad  $\eta$  scheinen also vor allem durch ein verbessertes Lichtmanagement möglich. Abbildung mit Veränderungen übernommen aus [12].

## 1.1 Zelldesign und Bandstruktur

Neben dem eigentlichen Absorber besteht eine CIGS-Solarzelle aus einigen weiteren Schichten. Als Substrat kommt in der Regel Natronkalkglas zum Einsatz, aber auch flexible Substrate aus Stahl-, Titan- oder Polyimid können verwendet werden. Als Rückkontaktelektrode wird eine 0,5 – 2  $\mu\text{m}$  dicke Molybdänschicht mittels Kathodenzerstäubung auf das Substrat abgeschieden. Die p-leitende CIGS-Schicht ist zwischen 2 und 3  $\mu\text{m}$  dick; die in dieser Arbeit behandelten Zellen weisen CIGS-Schichten auf, die mittels Koverdampfen der vier namensgebenden Elemente Kupfer (Cu), Indium (In), Gallium (Ga) und Selen (Se) auf dem Mo-Rückkontakt abgeschieden wurden. Darauf folgen eine nasschemisch abgeschiedene Schicht von CdS von etwa 50 nm und durch Kathodenzerstäuben eine Zinkoxid-schicht mit intrinsischer Dotierung (i-ZnO) von etwa 80 nm Dicke. Diese zwei n-dotierten Schichten dienen als Puffer am Heteroübergang zur nächsten, stark n-dotierten Schicht aus aluminiumdotiertem Zinkoxid. Je nach angestrebtem Kompromiss aus Transparenz und Querleitfähigkeit wird die Schichtdicke dieses transparenten, leitfähigen Oxids (TCO) gewählt. Für Zellen im Labormaßstab kommen dabei etwa 180 nm dicke Schichten in Kom-

bination mit elektronenstrahlverdampften Ni-Al-Ni-Kontaktfingern zum Einsatz sowie optional noch eine ca. 105 nm dicke  $\text{MgF}_2$ -Antireflexbeschichtung (ARC). Durch diese Schichtabfolge ergibt sich der in Abbildung 2 dargestellte Bandverlauf. Aufgrund der großen Bandlücke von 3,4 eV weist die ZnO:Al-Schicht eine hohe Transparenz im sichtbaren und nahen infraroten Bereich des Lichts auf. Die CdS-Schicht hingegen absorbiert mit einer Bandlücke von etwa 2,4 eV einen Anteil des blauen Lichts. Deswegen und wegen seiner Toxizität gibt es zahlreiche Bemühungen, dieses Material zu ersetzen<sup>[15]</sup>, zum Beispiel durch  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ <sup>[16]</sup>. Die Bandlückenenergie  $E_G$  des CIGS-Absorbers ist vom Galliumgehalt  $x$  gemäß der Schreibweise  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$  abhängig und kann von  $E_g(x=0) \approx 1 \text{ eV}$  bis  $E_g(x=1) \approx 1,7 \text{ eV}$  variieren. So kann einerseits die optische Bandlücke optimal auf das Sonnenspektrum angepasst werden, andererseits kann über einen Gradienten im Galliumgehalt die Ladungsträgersammlung verbessert werden<sup>[17]</sup>.

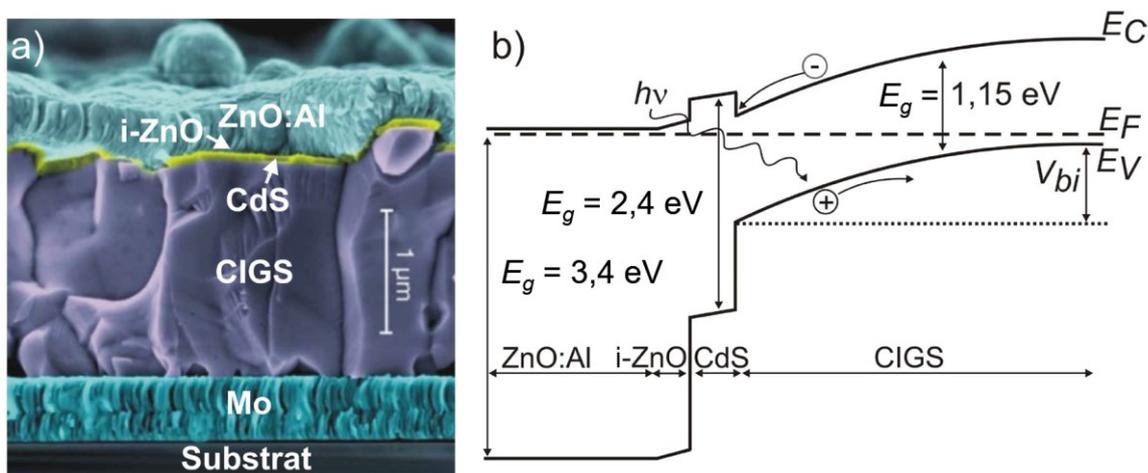


Abbildung 2: Nachkolorierte Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM-Aufnahme) der Bruchkante einer CIGS-Solarzelle (a) sowie der Bandverlauf einer solchen Solarzelle (ohne Gradienten des Galliumgehalts) (b). Zu sehen sind der Verlauf der Bandkanten von Leitungs- und Valenzband  $E_C$  und  $E_V$  relativ zur Fermienergie  $E_F$  und die aus der Bandverbiegung resultierende Diffusionsspannung  $V_{bi}$  (engl. built-in-voltage). In der jeweiligen Schicht werden nur Photonen mit einer Energie  $h\nu > E_g$  (Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  und Photonenfrequenz  $\nu$ ) absorbiert. Abbildung mit Änderungen übernommen aus [18].

## 1.2 Optische Eigenschaften

Um mit dem Wandlungswirkungsgrad möglichst nahe an das Shockley-Queisser Limit<sup>[19]</sup> zu gelangen, ist es unerlässlich neben den elektrischen Eigenschaften auch die Optik der Solarzelle zu optimieren. Die optischen Eigenschaften werden durch die Bandlücke des Absorbermaterials maßgeblich beeinflusst, da diese festlegt, ab was für einer Photonenenergie Licht absorbiert werden kann und wie hoch die Thermalisierungsverluste ausfallen. Die Bandlücke reinen CIS liegt nicht ganz im Optimum des in Abbildung 3 dargestellten

theoretisch möglichen Wirkungsgrads. Durch eine teilweise Substitution von Indium durch Gallium lässt sich die Bandlücke jedoch zu höheren Werten hin verschieben.

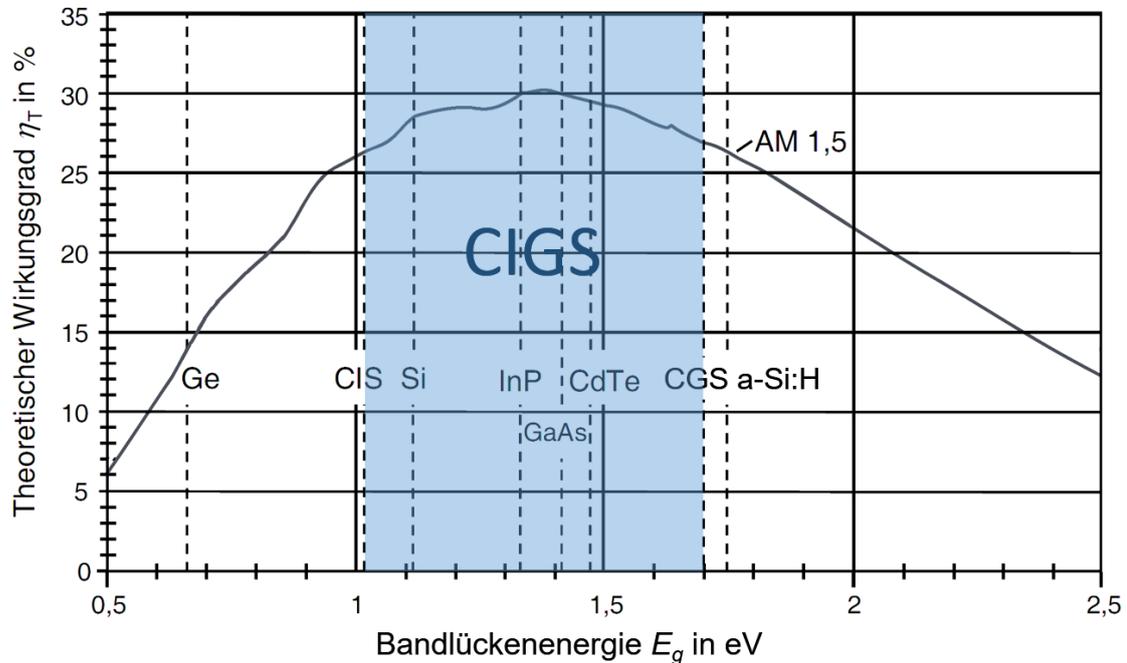


Abbildung 3: Theoretisch möglicher Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Bandlückenenergie  $E_g$  („Shockley-Queisser-Limit“) für das AM 1,5-Sonnenspektrum. Eingezeichnet sind die Bandlückenenergien verschiedener Halbleiter. Der blau eingefärbte Bereich markiert die möglichen Bandlückenenergien für den quarternären Verbindungshalbleiter CIGS. Abbildung mit Änderungen übernommen aus [20].

Neben der Bandlücke gibt es noch eine Reihe weiterer Zellparameter, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Absorption des Lichts in der CIGS-Schicht haben. Am besten veranschaulichen lassen sich diese durch die spektral aufgelöste, externe Quanteneffizienz (EQE). Diese gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Photon einer bestimmten Wellenlänge durch Absorption und anschließende Sammlung der generierten Ladungsträger zum Kurzschlussstrom beiträgt. Im Optimalfall (von Konzepten mit Auf- oder Abkonversion abgesehen) wäre die EQE für alle Wellenlängen des Lichts, die kürzer sind als  $\lambda_g = hc/E_g$  ( $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum) exakt 100 %. Wie man in Abbildung 4 sieht, ist das jedoch nicht der Fall, vor allem im ultravioletten und infraroten Bereich des Lichtes sind deutliche Abweichungen zu erkennen. Zu kürzeren Wellenlängen hin werden die Fensterschichten zunehmend intransparent. Diese parasitäre Absorption ist die Hauptursache für den Anteil von 6,5 % der Photonen mit Wellenlängen  $\lambda < 500$  nm des AM1,5-Spektrums, die im gezeigten Beispiel verloren gehen. Die Eindäm-

mung dieser Verluste ist in erster Linie ein materialwissenschaftliches Problem und lag somit außerhalb des Fokus dieser Arbeit. Die Verluste im infraroten Bereich gehen auf Rekombinationsverluste von außerhalb der Raumladungszone erzeugten Ladungsträger zurück, aber auch auf transmittiertes Licht, das im Rückkontakt absorbiert wird und summieren sich auf weitere 6,5 %. Die genaue Kenntnis des Verlaufs der CIGS-Absorption in Bandkantennähe ist nötig um durch Simulationen den Einfluss dieser zwei Verlustmechanismen abschätzen zu können. In der Literatur findet sich eine große Vielfalt an unterschiedlichen spektralen Absorptionskoeffizienten, die nach Einschätzung des Autors in Bandkantennähe zu einer deutlich zu niedrigen oder unpräzisen Absorptionvorhersage führen<sup>[21–24]</sup>. Die Bestimmung der komplexen Brechungsindizes des polykristallinen Materials ist eine große Herausforderung. In dieser Arbeit werden Brechungsindizes auf Basis der Daten von Minoura et al.<sup>[25]</sup> verwendet. Diese führen zur besten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment.

Sowohl parasitäre Absorption als auch Verluste durch Rekombination im CIGS können als elektrische Sammlungsverluste (nicht zu verwechseln mit der *Lichtsammlung*) angesehen werden, da es nicht gelingt, die angeregten Ladungsträger zu extrahieren, also zu sammeln. Gut veranschaulicht werden diese Verluste durch die interne Quanteneffizienz (IQE), aus der die Reflexionsverluste, die in der EQE enthalten sind, herausgerechnet wurden. Die Reflexionsverluste fallen – auch je nach betrachtetem Wellenlängenintervall – mit knapp 3 % relativ gering aus. Dennoch lohnen sich Bemühungen diese zu reduzieren. Der Vorteil dabei ist, dass Antireflexmaßnahmen in der Regel als oberste Schicht aufgebracht werden und somit das eigentliche Zelldesign unberührt lassen. Das leichte Absinken der EQE bei ca.  $\lambda \approx 700 \text{ nm}$  ist eine Folge der Interferenzen in den Fensterschichten, deren spektrale Amplitude maßgeblich von der Oberflächenrauigkeit der CIGS-Zelle beeinflusst wird.

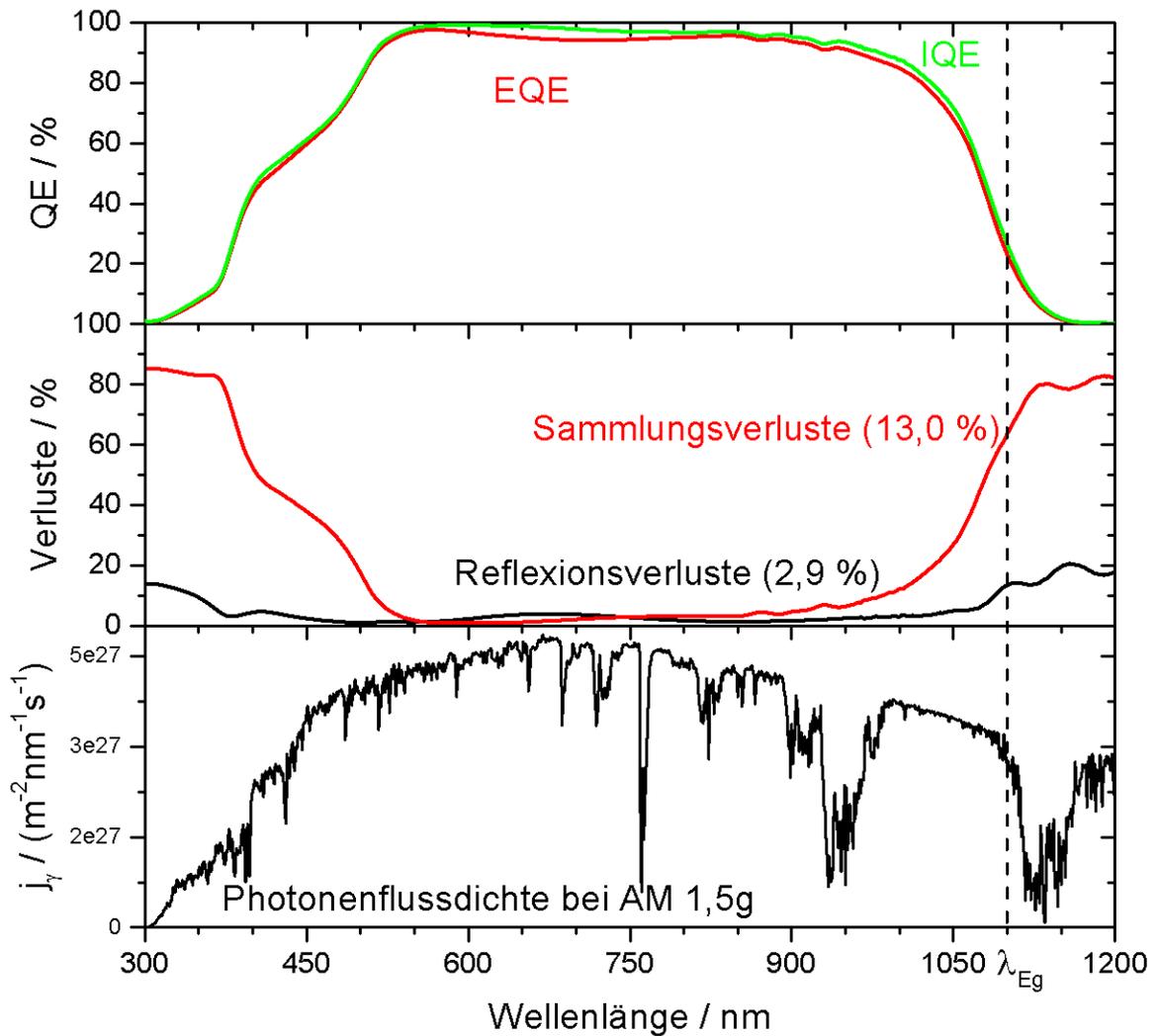


Abbildung 4: Externe (EQE, rote Linie, oben) und interne (IQE grüne Linie, oben) Quanteneffizienz (QE) einer CIGS-Solarzelle (exemplarisch dargestellt für eine Probe mit  $E_g \approx 1,13$  eV). Für die Abweichung vom Idealfall einer 100 %-igen QE sind die Verluste durch Reflexion (schwarze Linie, Mitte) und unzureichende Ladungsträgersammlung bzw. parasitäre Absorption (rote Linie, Mitte) verantwortlich. Die Prozentangaben in Klammern berechnen sich aus einer Gewichtung der spektralen Verluste mit der Photonflussdichte  $j_\gamma$  des Sonnenspektrums gemäß AM 1,5 g<sup>[26]</sup> (schwarze Linie, unten) für das Wellenlängenintervall  $300 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$ . Die senkrechte gestrichelte Linie gibt die spektrale Position der Bandlücke  $\lambda_{Eg}$  an.

## 2 Grundlagen des Lichtmanagements

Die ideale Solarzelle wäre absolut schwarz, würde also Licht jeder Wellenlänge zu 100 % absorbieren. Eine reale Solarzelle kann dies aufgrund der Bandlücke des Halbleitermaterials (im Weiteren als „Absorber“ bezeichnet) nicht. Aber auch für Photonen mit einer Energie, die die Bandlücke übersteigt, ist die Absorptionswahrscheinlichkeit im Absorber nie 100 %. Dieses nichtideale Verhalten hat mehrere Ursachen. Zum einen kann einfallendes Licht an den Fensterschichten reflektiert bzw. in den Fensterschichten absorbiert werden, zum anderen ist je nach Wellenlänge, Schichtdicke und Materialeigenschaften der Absorber nicht in der Lage, das in ihn einlaufende Licht komplett zu absorbieren. Dadurch kommt es zur teilweisen Transmission, das verbleibende Licht geht meist im Rückkontakt verloren. Das „Lichtmanagement“ befasst sich mit der Aufgabe, diese Verluste zu minimieren und die Solarzelle möglichst nah an den Idealzustand der kompletten Absorption allen nutzbaaren Lichtes im Absorber heranzuführen. Im Folgenden soll zunächst eine kurze Übersicht über die Aufgaben und Möglichkeiten des Lichtmanagements gegeben werden. Bevor unter 2.3 und 2.4 eine detailliertere Beschreibung möglicher Ansätze erfolgt, soll in Abschnitt 2.2 die wichtige Frage behandelt werden, aus welchen Richtungen und mit welchen Wellenlängen das zu sammelnde Licht auf die Solarzelle fällt. In Abschnitt 2.5 wird auf die thermodynamische Grenze des Lichtmanagements eingegangen. Da Simulationen ein unverzichtbares Werkzeug für das Lichtmanagement darstellen, werden die unterschiedlichen, in dieser Arbeit angewendeten Simulationsmethoden in Abschnitt 2.6 besprochen.

### 2.1 Lichtsammlung und -einfang

Diese Arbeit beschäftigt sich mit zwei Aspekten des Lichtmanagements. Der erste Aspekt handelt von der Aufgabe, die Reflexion des Lichts an der Vorderseite der Solarzelle („Fenster“) zu minimieren. Das Ziel lautet hier also, möglichst alles einfallende Licht „einzusammeln“, weshalb dieser Aufgabenbereich als „Lichtsammlung“ bezeichnet werden soll. Der zweite Aspekt ist der „Lichteinfang“ und betrifft vor allem Solarzellen, deren Absorberschicht eine unzureichende Absorption aufweist. Das ist dann der Fall, wenn die Schichtdicke des Absorbers aus elektrischen, technischen oder wirtschaftlichen Gründen limitiert ist. Wenn also der einfache Lichtweg durch die Absorberschicht nicht ausreicht, sind Maßnahmen zu treffen, die das Licht solange in der Solarzelle „gefangen“ halten, bis es vollständig im aktiven Material absorbiert wurde. Der englische Begriff „light trapping“ beschreibt etwas treffender, was gemeint ist, als das deutsche Wort „Lichteinfang“, da die eigentliche Absicht ist, dem Licht eine Falle zu stellen, aus der es nicht mehr hinausgelangt.

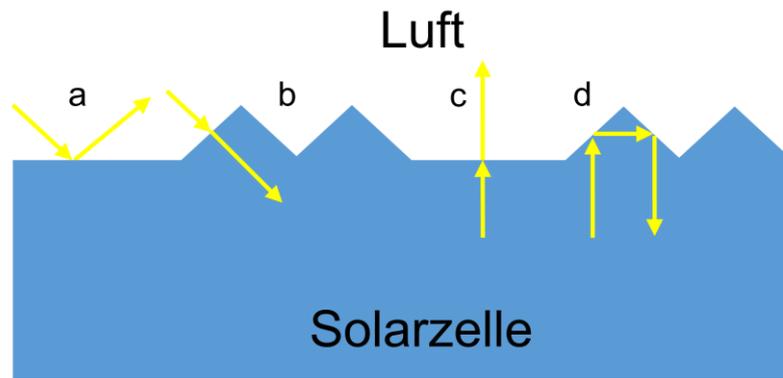


Abbildung 5: Lichtsammlung und -einfang: Zur Vermeidung der Reflexion von Licht beim Eintritt in die Solarzelle (a) muss die Lichtsammlung verbessert werden (b). Um Licht am Austritt aus der Solarzelle (c) zu hindern, müssen Maßnahmen für den Lichteinfang ergriffen werden (d). Die hier angedeutete Texturierung der Oberfläche kann potentiell sowohl die Lichtsammlung, als auch den Lichteinfang verbessern.

Möchte man die Lichtsammlung einer Solarzelle verbessern, muss man Antireflexmaßnahmen am Fenster ergreifen. Dafür gibt es verschiedene Ansätze, von der klassischen Dünnschichtanordnung eines oder mehrerer Dielektrika<sup>[27–34]</sup> über Mikrotextrurierungen<sup>[35–42]</sup>, um dem Licht „mehrere Chancen“ zum Eintritt in das optisch dichtere Medium anzubieten, bis hin zu biomimetischen Ansätzen, die durch Nanostrukturierungen ein effektives Medium mit geringem Brechungsindexkontrast an der Grenzfläche ermöglichen<sup>[43–54]</sup>. Weitere Optimierung kann durch eine kombinierte Anwendung dieser Prinzipien erreicht werden<sup>[39,55–57]</sup>.

Den Lichteinfang einer Solarzelle zu verbessern, stellt meist eine deutlich größere Herausforderung dar. Denn die erste Maßnahme, die zu ergreifen ist, wenn der einfache Weg durch den Absorber nicht ausreicht, das Licht zu absorbieren, ist die Verspiegelung des Rückkontakts. Das bedeutet vor allem bei Dünnschichtsolarzellen einen massiven Eingriff in das elektrische Design der Solarzelle sowie in den Herstellungsprozess<sup>[8,58,59]</sup>. Ergänzend dazu können Mikrostrukturierungen am Fenster dafür sorgen, dass vom Rückkontakt zurückgeworfenes Licht am Austritt aus der Zelle gehindert wird<sup>[36,60]</sup>. Desweiteren besteht die Möglichkeit, mit photonischen Strukturen das Licht gezielt in geführte Absorbermoden einzukoppeln<sup>[61–65]</sup> oder gar das Licht an Metalloberflächen durch die Anregung von Plasmonen lokal einzufangen<sup>[66–68]</sup>.

## 2.2 Lichteinfall und Reflexion

Die Solarkonstante besagt, dass im erdnahen Weltall  $1361 \text{ W/m}^2$  in Form elektromagnetischer Strahlung über das Jahr gemittelt von der Sonne zur Erde fließen<sup>[69]</sup>. Diese Energieflussdichte nimmt mit dem Durchqueren der Atmosphäre aufgrund der dort vorhandenen

absorbierenden Gase und streuenden Aerosole ab. Der 1,5-fache Weg durch die Atmosphäre, der einem Einfallswinkel von  $48^\circ$  zur Senkrechten entspricht, schwächt den Energiefluss auf etwa 1000 W pro Quadratmeter bezogen auf eine zur Sonne ausgerichtete Fläche ab<sup>[26]</sup>. Dieses Einstrahlungsszenario ist die Grundlage der international anerkannten Standardtestbedingungen (STC) für Solarzellen<sup>[70]</sup>. Mithilfe des so gemessenen Wandlungswirkungsgrades ist es möglich, unterschiedliche Solarzelltechnologien miteinander zu vergleichen. Eine echte Vorhersage des tatsächlichen Energieertrags eines Solarmoduls an einem bestimmten Standort erlaubt dieses Verfahren jedoch nicht<sup>[71]</sup>. Selbst bei einer bekannten jährlichen Menge an eingestrahelter Energie gibt es Faktoren wie Temperatur- und Schwachlichtverhalten, die den tatsächlichen Wandlungswirkungsgrad erheblich beeinflussen können. Aus Sicht des Lichtmanagements ist eine weitere Größe von herausragender Bedeutung: Der richtungsaufgelöste Lichteinfall, der angibt, wieviel Licht unter welchem Winkel auf die Solarzelle trifft. Das liegt in erster Linie daran, dass die Reflexion an den ersten zwei Grenzflächen stark vom Einfallswinkel abhängt. Damit gemeint sind die Reflexionen an der Grenzfläche von Luft zur Verkapselung, welche in den meisten Fällen aus Glas besteht, und an der Grenzfläche von der Verkapselung zur eigentlichen Solarzelle. Um also die über das Jahr gemittelten, zu erwartenden Reflexionsverluste ausrechnen zu können, müssen sowohl die Reflektivität als auch der Lichteinfall winkelaufgelöst bekannt sein. Während sich ersteres aus den Brechungsindizes der verwendeten Materialien berechnen lässt, ist letzteres eine Größe, die von vielen Einflussfaktoren abhängt, vor allem der Position auf der Landkarte, aber auch von lokal sehr variablen Einflüssen wie die Albedo der Umgebung<sup>[72]</sup>.

In der Literatur wird bei gemessener Einstrahlung meist nur zwischen „diffus“ und „direkt“ unterschieden, eine winkelaufgelöste Betrachtung findet aufgrund des erheblichen Mehraufwandes nur selten statt. Allerdings gibt es Simulationsmodelle, die eine relativ gute Vorhersage erlauben<sup>[72-74]</sup>. Da diese Arbeit sich nicht an einer möglichst genauen, standortbezogenen Ertragsvorhersage versuchen will, wurde zugunsten der Vergleich- und Durchschaubarkeit der Ergebnisse bewusst eine simplifizierende Annahme getroffen. Eine vom Standort relativ unabhängige Abschätzung, die den realen Einstrahlungsbedingungen deutlich näherkommt als in den Standardtestbedingungen definiert, soll an dieser Stelle ausgehend von grundlegenden radiometrischen Größen hergeleitet werden. Die Strahldichte  $L$  ist definiert als

$$L(\varphi, \theta) = \frac{\partial \Phi}{\partial \Omega} \cdot \frac{1}{\cos(\theta)}. \quad 2.1$$

Hierbei ist  $A$  die betrachtete Fläche,  $\Omega$  der Raumwinkel und  $\theta$  der Polarwinkel.  $L$  gibt an, welche Strahlungsleistung  $\partial^2 \Phi$  pro Raumwinkelement  $\partial \Omega$  und projiziertem Flächenelement  $\partial A \cos(\theta)$  empfangen wird. Die Bestrahlungsstärke  $E$  ist definiert durch

$$E = \int_{\Omega} L \cos(\theta) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad 2.2$$

und gibt die Leistung an, die aus dem gesamten Halbraum auf ein Flächenelement  $\partial A$  trifft.

In den meisten Fällen hängt die Reflexion einer Oberfläche nur vom Höhen- bzw. Polarwinkel  $\theta$  ab und ist unabhängig vom Azimut  $\varphi$  (graphische Darstellung der Winkel in Abbildung 6). Somit lautet die relevante Frage: Wie viel Licht fällt auf die Solarzelle aus einem auf die Flächennormale bezogenem Winkelintervall  $[\theta, \theta + d\theta]$  ein? Das Ausführen der Integration über  $\varphi$  führt zu

$$E = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L(\varphi, \theta) \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi = \pi \int_0^{\pi/2} L'(\theta) \sin(2\theta) d\theta. \quad 2.3$$

Dabei wurde aus der auf  $\varphi$  und  $\theta$  bezogenen Größe  $L$  eine nur noch vom Einstrahlwinkel  $\theta$  abhängige Größe  $L'$ , welche als eine über den Azimut gemittelte Strahldichte angesehen werden kann.

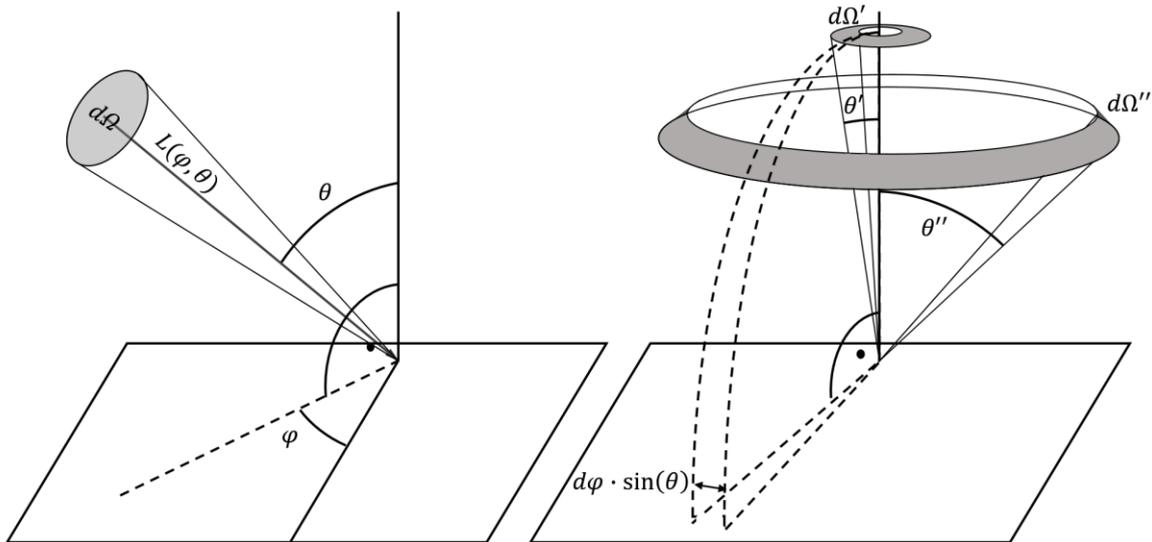


Abbildung 6: Die in dieser Arbeit verwendete Definition der Winkel  $\varphi$  (Azimut) und  $\theta$  (Einfallswinkel oder Polarwinkel) für die Darstellung des Lichteinfalls auf eine Ebene (links). Aus dem Raumwinkelintervall  $d\Omega$  fällt Licht mit einer Strahldichte  $L$  auf eine Ebene bzw. Solarzelle. Da  $d\Omega = \sin(\theta) d\varphi d\theta$ , verschwindet der Beitrag kleiner Winkel  $\theta$  an der gesamten Bestrahlungsstärke  $E$ , wie auch am Vergleich der grauen Flächen in der rechten Grafik ersichtlich wird, welche das über  $\varphi$  integrierte Raumwinkelelement für zwei verschieden große Einfallswinkel  $\theta'$  und  $\theta''$  darstellen.

Die Reflexion  $R$  hängt vom Einfallswinkel  $\theta$  des Lichts ab. Damit und mit 2.3 lässt sich die reflektierte Leistung in der Solarzelle definieren als:

$$P_{refl} = \pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} R(\theta) L'(\theta) \sin(2\theta) d\theta \quad 2.4$$

Für die Darstellung der Bedeutung des Einfallswinkels für die photovoltaische Energieumwandlung lohnt es sich, Gleichung 2.4 in differenzieller Form anzuschauen:

$$\frac{dP_{refl}}{d\theta} = \pi \cdot R(\theta) L'(\theta) \sin(2\theta) \quad 2.5$$

Für diffuse Lichtverhältnisse, die in Deutschland etwa die Hälfte der jährlich eingestrahnten Leistung ausmachen<sup>[75]</sup>, kann  $L'$  als winkelunabhängig angesehen werden (unter der simplifizierenden Annahme, dass „diffuse Lichtverhältnisse“ eine tatsächlich isotrope Strahldichteverteilung bedeuten. Ein Beobachter würde dann aus jeder Raumrichtung die gleiche Helligkeit wahrnehmen, wie es z.B. bei starkem Nebel der Fall ist). Somit ergibt sich ein

sinusförmiger Verlauf der eingestrahlenen Leistung, mit einem Maximum bei  $45^\circ$  und verschwindender Einstrahlung für  $0^\circ$  und  $90^\circ$  Einfallswinkel.

Dieses Verhalten bleibt interessanterweise über das Jahr gemittelt qualitativ erhalten, selbst unter Einbeziehung direkt eingestrahlenen Lichtes. Je nach Ausrichtung der Ebene zeigen sich große Unterschiede in der gesamten eingestrahlenen Leistung, jedoch variiert die Position des Maximums nur geringfügig, wie Simulationen für den Standort Freiburg i. B. ( $48^\circ$  N) gezeigt haben<sup>[71]</sup> (siehe Abbildung 7).

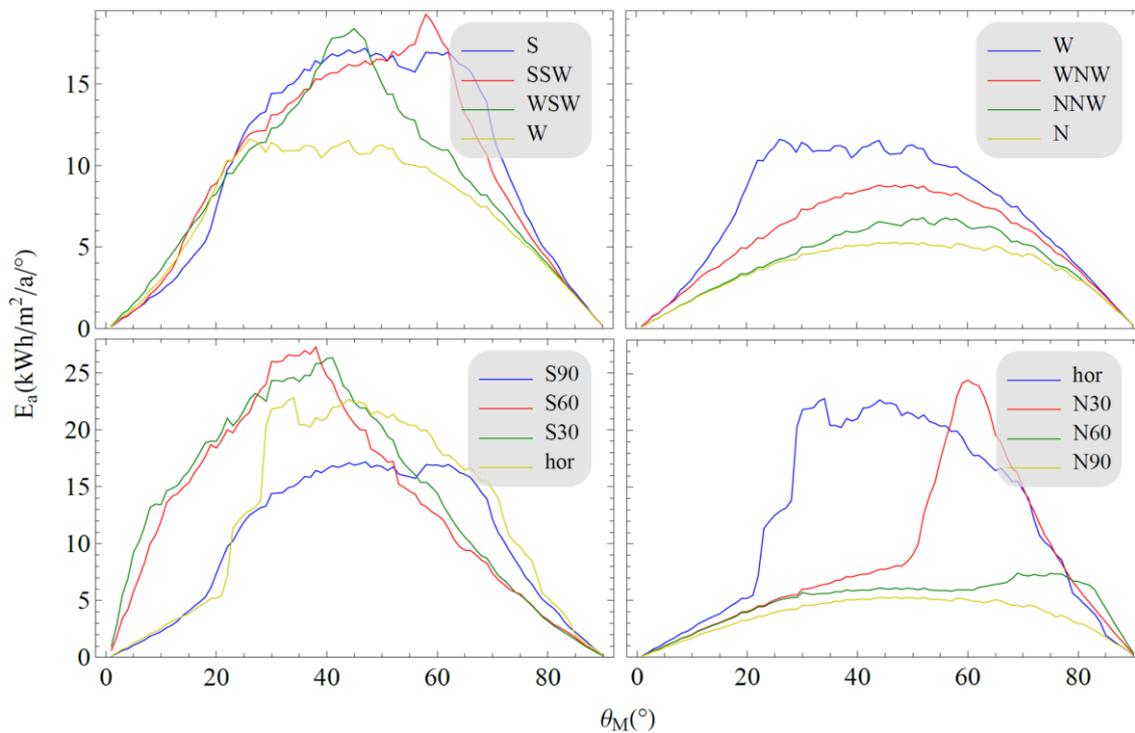


Abbildung 7: In der Dissertation von Wendelin Sprenger simulierte, über das Jahr gemittelte winkelaufgelöste Strahldichteverteilungen der Lichteinstrahlung auf Solarmodule mit unterschiedlichen Orientierungen. Die obere Zeile zeigt senkrechte Modulorientierungen (relevant in Hinblick auf fassadenintegrierte PV; Himmelsrichtungen mit üblicher Abkürzung), während die untere Zeile die Orientierung in  $30^\circ$ -Schritten um eine Ost-West-Achse variiert. Die schattenfreie Simulation bezieht sich auf den Standort Freiburg im Breisgau ( $48^\circ$  N).<sup>[71]</sup>

Die Tatsache, dass die Einstrahlung unabhängig von der Modulausrichtung für senkrechten Einfall ( $\theta = 0$  bezüglich der Modulebene) verschwindet, ist zunächst ein überraschendes, nicht unbedingt intuitiv zu erwartendes Ergebnis. Es resultiert daraus, dass die Azimutintervalle – ähnlich des Umfangs gedachter Kreise auf einer Halbkugel mit der z-Achse als Mittelpunkt – proportional groß zu  $\sin(\theta)$  sind und somit für kleine Polarwinkel  $\theta$  verschwinden (siehe Abbildung 6). Es zeigt, dass die Abschätzung der jährlichen Energieernte nur bedingt durch die Standardtestbedingungen vorhergesagt werden kann. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit für die Bewertung von Antireflexmaßnahmen mit

$$P_{refl} \propto \int_{0^{\circ}}^{90^{\circ}} R(\theta) \sin(2\theta) d\theta$$

2.6

ein einfacher, jedoch aussagekräftiger Ansatz verwendet werden. Abbildung 8 zeigt den angenommenen Verlauf der durchschnittlichen, einfallswinkelaufgelösten Strahldichte, wie er für die Bewertung der Lichtsammlung in dieser Arbeit verwendet wird. Zu sehen ist auch die nach den Fresnelformeln berechnete Reflektivität eines Brechungsindex Sprungs von  $n_1 = 1$  zu  $n_2 = 1,5$ , was dem Luft–Glas–Übergang eines üblichen Solarmoduls entspricht. Die reflektierte Strahldichte steigt fast linear mit dem Einfallswinkel an und erreicht ihr Maximum bei etwa  $80^{\circ}$  Einfallswinkel. In der Summe führt das zu einer gesamten, reflektierten Bestrahlungsstärke von 9,2 %. Gelänge es, die Reflexion dieser einen Grenzfläche zu unterbinden, ließe sich nach diesem Modell die jährlich absorbierte Leistung um relative 10 % steigern.

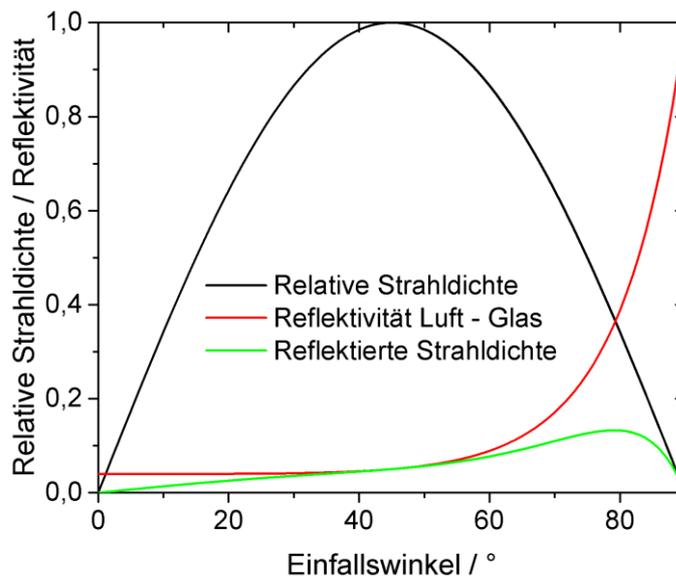


Abbildung 8: Angenommene, winkelabhängige Einstrahlung (schwarz), Reflektivität einer Luft–Glas-Grenzfläche (rot) und der Anteil der an dieser Grenzfläche reflektierten Einstrahlung (grün) bei unpolarisiertem Licht.

Da in der Regel ein wellenlängenabhängiges Reflexionsverhalten vorliegt, wird der Ansatz aus 2.6 folgendermaßen ergänzt:

$$P_{refl} \propto \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{0^\circ}^{90^\circ} \Phi_{AM1.5}(\lambda) R(\lambda, \theta) \sin(2\theta) d\theta d\lambda \quad 2.7$$

Dabei stellt  $\Phi_{AM1.5}$  die Photonenflussdichte gemäß des durch ASTM G173 03 2012 definierten, „global tilt“-AM1,5-Spektrums dar<sup>[26]</sup>. Das durch  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  definierte Integrationsintervall entspricht dabei der spektralen Breite der gemessenen EQE der jeweiligen Solarzelle. Obwohl durch die unterschiedlichen Sonnenstände über das Jahr eine Vielzahl verschiedener Spektren auf ein Solarmodul fällt, wird hier bewusst nur eines verwendet. Eine korrekte Anwendung verschiedener AM-Spektren würde eine Verknüpfung der Spektren mit dem Einfallswinkel erfordern. Das wiederum würde einer Festlegung auf eine bestimmte Modulorientierung und einen bestimmten Standort bedürfen, was zulasten einer einfachen Vergleichbarkeit der Ergebnisse ginge. Ziel dieser Arbeit war nicht, wie bereits erwähnt, eine möglichst präzise, standortabhängige Ertragsvorhersage zu entwickeln, sondern anhand einfacher Regeln einen Vergleich unterschiedlicher Antireflexkonzepte zu ermöglichen. Die über das Jahr hinweg zu erwartenden Abweichungen im Ertrag durch variable Einfallsspektren liegen zudem mit relativen 2 % für CIGS-basierte Solarmodule<sup>[76]</sup> hinreichend niedrig, um diesen Faktor aus den Betrachtungen dieser Arbeit auszuklammern.

Oftmals wird anstatt des Absorptionsgrades eine „Winkelantwortfunktion“ verwendet, die angibt, wie hoch die Absorption relativ zum senkrechten Lichteinfall ist<sup>[77,78]</sup>. Diese Größe ist sinnvoll für die Anwendung in Ertragssimulationen vorhandener PV-Module, ist im Kontext dieser Arbeit jedoch weniger intuitiv, da  $R(\theta = 0)$  eine veränderliche Größe darstellt und der Verlauf über den Einfallswinkel höchst unterschiedlich ausfallen kann. Stattdessen sollen simulierte und gemessene Absorptions- bzw. Reflexionsgrade verwendet werden. Da die gemessenen Werte nur für diskrete Einfallswinkel vorliegen, ist es notwendig, diese mit einer stetig differenzierbaren Funktion anzunähern. Die Interpolation der Daten auf die erforderliche Dichte von 1-nm-Schritten und 1°-Intervallen geschieht über die Anwendung bikubischer Splines. Aus messtechnischen Gründen enden die Reflexionsdaten bei  $\theta = 80^\circ$ . In Abbildung 9 ist beispielhaft das Vorgehen zu Berechnung der winkel- und wellenlängengewichteten Reflexion zu sehen: Da die gemessenen Reflexionsdaten (oben links) eine geringere Auflösung als die modellierte winkel- und wellenlängenaufgelöste Strahldichte (unten links) besitzen, werden diese durch die oben genannte Interpolationsmethode aufbereitet (oben rechts). Das anschließende Bilden des Frobenius-Skalarprodukts beider Matrizen führt zu einem Bewertungsfaktor für die Lichtsammlung  $R_{\lambda\&\theta}$  gewichtet:

$$R_{\lambda \& \theta \text{ gewichtet}} = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n M_{i,j}^{ein} M_{i,j}^{refl}}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n M_{i,j}^{ein}}$$

$M_{i,j}^{ein}$  und  $M_{i,j}^{refl}$  sind dabei die Datenmatrizen für die Einstrahlung bzw. die Reflexion mit den Dimensionen *Wellenlänge* und *Einfallswinkel*.

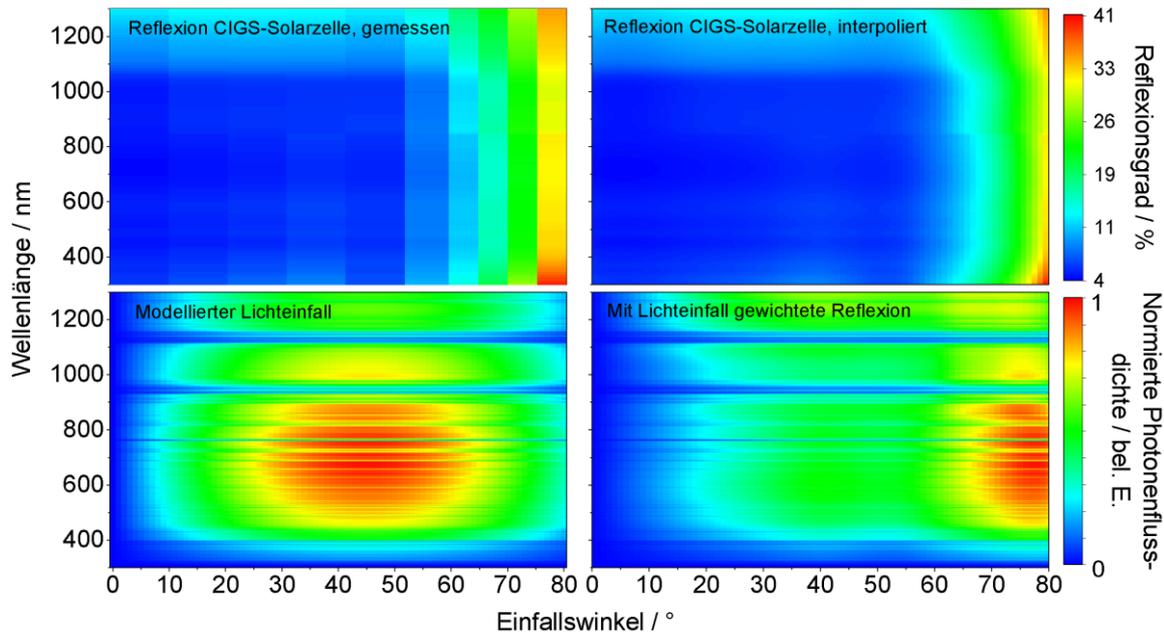


Abbildung 9: Zur spektralen und richtungsabhängigen Gewichtung der Absorption verwendetes Einstrahlungsszenario (normierte Photonendichte nach AM1,5 global tilt, unten links), gemessene Absorption einer verkapselten CIGS-Zelle (oben links) sowie die daraus interpolierten Werte (oben rechts) für die Multiplikation mit den Einstrahlungsdaten (unten rechts).

Die leichten spektralen Schwankungen der gemessenen Reflexionswerte im Wellenlängenbereich  $300 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$  gehen auf Interferenzeffekte in den Frontschichten der Solarzelle zurück, während der Anstieg für  $\lambda > 1100 \text{ nm}$  an der Bandkante des Halbleitermaterials CIGS liegt, sodass ein kleiner Anteil des Lichts am Rückkontakt reflektiert wird. Die in der modellierten Einstrahlung in Abbildung 9 auftretenden Linien resultieren aus dem zugrundeliegendem AM 1,5-Spektrum, während das bei einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  liegende Maximum des Lichteinfalls auf die oben besprochene Winkelgewichtung mit  $\sin(2\theta)$  zurück geht. Die Reflexionsverluste verschwinden somit für kleine Einfallswinkel, steigen dann bis zu einem Einfallswinkel von  $\theta = 20^\circ$  an. Für das Winkelintervall  $20^\circ < \theta < 65^\circ$  zeigt sich ein konstant hoher Verlust, der für noch höhere Winkel ansteigt und bei etwa  $\theta = 75^\circ$  ein Maximum erreicht.

## 2.3 Modifikation der Frontseitenoptik

Allein die Vermeidung der Reflexionsverluste am Luft–Glas–Übergang könnte – wie oben gezeigt – einem Solarmodul eine mittlere Ertragssteigerung von ca. 10 % einbringen (siehe auch Ergebnisteil 3.7). Reflexionen sind aber auch in vielen anderen Bereichen der Technik unerwünscht, sodass es heutzutage verschiedene Ansätze gibt, diese zu unterdrücken.

### 2.3.1 Dünnschicht-Antireflexbeschichtung

Dünnschichten zur Reflexionsminimierung sind aus unserem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Beispielsweise begegnet dem Betrachter eines digitalen Fotos gleich in doppelter oder dreifacher Hinsicht diese Technologie – Kameraobjektiv, Bildschirm und ggf. Brille sind in den meisten Fällen antireflexbeschichtet.

Das zugrundeliegende Prinzip ist die Ausnutzung der Wellennatur des Lichts. Die Überlagerung von Wellen führt zum Phänomen der Interferenz, welche sowohl konstruktiv als auch destruktiv sein kann. Letzteres ist der Fall, wenn sich Lichtwellen gleicher Wellenlänge und Richtung mit einem Phasenversatz von  $180^\circ$  überlagern, was zu einer gegenseitigen Auslöschung führt. Gelingt es, diese Bedingung für reflektierte Wellen an einer Oberfläche zu schaffen, kann keine Reflexion stattfinden. Für senkrecht einfallendes Licht lässt sich das erreichen, indem ein transparentes Material mit der Dicke  $d$  einer viertel Wellenlänge des Lichtes im Medium ( $d = \lambda/4n$ , mit Brechungsindex  $n$ ) auf die zu entspiegelnde Oberfläche aufgebracht wird. Anstatt einer Grenzfläche gibt es nun zwei, was dazu führt, dass die Teilreflexionen an diesen Oberflächen um eine halbe Wellenlänge phasenversetzt wären – es also zur destruktiven Interferenz kommt. Eine Nebenbedingung für eine komplette Auslöschung der Reflexion ist, dass die Amplituden der reflektierten Teilwellen gleich groß sein müssen und somit der Brechungsindex der Antireflexschicht dem geometrischen Mittel der Brechungsindizes der angrenzenden Medien entsprechen sollte. Die Realität weicht meistens von diesem Idealzustand ab. So ist nicht immer ein Material mit dem passenden Brechungsindex vorhanden, aber auch das einfallende Licht besteht meist aus einem breiten Spektrum an Wellenlängen und Einfallswinkeln. Abbildung 10 zeigt das mittels Transfermatrixmethode (TMM) simulierte Reflexionsverhalten eines Luft – Glas-Übergangs und einer CIGS-Solarzelle, jeweils versehen mit einer 105 nm dicken  $\text{MgF}_2$ -Beschichtung, in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Einfallswinkels. Im ersten Fall liegt die Reflexion für senkrechten Einfall zwischen 1,2 % und 4,5 %, das Minimum liegt, wie zu erwarten, bei  $\lambda_{\min} = n_{\text{MgF}_2} \cdot d_{\text{MgF}_2} \cdot 4 = 580 \text{ nm}$ , mit einem Brechungsindex von  $n_{\text{MgF}_2} \approx 1,38$ <sup>[79]</sup>. Das optimale Material in diesem Fall sollte allerdings einen Brechungsindex von  $n_{\text{arc}} = \sqrt{n_{\text{Luft}} \cdot n_{\text{Glas}}} \approx 1,23$  aufweisen, was auch erklärt, weshalb die Reflexion im Minimum nicht verschwindet. Abgesehen von nanoporösen Materialien<sup>[80]</sup> stellt  $\text{MgF}_2$  jedoch das gängige

Dielektrikum mit dem kleinsten verfügbaren Brechungsindex dar. Für den zweiten hier betrachteten Fall einer CIGS-Zelle liegt der Brechungsindex der Antireflexschicht zwar fast optimal zwischen den Indizes von Luft ( $n_{Luft} \approx 1$ ) und der Fensterelektrode aus ZnO:Al ( $n_{ZnO:Al} \approx 2$ )<sup>[81]</sup>, jedoch wird deutlich, dass es im UV- und teilweise im IR-Bereich des Lichtes sowie für hohe Einfallswinkel schlecht funktioniert. Zu erkennen ist auch, dass es für kleine Einfallswinkel zwei Minima der Reflexion im Spektralbereich gibt. Ein Minimum liegt bei der zu erwartenden Wellenlänge von  $\lambda_{min,1} = 580$  nm, das zweite bei  $\lambda_{min,2} = 870$  nm. Das Auftreten von zwei Minima liegt an dem komplexen Zusammenspiel des gesamten Fensterschichtstapels, bestehend aus CdS, i-ZnO und ZnO:Al, sodass man im Prinzip von einer Mehrfachantireflexbeschichtung sprechen könnte. Für höhere Einfallswinkel verschieben sich die Minima im Reflexionsspektrum zu kürzeren Wellenlängen, da die Amplitude der Reflexion an der ersten Grenzfläche stärker mit dem Einfallswinkel anwächst als an den darauffolgenden, wo das Licht bereits zum Lot hin gebrochen wurde. Da mit kürzeren Wellenlängen aber der Brechungsindex des zweiten Materials (Glas bzw. ZnO:Al) stärker ansteigt als bei  $MgF_2$  und somit auch der Reflexionskoeffizient sich an der zweiten Grenzfläche für kürzere Wellenlängen erhöht, verschiebt sich das für die destruktive Interferenz notwendige Amplitudengleichgewicht in diese Richtung.

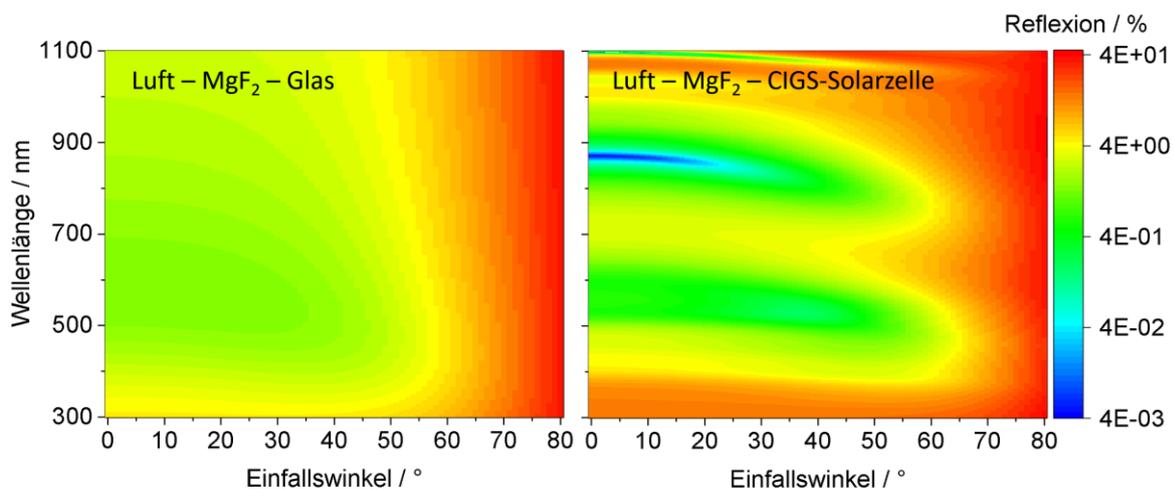


Abbildung 10: Mit TMM simulierte winkel- und wellenlängenaufgelöste Reflexion unpolarisierten Lichts an einem Luft–Glas–Übergang (links) und einer CIGS-Solarzelle (rechts), jeweils mit 105 nm  $MgF_2$ -Antireflexbeschichtung. Aufgrund der großen Spannweite an Reflexionswerten wurde eine Farbskala im dekadischen Logarithmus gewählt.

Tatsächlich lässt sich durch die Verwendung mehrerer Dünnschichten die Breitbandigkeit verbessern. Dabei werden mehrere hoch- und niedrigbrechende Materialien übereinandergeschichtet; die optimalen Schichtdicken entsprechen jedoch nicht mehr zwangsläufig dem

„ $\lambda/4$ “-Ansatz, sondern müssen über numerische Simulationsverfahren wie die Transfermatrixmethode (2.6.1) bestimmt werden<sup>[82]</sup>.

### 2.3.2 Indexstufen und -gradienten

Reflexion findet an Grenzflächen aufgrund eines Brechungsindexkontrastes statt. Nach der Fresnel-Gleichung für senkrechten Lichteinfall ist die Reflexion proportional zum Quadrat des Betrags der Differenz der komplexen Brechungsindizes  $\tilde{n}_i = n_i + ik_i$  mit den Realteilen  $n_i$  und den Imaginärteilen  $k_i$  der beiden Materialien:

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \right|^2 \quad 2.9$$

Wenn nun durch die Einführung einer dicken Zwischenschicht mit einem Brechungsindex, der dem geometrischen Mittel der Brechungsindizes beider angrenzenden Medien entspricht, die Reflexion in zwei fast gleich große Teilreflexionen unterteilt wird, so verringert sich die Gesamtreflexion um etwa die Hälfte – sogar ohne Zuhilfenahme von Interferenzphänomenen wie zuletzt diskutiert. Als Rechenbeispiel sei hier ein Übergang von Luft ( $n_{Luft} = 1$ ) zu einem Material mit einem Brechungsindex von  $n_{TCO} = 2$  exemplarisch dargestellt. Letzterer Brechungsindex wäre ein typischer Wert für die transparente leitfähige Schicht (Transparent Conductive Oxide, TCO) in einer Solarzelle<sup>[81]</sup>. Die reflektierte Intensität einer eingestrahlten Intensität  $I_0$  an diesem Übergang beträgt nach Fresnel

$$I_{Ref\_Luft-TCO} = \frac{(n_{Luft} - n_{TCO})^2}{(n_{Luft} + n_{TCO})^2} I_0 = \frac{1}{9} I_0 \approx 11,1 \% \cdot I_0. \quad 2.10$$

Die Einführung einer dicken Zwischenschicht mit  $n_Z = \sqrt{n_{Luft} \cdot n_{TCO}} = \sqrt{2}$  führt zu zwei gleich großen Teilreflektivitäten mit

$$R_{Luft-Z} = \frac{3 - 2 \cdot \sqrt{2}}{3 + 2 \cdot \sqrt{2}} = R_{Z-TCO} = \frac{6 - 4 \cdot \sqrt{2}}{6 + 4 \cdot \sqrt{2}} \approx 2,9 \% \quad 2.11$$

und somit zu einer etwas geringeren reflektierten Intensität an der zweiten Grenzfläche von

$$I_{refl,Z-TCO} \approx I_0 \cdot (1 - 2 \cdot R_{Luft-Z}) \cdot R_{Z-TCO} \approx 2,8 \% \cdot I_0. \quad 2.12$$

Der Beitrag der letzteren fällt leicht geringer aus, da erstens die einfallende Lichtintensität durch die erste Reflexion etwas abgeschwächt wird und zweitens Licht der zweiten Reflexion an der ersten oberen Grenzfläche wieder zurückgeworfen werden kann. Mehrfachreflexionen höherer Ordnungen werden hier vernachlässigt. Die Gesamtreflexion ist also durch die eingeführte Brechungsindexstufe von 11,1 % auf 5,7 % gesunken.

Weicht der Brechungsindex der Zwischenschicht vom Optimalfall des geometrischen Mittels ab (auch im inkoherenten Fall gilt, dass die Gesamtreflexion am niedrigsten ist, wenn die addierten Teilreflexionen am niedrigsten, also gleich groß sind), so liegt die Gesamtreflexion zwar leicht höher, aber im Falle des zur Verkapselung von Solarzellen häufig verwendeten Glases mit  $n_{\text{Glas}} \approx 1,5$ <sup>[83]</sup> immer noch deutlich unterhalb des direkten Übergangs, wie in Abbildung 11 zu sehen ist. Glücklicherweise trägt also die für den Witterungsschutz notwendige Abdeckung schon deutlich zur Lichtsammlung bei.

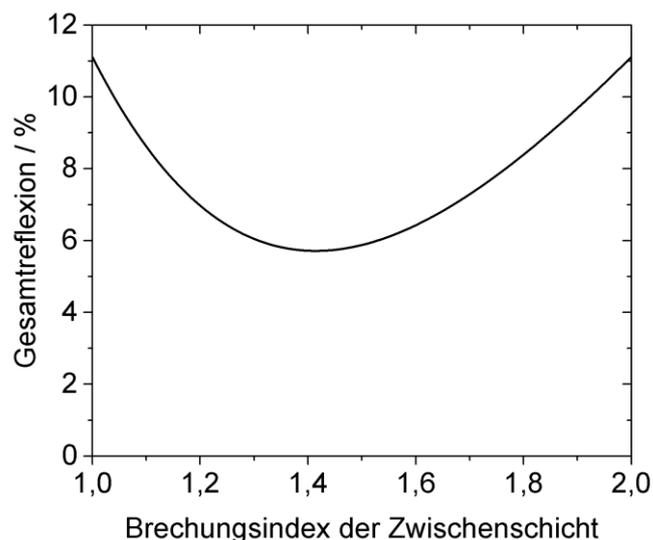


Abbildung 11: Abhängigkeit der Reflexion an der Grenzfläche zweier Materialien mit Brechungsindex  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 2$  vom Brechungsindex einer makroskopisch dicken Zwischenschicht.

Die Einführung von  $k$  Brechungsindexabstufungen mit  $n_{zi} = \sqrt[k]{2}^i$  würde für  $k = 4$  zu einer Gesamtreflexion von  $R_{\text{gesamt}} \approx 3\%$  und für  $k = 8$  zu  $R_{\text{gesamt}} \approx 1,5\%$  führen, und so weiter.

Die Realisierung eines Brechungsindexgradienten durch eine Abfolge makroskopisch dicker Schichten ist aus zwei Gründen problematisch: Erstens würde es einen hohen Materialeinsatz erfordern, und zweitens mangelt es an Materialien mit Brechungsindizes kleiner als der von  $\text{MgF}_2$  mit  $n = 1,38$ . Letzteres Problem lässt sich durch die Verwendung effektiver Medien umgehen, zum Beispiel durch den Einsatz von nanoporösem  $\text{SiO}_2$ <sup>[80]</sup>, verbun-

den allerdings mit einem erheblichen Herstellungsaufwand bei dicken Schichten. Unter Berücksichtigung bestimmter Voraussetzungen lässt sich aber das Prinzip eines Brechungsindexgradienten zur Reflexunterdrückung in die Nanometerskala übertragen. Einen quintischen, d. h. durch ein Polynom 5. Ordnung darstellbaren Verlauf des Brechungsindex von einem Medium zum anderen vorausgesetzt, ist es theoretisch möglich, die Reflexion breitbandig auf annähernd null zu reduzieren<sup>[84]</sup>, bei einer Gesamtschichtdicke von unter einem Mikrometer. In der Herstellung solcher Schichten liegt die Kunst darin, mittels effektiver Medien einen quintischen Gradienten zu modellieren. Dabei lassen sich zwei Ansätze verfolgen: Analog zum bekannten Mottenaugeneffekt<sup>[46,54,85]</sup> lässt sich eine Oberfläche mit Strukturen versehen, die kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind. Damit bilden diese ein effektives Medium, dessen effektiver Brechungsindex durch den Füllfaktor, also dem Verhältnis der Strukturquerschnittsfläche zur Gesamtfläche, bestimmt wird. Eine Verjüngung der Strukturen nach oben hin sorgt also für eine Abnahme des Brechungsindex, sodass es möglich ist, durch die Wahl geeigneter Formen – zum Beispiel dichtestgepackter, kegeltiger Strukturen - den gewünschten, quintischen Brechungsindexverlauf zu realisieren. Die Herstellung solcher Strukturen erfordert jedoch in der Regel aufwändige Lithographie verfahren. Diese Strukturen können jedoch über Heißprägeverfahren großflächig vervielfältigt werden<sup>[46,85–87]</sup>. Ein anderer Ansatz besteht in der Verwendung nanoporöser Materialien. Je nach Form, Größe und Dichte<sup>[80]</sup> der Poren entsteht ein effektiver Brechungsindex. Gelingt es, einen Gradienten beispielsweise in der Porendichte zu erzeugen, lässt sich dadurch ein Brechungsindexgradient darstellen. Nanoporöse Materialien lassen sich zum Beispiel durch Ätz- oder spezielle, unter schrägem Winkel erfolgende Kathodenzerstäubungsverfahren herstellen<sup>[88–90]</sup> und sind somit prinzipiell großflächig anwendbar.

Brechungsindexgradienten haben gegenüber klassischen Dünnschichtsystemen den Vorteil, theoretisch breitbandiger und winkeltoleranter zu sein. Allerdings sind die bis heute in nicht-absorbierenden Materialien demonstrierten Oberflächen noch weit davon entfernt, diese Versprechen einzulösen<sup>[85,90,91]</sup>.

Antireflexmaßnahmen basierend auf Dünnschichten oder Brechungsindexgradienten haben für viele technische Anwendungen den entscheidenden Vorteil, dass sie die Richtung des Lichtes unbeeinflusst lassen. Für Solarzellen hingegen ist es meist wünschenswert, wenn einfallendes Licht breit aufgefächert wird und dadurch zum Lichteinfang beiträgt.

Eine ideale Antireflexbeschichtung (anti-reflection coating (ARC)), die für alle Einfallswinkel und Wellenlängen keine Reflexion zeigt, würde bewirken, dass sämtliches Licht in das darunterliegende Medium eindringen kann. Die darauffolgenden Grenzflächen würden jedoch nach wie vor eine Reflexion zeigen. Um diese Reflexion zu berechnen muss die winkel-

und wellenlängenaufgelöste Strahldichte im Medium bekannt sein. Durch die Brechung beim Übergang des Lichts in das optisch dichtere Medium verändert sich der oben dargestellte sinusförmige Verlauf. Dabei sei  $F'$  die gesuchte Strahldichteverteilungsfunktion im Medium:

$$P_{Ein} \propto \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{0^\circ}^{90^\circ} \Phi_{AM1.5}(\lambda) \sin(2\theta) d\theta d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{0^\circ}^{\theta'_c} \Phi_{AM1.5}(\lambda) F'(\theta') d\theta' d\lambda \quad 2.13$$

Es gilt das Snelliussche Brechungsgesetz

$$n_{Luft} \cdot \sin(\theta) \approx \sin(\theta) = n' \sin(\theta'), \quad 2.14$$

woraus

$$\theta = \arcsin(n' \sin(\theta')) \quad 2.15$$

und

$$\frac{d\theta}{d\theta'} = n' \cdot \frac{\cos(\theta')}{\sqrt{1 - n'^2 \sin^2 \theta'}} \quad 2.16$$

folgt. Durch Einsetzen von  $\theta$  und  $d\theta$  in die linke Seite von 2.13 und Vergleich mit der rechten Seite findet man die gesuchte Strahldichteverteilung:

$$F'(\theta') = \sin(2 \arcsin(n' \sin(\theta'))) \cdot \frac{n' \cos(\theta')}{\sqrt{1 - n'^2 \sin^2(\theta')}} = n'^2 \sin(2\theta') ; 0 \leq \theta' \leq \theta'_c \quad 2.17$$

$$F'(\theta') = 0 ; \theta'_c < \theta' \leq 90^\circ$$

Wie zu erwarten sieht man eine Abhängigkeit der Strahldichteverteilung vom Quadrat des Brechungsindex. Abbildung 12 zeigt die berechnete Strahldichteverteilung innerhalb zwei unterschiedlich dichter Medien. Interessanterweise wird die Strahldichte für Winkel nahe

des kritischen Winkels der Totalreflexion maximal, was an einer „Stauchung“ beim Übergang der Winkelintervalle des einfallenden Lichts  $\Delta\theta$  zu den Winkelintervallen des Lichts im Medium  $\Delta\theta'$  in diesem Bereich liegt (vgl. schwarze Kreuze im Diagramm).

Auf diese Weise gewonnene Strahldichterverteilungen sollen in Tabelle 3 in 3.7.1 als Grundlage für die Abschätzung der Reflexionsverluste eines solchen „perfekten“ ARC dienen.

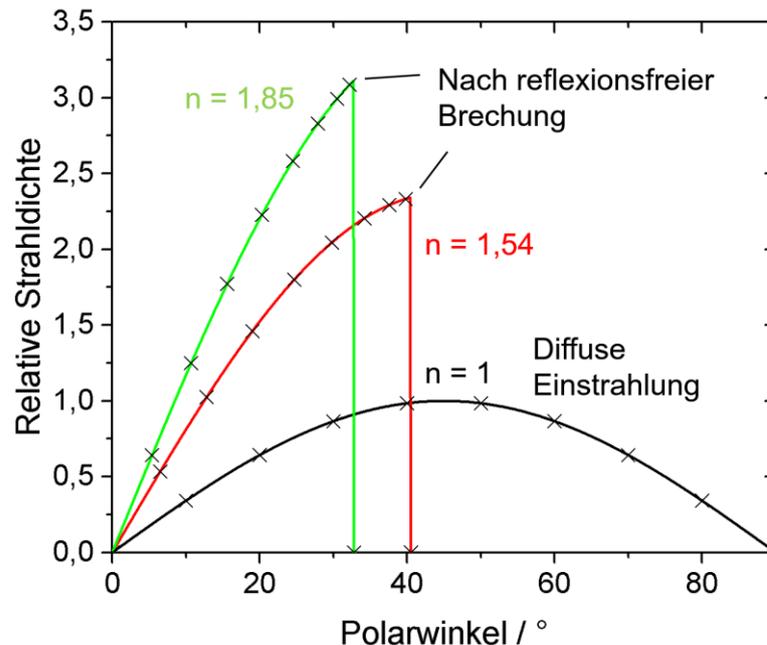


Abbildung 12: Polarwinkelaufgelöste, über den Azimut integrierte Strahldichtenverteilung für isotrope Einstrahlung in Luft (schwarz), nach einem reflexfreien Übergang in ein Medium mit Brechungsindex  $n = 1,54$  (rot) und mit  $n = 1,85$  (grün). Die schwarzen Kreuze entsprechen  $10^\circ$ -Schritten des Einfallswinkels. Die höchste Strahldichte ergibt sich für Winkel knapp unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion.

### 2.3.3 Mikrotexturierung

Eine glatte Oberfläche stellt mitnichten das Optimum in puncto Lichtsammlung dar. Für senkrechten Lichteinfall beträgt die Reflexion am Glas–Luft–Übergang etwa 4 %. Mit zunehmendem Einfallswinkel steigt die Reflexion stark an.

Eine Abweichung der Oberflächenform von der perfekten Ebene verringert in jedem Fall die Reflexion von Licht, dass unter einem Glanzwinkel, also sehr flach, auftrifft. Das liegt daran, dass die meisten Strahlen auf Flächenelemente treffen, die einen weniger flachen Einfallswinkel aufweisen.

Für Lichteinfall mit kleinem Winkel zur Flächennormale gilt dies nicht unbedingt. Eine Segmentierung der Oberfläche in viele unterschiedlich orientierte Teilflächen führt in diesem Fall immer zu einem höheren Einfallswinkel. Das kann zu einer leicht erhöhten Reflexion führen. Sind die einzelnen Flächenelemente jedoch ausreichend steil zueinander angeordnet, kann Licht, das an einem Flächenelement reflektiert wurde, auf ein zweites treffen. Für senkrechten Lichteinfall ist das der Fall, sobald zwei benachbarte Flächenelemente einen Winkel von weniger als  $120^\circ$  einschließen; für einen eingeschlossenen Winkel kleiner als  $90^\circ$  gilt dies für alle senkrecht einfallenden Strahlen. Die Gesamtreflexion berechnet sich dann aus dem Produkt der beiden Teilreflexionen. Je steiler die Flächenelemente zueinander angeordnet sind, desto mehr Teilreflexionen können stattfinden. Zur Veranschaulichung sei hier das zweidimensionale Beispiel einer einfachen, spiegelsymmetrischen „V“-Anordnung behandelt. Da sich bei jeder Teilreflexion der Winkel des Strahls um den Öffnungswinkel der V-Geometrie  $2\beta$  ändert, finden  $M \leq \frac{180^\circ}{2\beta} \leq M + 1$  Teilreflexionen statt.

Für eine solche V-Geometrie lässt sich deshalb folgende Formel für die Gesamtreflexion für senkrecht einfallendes und senkrecht polarisiertes Licht finden<sup>[84,92]</sup>:

$$R_{gesamt,\perp} = \prod_{m=1}^M R_{\perp}(|90^\circ - (2m - 1)\beta|) \quad 2.18$$

Für den Grenzfall kleiner Öffnungswinkel lässt sich die Gesamtreflexion gut durch

$$R_{gesamt} \approx \exp\left(-\frac{CA}{2}\right) \quad 2.19$$

annähern. Dabei definiert  $A$  das Aspektverhältnis, also den Quotienten aus Höhe durch Breite der Struktur, und  $C$  ist eine positive Konstante. Dabei wird die parallele Polarisationskomponente des Lichts vernachlässigt, da für diesen Grenzfall immer Auftreffwinkel nahe des Brewsterwinkels auftreten. Sogenannte Sekundärstrahlen, die aus der Struktur wieder austreten, werden – in Analogie zum Strahlengang durch ein Prisma – in der Regel nach unten zum Substrat hin gebrochen. Dadurch ist es sehr wahrscheinlich, dass diese erneut eingekoppelt werden und nicht zur Gesamtreflexion beitragen. Abbildung 13 zeigt hierzu ein Funktionsschema.

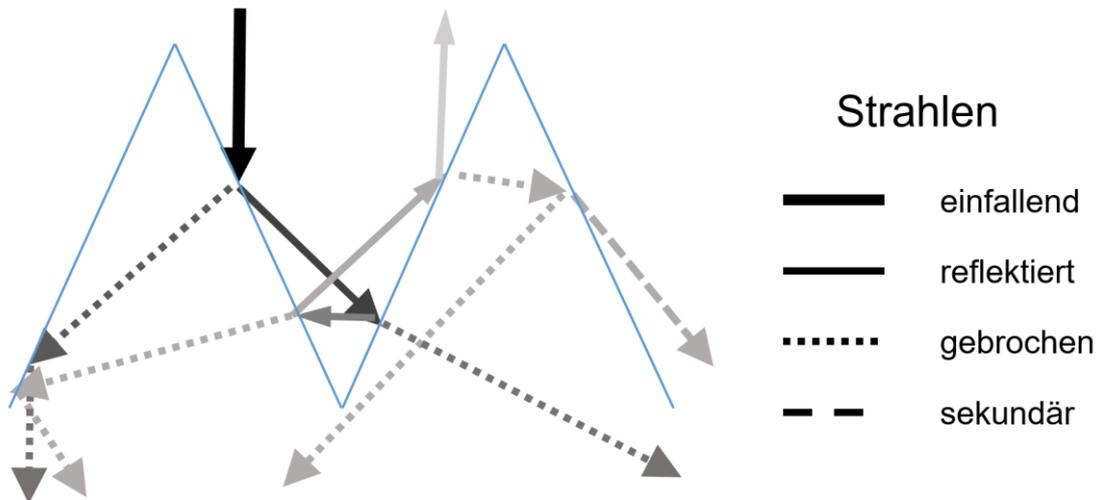


Abbildung 13: Funktionsweise der Lichtsammlung durch eine texturierte Oberfläche nach Deinega et al. [84].

An Gleichung 2.19 wird ersichtlich, dass für hohe Aspektverhältnisse die Reflexion der Mikrostruktur gegen null strebt, und somit eine perfekte Lichtsammlung, unabhängig von der Wellenlänge, erreicht werden kann. Ein kleines Aspektverhältnis von  $A = 0,5$  stellt bereits eine sehr effektive Antireflexmaßnahme dar, wie in Abbildung 14 für eine V-strukturierte Oberfläche mit einem Brechungsindex von  $n_{struktur} = 1,5$  zu sehen ist. Für senkrechten Einfall ergibt sich eine Gesamtreflexion von  $R_{gesamt,0^\circ} = R_{45^\circ}^2 \approx 0,6 \%$ , und das theoretische Maximum liegt bei 5 % für einen Lichteinfall, der gegen  $90^\circ$  strebt.

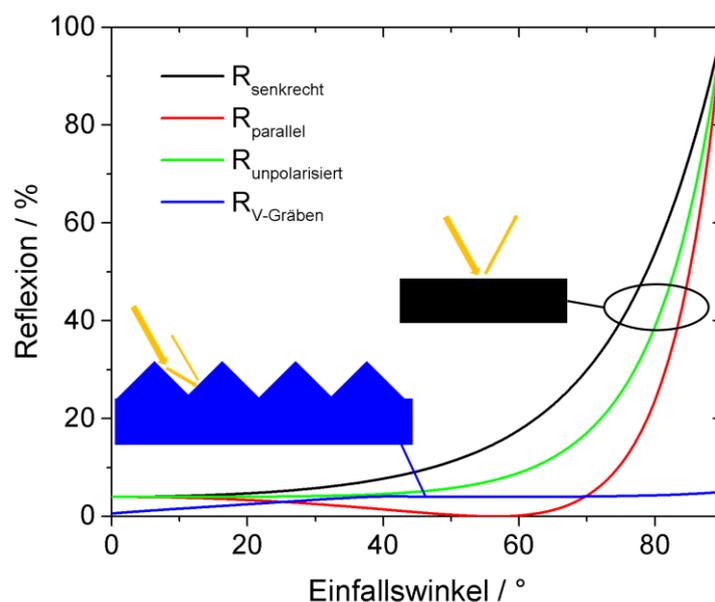


Abbildung 14: Vergleich der winkelaufgelösten Reflexion einer glatten Glasoberfläche (für unpolarisiertes sowie senkrecht und parallel polarisiertes Licht) mit einer V-förmig strukturierten Oberfläche (unpolarisiertes Licht).

Im Gegensatz zu den dünn- und indexgradientbasierten Antireflexmaßnahmen kann eine Mikrotextrurierung der Oberfläche tatsächlich sowohl breitbandig als auch winkelunabhängig die Reflexion unterdrücken. Dieses Prinzip wird schon seit den 1960er Jahren erfolgreich in Siliziumsolarzellen angewendet<sup>[41,93]</sup>. Einkristallines Silizium bietet den Vorteil, dass es sich z. B. mit einer KOH-Lösung anisotrop ätzen lässt, sodass mit geringem Aufwand eine Mikrotextrurierung der Waferoberfläche erreicht werden kann<sup>[41]</sup> (siehe Abbildung 15). Die resultierenden, geordneten oder zufällig angeordneten, je nach Verfahren auch invertierten Pyramiden weisen einen Öffnungswinkel von  $70,5^\circ$  auf und besitzen damit ein Aspektverhältnis von  $A = \tan\left(\frac{70,5^\circ}{2}\right) = 0,7$ . Senkrecht einfallendes Licht erhält dadurch zwei bis drei Chancen zum Eintritt in den Wafer. Überraschenderweise haben sich Mikrostrukturierungen außerhalb der kristallinen Siliziumtechnologie nicht etabliert, was zum Teil sicherlich dadurch erklärt werden kann, dass bei Dünnschichttechnologien wie CIGS oder CdTe eine intrinsische Rauigkeit auftritt<sup>[94,95]</sup>, durch die verwendeten TCOs bereits eine Art ARC besitzen und zudem durch die direkte Bandlücke rotes Licht viel besser absorbieren als der indirekte Halbleiter Silizium<sup>[20]</sup>, bei dem die Mikrostruktur neben der Lichtsammlung auch wesentlich zum Lichteinfang beitragen muss<sup>[36]</sup>.

Eine mikrotextrurierte Verkapselung erscheint aber technologieunabhängig sinnvoll und wird zum Beispiel unter dem Produktnamen „SGG Albarino“ von der Firma Saint-Gobain als Fensterglas für Solarmodule angeboten<sup>[96,97]</sup>. Einerseits lassen sich die Reflexionsverluste am Luft–Glas–Übergang verringern, andererseits wird Licht, das von der eigentlichen Solarzelle zurückgeworfen wird mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder zu ihr zurückreflektiert. Gegen die Implementierung einer solchen Oberflächentextrurierung sprechen der zusätzliche Aufwand in der Glasherstellung sowie der verlängerte Lichtweg im Glas, wo es aufgrund von Verunreinigungen wie z. B. durch Eisenoxid zu parasitärer Absorption kommen kann<sup>[98]</sup>. Letzteres Problem kann durch den Einsatz eisenarmer Gläser vermieden werden, während eine langzeitstabile, hochaspektige Oberflächentextrur der Außenhaut noch Fortschritte in der Materialforschung und Prozesstechnik erfordert. Im Hinblick auf zukünftige, flexible Solarmodule scheint die Integration einer Mikrotextrurierung in ein polymerbasiertes Fenster gut machbar, da Verfahren wie Heißprägen<sup>[99]</sup>, Spritzgießen<sup>[100]</sup> oder UV-Imprint<sup>[101,102]</sup> zum Einsatz kommen können. Polymerbasierte Mikrostrukturen sind deshalb in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt, insbesondere im Zusammenhang mit organischen Solarzellen, wo relative Effizienzsteigerungen bis in den zweistelligen Prozentbereich realisiert werden konnten<sup>[102–105]</sup>. Aber auch die Übertragung von in Silizium geätzten Mikropyramiden in eine Schicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) auf CIGS Solarzellen erzielte eine breitbandige und winkeltolerante Antireflexwirkung<sup>[42]</sup> (siehe Abbildung

15). Allerdings wurde bisher das Potential durch eine Mikrotextrurierung die Reflexion breitbandig auf unter ein Prozent zu reduzieren, nicht ausgeschöpft, da das Aspektverhältnis der verwendeten Mikrostrukturen zu gering war.

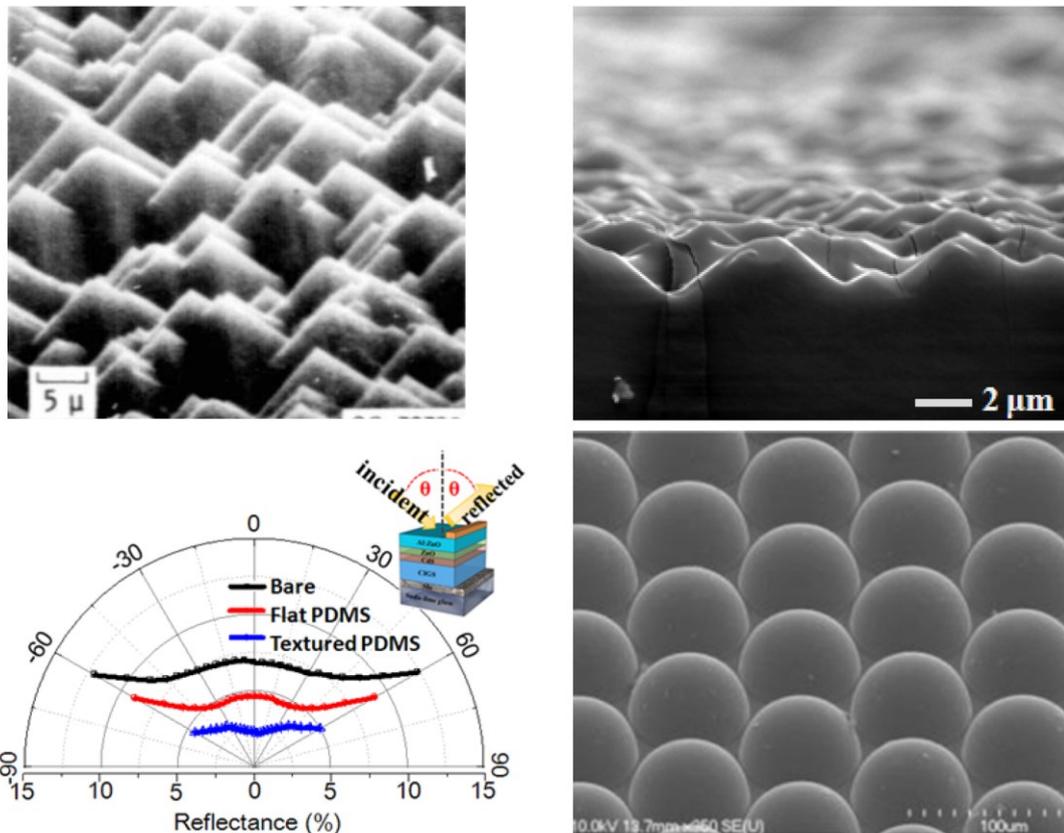


Abbildung 15: Schrägwinkel-REM-Aufnahme von anisotrop geätzttem Silizium aus dem Jahr 1975<sup>[41]</sup> (oben links), einer in PDMS übertragenen Pyramidenstruktur auf einer CIGS-Zelle<sup>[42]</sup> (oben rechts), das winkelaufgelöste Reflexionsverhalten dieser Struktur (blau) im Vergleich zu glattem PDMS (rot) und einer unbehandelten CIGS-Zelle<sup>[42]</sup> (schwarz) (unten links), sowie einer REM-Aufnahme von Mikrolinsen, wie sie auf organischen Solarzellen zur Anwendung kommen<sup>[103]</sup> (untern rechts).

### 2.3.4 Kombinierte Antireflexkonzepte

Der Realteil des Brechungsindex von Silizium liegt im bandkantennahen Bereich bei  $n_{Si}(\lambda = 1100 \text{ nm}) = 3,5$  und steigt mit kürzer werdender Wellenlänge kontinuierlich bis  $n_{Si}(\lambda = 370 \text{ nm}) = 6,9$  an<sup>[106]</sup>. Damit liegt er deutlich höher als z. B. von CIGS mit einem spektral relativ konstanten Realteil des Brechungsindex von  $n_{CIGS} \approx 3$ <sup>[25]</sup>. Der Brechungsindexkontrast zwischen Verkapselung und Absorber wird auch nicht wie bei Dünnschichtsolarellen durch eine TCO-Schicht abgestuft, sodass Antireflexmaßnahmen für hohe Effizienzen unerlässlich sind. Wie oben erwähnt, steht mit dem anisotropen Ätzen von Silizium eine relative einfache und effektive Maßnahme zur Verfügung. Allerdings verwendet man

in der Regel zusätzlich eine Antireflexdünnschicht auf Basis von  $\text{SiN}^{[107]}$ . Aktuelle Forschung findet an der Kombination von Mikrostrukturen mit einer Nanostrukturierung statt, die nach dem Prinzip des Indexgradienten funktioniert<sup>[55,108,109]</sup>. Abbildung 16 zeigt eine auf diese Weise strukturierte Siliziumoberfläche. Als Vorbild wird hier häufig die Natur genannt, da diese eine große Fülle<sup>[110,111]</sup> an hierarchischen Mikro-/Nanostrukturen bietet. Wie im Ergebnisteil in Abschnitt 3.7 zu sehen ist, kann auch eine direkte Übertragung hierarchischer Pflanzenstrukturen auf Solarzellen durch ein Replikationsverfahren zu einer breitbandig und richtungsunabhängig stark reduzierten Reflexion führen.

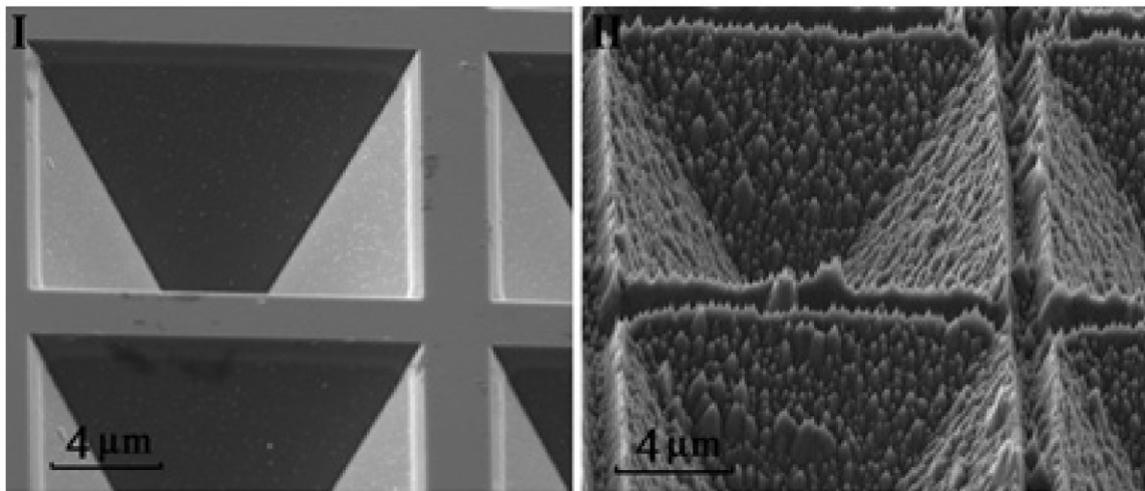


Abbildung 16: Beispiel einer biomimetischen hierarchischen Struktur in einkristallinem Silizium (rechts). Durch die Kombination der Effekte geometrischer Optik im Mikrometerbereich und einem Gradienten des Brechungsindex im effektiven Medium der Nanostrukturen werden extrem niedrige Reflexionswerte erzielt<sup>[108]</sup>.

## 2.4 Modifikationen der optischen Eigenschaften des Rückkontakts

Der Rückkontakt einer Solarzelle ist in den meisten Fällen intransparent. Das bedeutet, dass Licht, das dort auftrifft, zwangsläufig den Absorber durchlaufen haben muss. Dieses Licht ist also entweder zu langwellig, als dass es Ladungsträger über die Bandkante anregen könnte, oder die Absorberschicht ist nicht dick genug, um eine vollständige Absorption des eigentlich nutzbaren Lichts zu gewährleisten. Ist letzteres der Fall, sollte der Rückkontakt nicht nur elektrisch leitend sein, sondern auch zum Lichteinfang beitragen.

### 2.4.1 Verspiegelung

Während der Frontkontakt einer Solarzelle optimalerweise komplett transparent sein sollte, ist beim Rückkontakt ein hundertprozentiger Reflexionsgrad wünschenswert, um die Absorberschichtdicke optisch effektiv zu verdoppeln. Das Dilemma scheint auf den ersten Blick kleiner als die Problematik der Fensterschicht, sowohl leitfähig als auch transparent zu sein. So weisen viele Metalle einen ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand auf

und besitzen einen hohen Reflexionsgrad. Für die Verwendung als Rückkontakt in Solarzellen spielen noch weitere Faktoren eine wichtige Rolle. So sollte die Austrittsarbeit möglichst der Lage des Valenzbands des Absorbermaterials entsprechen und eine hohe Stabilität für den gesamten Herstellungsprozess der Solarzelle aufweisen<sup>[7]</sup>. Für siliziumbasierte Solarzellen hat sich Aluminium als Rückkontakt weitestgehend durchgesetzt, während bei Dünnschichttechnologien auf der Grundlage von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  und  $\text{CdTe}$  Molybdän eingesetzt wird. Letzteres weist an der Grenzfläche zu CIGS eine äußerst geringe Reflexion von etwa 20 % auf; Abbildung 17 verdeutlicht noch einmal, wie schlecht Molybdän im Vergleich zu gängigen Kontaktmetallen abschneidet. Ein reiner Mo-Rückkontakt ist also für den Einsatz als Lighttrappingmaßnahme gänzlich ungeeignet. Für hocheffiziente CIGS-Solarzellen mit Absorberschichtdicken  $<1 \mu\text{m}$  muss daher entweder das Molybdän durch ein stärker reflektierendes Material ersetzt werden, oder es muss nach dem Prinzip lokalisierter Rückkontakte<sup>[8,59]</sup> eine Trennung der zwei Aufgaben Leitung und Reflexion erfolgen. Die erste Möglichkeit gestaltet sich mangels passender Alternativen aufgrund von Anforderungen wie passender Austrittsarbeit und thermischer und chemischer Beständigkeit als sehr schwierig<sup>[7,58]</sup>.

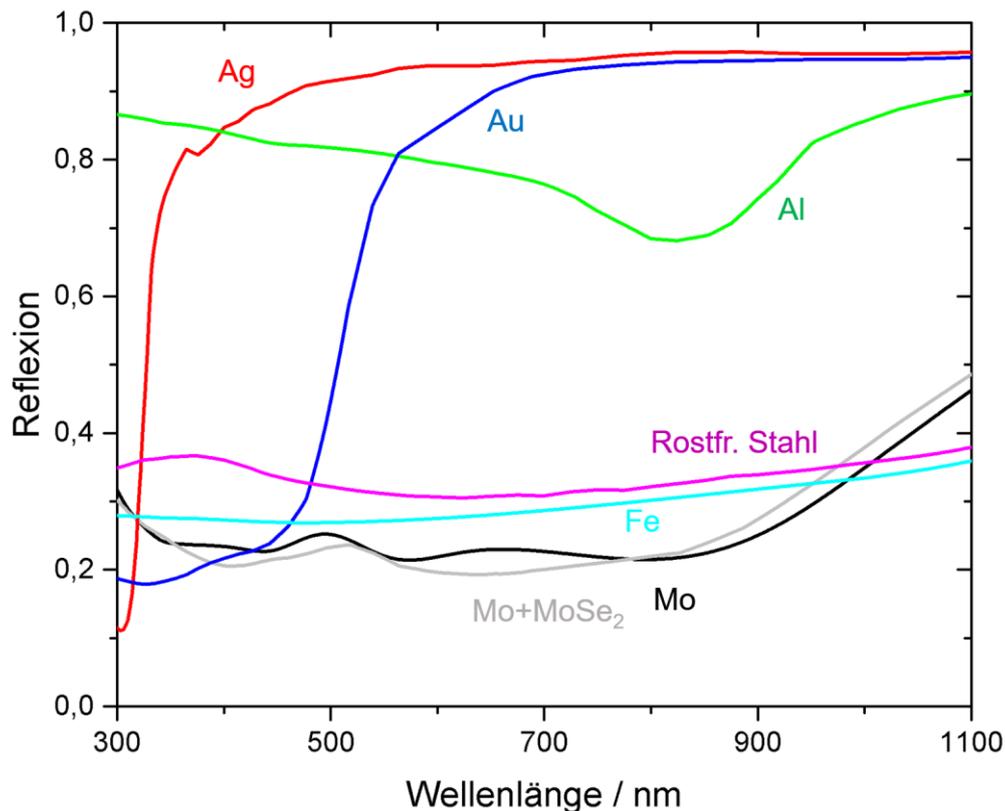


Abbildung 17: Mit TMM simulierte, wellenlängenaufgelöste Reflexion an planaren Übergängen von CIGS ( $GGI = 0,22$ ) zu unterschiedlichen Materialien.

In Analogie zum PERC-Konzept (Passivated Emitter and Rear Cell), das bei Siliziumsolarzellen zum Einsatz kommt<sup>[112]</sup>, ist es aber möglich, den Rückkontakt von CIGS-Solarzellen nur partiell auszuführen. Dadurch lassen sich die Eigenschaften verschiedener Materialien so kombinieren, dass sowohl eine hohe Reflektivität des Rückkontaktes als auch eine ausreichend gute Kontaktierung der Solarzelle gewährleistet sind<sup>[8,59]</sup>. Ein technologisches Problem bei der Anwendung solcher Konzepte auf Dünnschicht solarzellen ist dabei die Größenskala, in der die Strukturierungen erfolgen müssen. So wurden bisher lokalisierte Rückkontakte bei CIGS-Zellen im Nanometermaßstab realisiert, was entsprechend aufwändige Herstellungsverfahren wie Elektronenstrahlolithographie erforderlich macht. Abbildung 18 zeigt den konzeptionellen Vergleich zwischen der etablierten Silizium-PERC-Technologie und deren Übertragung auf CIGS-Solarzellen.

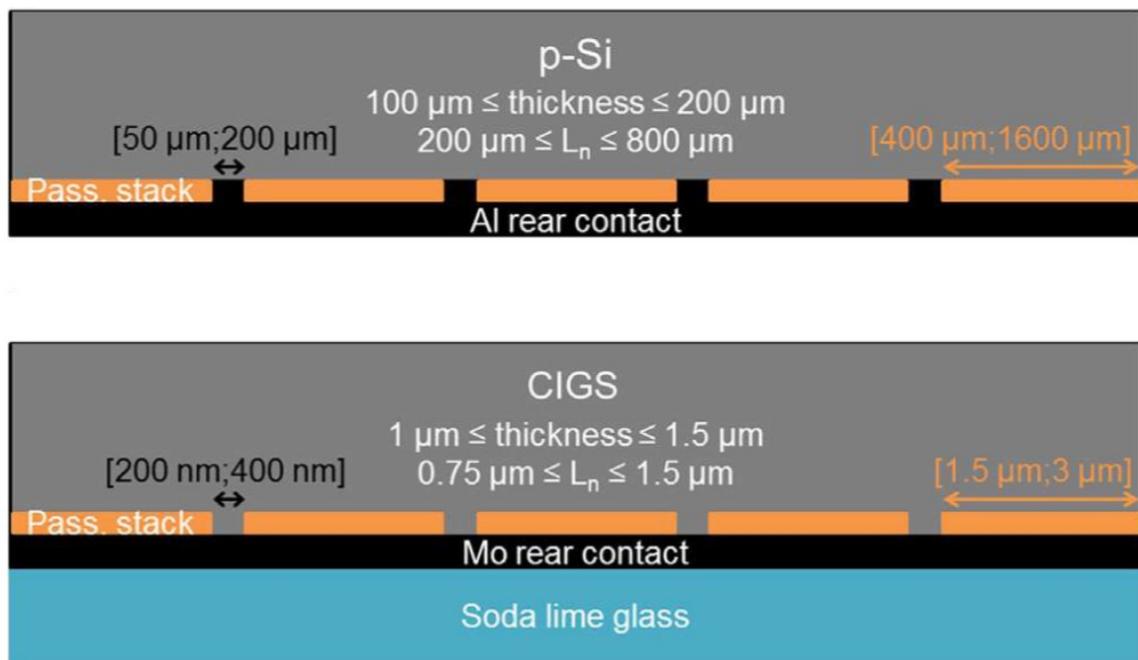


Abbildung 18: Prinzip lokalisierter Rückkontakte in Silizium- (oben) und CIGS-Solarzellen (unten) nach Vermang et al.<sup>[8]</sup>.

Ein weiterer Vorteil lokalisierter Rückkontakte besteht in der Verringerung von Rekombinationsverlusten. Wie in der Silizium-PV üblich, so kann auch bei CIGS-Zellen durch den Einsatz von Materialien wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Metall–Absorber-Grenzfläche eine Oberflächenpassivierung erzielt werden, die eine höhere Leerlaufspannung ermöglicht. Aus optischer Sicht besonders interessant ist jedoch eine Beschichtung des Molybdänrückkontakts mit einem möglichst niedrigbrechenden Dielektrikum in Form von  $\text{MgF}_2$ . Abbildung 19 zeigt die mittels Transfermatrixmethode simulierte Reflexion am Übergang vom CIGS-Absorber (Gallium-

gehalt  $x \approx 0,22$ ) zum Molybdänrückkontakt, mit und ohne 100 nm  $\text{MgF}_2$ -Reflexbeschichtung. Während für senkrechten Einfall des Lichts auf den Rückkontakt die Reflexion durch das  $\text{MgF}_2$  schon deutlich auf etwa 70 % angehoben wird, findet für Einfallswinkel über  $40^\circ$  Totalreflexion statt. Ein optimaler Lichteinfang wäre in diesem Fall dann gewährleistet, wenn das Licht beim Eintritt in den Absorber stark gestreut würde und somit den Rückkontakt unter einem Winkel der Totalreflexion erreicht.

Wie im Ergebnisteil von Kapitel 4 zu sehen ist, konnte in dieser Arbeit mit mikrostrukturierten  $\text{MgF}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten am Rückkontakt die Kurzschlussstromdichte von CIGS-Zellen deutlich gesteigert werden.

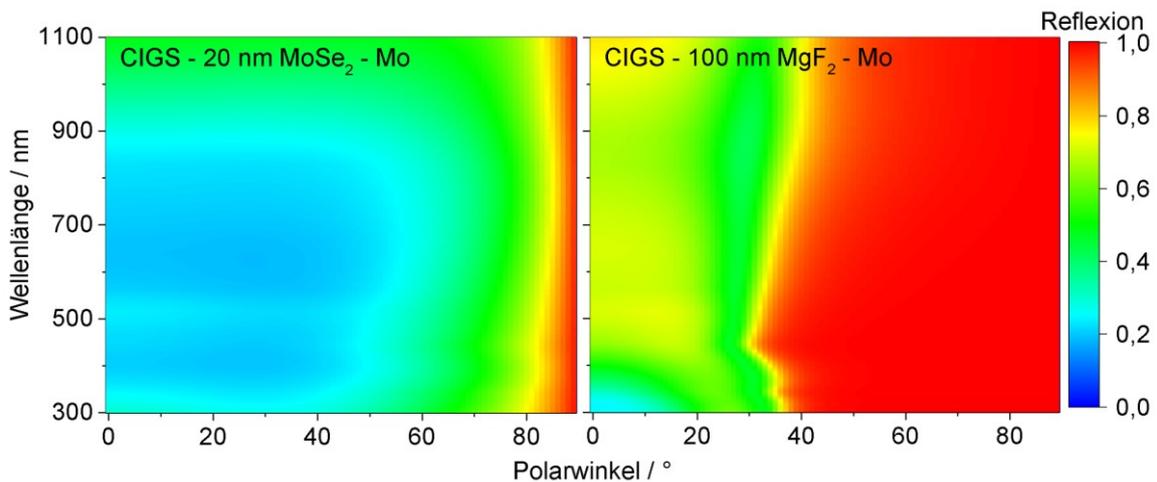


Abbildung 19: Mit TMM simulierte, winkel- und wellenlängenaufgelöste Reflexion am Übergang von CIGS zu Mo (links, mit typischen 20 nm  $\text{MoSe}_2$ ) und mit einer 100 nm dicken  $\text{MgF}_2$ -Reflexbeschichtung zwischen Mo und CIGS (rechts).

## 2.5 Grenzen des Lichtmanagements

Wie in 2.2 gezeigt, gehen allein am Luft–Glas–Übergang eines üblichen Solarmoduls etwa 9 % der eingestrahnten Leistung durch Reflexion verloren, womit sich der Ertrag an elektrischer Energie um maximal 10 % steigern ließe, eine perfekte Lichtsammlung vorausgesetzt. Der in 2.3.3 diskutierte Zusammenhang zwischen dem Reflexionsgrad und dem Aspektverhältnis mikrotexturierter Oberflächen sowie die in dieser Arbeit ausgeführten Simulationen und Experimente lassen den Schluss zu, dass das Ziel von annähernd 0 % Reflexion tatsächlich erreichbar ist. Die Lichtsammlung weist also kein fundamentales Limit auf.

Doch gilt das auch für den Lichteinfall? Lassen sich Absorberschichten beliebig dünn gestalten, indem ein entsprechend perfektionierter Lichteinfall die Absorptionsverluste ausgleicht?

Leider gibt es hier eine fundamentale thermodynamische Begrenzung der Strahlungsintensität  $I$  in einem Medium. Gemäß dem Planckschen Strahlungsgesetz gilt<sup>[60]</sup>:

$$I \equiv U v_g = \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \frac{2d\Omega n^2 \omega^2}{(2\pi)^2 c^2} d\omega \quad 2.20$$

Dabei sind  $U$  die elektromagnetische Energiedichte innerhalb eines Frequenzintervalls  $d\omega$ ,  $v_g$  die Gruppengeschwindigkeit,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur,  $n$  der Brechungsindex des Mediums,  $d\Omega$  das betrachtete Raumwinkelintervall, und  $\omega$  die Kreisfrequenz. Die Intensität  $I$  der Schwarzkörperstrahlung ist also proportional zu  $n^2$ .

Für ergodische Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich dieser Zusammenhang auch für kollimierten Lichteinfall annehmen, da für diese gilt, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit aller photonischer Zustände über die Zeit gemittelt gleich groß ist. Die im Gleichgewichtszustand mögliche Lichtintensität in einem Medium ist also proportional zu  $n^2$  im Vergleich zur Intensität im freien Raum. In einem ergodischen System aus Glas mit  $n_{\text{Glas}} = 1,5$  wäre die Lichtintensität also 2,25-mal größer als außerhalb in der Luft.

Eine Glasscheibe mit planparallelen Oberflächen, wie sie häufig zur Verkapselung von Solarmodulen verwendet wird, ist jedoch kein ergodisches System. So kann Licht, das von außen einfällt, nur Zustände bevölkern, die innerhalb des Fluchtkegels liegen, dessen Öffnungswinkel durch den kritischen Winkel der Totalreflexion  $\theta_c$  gegeben ist. Somit kann – zumindest im inkohärenten Fall und ohne Verspiegelung der Rückseite – die Intensität im Glas auch nicht größer als außerhalb werden. Ist jedoch die Symmetrie des Systems hinreichend gebrochen, sodass innerhalb weniger Reflexions- bzw. Streuvorgänge jeder Zustand durch von außen einfallendes Licht bevölkert werden kann, spricht man von einem ergodischen System. Eine Möglichkeit hierfür besteht zum Beispiel in der Texturierung einer oder beider Oberflächen.

Die Intensität im Medium in Bezug auf die von außen auf das Medium einfallende Intensität lässt sich verdoppeln, wenn die Rückseite jegliches Licht zurückwirft. Somit stellt

$$I_{int} \leq 2 \cdot \left(\frac{n_{int}}{n_{ext}}\right)^2 \cdot I_{ext} \quad 2.21$$

das Limit der erreichbaren Lichtintensität  $I_{int}$  in der Solarzelle dar, welches auch unter dem Namen „Yablonovitch-Limit“ bekannt ist<sup>[60]</sup>. Unter bestimmten Voraussetzungen lässt es sich zwar überschreiten<sup>[113,114]</sup>, jedoch nur unter Zuhilfenahme plasmonischer Effekte, der Einbeziehung evaneszenter Felder, nichtlinearer Prozesse wie Auf- und Abkonversion der Wellenlängen oder der Inkaufnahme einer verringerten Winkeltoleranz.

Für einen CIGS-Absorber mit  $n_{CIGS} \approx 3$  bedeutet die „ergodische Grenze“<sup>[114]</sup> eine maximale Intensität von  $I_{CIGS} \leq 18 \cdot I_{ext}$ . Unter Berücksichtigung der isotropen Richtungsverteilung des Lichts in solch einem Falle lässt sich zeigen, dass die Schichtdicke, die zum Erreichen einer mit dem planparallelen, nicht-ergodischen Fall vergleichbaren Absorption nötig ist, nochmals reduziert ist<sup>[60]</sup>:

$$d_{abs,erg} \geq \frac{1}{4} \left(\frac{n_{ext}}{n_{int}}\right)^2 \cdot d_{abs,plan} \quad 2.22$$

Für den CIGS-Absorber würde das eine Schichtdicke von 70 nm bedeuten. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht unbedingt richtig, da für solch dünne Schichten die inkohärente Betrachtungsweise des Yablonovitch-Limits nicht mehr gültig ist. Es kann jedoch als ungefährer Richtwert angesehen werden und verdeutlicht, wie groß das Potential des Lichteinfangs ist.

## 2.6 Simulationen

Der Arbeitsaufwand zur Herstellung eines CIGS-Teststreifen beläuft sich auf etwa zwölf Stunden. Möchte man zum Beispiel den Einfluss der Absorberschichtdicke auf die Effizienz in zehn Abstufungen untersuchen, bedeutet das einen Arbeitszeitaufwand von drei Wochen. Würde man gleichzeitig noch die Schichtdicke einer Reflexbeschichtung am Rückkontakt in zehn Abstufungen variieren wollen, würde man mit dieser zweidimensionalen Parameterstudie fast ein Jahr verbringen. Selbst bei einer teilweisen Parallelisierbarkeit der Prozesse bleibt der Arbeitsaufwand immens.

Die Effizienz der Zellen in diesem Fallbeispiel hängt maßgeblich mit den optischen Eigenschaften zusammen, nämlich dem Anteil der in der CIGS-Schicht absorbierten Photonen. In der Optik sind die Gesetzmäßigkeiten und Regeln sehr gut bekannt, die einzig notwendigen Eingangsparameter, die zur kompletten Vorhersage des optischen Verhaltens eines Bauteils nötig sind, sind Geometrie und Brechungsindex der beteiligten Materialien. Es liegt

also nahe, die experimentelle Parameterstudie zumindest teilweise durch eine Simulation zu ersetzen, auch wenn aufgrund der schwer vorhersagbaren, elektrischen Effekte nicht vollständig auf Experimente verzichtet werden kann.

Einfache Fälle wie die Vorhersage der Reflexion von Licht am ebenen Luft–Glas–Übergang lassen sich noch mithilfe der Fresnelgleichungen von Hand ausrechnen. Das komplexe Zusammenspiel mehrerer Dünnschichten hingegen, wie es in einer CIGS-Solarzelle der Fall ist, erfordert numerische Verfahren. Die Annahme ideal glatter Schichten ermöglicht es die Simulation auf eine räumliche Dimension zu beschränken und die Feldverteilung im Bauteil durch sogenannte Transfermatrizen (siehe 2.6.1) mit geringen Rechenaufwand zu ermitteln. CIGS-Zellen sind jedoch aufgrund ihrer polykristallinen Beschaffenheit relativ uneben<sup>[94]</sup>, sodass die Reduktion auf einen eindimensionalen Schichtstapel nur begrenzt gültig ist. Um dieser räumlichen Inhomogenität Rechnung zu tragen, bedarf es einer Simulationsmethode mit zwei oder drei Raumdimensionen. Das Mittel der Wahl lautet in diesem Fall FDTD (Finite Difference Time Domain, zu Deutsch Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich), hat aber den großen Nachteil immensen Rechenaufwandes. Für Strukturen deutlich größer als die Wellenlänge des Lichts kann aber die Wellennatur vernachlässigt werden und ermöglicht die Anwendung rein strahlenoptischer Modelle. Die Methode der Strahlverfolgung (engl. Raytracing) ermöglicht somit die Untersuchung von Mikrostrukturen, wie sie unter 2.3.3 behandelt werden. Im Folgenden sollen diese drei in dieser Arbeit angewandten optischen Simulationsmethoden erläutert werden. Aufbauend auf der mittels FDTD simulierten orts aufgelösten Absorption erfolgt in 2.6.4 zusätzlich die Beschreibung einer einfachen elektrischen Modellierung der EQE und der Kurzschlussstromdichte, deren Anwendung auf ein Schichtdickenoptimierungsproblem in 2.6.5 dargestellt wird, zudem wird der Einfluss der CIGS-Oberflächenrauigkeit diskutiert.

### **2.6.1 Transfermatrixmethode**

Die Transfer-Matrix-Methode stellt ein effizientes Werkzeug für die Berechnung von Feldverteilungen in ebenen Dünnschichten dar. Sie ist somit geeignet Optimierungsprobleme wie etwa die Berechnung eines mehrlagigen Antireflex-Schichtsystems durchzuführen. Die hier aufgeführte Herleitung für den Fall senkrechten Lichteinfalls erfolgt in ähnlicher Vorgehensweise wie in <sup>[115]</sup>. Aus der Stetigkeit paralleler Feldkomponenten an Grenzflächen und dem aus den Maxwellgleichungen folgenden Zusammenhang zwischen E- und H-Feld über den Brechungsindex  $n$ , lässt sich der optische Übergang zwischen zwei Materialien in folgender Weise darstellen:

$$D_i \begin{pmatrix} E_{i,R}^+ \\ E_{i,R}^- \end{pmatrix} = D_{i+1} \begin{pmatrix} E_{i+1,L}^+ \\ E_{i+1,L}^- \end{pmatrix} \quad 2.23$$

Dabei ist  $E$  das elektrische Feld, und es stehen die Indizes + und - für die Propagationsrichtung der Welle,  $i$  bzw.  $i + 1$  für die jeweilige Dünnschicht sowie  $R$  und  $L$  für die rechte bzw. linke Seite der Grenzfläche.  $D$  ist dabei definiert durch

$$D_i = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_i & -n_i \end{pmatrix}, D_{i+1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_{i+1} & -n_{i+1} \end{pmatrix}, \quad 2.24$$

wobei die oberen Matrixeinträge aus den Stetigkeitsbedingungen des E-Feldes und die unteren aus denen der H-Felder resultiert. Das negative Vorzeichen trägt dem umgekehrten Energiefluss für rückwärtslaufende Wellen Rechnung. Die Definition von

$$D_{i,i+1} = D_i^{-1} D_{i+1} \quad 2.25$$

ermöglicht es, Gleichung 2.23 in

$$\begin{pmatrix} E_{i,R}^+ \\ E_{i,R}^- \end{pmatrix} = D_{i,i+1} \begin{pmatrix} E_{i+1,L}^+ \\ E_{i+1,L}^- \end{pmatrix} \quad 2.26$$

umzuformen. Mithilfe der Fresnelschen Formel für senkrechten Einfall 2.9 wird Gleichung 2.25 zu:

$$D_{i,i+1} = \frac{1}{t_{i,i+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{i,i+1} \\ r_{i,i+1} & 1 \end{pmatrix} \quad 2.27$$

Die Propagation durch die einzelne Schicht lässt sich ebenfalls als Matrix darstellen:

$$\begin{pmatrix} E_{i,R}^+ \\ E_{i,R}^- \end{pmatrix} = P_i \begin{pmatrix} E_{i,L}^+ \\ E_{i,L}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\frac{2\pi j n d_i}{\lambda_0}} & 1 \\ 1 & e^{-\frac{2\pi j n d_i}{\lambda_0}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i,L}^+ \\ E_{i,L}^- \end{pmatrix} \quad 2.28$$

Dabei ist  $j = \sqrt{-1}$ ,  $d_i$  die Schichtdicke der  $i$ -ten Schicht und  $\lambda_0$  die Vakuumwellenlänge der elektromagnetischen Welle. Somit kann die Propagation durch den kompletten Schichtstapel durch Matrixmultiplikationen dargestellt werden:

$$\begin{pmatrix} E_{0,R}^+ \\ E_{0,R}^- \end{pmatrix} = \left( \prod_{i=1}^N D_{i,i-1} P_i \right) D_{N,N+1} \begin{pmatrix} E_{N+1,L}^+ \\ E_{N+1,L}^- \end{pmatrix} \quad 2.29$$

Unter der Annahme, dass das Licht nur von einer Seite einläuft und die Amplitude des Lichts beim Austritt 1 beträgt, kann letzter Term aus Gleichung 2.28 geschrieben werden als:

$$\begin{pmatrix} E_{N+1,L}^+ \\ E_{N+1,L}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 2.30$$

Dadurch kann, unter der Voraussetzung, dass alle komplexen Brechungsindizes bekannt sind, die gesamte Feldverteilung im Schichtstapel für senkrechten Lichteinfall berechnet werden. Für schrägen Lichteinfall müssen zusätzlich noch die Polarisierungen des Lichtes senkrecht und parallel zur Einfallsebene berücksichtigt werden sowie die gemäß des Snelliusschen Brechungsgesetz verlängerten Lichtwege in den Propagationsmatrizen  $P_i$ .

Die in dieser Arbeit verwendete TMM-Software „WVASE“ von J.A. Woollam ist in der Lage, winkelaufgelöste Reflexions- und Transmissionsspektren sehr effizient zu berechnen. So benötigt die Berechnung der Reflexionsspektren einer CIGS-Zelle für 90 verschiedene Einfallswinkel, zwei Polarisationsrichtungen und über 100 Wellenlängen nur wenige Sekunden. Dadurch ist es möglich, die Software für mehrdimensionale Parametersuchläufe einzusetzen.

Ein Nachteil der TMM ist jedoch, dass sie nur für eindimensionale Schichtabfolgen eingesetzt werden kann. Allerdings ist es unter Inkaufnahme erhöhter Rechenzeiten möglich, eine Art Rauigkeit bzw. einen Schichtdickenverlauf zu modellieren. Dabei werden eine oder mehrere Schichten als nicht homogen dick betrachtet. Eine Mittelung vieler einzelner Berechnungen für unterschiedliche Schichtdicken führt dann zu einem Spektrum, in dem bestimmte Interferenzen „ausgewaschen“ bzw. abgeschwächt erscheinen im Vergleich zum perfekt homogenen Fall. Um einen hinreichend realistischen Effekt zu erzielen, empfiehlt sich die Mittelung über hundert bis einige tausend Schichtdicken. Allerdings ist es nicht möglich, Effekte wie Streuung und Beugung realistisch abzubilden. Dafür sind deutlich rechenintensivere, auf finiten Elementen basierende Simulationsmethoden notwendig.

Für Schichten mit einer makroskopischen Dicke verschwinden die Interferenzen in der Regel aus gemessenen Reflexions- und Transmissionsspektren. Das hat drei Ursachen. Zum einen rücken Maxima und Minima der Interferenzen immer näher aneinander, je dicker eine Schicht wird, d. h. die spektrale Dichte der Interferenzen ist proportional zur Schichtdicke und übersteigt ab einem gewissen Punkt das Auflösungsvermögen des zur Messung benötigten Monochromators. Zweitens führen minimale Abweichungen von einer perfekt planaren Oberfläche zu Weglängenänderungen des Lichts innerhalb der Schicht, die groß genug sind um Interferenzen auszuwaschen. Drittens besitzt bereits das eingestrahelte Licht

eine gewisse Divergenz, d.h. es liegt bereits eine gewisse Winkelverteilung vor, die selbst bei einer perfekt planaren Oberfläche die Interferenzen verschwinden ließe. Das Beispiel der gemessenen Reflexion an einem beidseitig polierten Siliziumwafer zeigt, dass unter hinreichend idealen Messbedingungen die Interferenzen selbst für eine makroskopische Schichtdicke von 0,525 mm noch vorhanden sein können. Für weniger ideale Schichten wie zum Beispiel ein Substrat aus Floatglas sind diese Interferenzen jedoch nicht mehr beobachtbar. Die dafür verantwortlichen Nichtidealitäten müssen in einer TMM-Simulation berücksichtigt werden, d. h. zum Beispiel über eine gewisse Anzahl an verschiedenen Schichtdicken zu mitteln. Anderenfalls bekäme man sehr stark verrauschte Ergebnisse, da die Berechnungen immer an diskreten Wellenlängenpunkten stattfinden, die zufällig auf Intensitätsmaxima oder -minima fallen können. Abbildung 20 veranschaulicht diese Problematik des Übergangs zur inkohärenten Optik.

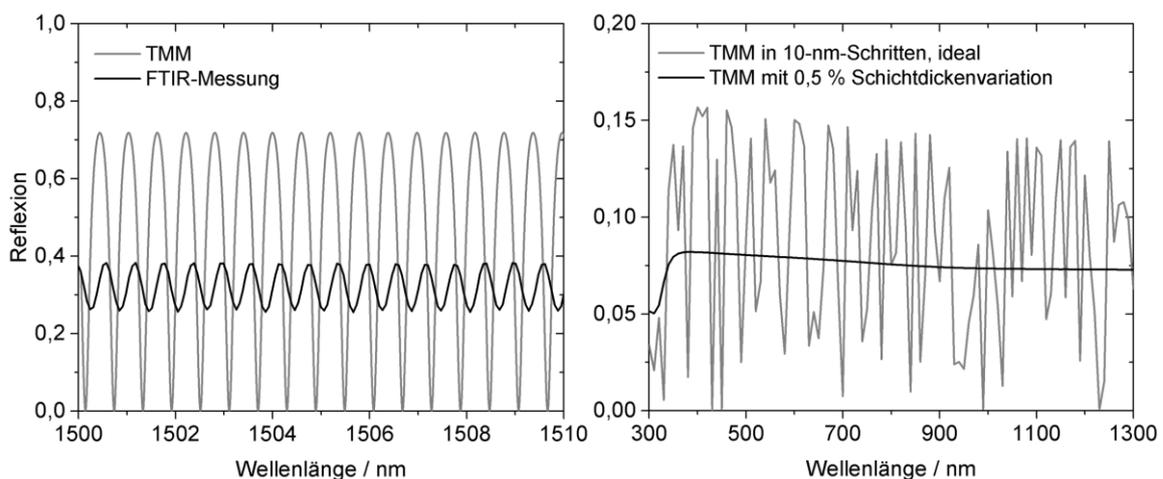


Abbildung 20: Messung und TMM-Simulation der Reflexion eines 525 µm dicken Siliziumwafers (links) und die simulierte Reflexion einer 1 mm dicken Glasscheibe (rechts). Die diskreten Simulationsschritte können auf Interferenzminima und -maxima liegen, was zu einem stark verrauschten Ergebnis führt (graue Linie). Mittelt man jedoch über 10000 Schichtdicken, die eine Varianz von 0,5 % zeigen, erhält man eine Kurve, die dem klassisch zu erwartendem Ergebnis entspricht (schwarze Linie).

## 2.6.2 Raytracing

Der Begriff „Raytracing“ bezeichnet computergestützte Verfahren, mit denen sich dreidimensionale Lichtverteilungen nach den Gesetzen der geometrischen Optik berechnen lassen<sup>[116]</sup>. Einerseits lassen sich die Algorithmen zur photorealistischen Darstellung am Computer generierter Grafiken nutzen, andererseits stellt Raytracing ein mächtiges Werkzeug dar um physikalische und ingenieurwissenschaftliche Probleme zu bearbeiten. Nicht nur abbildende Optiken können so berechnet werden, sondern auch Reflexions- und Transmissionseigenschaften von mikrostrukturierten Oberflächen, wie es in dieser Arbeit geschieht. Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Raytracing ist, dass die untersuchten Strukturen

deutlich größer als die Wellenlänge des Lichts sind und sich somit wellenoptische Effekte vernachlässigen lassen.

Da ein Grundprinzip von Raytracingalgorithmen die analytische Bestimmung der Orte ist, an denen Lichtstrahlen mit Körpern wechselwirken, geschieht die Modellierung der Körper durch analytisch definierte Geometrien. Relativ einfach lassen sich auf diese Weise Elemente wie sphärische Linsen und Spiegel definieren, die Oberflächen komplizierterer Objekte wie sogenannte Freiformoptiken können aber auch durch die Anwendung von Splines<sup>[117]</sup> modelliert werden. Neben den zu untersuchenden Geometrien benötigt die Simulation weitere Objekte wie Lichtquelle, Absorber und Empfänger. Während die ersten beiden Anfang und Ende der Strahlen definieren, zeichnet ein Empfänger Strahleigenschaften auf, wie zum Beispiel Anzahl oder Winkelverteilung der durch eine Ebene laufenden Strahlen. Für die Lichtquelle muss definiert sein, wie viele Strahlen mit welcher Wellenlänge, Leistung, Polarisierung und Richtung emittiert werden sollen. Die Simulation selbst läuft so ab, dass nacheinander für jeden Strahl der Weg durch das Modell berechnet wird. Am Schnittpunkt eines Strahls mit einem Objekt wird der weitere Verlauf entschieden. Dabei kann es prinzipiell zu Reflexion, Transmission, Absorption sowie in der Regel einer Richtungsänderung kommen. Sind diese Ereignisse nicht sicher sondern nur zu einem gewissen Prozentsatz wahrscheinlich, wird durch eine entsprechend gewichtete Zufallsentscheidung der Fortgang bzw. das Ende des Strahls ermittelt. Die dafür nötigen Objekt- bzw. Oberflächeneigenschaften können entweder komplett frei vom Benutzer festgelegt werden – d. h. jeder Wellenlänge für jeden Einfallswinkel eine Wahrscheinlichkeit für Reflexion- und Transmission in beliebige Raumrichtungen zugewiesen werden – oder durch physikalische Gesetze basierend auf dem Brechungsindex des Objekts definiert sein. Die Simulation endet, wenn alle Strahlen absorbiert wurden oder im Unendlichen verschwunden sind. Je nach verwendetem Empfänger erhält man als Ergebnis eine Strahlanzahl, die durch eine definierte Geometrie geflossen ist sowie zusätzliche Informationen wie Winkel- und Wellenlängenverteilung. Die Simulationsdauer ist neben der verwendeten Strahlanzahl auch davon abhängig, wie viele Wechselwirkungen auftreten. Um konvergente Ergebnisse zu erhalten, sind oft einige Millionen Strahlen notwendig, was bei komplexen Geometrien den Rechenaufwand selbst auf modernen Computern zu einem Flaschenhals werden lassen kann. Ein großer Vorteil des Raytracings ist die gute Parallelisierbarkeit, da Strahlverläufe voneinander unabhängig berechnet werden können. Es empfiehlt sich also die Verwendung von Multi-CPU-Systemen.

### 2.6.3 Finite Difference Time Domain

Die Methode finiter Elemente im Zeitbereich (engl. finite difference time domain, FDTD) basiert darauf, dass die Ausbreitung elektromagnetischer Felder in Materie über die Lösung der Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) = \rho(\mathbf{x}, t) \quad 2.31$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}, t) = 0 \quad 2.32$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{x}, t) \quad 2.33$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) \quad 2.34$$

für kleine Bereiche schrittweise berechnet wird<sup>[118]</sup>. Aus einer zeitlichen Änderung des **E**- bzw. **D**-Feldes resultiert ein Wirbel im **B**- bzw. **H**-Feld und umgekehrt. Diese Verknüpfung der beiden Feldtypen erfolgt in der FDTD-Methode über die Definition der sogenannten Yee-Zelle:

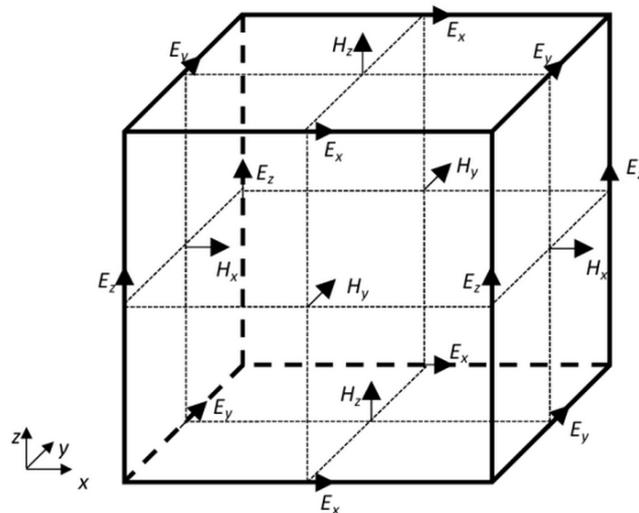


Abbildung 21: Yee-Zelle<sup>[119]</sup>.

Der Simulationsbereich wird gebildet aus einem Netz von Yee-Zellen. Für die Berechnung der Divergenz des **D**-Feldes der ersten und des Vektorprodukts der beiden letzten Maxwellgleichungen wird dabei anstelle von Differentialen ein Differenzenquotient verwendet, der sich aus den Feldwerten benachbarter Yee-Zellen ergibt:

$$\frac{\partial D_y}{\partial x} \approx \frac{1}{\delta} (D_y(x + \delta, y) - D_y(x, y)) \quad 2.35$$

$\delta$  entspricht dabei der Länge einer Seite der Yee-Zelle. Auf diese Weise können zu den zum Zeitpunkt  $t_n$  bekannten **D**-Feldwerten die Werte des **H**-Feldes für den Zeitpunkt  $t_{n+\frac{1}{2}}$  errechnet werden, und anschließend daraus und unter Beachtung vorhandener Ladungsverteilungen wieder die Werte des **D**-Feldes zum Zeitpunkt  $t_{n+1}$ , und so weiter.

Diese Approximation der zeitlich-räumlichen Feldentwicklung ist nur dann gültig, wenn die Abmessung der Yee-Zelle hinreichend klein ist:

$$\delta_{max} = \frac{1}{10} \lambda \quad 2.36$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlängen des Lichts im Medium ist. Für die Berechnung der Ausbreitung von Licht mit einer Vakuumwellenlänge von  $\lambda_0 = 460 \text{ nm}$  in einem auf Silizium basierenden Halbleiterbauelement<sup>[106]</sup> dürfte die Seitenlänge der Yee-Zelle also höchstens  $\delta = 10 \text{ nm}$  betragen. Somit ergäben sich für ein  $1 \mu\text{m}^3$  fassendes Simulationsvolumen eine minimale Anzahl von einer Million Yee-Zellen. Je kleiner die Yee-Zelle ist, desto kleiner wird auch der Zeitschritt  $\delta_t$ ,

$$\delta_t \leq \frac{\delta}{c} \quad 2.37$$

und desto mehr Zeitschritte sind erforderlich, um eine bestimmte Zeitspanne zu simulieren. Der Aufwand an Rechenleistung ist also proportional zu  $\delta^{-4}$ , sodass sehr schnell die Grenzen des technisch Machbaren erreicht werden können.

Für die Simulation sind folgende Eingangsparameter notwendig:

- Die zwei- oder dreidimensionale Geometrie der zu simulierenden, physikalischen Objekte,
- die wellenlängenaufgelösten, komplexen Brechungsindizes der modellierten Materialien, die entweder als Tabelle oder analytisches, physikalisches Modell vorliegen können,

- die Definition der Art der Lichtquelle sowie des zu simulierenden Spektrums und die Anzahl an Wellenlängenpunkte,
- das Simulationsgitter sowie der Algorithmus, nach dem der Brechungsindex für den Fall von Zellen an Materialgrenzflächen berechnet werden soll,
- die Wahl der aufzuzeichnenden Daten. Prinzipiell könnte man zu jedem Gitterpunkt, zu jeder Wellenlänge und zu jedem Zeitpunkt die Feldstärken speichern. Da diese Datenfülle in der Regel aber nicht für das Ergebnis relevant ist, werden stattdessen ein-, zwei-, oder dreidimensionale Monitore verwendet, die beispielsweise die Feldstärke an einem Punkt, den Energiefluss durch eine Ebene oder die Absorption in einem Volumen zeitaufgelöst oder zeitlich integriert festhalten können. Abbildung 22 zeigt einen zweidimensionalen Querschnitt durch eine modellierte CIGS-Solarzelle. Dargestellt sind einerseits der orts aufgelöste Realteil des Brechungsindex sowie die berechnete, zeitlich integrierte Absorption von Licht unterschiedlicher Wellenlängen. Die Oberflächenrauigkeit des CIGS-Schicht führt zu einer deutlichen räumlichen Inhomogenität der Absorption.
- Die Randbedingungen. Zur Auswahl stehen unter anderem absorbierende, perfekt reflektierende und periodische Randbedingungen. Insbesondere absorbierende Randbedingungen sind dabei schwierig zu realisieren und werden durch ein Vielschichtsystem sogenannter impedanzangepasster „Perfectly Matched Layers“ (PML) modelliert.

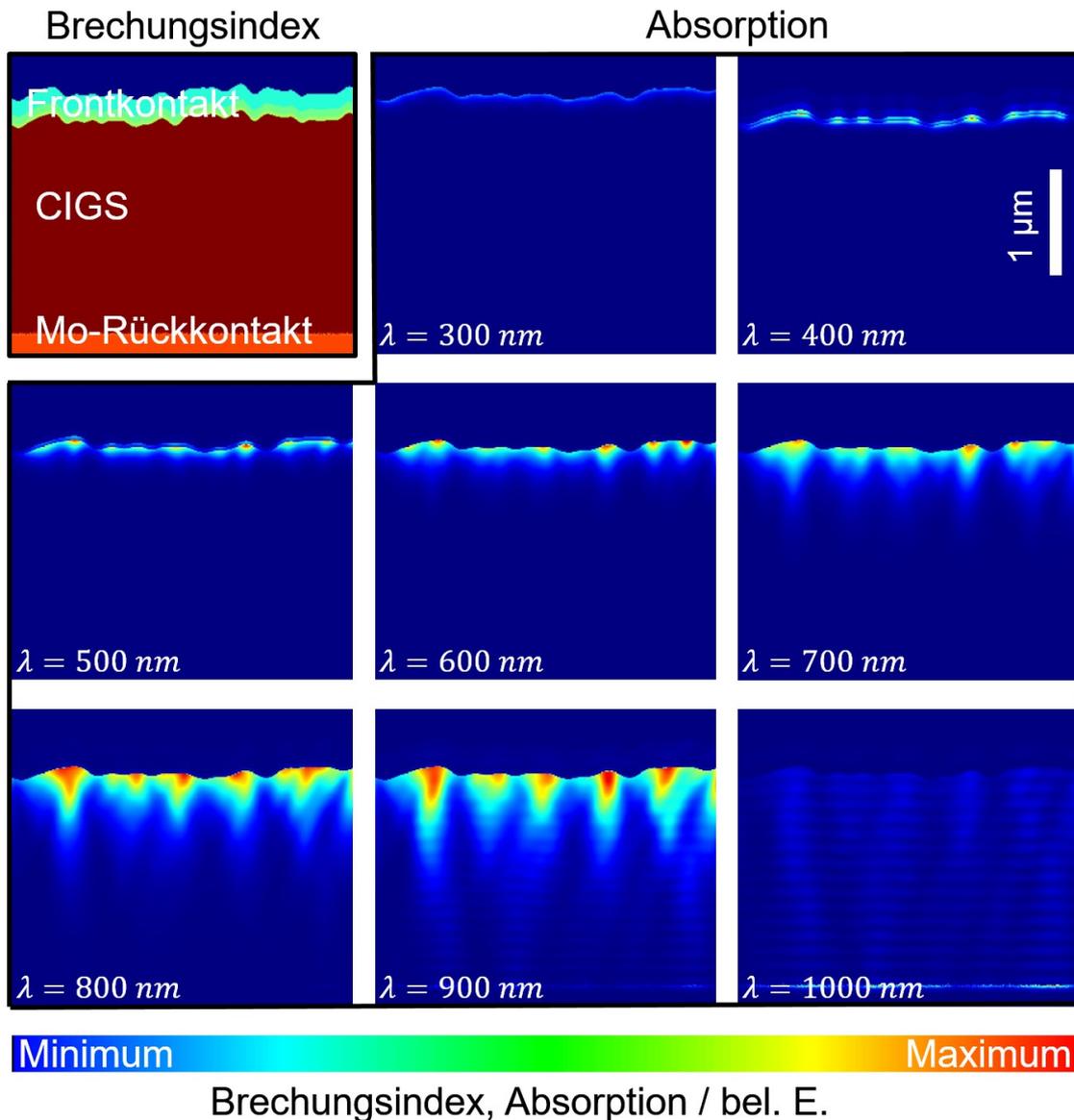


Abbildung 22: Wellenlängenabhängigkeit der orts aufgelösten Absorption. Zu sehen ist oben links der für die FDTD-Simulation verwendete Verlauf des Realteils des Brechungsindexes einer CIGS-Solarzelle im Querschnitt (hier dargestellt bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1000 \text{ nm}$ ). Er reicht von  $n = 1$  (dunkelblau) bis  $n \approx 3$  (dunkelrot). Die restlichen Bildsegmente zeigen die orts aufgelöste Absorption für Wellenlängen von  $\lambda = 300 \text{ nm}$  (oben Mitte) bis  $\lambda = 1000 \text{ nm}$  (unten rechts). Die lineare Farbskala verläuft von dunkelblau (keine Absorption) bis dunkelrot (höchste Absorption), eine Seitenlänge entspricht  $3 \mu\text{m}$ . Während die Absorption der UV-Strahlung komplett in den Fensterschichten stattfindet, gelangt infrarotes Licht bis zum Rückkontakt der Solarzelle. Die lateralen Inhomogenitäten in der Absorption gehen auf die Oberflächenrauigkeit zurück, die zu lokalen Feldüberhöhungen führt.

#### 2.6.4 Simulation von EQE und Kurzschlussstromdichte

Die wichtigste physikalische Größe im Lichtmanagement stellt die Absorption dar. In großen Teilen dieser Arbeit wird der Absorptionsgrad der Solarzelle als Bewertungsfaktor für die Wirksamkeit der untersuchten Maßnahmen verwendet. Die Gültigkeit der Annahme ei-

ner allgemeinen Korrelation zwischen der Anzahl an absorbierten Photonen und extrahierten Elektronen ist sicher nicht von der Hand zu weisen, jedoch kann eine differenziertere Analyse, *wo genau* die Absorption stattfindet, die Vorhersage des zu erwartenden Wandlungswirkungsgrades der Solarzelle präzisieren. Wie in Abschnitt 1.2 erläutert, zeigen die Fensterschichten in manchen Spektralbereichen eine parasitäre Absorption, die nicht oder nur zu einem sehr geringen Teil zum extrahierbaren Photostrom beiträgt. Darüber hinaus weist der CIGS-Absorber an sich eine räumlich inhomogene Sammlungseffizienz der generierten Ladungsträger auf. Je weiter die Erzeugung der Ladungsträger von der Raumladungszone entfernt stattfindet, desto wahrscheinlicher ist eine Rekombination. Das liegt daran, dass die Elektronen als Minoritäten eine relativ kurze Lebensdauer im p-dotierten CIGS haben. Je größer die mittels Diffusion zu überwindende Distanz zum n-dotierten Bereich am Frontkontakt ist, desto höher ist das Rekombinationsrisiko. Zudem besteht an der Grenzfläche zum metallischen Rückkontakt die Gefahr, über Zustände innerhalb der Bandlücke zu relaxieren. Eine Möglichkeit, dieses Verhalten zu simulieren, besteht in der Anwendung numerischer Drift–Diffusions Modelle<sup>[120–122]</sup>. Diese erfordern jedoch die Kenntnis über zahlreiche Materialparameter wie Trap- und Dotierdichten, Bandverläufe und Mobilitäten. Da diese Parameter stark vom Herstellungsverfahren abhängen<sup>[123]</sup> hätten diese zuvor für die betrachteten CIGS-Zellen experimentell gewonnen werden müssen, was mit einem erheblichen Aufwand verbunden wäre. Ein weniger komplexer Ansatz zur Modellierung von Kurzschlussstrom und EQE besteht darin, dass man eine empirisch ermittelte Sammlungseffizienz verwendet. Diese besteht aus einer Funktion mit Werten zwischen 0 und 1, die nur von der vertikalen Position im Absorber abhängt. Neben der Kenntnis dieser z-abhängigen Sammlungsfunktion muss noch der Ort der Absorption bekannt sein. Jedem absorbierte Photon kann so abhängig von seiner Entfernung zum Front- und Rückkontakt eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden, mit der das von ihm angeregte Elektron gesammelt werden kann:

$$f(z) = \begin{cases} p_{bottom} + \exp\left(\ln(1 + p_{top} - p_{bottom})\left(\frac{z}{d}\right)\right) - 1, & 0 \leq z < z_d \\ p_{top}, & z_d \leq 0 < z_{pn} \end{cases} \quad 2.38$$

Dabei gibt  $f(z)$  die Sammlungseffizienz an,  $p_{bottom}$  ist die Wahrscheinlichkeit der Sammlung am Rückkontakt, die exponentiell bis zum Ende der Raumladungszone bei  $z_d$  ansteigt.

Über die komplette Raumladungszone kann von einer konstanten Sammlungswahrscheinlichkeit von  $p_{top}$  ausgegangen werden. Da die simulierten Absorptionsdaten für jeden vorgegeben Wellenlängenpunkt separat gespeichert werden, lässt sich eine wellenlängenabhängige Kurzschlussstromdichte, also die EQE, berechnen (siehe Abbildung 24). Abbildung 23 zeigt den qualitativen Verlauf der Sammlungseffizienz mit der exemplarisch dargestellten simulierten Absorption bei  $\lambda = 900$  nm. Eine Gewichtung des AM1,5-Photonenflusses mit der EQE ergibt letztendlich die experimentell zu erwartende Kurzschlussstromdichte unter STC.

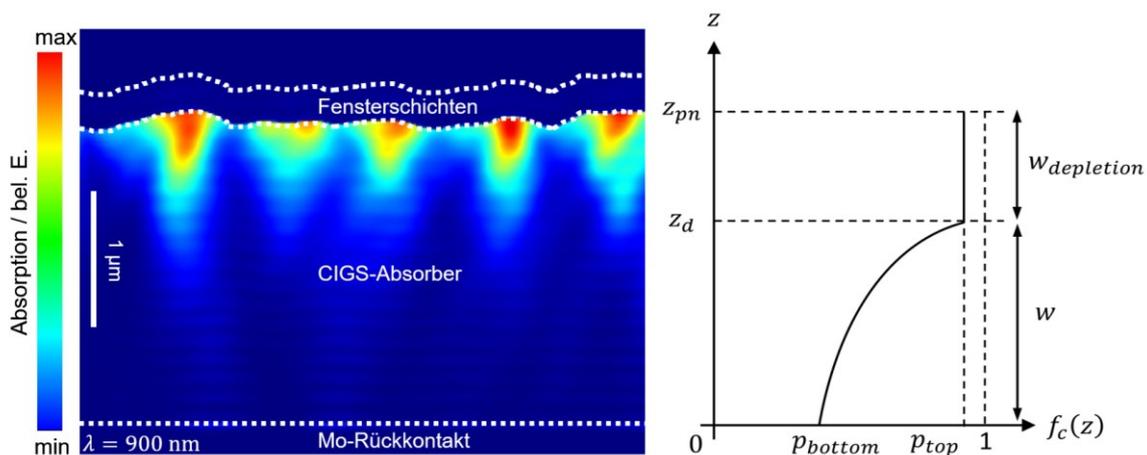


Abbildung 23: Die orts- und wellenlängenaufgelöste Absorption (links) wird in Abhängigkeit des  $z$ -Wertes mit der Sammlungseffizienz (rechts) gewichtet. Eine anschließende Summation über alle Orte ergibt den Wert der EQE für die jeweilige Wellenlänge.

Diese Methode kommt zur Berechnung der im folgenden Unterabschnitt (2.6.5) und in Kapitel 4 dargestellten Kurzschlussstromdichten zum Einsatz. Mittels Elektronenstrahlinduzierten-Strom-Messungen (EBIC) ließe sich die orts aufgelöste Sammlungseffizienz experimentell ermitteln. In dieser Arbeit wurde jedoch aus Zeitgründen eine orts aufgelöste Sammlungseffizienz verwendet, die auf einer Anpassung an experimentelle EQE-Daten beruhte. Für den Fall einer hohen Rekombinationsrate am CIGS-Mo-Übergang ist zu erwarten, dass die Sammlungseffizienz jenseits der Raumladungszone noch stärker abfällt, während die Implementierung eines Elektronenreflektors am Rückkontakt in Form eines Rückseitenfeldes zu einem schwächeren Abfall führen kann. Eine detaillierte Diskussion der Erstellung des Modells in Lumerical FDTD-Solutions® und der Skripte zur Berechnung von EQE und Kurzschlussstromdichte sind den Masterarbeiten von Jonathan Lehr<sup>[124]</sup> und Benjamin Fries<sup>[125]</sup> zu entnehmen.

### 2.6.5 Anwendung: Dünne Antireflexschichten

Die gängigste Methode der Reflexminderung an Oberflächen ist die Aufbringung einer Dünnschicht oder mehrerer Dünnschichten aus nicht-absorbierenden Materialien. Wie unter 2.3.1 beschrieben, ist das zugrundeliegende Prinzip die Ausnutzung destruktiver Interferenz zur Auslöschung reflektierter Lichtwellen. Die Reflexionsverluste am Fenster einer CIGS-Solarzelle betragen etwa 6,2 % der einfallenden Photonen für  $500 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$  für senkrechten Lichteinfall (für einen Vergleich mit verschiedenen Konfigurationen siehe Kapitel 3.7). Für das Erreichen von Rekordwirkungsgraden unter STC ist es also naheliegend, dieses Potential an zusätzlich möglicher Absorption maximal auszuschöpfen. Das für Hocheffizienzzellen im Labormaßstab eingesetzte ARC besteht standardmäßig aus einer ca. 105 nm dicken  $\text{MgF}_2$ -Schicht, die auf die fertige, schon mit Stromsammelungsfingern (Current Collecting Grid, CCG) versehenen Zelle mittels thermischen Verdampfens aufgebracht wird. Trotz dieser Maßnahme gehen jedoch immer noch 1,4 % der Photonen im genannten Wellenlängenbereich durch Reflexion verloren, weshalb in diesem Kapitel der Frage nachgegangen wird, inwiefern sich dieses ARC durch Variation der Schichtdicke oder des Brechungsindex verbessern ließe. Als Gütefaktor dieser Untersuchung soll dabei jedoch nicht die Anzahl an reflektierten Photonen dienen, sondern die in Abschnitt 2.6.4 beschriebene, simulierte Kurzschlussstromdichte. Auf diese Weise wird vermieden, parasitäre Absorption der Fensterschichten oder des Rückkontakts, welche ebenfalls die Reflexion verringern können, als „gut“ zu bewerten. Außerdem wird über die Sammlungseffizienz eine Gewichtung des Ortes der Absorption in der CIGS-Schicht ermöglicht um Rekombinationsverluste zu berücksichtigen. Abbildung 24 zeigt simulierte und gemessene EQE, sowie die simulierte, ungewichtete Absorption in der CIGS-Schicht mit und ohne  $\text{MgF}_2$ -Beschichtung. Die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist das Resultat der Anpassung der Sammlungseffizienz. Die angepassten Parameter waren dabei die Sammlungswahrscheinlichkeit mit  $p_{bottom} = 0,1$  am Rückkontakt und  $p_{top} = 0,94$  in der 400 nm weiten Raumladungszone. Außerdem wurde für den komplexen Brechungsindex der CIGS-Schicht ein konstanter GGI-Wert (Galliumgehalt/(Gallium- + Indiumgehalt), jeweils in Atomprozent) von 32 % angenommen; die Implementierung eines GGI-Gradienten gemäß experimentell ermittelter Daten führte hingegen zu keiner genaueren Modellierung der EQE und wurde deshalb nicht weiter angewendet. Der Einfluss der verwendeten Sammlungseffizienz zeigt sich besonders im infraroten Spektralbereich, wo der Abstand zwischen simulierter Absorption und EQE größer wird als es zum Beispiel für  $\lambda = 600 \text{ nm}$  der Fall ist. Das liegt daran, dass sich die Absorption für Licht längerer Wellenlängen immer weiter Richtung Rückkontakt verlagert und die dort generierten Ladungsträger weniger effizient

gesammelt werden. Ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Form der EQE ist die Oberflächenrauigkeit der CIGS-Schicht. Das durch Dünnschichtinterferenzen in den Fensterschichten verursachte lokale Minimum der charakteristischen „M“-Form wird mit steigender Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{rms}$  ausgewaschen und die simulierte Kurzschlussstromdichte steigt kontinuierlich an. Die Reflexionsminderung beruht dabei sowohl auf dem Effekt eines graduellen, effektiven Brechungsindexverlaufs als auch auf Mehrfachreflexionen, da die Größenskala der Rauigkeit in einem Bereich zwischen der Anwendbarkeit strahloptischer und effektiver, in der Subwellenlängenskala gültiger Konzepte liegt.

Aus optischer Sicht wäre also eine möglichst raue CIGS-Oberfläche wünschenswert. Allerdings würde die damit einhergehende Oberflächenvergrößerung die Bemühungen um eine Grenzflächenpassivierung<sup>[17,126,127]</sup> konterkarieren.

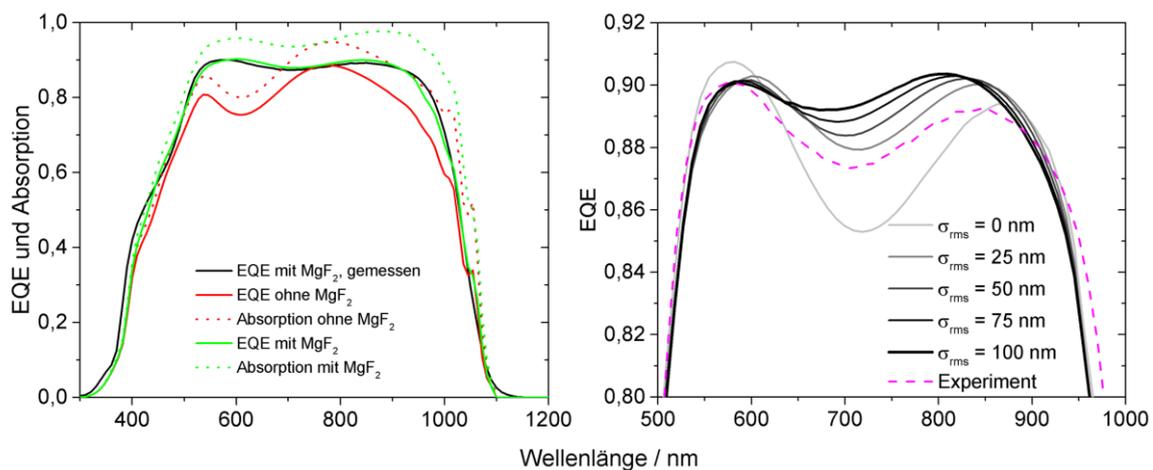


Abbildung 24: Vergleich von gemessener (schwarze Linie) und simulierter (alle anderen Linien) EQE (links) und Einfluss der Rauigkeit auf die simulierte EQE (rechts). Mit zunehmender Rauigkeit verschwindet die Absenkung bei 700 nm, was an der Auswaschung der Interferenzen in den Fensterschichten liegt. Die EQE wurde am ZSW gemessen.

Abbildung 25 zeigt Fotografien eines der CIGS-Zelle entsprechenden Schichtstapels mit und ohne MgF<sub>2</sub>-Beschichtung. Die in (b) zu sehende, bräunliche Färbung des beschichteten Bereichs zeigt die eingeschränkte Breitbandigkeit und Winkeltoleranz des Einfach-ARCs. Die Bezeichnung „Einfach-ARC“ impliziert, dass durch die Interferenzen innerhalb einer einzelnen, speziellen Schicht die Reflexion zwischen Umwelt und Bauteil verringert wird. Im Falle der 105 nm dicken MgF<sub>2</sub>-Antireflexbeschichtung von CIGS-Solarzellen greift diese Interpretation jedoch deutlich zu kurz, da der gesamte Fensterschichtstapel bestehend aus Puffer- und TCO-Schichten bereits wie ein optischer Resonator wirkt. Das Aufbringen einer weiteren Dünnschicht stellt also mitnichten den relativ einfachen Fall einer normalen  $\lambda/4$ -Schicht dar. Stattdessen handelt es sich um ein komplexes Zusammenspiel aller dieser Schichten, mit ihren unterschiedlich spektral abhängigen Brechungsindizes und

teilweiser Absorption im UV- oder IR-Bereich, was einen weiteren Grund für die hier angewandte numerische FDTD-Methode ist.

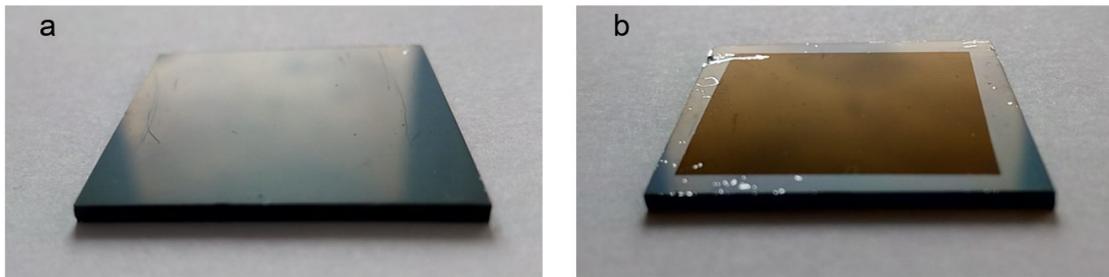


Abbildung 25: Optischer CIGS-Dummy ohne (a) und mit (b)  $\text{MgF}_2$ -Antireflexbeschichtung.

Neben der Frage, was für eine ARC-Schichtdicke optimal ist, soll untersucht werden, ob das verwendete Material  $\text{MgF}_2$  die beste Lösung ist. Da die Brechungsindizes von Dielektrika wie  $\text{MgF}_2$  und  $\text{SiO}_2$  relativ konstant über den relevanten Wellenlängenbereich von 400 nm – 1100 nm sind und praktisch keine Absorption zeigen<sup>[79,128]</sup>, wurde für die Suche nach dem optimalen Material für ein Einfach-ARC ein spektral invarianter, rein reeller Brechungsindex als variabler Simulationsparameter gewählt. Da ein unterschiedlicher Brechungsindex auch eine unterschiedliche optimale Schichtdicke des ARCs zur Folge hat, wurde als zweiter variabler Simulationsparameter die ARC-Schichtdicke gewählt. Als Bewertungsfaktor wurde die in 2.6.4 beschriebene Kurzschlussstromdichte verwendet.

Wie Abbildung 26 zeigt, liegt  $\text{MgF}_2$  mit einem Brechungsindex von  $n \cong 1,38$  sowie der typischerweise verwendeten Schichtdicke von 105 nm im Bereich höchster Kurzschlussstromdichte. Als Schlussfolgerung lässt sich ziehen, dass eine relativ hohe Toleranz gegenüber leichten Schichtdickenvariationen und evtl. auftretenden kleinen Änderungen im Brechungsindex zu erwarten ist. Somit scheint eine  $\text{MgF}_2$ -basierte Antireflexbeschichtung gut reproduzierbare Ergebnisse liefern zu können. Zudem bestätigt die gute Übereinstimmung mit der empirischen-experimentell gefundenen optimalen Schichtdicke die Gültigkeit des FDTD-Modells. Neben dieser Standard-ARC-Konfiguration wurde auch die Möglichkeit einer mehrfachen Antireflexbeschichtung mit verschiedenen Dielektrika untersucht. Aufgrund des sehr großen Parameterraums mehrerer variabler Schichtdicken und Brechungsindizes konnte dafür wegen des enormen Rechenaufwandes nicht auf die FDTD-Methode zurückgegriffen werden. Stattdessen wurde mittels TMM eine Schichtabfolge aus 20 nm  $\text{MgF}_2$ , 10 nm  $\text{TiO}_2$  und als oberste Schicht 124 nm  $\text{MgF}_2$  als Optimum ermittelt. Theoretisch sollte damit die spektral gewichtete Reflexion auf  $R = 0,97\%$  reduziert werden können. Im Experiment konnte jedoch kein signifikanter Absorptionsgewinn gefunden werden. Das

Hauptproblem dabei bestand in der hohen Sensitivität des ARCs auf minimale Schichtdickenabweichungen, nicht nur im eigentlichen ARC, sondern auch der darunterliegenden Fensterschichten.

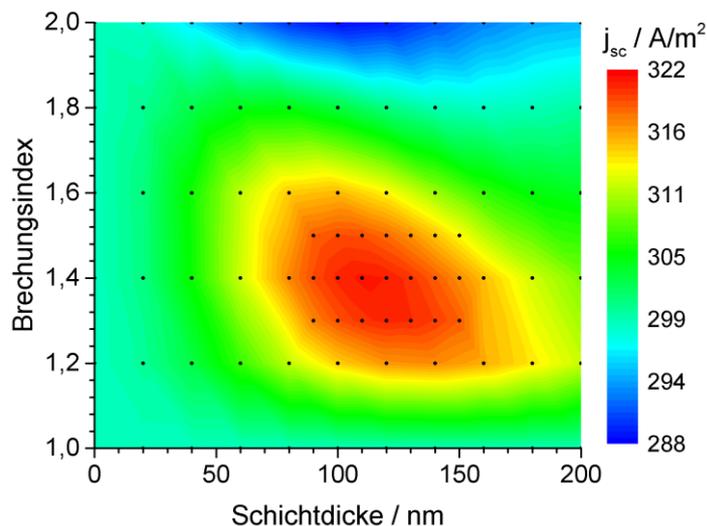


Abbildung 26: Mittels FDTD simulierte Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit des Brechungsindex und der Dicke einer Antireflexbeschichtung auf einer CIGS-Zelle. Die schwarzen Punkte zeigen die simulierten Parameterpaare an.

Aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes, des relativ geringen Gewinnpotentials und der auch in der Literatur berichteten geringen Toleranz gegenüber Schichtdickenvariationen von Mehrfach-ARCs<sup>[82]</sup> wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

Solarmodule sind in aller Regel mit einem optisch dicken, transparenten Material mit einem Brechungsindex von etwa  $n_{Verk.} \cong 1,5$  fensterseitig verkapselt. Die in diesem Kapitel besprochen Ansätze sind hier nur sehr begrenzt anwendbar; ein  $MgF_2$ -ARC auf dem Fensterglas reduziert die gemessene, für  $500 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$  spektral gewichtete Reflexion für senkrechten Einfall von  $R_{CIGS,Verk.} = 4,7 \%$  auf  $R_{CIGS,Verk.+MgF_2} = 2,6 \%$ . Gewichtet man noch das winkelaufgelöste Reflexionsverhalten gemäß Gleichung 2.8, kommt man auf 7,1 % Reflexion. Für einen Vergleich mit weiteren Antireflexmaßnahmen siehe auch Abschnitt 3.7.1.

Dieser hohe, über das Jahr zu erwartende Reflexionsverlust verdeutlicht, dass andere Maßnahmen zur Verbesserung der Lichtsammlung gefragt sind. Das kommende Kapitel beschäftigt sich daher mit dem Ansatz, sich die hervorragenden Lichtsammeleigenschaften von in der Pflanzenwelt vorkommenden Oberflächenstrukturen zunutze zu machen.

## 3 Lichtmanagement mit biomimetischen Oberflächenstrukturen

### 3.1 Einführung

Seit Anbeginn der Menschheit inspiriert uns die Natur mit ihrer Fülle an Formen und Prinzipien zu technologischem Fortschritt. Das „Lernen von der Natur als Anregung für eigenständiges technisches Weiterarbeiten“<sup>[129]</sup>, das wir heute unter den Begriffen „Biomimetik“ und „Bionik“ im Kontext der Hochtechnologie kennen, kann auf eine lange Tradition von Entdeckungen und Erfindungen zurückblicken, die unseren Alltag prägen.

So wurde bereits Mitte des 19. Jahrhunderts in Analogie zur Technik, die Wespen beim Bau ihrer Nester einsetzen, das Holzschliffverfahren entwickelt, durch welches die Papierherstellung ihren industriellen Durchbruch erlebte<sup>[130]</sup>. Im selben Jahrhundert studierte Otto Lilienthal den Vogelflug und konstruierte anhand der gewonnenen Erkenntnisse bemannte Flugapparate und schrieb das Buch „Der Vogelflug als Grundlage der Fliegekunst“<sup>[131]</sup>, welches als wichtigste flugtechnische Veröffentlichung des 19. Jahrhunderts gilt.

Mit der Zeit kamen viele weitere Anwendungen hinzu. Der Klettverschluss etwa nutzt das Prinzip der namensgebenden Klettfrüchte, mittels flexibler Widerhäkchen eine reversible Verbindung mit Textilien eingehen zu können. Die als „Winglet“ bekannten Flügelendscheiben zur Reduktion des induzierten Widerstandes von Flugzeugtragflächen<sup>[132]</sup> wurden analog zu den aufgefächerten Federn entwickelt, die sich an den Flügelenden vieler Vogelarten finden. Und künstliche, mikrometergroße „Riblets“, die wie auf der Haifischhaut den Strömungswiderstand von Oberflächen reduzieren können<sup>[133]</sup>, finden zum Beispiel Anwendung an der Außenhaut von Schwimmanzügen und Segelyachten. Mit der Entwicklung immer höher auflösender bildgebender Verfahren und äquivalenter Herstellungsmethoden eröffnete sich der Biomimetik die Möglichkeit, bis in die Nanometerskala vorzudringen. Prominente Beispiele hierfür sind selbstreinigende Oberflächen, die ähnlich der Lotusblattoberfläche durch eine hierarchische Struktur im Mikro- und Nanometerbereich Wassertropfen einfach abperlen lassen<sup>[134]</sup>, das sog. „Geckotape“, das wie das tierische Vorbild klebstofffreie Haftung ermöglicht<sup>[135]</sup> oder der Mottenaugeneffekt, der die Oberflächenreflexion von Licht fast vollständig unterdrücken kann<sup>[136]</sup>. Die letztgenannten Beispiele lassen sich nur unter Zuhilfenahme von Wellengleichungen verstehen, während die für die makroskopische Welt gültigen Gesetze der klassischen Physik an ihre Grenzen stoßen.

Die Formen und Prinzipien der Natur sind Ergebnis eines permanenten, iterativen Optimierungsprozesses, der Evolution.

Nach dem Prinzip „Survival of the Fittest“ haben sich die Lebewesen unter der Einschränkung ihrer begrenzten Ressourcen (Energie, Nährstoffe) und begrenzten Herstellungsmethoden (Proteinbiosynthese und darauffolgende chemische Reaktionen) perfekt an ihre Lebensräume angepasst um selbst zu überleben und durch erfolgreiche Reproduktion den Bestand der Art zu sichern. Die Anpassung an die sich verändernden Lebensräume geschieht durch zufällige, meist kleine Erbgutveränderungen über Generationen hinweg. Im „Kampf ums Überleben“ hat sich eine große Vielfalt an Arten gebildet, jede auf ihre Weise an die Bedingungen ihrer ökologischen Nische angepasst, was zu einer ebenso großen Vielfalt an Formen und Prinzipien führt.

Die Nutzung von in der Natur gefundenen Strukturen und die Übertragung der damit zusammenhängenden physikalischen Prinzipien auf technische Anwendungen erfordert jedoch ein grundlegendes Verständnis der Funktionsweisen; eine reine Imitation stellt in der Regel einen Holzweg dar. Als Beispiel hierfür kann der missglückte Versuch dienen, durch das Aufkleben von Federn die Flugfähigkeit von Vögeln zu erlangen. Das Motto könnte daher lauten: „Kopieren vor Kopieren“.

In biologischen Nischen mit Extrembedingungen ist es relativ einfach, einen Zusammenhang zwischen Formen und Funktionen der Lebewesen zu finden, wie etwa die thermostabile Polymerase in thermophilen Bakterien der Art *Thermus aquaticus*<sup>[137]</sup> oder die hohlen äußeren Fellhaare bei Eisbären, die sowohl thermische Isolation<sup>[138]</sup> als auch Auftrieb im Wasser bieten. Komplizierter wird es, wenn in einer Nische keine extremen Umweltfaktoren oder Spezialfähigkeiten des Lebewesens vorliegen. Dann stellt das strukturelle und funktionale Optimum des Lebewesens einen Kompromiss aus Anpassungen auf die verschiedenen Einflussfaktoren dar, sodass einer Form nicht mehr eindeutig eine oder zwei Funktionen zuordenbar sind, sondern womöglich zehn oder zwanzig was ein analytisches Verständnis sehr schwierig gestaltet.

Ebenso wie biologische Strukturen müssen auch Solarzellenoberflächen auf eine Vielzahl an Funktionen optimiert sein. Neben einer kostengünstigen Herstellung, chemischer und mechanischer Beständigkeit, der Fähigkeit, Schmutz abzuweisen und Wärme gut abzuführen, beeinflussen vor allem die optischen Eigenschaften, also Lichtsammlung und Lichteinfang, den Ertrag an elektrischer Energie. Die üblichen glatten Fenster von Solarmodulen stellen mitnichten das Optimum dar. Es könnte sich also lohnen, einen Blick in die Natur zu

werfen und zu schauen, was für Lösungen Pflanzen und Tiere für ähnliche Problemstellungen gefunden haben. Deshalb soll im Weiteren der Fokus auf optische Phänomene in der Tier- und Pflanzenwelt gerichtet werden.

### 3.2 Biomimetik in der Optik

Die Reflexion von Licht an Oberflächen transparenter Materialien ist aus zweierlei Hinsicht meist unerwünscht. Erstens läuft es dem Verwendungszweck, der Transparenz, zuwider, da das reflektierte Licht für die Transmission verloren ist. Zweitens kann dieses reflektierte Licht zu unerwünschten Nebeneffekten führen, etwa zur Blendung von Verkehrsteilnehmern oder zu Bildstörungen bei photographischen Aufnahmen. Diese Reflexe lassen sich teilweise unterdrücken, in dem man eine dünne Schicht als Anti-Reflex-Beschichtung (Anti-Reflection Coating, ARC) auf die Oberfläche aufbringt. Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, sind solche Schichten jedoch weder breitbandig, noch winkeltolerant. Bei „entspiegelten“ Brillengläsern sieht man deshalb häufig noch eine grünliche Restreflexion. Diese Art der Antireflexbeschichtung ist also für viele technische Anwendungen unzureichend.

Nachtaktive Insekten hätten ebenfalls Probleme, wenn am Luft–Facettenaugenübergang Reflexionen aufträten. Erstens könnte reflektiertes Licht Fressfeinde anlocken und zweitens würde es die Lichtsensitivität der Augen herabsetzen. Die Motte hat für dieses Problem eine bemerkenswerte Lösung gefunden. Die Oberfläche der Facettenaugen besteht aus kegelförmigen, dichtest gepackten Elementen, die in ihren lateralen Abmessungen kleiner als die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sind<sup>[139]</sup>. Dadurch kann es nicht zu Beugungsphänomenen kommen, lediglich die nullte Ordnung wird transmittiert. Somit kann das Ensemble der Nanostrukturen als effektives Medium betrachtet werden. Aufgrund der sich nach oben verjüngenden Form der einzelnen Struktur verändert sich der effektive Brechungsindex in z-Richtung stetig differenzierbar vom Auge bis zur Luft. Dadurch gibt es keinen Brechungsindexkontrast, an dem eine Reflexion stattfinden könnte.

Die künstliche Nachbildung dieser Strukturen ergibt ebenfalls Oberflächen mit einer relativ breitbandig und omnidirektional reduzierten Reflexion<sup>[55,86,136]</sup>. Außerdem bleibt die Richtungsinformation des transmittierten Lichts erhalten, was für viele optische Anwendungen eine Voraussetzung ist. Für die Anwendung auf Solarzellen hingegen ist dies nicht notwendig, im Gegenteil, eine Entropieerhöhung des Lichts wäre für den Lichteinfang wünschenswert, um möglichst nah an das ergodische Limit des Lichteinfangs heranzukommen<sup>[113,136]</sup>, wie in Abschnitt 2.5 erläutert wurde.

Neben diesem berühmten Mottenaugeneffekt findet man im Tierreich eine Vielzahl an weiteren optischen Effekten. So ist zum Beispiel der Flügel des Glasflügel Schmetterlings *Greta*

oto transparent und wie das Mottenaugenauge äußerst reflexionsarm. Der Effekt basiert jedoch auf Nanosäulen mit hohem Aspektverhältnis und einer gewissen Verteilung an unterschiedlichen Höhen. Zusätzlich stehen diese Nanosäulen auf konischen Podesten, sodass – wie beim Mottenaugenauge – ein Brechungsindexgradient an der Flügeloberfläche entsteht<sup>[140]</sup>. Der Blaue Morphofalter *Morpho rhetenor* wirft durch Nanostrukturen, die im Querschnitt dem Profil eines Tannenbaumes ähneln, nur blaues Licht von den Oberseiten seiner Flügel zurück, sodass ein satter Farbton entsteht<sup>[141]</sup>. Dieses Phänomen ist auch als „strukturelle Farbe“ bekannt, da ohne Farbpigmente, sondern nur durch Ausnutzung strukturbedingter, photonischer Effekte ein winkelstabilen, wellenlängenabhängiges Reflexionsspektrum erzeugt werden kann. Die Westafrikanische Gabunviper *Bitis rhinoceros* stellt optisch gesehen das Gegenteil des Glasflügelschmetterlings da. Sie weist an ihrer Oberfläche ein Farbmuster auf, deren schwarze Flächen mithilfe einer hierarchischen Mikro- und Nanotexturierung nahezu alles Licht absorbieren<sup>[142]</sup>.

Nicht weniger beeindruckend ist die Trickkiste der Pflanzenwelt. So wirft die Beere *Pollia condensata* durch wendeltreppenartig gestapelten Lagen von Mikrofasern nur bestimmte Wellenlängen mit einer bestimmten Polarisation zurück, sodass sich in Abwesenheit von Farbpigmenten ein schillerndes Blau ergibt, das selbst etliche Jahre nach der Ernte nicht ausbleicht<sup>[143]</sup>. Die Oberfläche der Tulpenblüte zeigt durch periodische Cutikularfalten aufgrund von Beugungsphänomenen einen schillernden Farbeindruck, der den Bestäubern zur Orientierung dient<sup>[144,145]</sup>. Solch bemerkenswerte Strukturen stellen keine Ausnahme dar, im Gegenteil, auf der großen Mehrheit der Blütenblattoberflächen finden sich Strukturen im Mikrometer- und Nanometerbereich<sup>[146]</sup>, die deutliche optische Effekte wie Streuung, Beugung und Reflexminderung zeigen.

Schulte et al. haben gezeigt, dass die Antireflexwirkung von Blütenblättern maßgeblich durch Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis begünstigt wird<sup>[6,147]</sup>. Es konnte gezeigt werden, dass diese Strukturen die Bestäubung im Vergleich zu glatten Oberflächen begünstigen<sup>[148]</sup>. Ob das einem besseren Halt der Insekten auf dem Blütenblatt<sup>[149,150]</sup>, einem günstigeren Temperaturverhalten<sup>[151,152]</sup>, optimierten Benetzungseigenschaften<sup>[153]</sup> oder einem satteren Farbeindruck<sup>[146]</sup> zuzuschreiben ist, wurde intensiv am Vergleich einer mutierten Löwenmäulchenvariante (*Antirrhinum mixta* mutants, flache Epidermiszellen) mit der Wildform (*Antirrhinum majus*, konische Epidermiszellen) diskutiert<sup>[154,155]</sup>. Wahrscheinlich ist, dass all diese Eigenschaften als Ergebnis einer Jahrmillionen währenden, multidimensionalen Entwicklung zusammenwirken und der Reproduktion der Pflanzen zuträglich sind.

Wie in 2.3.3 diskutiert wurde, versprechen Oberflächen mit hochaspektigen Mikrostrukturen exzellente Lichtsammlung und -einfang. Im Folgenden soll daher beschrieben werden, wie

die optischen Eigenschaften pflanzlicher Oberflächen analysiert und letztendlich auf Solarzellen übertragen werden.

### **3.3 Methoden zur Analyse biomimetischer Solarzellenoberflächen**

#### **3.3.1 Replikation**

Für die Übertragung von pflanzlichen Oberflächen auf Solarzellen bieten sich zwei Möglichkeiten. Entweder, man analysiert zunächst die Oberfläche, erstellt ein dreidimensionales Datenmodell der Struktur und bildet sie künstlich nach, zum Beispiel durch direktes Laserschreiben<sup>[156]</sup>, oder man wendet eine Replikationstechnik an, um eine 1:1-Kopie zu erstellen.

Für diese Arbeit wurde letzteres Vorgehen gewählt, da es wesentlich einfacher und schneller ist als eine künstliche Nachbildung. Mit leichten Abwandlungen kam dabei ein Verfahren zum Einsatz, welches bereits erfolgreich zur Replikation von Mikrolinsenoberflächen für Lichtmanagement in organischen Leuchtdioden<sup>[157]</sup> zum Einsatz kam. Es handelt sich dabei um das Erstellen eines Abgusses mit einem flüssigen Monomer, das unter Zuhilfenahme eines sogenannten „Curing Agent“ und Hitze zu einem flexiblen Polymer aushärtet und dabei die negative Struktur des abgegossenen Gegenstands erhält; das verwendete, zunächst zähflüssige Material Polydimethylsiloxan (PDMS, Sylgard® 184 Silicone Elastomere<sup>[158]</sup>) wird wenige Stunden vor der Anwendung auf eine zu replizierende Struktur in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 mit dem dazugehörigen Curing Agent (Sylgard® 184 Curing Agent) gemischt. Das Verrühren der zwei Substanzen führt dabei zur Einarbeitung von zahllosen Luftblasen, die sich in einem evakuierten Exsikkator innerhalb einer Stunde aus dem Becherglas entfernen lassen.

Die pflanzliche Probe wird mit der abzuförmenden Struktur nach oben mit einem beidseitigen Klebeband auf einem Objektträger fixiert. Der Objektträger wird anschließend in eine Schale aus Aluminiumfolie gelegt. In diese Schale wird nun das blasenfreie PDMS gegossen. Bei Raumtemperatur benötigt es über einen Tag um auszuhärten, auf einer Heizplatte bei 45°C etwa sechs Stunden, während bei 60° C drei Stunden schon genügen. Je nach Beschaffenheit der Probe und Neigung, zeitlich oder hitzebedingt instabil zu sein, wird der Aushärtungsvorgang entsprechend gewählt. Das ausgehärtete PDMS wird anschließend von der Probe getrennt. Bei vielen Pflanzen bleiben jedoch Rückstände am PDMS-Stempel hängen, was eine Reinigung in Isopropanol im Ultraschallbad erfordert. Die übrigen Pflanzenrückstände können über einen Abformschritt des PDMS-Stempels in UV-aushärtendem

Kleber entfernt werden. Dabei kommen UV-vernetzende Polymere der Firma Norland<sup>[159]</sup> zum Einsatz. Der Klebstoff NOA68 (Norland Optical Adhesives) ist relativ viskos und erzielt Schichtdicken von bis zu einigen Millimetern, während NOA88 deutlich weniger viskos ist und sich somit besser zur Herstellung sehr dünner Schichten von wenigen 10 Mikrometern eignet. Zusätzlich weist letzterer eine deutlich geringere Absorption im blauen und UV-Bereich des Lichtes auf.

Vom Klebstoff wird ein Tropfen auf das Substrat wie zum Beispiel eine Solarzelle oder Objektträger gegeben. Anschließend wird der PDMS-Stempel aufgelegt; der UV-Kleber verteilt sich nun von alleine meist so, dass er die gesamte Stempelfläche benetzt. Ist das Substrat transparent, kann die Belichtung des Klebers in einem Flachbettbelichter (Proma UV-Belichtungsgerät<sup>[160]</sup>) von unten erfolgen, während bei intransparenten Substraten die Belichtung von oben durch den Stempel geschehen muss (Karl Suss MJB3 Mask Aligner). Je nach Schichtdicke und verwendetem Gerät beträgt die für das Aushärten benötigte Zeit zwischen 10 und 20 Minuten.

Ist der Belichtungsvorgang abgeschlossen, kann der PDMS-Stempel vom ausgehärteten Polymer abgezogen werden. Die Haftung des Stempels auf der Probe variiert mit der abgeformten Struktur. Prinzipiell gilt, je höher das Aspektverhältnis und je ausgeprägter die Hierarchizität, desto stärker die Haftung. Um ein Zerreißen des Stempels beim Abziehen zu vermeiden, ist deshalb große Vorsicht und Fingerspitzengefühl gefragt. Ist das gelungen, kann der Stempel für weitere Abformungen in NOA-Klebstoffen verwendet werden. Abbildung 27 zeigt ein Schema des Replikationsprozesses sowie beispielhafte Fotografien der einzelnen Prozessschritte. Wie in Abbildung 28 zu sehen ist, werden sowohl Mikro- also auch Nanostrukturen mit hoher Detailtreue durch diesen Prozess in das transparente Material NOA68 übertragen. Eine detaillierte Beschreibung der Methodik und der verwendeten Proben ist in den Masterarbeiten von Moritz Stephan<sup>[161]</sup>, Raphael Schmagger<sup>[162]</sup> und Benjamin Fritz<sup>[163]</sup> zu finden.

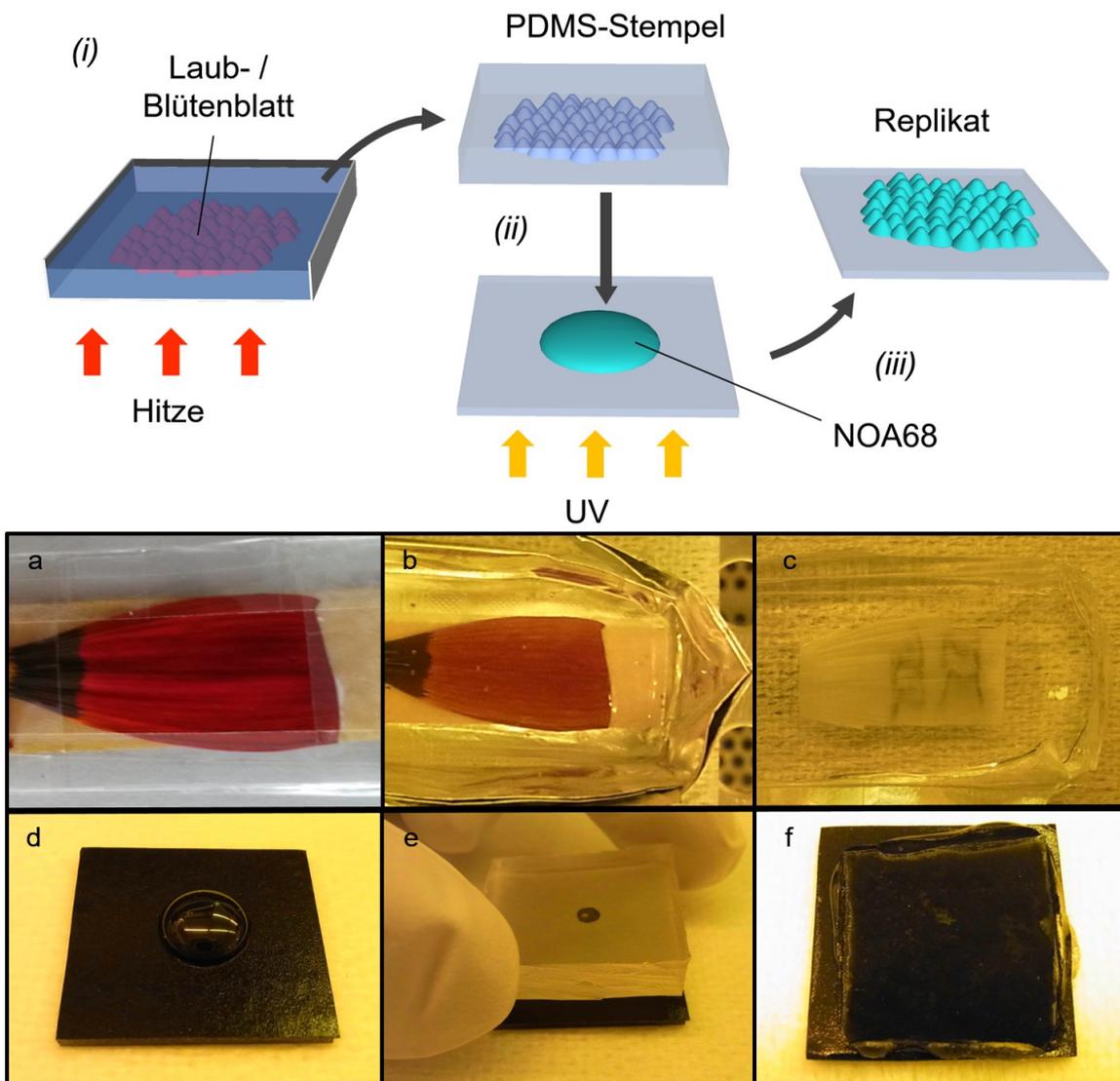


Abbildung 27: Oben, Schema des Replikationsprozesses. Das Laub- oder Blütenblatt wird auf einem flachen Substrat mit Klebestreifen fixiert und in eine Schale aus Aluminiumfolie gelegt. Eine Mischung aus PDMS und Vernetzer wird in die Schale gegossen und auf einer Heizplatte bei 45°C-70°C ausgehärtet (i). Anschließend kann das PDMS-Formnegativ vom Blatt separiert und für die Abformung in einem UV-aushärtenden Polymer wie NOA68 verwendet werden (ii). Nach erfolgter UV-Belichtung kann der PDMS-Stempel abgezogen werden; zurück bleibt ein Replikat der Oberflächenstruktur (iii). Darunter: Stempelherstellung anhand des Beispiels eines Mittagsgoldblütenblatts. Auf Objektträger fixiertes Blütenblatt (a) in der Gusschale mit PDMS (b). Der fertige Stempel (c). Die Beschriftung „MG“ auf der Stempelrückseite erscheint aufgrund der abgeformten pflanzlichen Mikroprismen doppelt. Untere Zeile: Prozess der Abformung in UV-aushärtendem Polymer. Ein Tropfen NOA68 auf DC-Fix-Klebefolie (d). Der PDMS-Stempel mit dem Formnegativ wird behutsam auf die Probe gelegt (e), sodass sich der NOA68-Tropfen unter der gesamten Stempelfläche verteilt (f). Nach der UV-Belichtung wird der Stempel abgezogen, welcher die gewünschte Kopie der Pflanzenoberfläche auf der Probe hinterlässt.

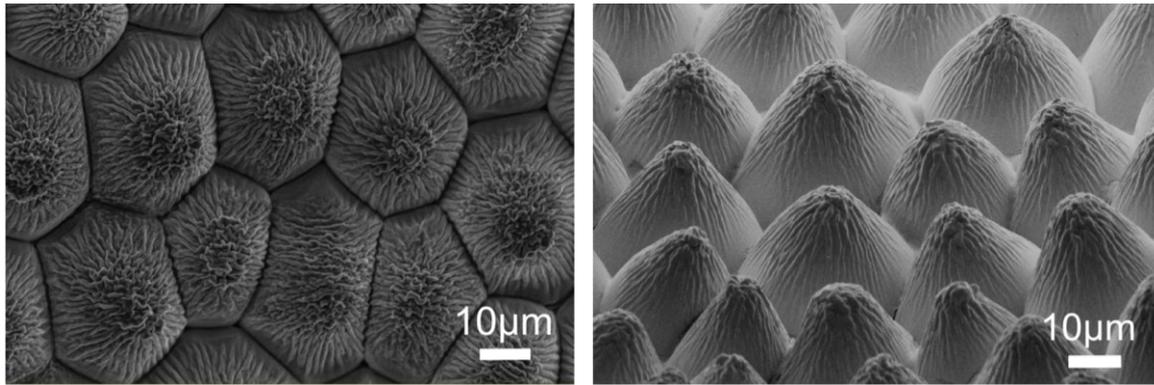


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der Oberfläche eines Blüteblatts der Rose „El Toro“ (links) sowie der in NOA68 replizierten Oberflächenstruktur (rechts). Siehe auch Hünig et al. *Adv. Opt. Mater.* 2016<sup>[164]</sup>.

### 3.3.2 Künstliche Herstellung biomimetischer Strukturen

Das Abformen und Replizieren biologischer Oberflächen stellt einen einfachen und schnellen Weg dar, optischen Eigenschaften zu untersuchen und in kleinem Maßstab für technische Anwendungen einzusetzen. Es wäre zwar denkbar, durch passende Stitchingverfahren die Oberfläche eines Blütenblatts auf eine quadratmetergroße Fläche zu übertragen; allerdings wäre es falsch, dabei von *Biomimetik* zu sprechen. Für technische Anwendungen, die über das reine Kopieren hinausgehen, sondern auf einer echten *Nachahmung* der Natur basieren, müssen die Oberflächenstrukturen mittels künstlichen Herstellungsverfahren realisiert werden können. Wäre man in der Lage, eine pflanzenartige Oberfläche nach Maß zu fertigen, könnte man diese ganz gezielt auf die Anforderungen der Solarzelle oder einer anderen technischen Anwendung abstimmen.

Wie in Abschnitt 3.4 zu sehen, sind faltige Oberflächen ein in der Pflanzenwelt weitverbreitetes Strukturmerkmal, das erheblich zur Lichtsammlung und zum Lichteinfang beitragen kann (siehe Abschnitt 3.5.2 und 3.6.2). Für die technische Herstellung faltiger Oberflächen gibt es verschiedene Verfahren<sup>[165–169]</sup>. Meistens wird auf ein vorgestrecktes Substrat (z. B. ein Polymer) eine Schicht aus einem Material mit einem höheren Elastizitätsmodul (z. B. ein Metallfilm) aufgebracht oder die Oberfläche des vorgestreckten Substrats mittels Plasmabehandlung versteift. Die Relaxation des Substrats führt im Anschluss dazu, dass die obere Schicht wegen des höheren Elastizitätsmoduls die Längenreduktion nicht nachvollzieht, sondern im Wesentlichen die Ausdehnung beibehält. Das Aufwerfen von Falten stellt

dabei den Zustand der geringsten Oberflächenenergie dar. Abbildung 29 veranschaulicht das Prinzip.

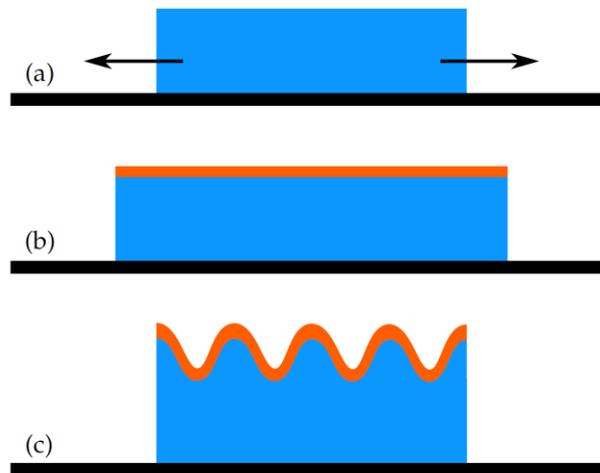


Abbildung 29: Prinzip der Herstellung künstlicher Falten. Nach einer reversiblen Streckung eines Materials (a) wird eine Schicht mit höherem Elastizitätsmodul aufgebracht (b), die bei der Rückstellung Falten wirft (c). Grafik entnommen aus [162].

Eine Herausforderung bei der Nachahmung der Pflanzenoberflächen stellt die Einstellung der durchschnittlichen Periodenlänge der Oberflächenfalten dar. Eine Methode, die ein hohes Maß an Durchstimbarkeit erlaubt, basiert auf einer von Schauer et al. entwickelten Kombination aus Formgedächtnispolymer Tecoflex® als Substrat und einer aus der Flüssigphase abgeschiedenen PMMA-Schicht<sup>[170]</sup>. Durch die richtige Wahl der PMMA-Schichtdicke und der Vorstreckung des Substrats lassen sich Oberflächenfalten generieren, die dem pflanzlichen Vorbild sehr ähneln (siehe Abbildung 52). Ein Vorteil der künstlich hergestellten Falten gegenüber den Pflanzenoberflächen ist die Abwesenheit einer weiteren, größeren Mikrostruktur oder Welligkeit. Das ermöglicht die gezielte Analyse solcher Falten unter Ausschluss von Effekten anderer Oberflächenstrukturen. Für die optischen Untersuchungen in dieser Arbeit (siehe Abschnitt 3.5.2 und 3.6.2) wurden Faltenoberflächen in Kooperation mit dem Institut für Mikrostrukturtechnik von S. Schauer zur Verfügung gestellt. Details zum Herstellungsverfahren sind [170] zu entnehmen, eine Veröffentlichung über Untersuchungen der optischen Eigenschaften künstlich hergestellter Strukturen befindet sich in Vorbereitung<sup>[171]</sup>.

Die durchschnittliche Periodenlänge der Falten beträgt  $\bar{P} = 1,3 \mu\text{m}$  mit einer Standardabweichung von  $\sigma_p = 0,27 \mu\text{m}$  und die durchschnittliche Höhe  $\bar{h} = 0,64 \mu\text{m}$  mit einer Standardabweichung von  $\sigma_h = 0,19 \mu\text{m}$ .

Um die Bedeutung dieser Ungeordnetheit für transmittiertes Licht abschätzen zu können, wurde zudem mittels Laserinterferenzlithografie ein optisches Gitter mit einer Periodenlänge von  $P = 1,2 \mu\text{m}$  hergestellt.

### 3.3.3 Messung der Lichtsammlung

Als Auswahlkriterium für die Eignung einer Pflanzenstruktur für den Einsatz auf Solarzellen wurde die Lichtsammlung, also die Reflexion der Oberfläche gewählt. Um diese unabhängig von den weiteren optischen Eigenschaften der Pflanzen messen zu können, ist es notwendig, die Oberflächenstrukturen in ein transparentes Material zu übertragen, dessen Brechungsindex dem üblichen Verkapselungsmaterial Glas entspricht. Die dafür angewandte Methode wurde oben erläutert. Die UV-vernetzenden Polymere der Reihe „Norland Optical Adhesives“ NOA68 und NOA88 erfüllen diese Bedingung mit einem Brechungsindex von  $1,54^{[159]}$  bei  $550 \text{ nm}$ . Um nun nur die Reflexion der Probenoberfläche zu erhalten, ist es notwendig, vor der Messung die Rückseite der Probe zu schwärzen, sodass sämtliches Licht, das einmal in das Medium NOA eingedrungen ist, auch absorbiert und nicht wieder an der Rückseite zurückreflektiert wird. Als Breitbandabsorber kommt dabei schwarze Klebefolie (DC-Fix, black<sup>[172]</sup>) zur Anwendung. Anzumerken bleibt, dass ein absolutes Schwarz nicht realisiert werden kann und somit von einer Restreflektivität der Rückseite ausgegangen werden muss, die jedoch als klein angenommen wird ( $R_{DC-Fix} < 0,5 \%$ ).

An den so präparierten Replikaten kann nun mit einem Spektrometer mit Zentralhalterung in einer Ulbrichtkugel die winkel- und wellenlängenaufgelöste Reflexion gemessen werden (Spektrometer Lambda 1050 von Perkin Elmer, Lichttechnisches Institut). Diese Methode garantiert, dass auch das an der Probenoberfläche gestreute Licht mitgemessen wird. Die Innenseite der Ulbrichtkugel ist mit einer stark streuenden Oberfläche mit einem Reflexionsgrad von annähernd  $100 \%$  über einen weiten Spektralbereich beschichtet. Dadurch trägt alles Licht, das von der Probe reflektiert wird, zu einer allgemeinen Helligkeit in der Kugel bei, die je nach Wellenlänge durch entsprechende Detektoren gemessen wird. Da sich die Probe *in* der Ulbrichtkugel (U-Kugel) befindet, wird im Prinzip die Absorption gemessen. Der Rückschluss auf die Reflexion ist nur dann zulässig, wenn die Transmission gleich Null ist. Durch die Verwendung einer geschwärzten Rückseite oder einer intransparenten Solarzelle ist diese Bedingung erfüllt. Das messbare Winkelintervall wird dadurch beschränkt, dass die beschienene Fläche für sehr flache Einfallswinkel über die Probe hinaus anwachsen kann. In der Regel können deshalb nur Einfallswinkel  $\theta \leq 80^\circ$  gemessen werden. Weist die Probe eine signifikante spekulare Reflexion auf, so sind Messungen für Einfallswinkel  $\theta < 10^\circ$  unzuverlässig, da ein großer Teil des Lichts in Richtung des eintref-

fenden Strahls aus der U-Kugel herausreflektiert werden kann. Da sich die Reflexion zwischen  $0^\circ < \theta < 20^\circ$  kaum ändert, werden bei  $\theta = 10^\circ$  gemessene Werte mit „senkrechtem Einfall“ beschrieben. Abbildung 30 zeigt ein Schema des Messaufbaus.

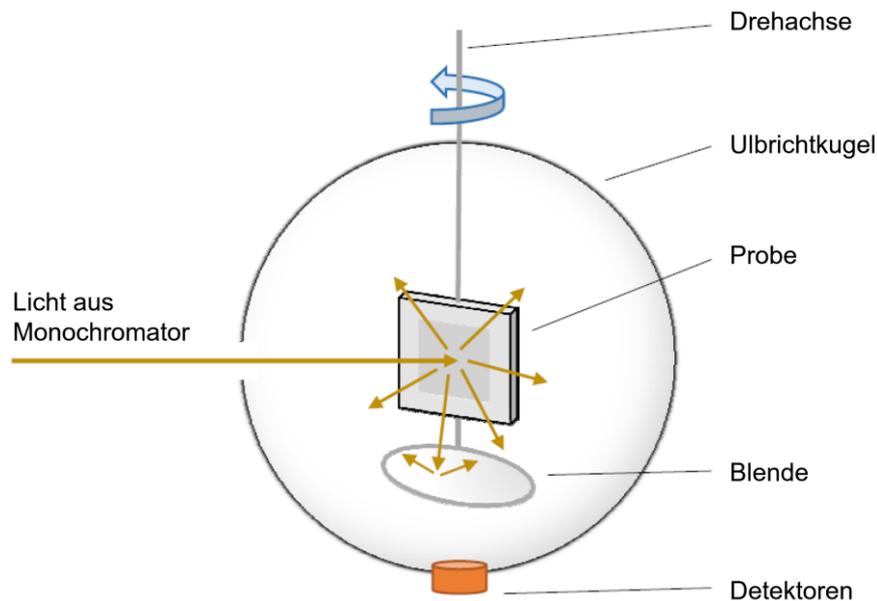


Abbildung 30: Messaufbau zur winkelaufgelösten Bestimmung der Reflexion. Die Probe wird im Zentrum einer Ulbrichtkugel auf einem drehbaren Halter vermessen. Direkte Streuung von Licht von der Probe auf den Detektor wird durch eine Blende vermieden. Abbildung abgewandelt übernommen aus [161].

Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten, gemessenen Reflexionswerte wurden – wenn nicht explizit anders erwähnt – auf diese Weise gewonnen und enthalten also sowohl den spekularen als auch den diffusen Anteil der Reflexion. Der Aufbau wird ebenfalls in den Masterarbeiten von Pascal Casper<sup>[173]</sup>, Moritz Stephan<sup>[161]</sup>, Raphael Schmager<sup>[162]</sup> und Benjamin Fritz<sup>[163]</sup> diskutiert, für Details siehe auch [164].

Für die Anwendung auf Solarzellen ist es wünschenswert, dass die Oberflächenreflexion unabhängig vom Einfallswinkel oder der Wellenlänge des Lichts so gering wie möglich ausfällt. Es ist also sinnvoll, sich das Spektralverhalten der Reflexion für Einfallswinkel nahe der Flächennormale anzuschauen, welche im Hinblick auf die Standardtestbedingungen (STC) für Solarmodule relevant sind, und für einen sehr flachen Einfallswinkel. Messtechnisch sinnvoll sind dabei für den ersten Fall Winkel von  $10^\circ$  oder  $20^\circ$  und für den zweiten Fall  $80^\circ$ . Das Spektralverhalten lässt sich zudem zusammenfassen, indem man die Reflexion mit dem Sonnenspektrum bzw. der nach AM1,5<sup>[26]</sup> berechneten Photonenflussdichte gewichtet. So reduziert man die wenig anschauliche Kurve auf eine Zahl, die aussagt, welcher Anteil des Sonnenlichts zurückgeworfen wird. Sind die Reflexionsspektren für hinreichend viele Winkel gegeben (typische Messwinkel wären  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,

65°, 70°, 75° und 80°), so lässt sich daraus ein winkel- und wellenlängengewichteter Reflexionsmittelwert berechnen, der ein ungefähres Maß der über ein Jahr zu erwartenden Reflexionsverluste darstellt (siehe Abschnitt 2.2 und Tabelle 3 in Abschnitt 3.7).

### 3.3.4 Bildgebende Methoden

Um ein Verständnis für den Zusammenhang zwischen Form und Funktion der Pflanzenoberflächen zu entwickeln, ist es notwendig, erstere so genau wie möglich erfassen zu können. Die Herausforderung besteht dabei darin, sowohl Mikro- als auch Nanostrukturen in drei Dimensionen abbilden zu können. Während die weitverbreitete Rasterkraftmikroskopie aufgrund der zu großen Höhenunterschiede im Mikrometerbereich ausscheidet, stößt die klassische Lichtmikroskopie wegen ihres beschränkten Auflösungsvermögens und der begrenzten Schärfentiefe an ihre Grenzen. Die einzigen Methoden, die deshalb zur bildgebenden Darstellungen der hierarchischen Pflanzenstrukturen zum Einsatz kamen, waren Rasterelektronenmikroskopie und Konfokalmikroskopie. Der Vorteil eines Rasterelektronenmikroskops (REM) gegenüber einem normalen Lichtmikroskop besteht darin, dass die Auflösung aufgrund der kleinen Wellenlänge der Elektronen auf wenige Nanometer limitiert ist im Vergleich zu bestenfalls 200 nm bei einem normalen Lichtmikroskop. Dadurch ist es möglich, auch die Nanostrukturen der Pflanzenoberflächen hinreichend scharf darzustellen. Der Nachteil ist, dass die Messungen unter Vakuum stattfinden müssen, was innerhalb kurzer Zeit bei Pflanzen zur Dehydrierung und somit zum Kollaps der Strukturen führt. Mit dem hier verwendeten REM *Jeol Carryscope JCM 5700*, welches auch im Niedervakuumbereich arbeitet, ergibt sich jedoch je nach Pflanze durchaus ein Zeitfenster von bis zu einer halben Stunde, in der unverfälschte Aufnahmen möglich sind. Die Aufnahmen beschränken sich jedoch auf zweidimensionale Bilder, sodass es schwierig ist, Größen wie das Aspektverhältnis oder die Falptiefe zu extrahieren. Leider konnte keine Software gefunden werden, die in der Lage gewesen wäre, aus Aufnahmen aus verschiedenen Winkeln ein dreidimensionales Modell zu berechnen.

Die Verwendung eines Konfokalmikroskops ermöglicht es, dreidimensionale Aufnahmen der Mikrostrukturen zu erhalten. Das zugrundeliegende Prinzip beruht darauf, dass durch den Einsatz spezieller Masken nur Licht aus der Fokusebene detektiert wird. Durch eine Variation der Fokusebene bei gleichzeitigem wiederholten Aufzeichnen des zweidimensionalen Konfokalbildes lässt sich am Computer ein 3D-Modell erstellen. Leider stößt auch diese Technologie an ihre Grenzen, wenn die Strukturen auf der Probe zu steil werden. Die in Abbildung 41 aufgeführten Aspektverhältnisse wurden von Moritz Stephan aus 3D-Konfokalbildern entnommen, die mit einem Slynx - Compact 3D Surface Profiler der Firma Sencor® am Lichttechnischen Institut erstellt wurden.

Betreibt man ein Konfokalmikroskop im Durchlichtmodus, lässt sich anstatt der Oberflächenstruktur die Lichtausbreitung im Medium darstellen. Diese Methode wurde in dieser Arbeit eingesetzt um die Ablenkung des Lichts bei der Transmission durch eine replizierte Pflanzenoberfläche sichtbar zu machen (siehe Abbildung 49). Die Aufnahme wurde erstellt von Dr. Benjamin Richter am Zoologischen Institut (ZOO) am KIT mit einem Rasterlasermikroskop LSM 510 Meta der Firma Zeiss®. Für weitere Details siehe auch [164].

### **3.3.5 Fernfeldmessungen**

Neben den Absolutwerten von Reflexion und Transmission ist es für das Verständnis von Lichteinfangeffekten essentiell, die Richtungsänderung des Lichts, die es durch die Oberflächenstruktur erfährt, messen zu können. Das kann einerseits durch oben erwähnte konfokale Durchlichtmikroskopie geschehen, oder durch eine winkelaufgelöste Messung des Fernfelds. Für Transmissionsmessungen tritt dabei das Problem auf, dass das Licht beim Austritt aus der flachen Rückseite der Probe gebrochen und teilweise zurückreflektiert wird. Insbesondere Licht, das innerhalb des Substrats unter Winkeln jenseits der Totalreflexion unterwegs ist, kann ohne weitere Maßnahmen nicht gemessen werden. Das Problem lässt sich entschärfen, wenn man die Probenrückseite mittels Immersionsöl mit einer Glashalbkugel verbindet, sodass das transmittierte Licht immer senkrecht auf den Glas–Luft–Übergang trifft. Eine solche Anordnung, montiert auf einem biaxialen Drehhalter, sowie eine fest installierte optische Faser, welche das in einen bestimmten Raumwinkel transmittierte Licht an einen Monochromator weiterleitet, wurden verwendet, um das Transmissionsfernfeld im ganzen Halbraum abzurastern. Die gemessenen Daten geben eine qualitative Aussage über die Winkelverteilung der Intensität im Substrat. Abbildung 31 zeigt ein Schema der Messmethode. Der Goniometersetup wurde von Matthias Hecht und Jan Preinfalk am LTI für die winkelaufgelöste Messung von OLED-Abstrahlcharakteristiken verwendet. Die Erweiterung des Messaufbaus durch eine kollimierte Weißlichtquelle erfolgte ebenso wie die in Abbildung 49 gezeigte Messung durch Ruben Hünig. Für Details siehe auch [164].

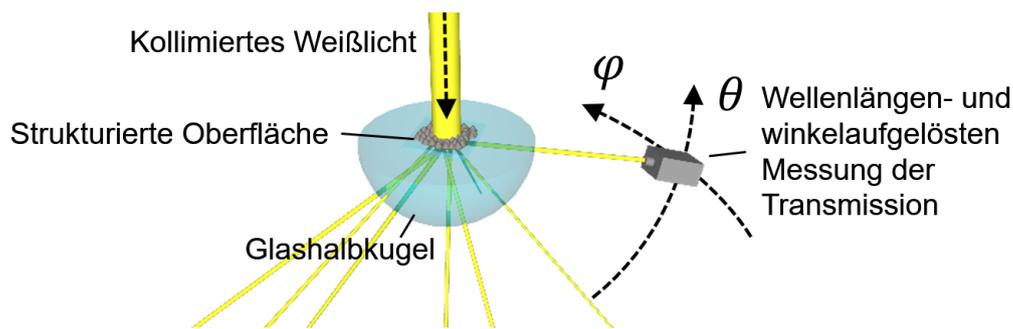


Abbildung 31: Schema der Fernfeldmessung in Transmission. Kollimiertes Licht trifft auf die strukturierte Oberfläche eines Glassubstrats, welches mit Immersionsöl mit einer Glashalbkugel verbunden ist. Die senkrecht aus dieser austretenden Strahlen können für alle Azimute  $\varphi$  und Polarwinkel  $\theta$  des Halbraumes hinter der Probe spektral aufgelöst detektiert werden.

### 3.3.6 Optische Simulation der Pflanzenoberflächen

Ein Ziel der Arbeit war, die Oberflächenoptik der untersuchten Pflanzen zu verstehen. Nur so ist es möglich, über das reine Replizieren und Ausprobieren hinaus Vorhersagen zu treffen, welche Strukturmerkmale besonders vorteilhaft für Solarzellenoberflächen sind. Das komplexe Zusammenspiel von mikro- und nanoskaligen Strukturen und dem gewissen Grad an Unordnung in der Anordnung dieser Strukturen erfordert ebenso komplexe Simulationen. Analog zur Schwierigkeit, die hierarchischen Strukturen in drei Dimensionen durch ein einzelnes bildgebendes Verfahren zu erfassen, besteht die Schwierigkeit bei der Simulation darin, dass es keine einzelne Methode gibt, die in der Lage wäre, das Problem in beiden Größenordnungen gleichzeitig darstellen zu können.

Das Mittel der Wahl für die Simulation von Nanostrukturen stellt die FDTD-Methode dar (siehe 2.6.3). Leider ergeben sich zwei Hindernisse, die sogar die Simulation von nur einer einzelnen, faltenbedeckten Mikropapille unmöglich machen: zum einen der Bedarf an Arbeitsspeicher (siehe Abbildung 32), und zum anderen numerische Fehler, die bei Simulationsregionen von über  $10\ \mu\text{m}$  Höhe das Ergebnis im zweistelligen Prozentbereich verfälschen können. Zudem würde die Dauer einer einzelnen Simulation auf mehrere Tage ansteigen, sodass eine detaillierte Parameteranalyse aus Zeitgründen unmöglich wäre. Was jedoch möglich ist, ist die Simulation einzelner Falten und die Auswirkung ihrer Form auf Reflexion, Transmission und die Fernfeldverteilung.

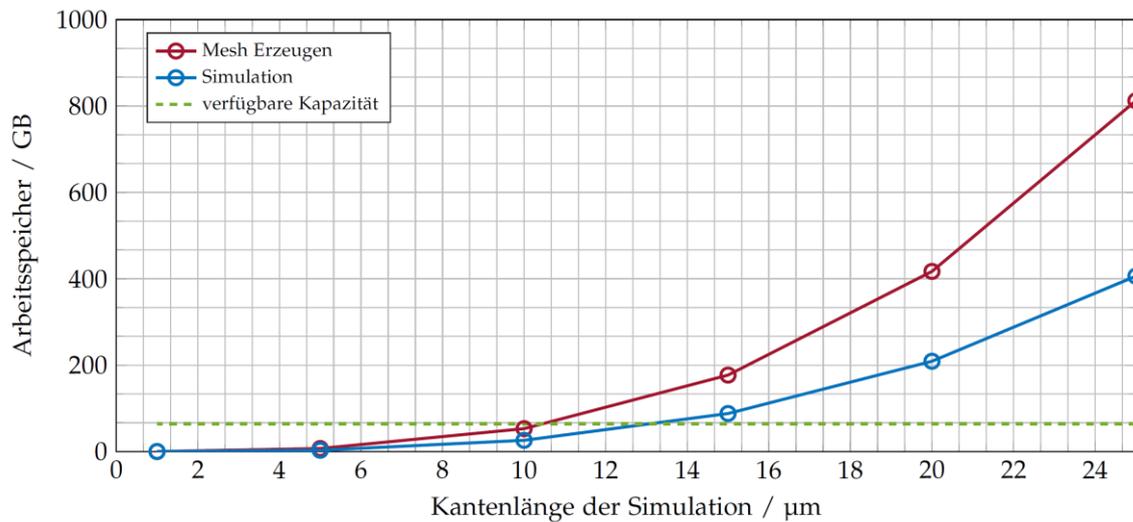


Abbildung 32: Angabe der benötigten Menge an Arbeitsspeicher zum Erstellen (rot) und Simulieren (blau) eines dreidimensionalen Objekts mit Lumerical FDTD Solutions. Die Meshgröße beträgt 10 nm in z- und 20 nm in x- und y-Richtung. Die verfügbare Kapazität (grün) reicht nicht aus, um die über 20  $\mu\text{m}$  großen kegelartigen Pflanzenstrukturen zu simulieren. Die angegebene Speichermenge beruht auf dem programminternen Schätzalgorithmus.<sup>[162]</sup>

Für den Fall glatter Mikropapillen bietet sich die Raytracing-Methode an (siehe Abschnitt 2.6.2). Diese ist zulässig, da die Strukturen deutlich größer als die Wellenlänge des Lichts und somit Beugungseffekte vernachlässigbar sind. Diese rein strahlenoptische Betrachtung des Problems ermöglicht es, unter Vernachlässigung der Nanostrukturen den Einfluss von Parametern wie dem Aspektverhältnis oder der Anordnung der Mikropapillen auf die Reflexion oder das Fernfeld der Transmission zu untersuchen.

Da sowohl FDTD als auch Raytracing nicht in der Lage sind, das Problem in seiner Gesamtheit darstellen zu können, besteht eine mögliche Lösung des Dilemmas darin, die beiden Methoden zu kombinieren. Die Idee dabei ist, der glatten Oberfläche der Mikrostrukturen im Raytracingmodell eine Eigenschaft zuzuordnen, die zuvor mittels FDTD berechnet wurde und das optische Verhalten einer faltigen Oberfläche widerspiegelt. Die verwendete Software Lighttools von Synopsys bietet die Möglichkeit sogenannte *bidirectional reflection / transmission surface data files* (BxDF) für die Definition einer Oberfläche einzusetzen. Licht einer bestimmten Wellenlänge unter einem bestimmten Einfallswinkel innerhalb einer Einfallsebene wird dabei eine raumwinkelaufgelöste Wahrscheinlichkeitsverteilung für Reflexion und Transmission zugeordnet:

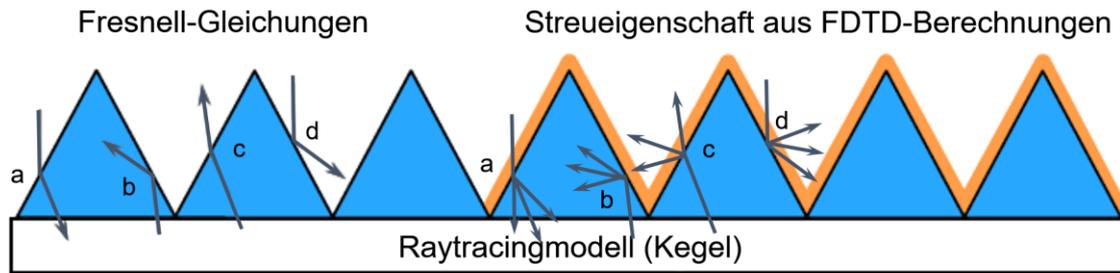


Abbildung 33: Zweidimensionale Schemaskizze der Kegelstrukturen. Eingezeichnet sind die vier verschiedenen Fälle für Strahlen, die von oben (a, d) bzw. von unten (c, b) auf die Struktur treffen und jeweils entweder transmittiert (a, c) oder reflektiert (b, d) werden können. Der Strahlverlauf kann entweder durch die Anwendung der Fresnellgleichungen bestimmt werden (links), oder anhand einer benutzerdefinierten Oberflächeneigenschaft, die z.B. zuvor mittels FDTD berechnet wurde (rechts). Abbildung mit Änderungen übernommen aus [162].

Für die optische Simulation einer Pflanzenstruktur auf einer Solarzelle kann letztere ebenfalls durch eine definierte Oberflächeneigenschaft im Raytracingmodell repräsentiert werden. Anstatt einer perfekt absorbierenden Rückseite – wie sie zum Vergleich der Messungen der Oberflächenreflexion verwendet wurde – kann die Rückseite des Modells mit einem sogenannten *coating file* versehen werden, welches die spekulare Reflexion winkel- und wellenlängenaufgelöst für parallele und senkrechte Polarisierung definiert. Somit kann das Reflexionsverhalten des Schichtstapels einer Solarzelle integriert werden, nachdem es mittels TMM (siehe 2.6.1) berechnet wurde.

Leider bot die Raytracing Software Lighttools® bis zur Fertigstellung dieser Arbeit nicht die Möglichkeit, polarisationsabhängige BxDF zu verwenden. Da jedoch gerade unter hohen Einfallswinkeln die Reflexion von CIGS-Solarzellen sehr stark von der Polarisierung abhängt, konnte die Kombination aus FDTD, Raytracing und TMM zur Simulation faltiger Kegel auf Solarzellen nicht verwendet werden.

Die in den folgenden Abschnitten dieses Kapitel gezeigten FDTD- und Raytracing-Simulationsergebnisse wurden im Rahmen der Masterarbeiten von Raphael Schmager<sup>[162]</sup> und Benjamin Fritz<sup>[163]</sup> erzielt. Diese enthalten eine vollständige Beschreibung der Modellierung und verweisen auf die verwendeten Programme und MatLab-Skripte.

### 3.4 Strukturvielfalt in der Pflanzenwelt

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an verschiedenen Pflanzen auf ihre Oberflächenstruktur hin untersucht. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist es für den Ertrag von Solarzellen wichtig, dass schräg einfallendes Licht nicht schon am Fenster reflektiert wird. Insbesondere bei diffusen Lichtverhältnissen ist diese Winkeltoleranz der Lichtsammlung

wichtig. Der Startpunkt der Untersuchungen waren deshalb Oberflächen von grünen Blättern von Schattenpflanzen. Die Idee dahinter war, dass, wenn ein knappes Lichtangebot das Wachstum beschränkt, die Blattoberflächen sich auf eine optimale Lichtsamm lung angepasst haben würden. Neben Laubblättern standen auch Blütenblätter im Fokus dieser Arbeit. Die zugrundeliegende Hypothese hierfür lautet, dass der für einen Bestäubungserfolg notwendige satte Farbeindruck hervorragende Lichtsammel- und -einfangeigenschaften voraussetzt<sup>[146,174]</sup>.

Neben der Lichteinkopplung lässt sich die Kontrolle einer Reihe weiterer, wichtiger Einflussfaktoren auf den evolutionären Erfolg einer Blattoberfläche annehmen<sup>[175,176]</sup>:

- Kontrolle des Stofftransports durch die Oberfläche, also hauptsächlich die Regelung der Verdunstung und der Austausch von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid.
- Benetzungsverhalten von Wasser auf dem Blatt, z. B. Erzeugung von Superhydrophobizität zur Selbstreinigung.
- Verminderung der Haftung von Krankheitserregern, sowie Kontrolle der Fortbewegungsfähigkeit von Insekten.
- Schutz vor schädlicher UV-Strahlung,
- Mechanische Robustheit,
- Temperaturregelung durch Beeinflussung des Strömungsverhaltens von Luft.

Für alle diese Funktionen verantwortlich ist die äußerste Zellschicht eines Blattes, die Epidermis. Epidermiszellen weisen mit der Cuticula eine hydrophobe Deckschicht auf, die hauptsächlich aus dem Polymer Cutin und Wachsen besteht. Die Epidermiszellen legen mit ihrer Form die Oberflächenstruktur im Größenordnungsbereich von 5 µm – 50 µm fest. Diese Mikrostruktur kann durch Aufwölbungen der Cuticula ein zusätzliches Faltenmuster mit Faltenbreiten im Bereich von 500 nm bis 1,5 µm erhalten, sowie durch Wachskristalle feine, hochaspektige Plättchen oder Haare. Eine Kombination solcher Mikro- und Nanostrukturen kann als hierarchisch bezeichnet werden. Diese Hierarchie hat eine stark vergrößerte Oberfläche zufolge, die die wasserabweisende Eigenschaft der Cuticula verstärkt bis hin zur Superhydrophobizität<sup>[134,177]</sup>.

Abbildung 34 bis Abbildung 39 zeigen eine Auswahl der in dieser Arbeit untersuchten Pflanzenoberflächen, nähere Beschreibungen sind den Bildunterschriften zu entnehmen. Wenn nicht anders in der Bildunterschrift beschrieben, handelt es sich um die Originale.

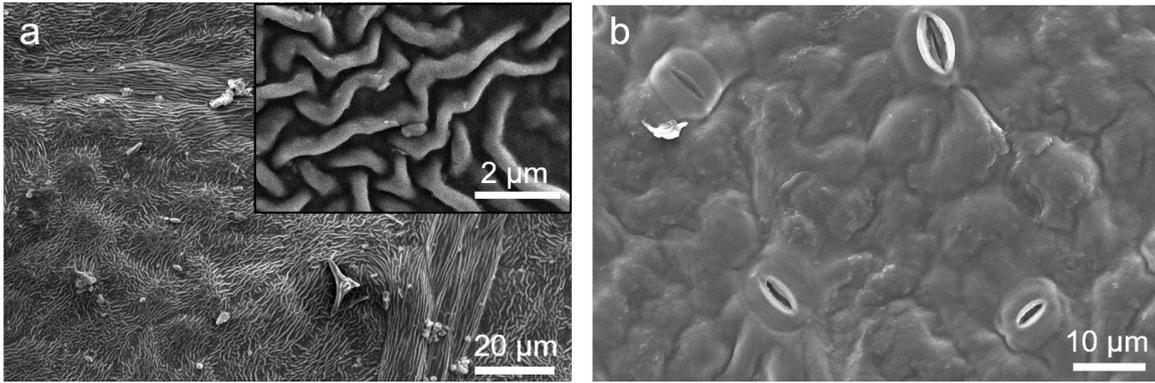


Abbildung 34: REM-Aufnahme eines Ahornblatts. Während die Oberseite von etwa ein Mikrometer breiten Falten bedeckt ist (a), ist die Blattunterseite faltenfrei und relativ eben (b).

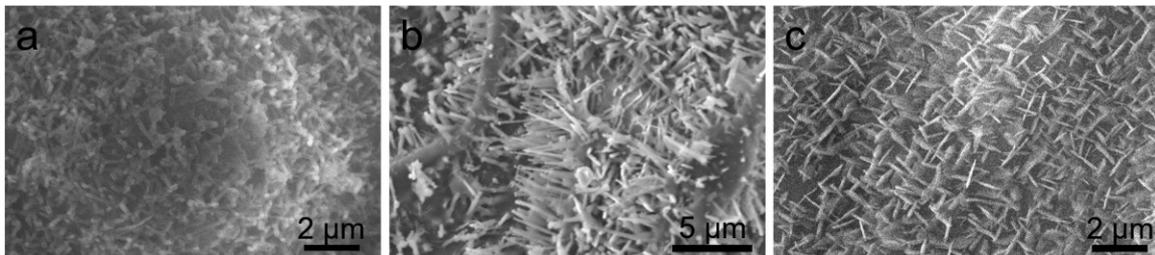


Abbildung 35: Pflanzen wie Schneebeere (a), Avocado (b) und Gras (c) zeigen auf der Blattoberfläche Strukturen im Nanometermaßstab, welche Wasser abperlen lassen.

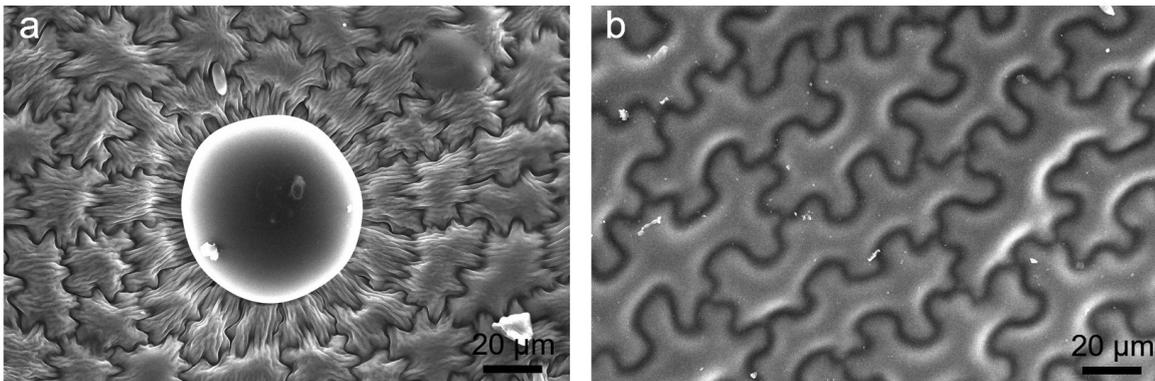


Abbildung 36: Beispiele für Laubblätter mit Epidermiszellen in „Puzzle“-Anordnung. Die Pfefferminze (Minzöltropfen, Bildmitte) besitzt zusätzliche Falten (a), während Farn glatte Zelloberflächen präsentiert (b).

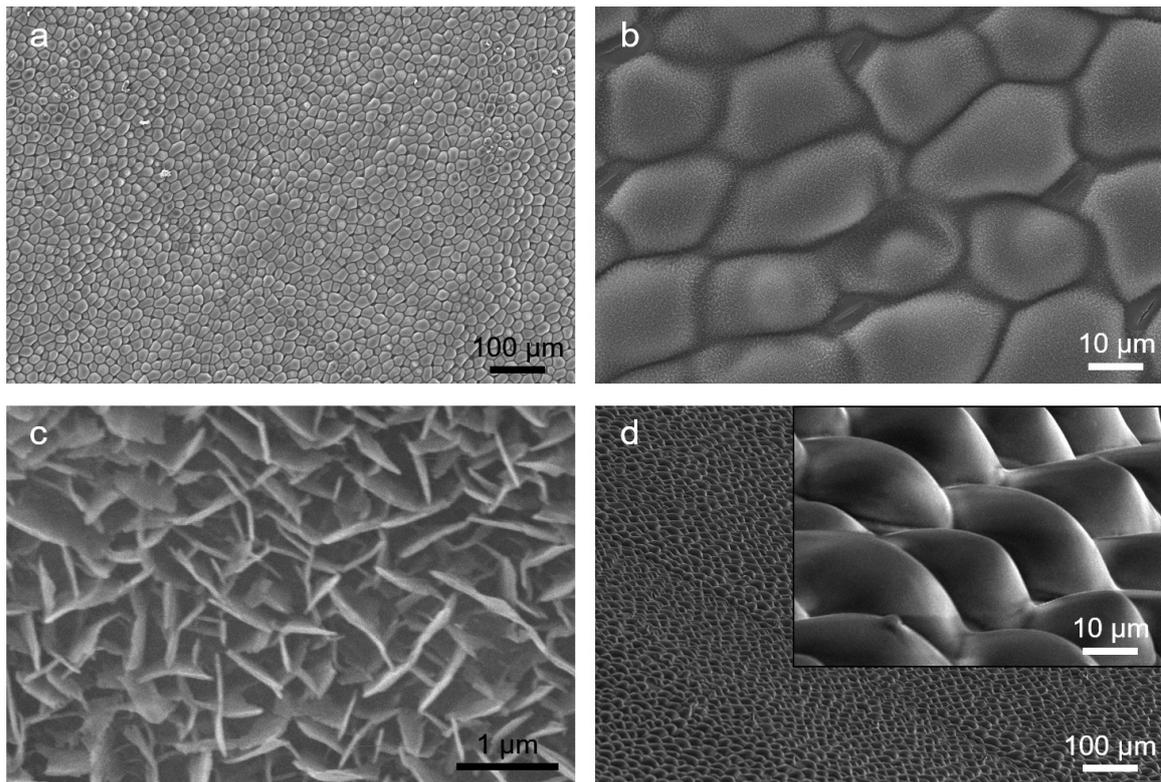


Abbildung 37: Oberfläche eines Laubblatts des Weißklee *Trifolium repens* in verschiedenen Vergrößerungsstufen (a-c). Die Nanostruktur, bestehend aus Wachschrüben (c, siehe auch Abbildung 35) wird bei der Abformung nicht auf das Replikat (d) übertragen, sodass eine Oberfläche mit glatten Mikrolinsen aus NOA68 entsteht.

Während die Epidermiszellen von grünen Laubblättern häufig eher flach oder nur leicht gewölbt sind, weisen die meisten Blütenblätter an einer oder sogar beiden Oberflächen kegelartige Strukturen auf<sup>[155]</sup>. Diese können in einen klaren Zusammenhang mit dem Farbeindruck gebracht werden, wie der Vergleich des Riesenlöwenmäulchens *Antirrhinum majus* mit der mutierten Variante *Antirrhinum mixta mutants* zeigt. Die beiden Arten unterscheiden sich nur durch ein Gen, welches für die Ausbildung der Mikrokegel auf der Epidermis verantwortlich ist. Der Defekt dieses Gens bei *Antirrhinum mixta mutants* sorgt für eine relativ glatte Epidermis im Vergleich zur Epidermis des Wildtypus, wie in Abbildung 40 zu sehen ist. Bei gleichem Gehalt an Farbpigmenten zeigt die nicht-mutierte Variante einen deutlich intensiveren Farbeindruck<sup>[149]</sup>.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen erlauben einen Einblick in die Formenwelt pflanzlicher Oberflächen. Deren erstaunliche Vielfalt ist verknüpft mit der oben beschriebenen Funktionsvielfalt. Insbesondere bei Blütenblättern scheinen die optischen Eigenschaften die treibende Kraft in der Evolution der komplexen, oftmals hierarchischen Oberflächenstrukturen zu sein. Während für den Menschen nur unter Zuhilfenahme aufwendiger Technologie Strukturen in der Mikro- und Nanoskala herstellbar sind, sind diese in der belebten

Natur geradezu omnipräsent, bedingt durch das natürliche, selbstorganisierte Zellwachstum.

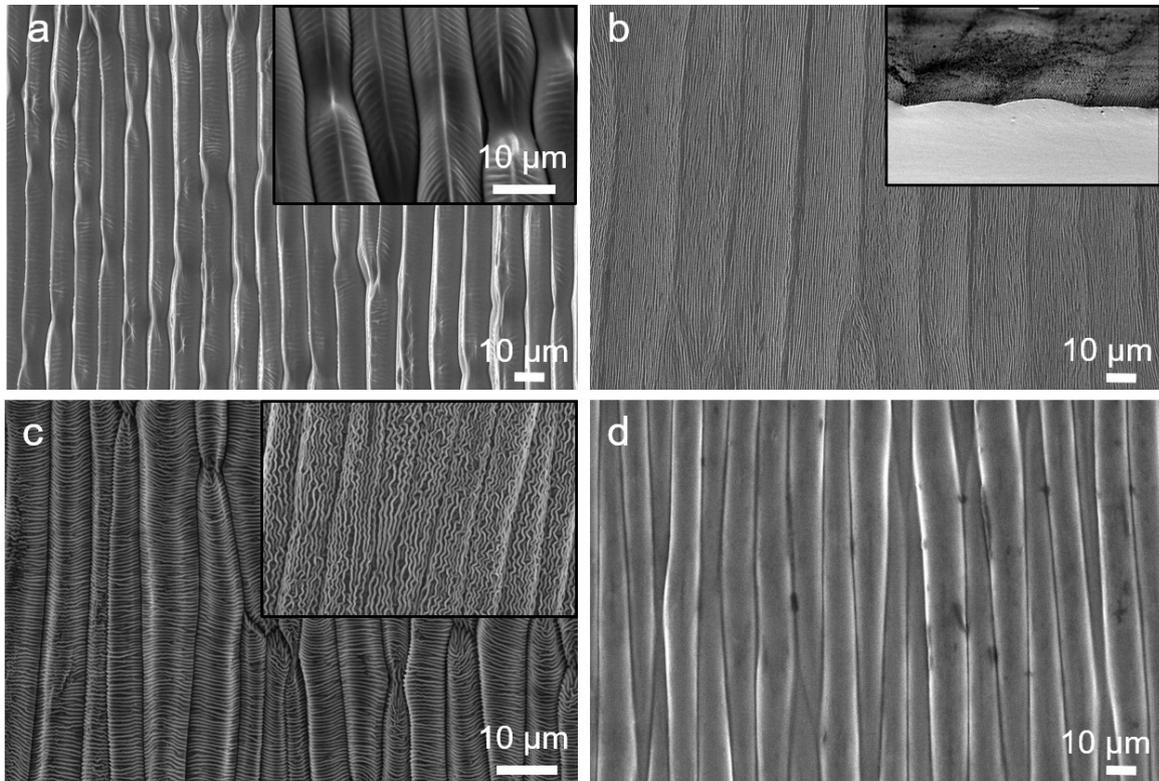


Abbildung 38: Beispiele für Blütenblattoberflächen mit länglich-parallel verlaufenden Epidermiszellen. Die Blütenblätter des Mittagsgoldes (*Gazania*, a) weisen Mikrop Prismen auf mit vom Kamm zum Tal verlaufenden Falten. Die Blütenblätter der Tulpenart „Double Princess“ zeigt Mikrozyylinderlinsen mit längs verlaufenden Falten (b). Die Einblendung zeigt die Bruchkante eines Replikates in NOA68. Die Blütenblätter des Gänseblümchens *Bellis perennis* weisen ebenfalls rundlich-längliche Epidermiszellen auf, mit der Besonderheit, dass die Falten auf der Oberseite senkrecht, und auf der Unterseite parallel (Einblendung) zur Zellausrichtung verläuft. Die Oberfläche eines Krokusblütenblattes ist faltenfrei (d), ansonsten ähnlich wie (b) und (c).

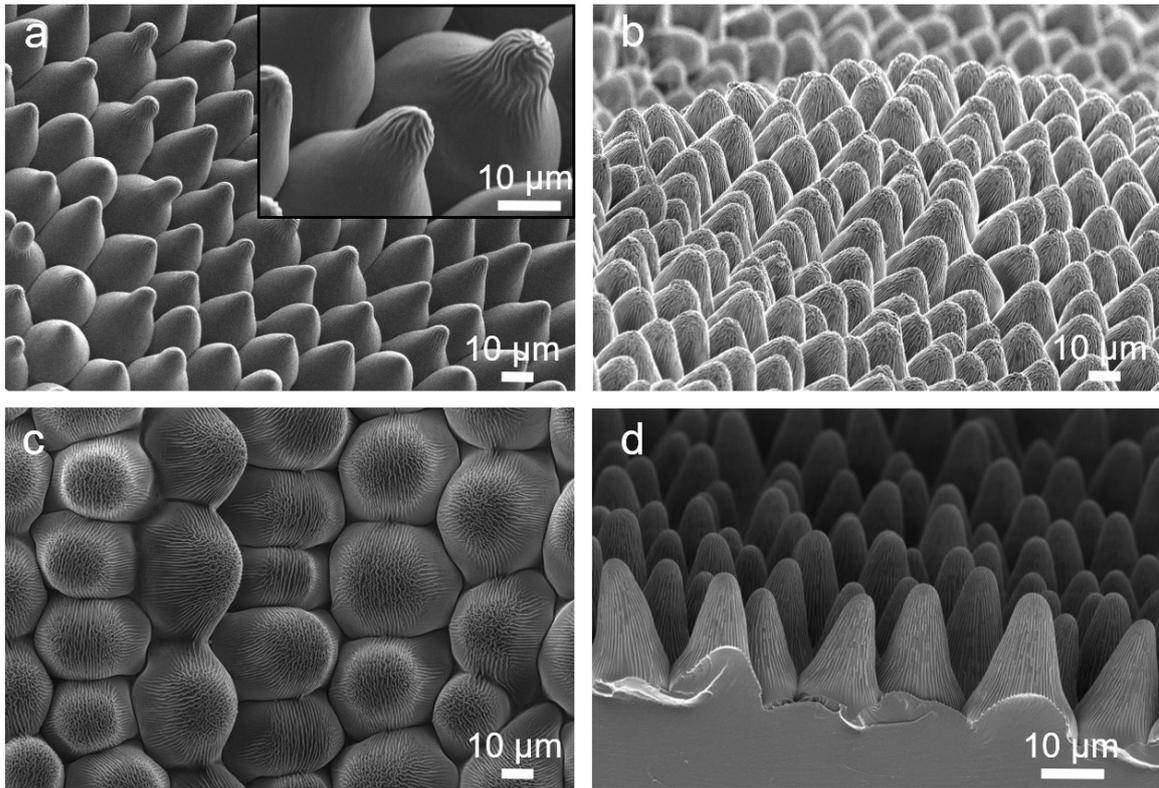


Abbildung 39: Kegelförmige Epidermiszellen. Dieser Oberflächenformtypus findet sich auf den meisten Blütenblattoberflächen<sup>[155]</sup>, allerdings mit leichten Variationen. Bei der Petunie verjüngen sich die Kegel nippelartig nach oben und weisen vergleichsweise wenig Falten auf (a), während die Rose „Atomic“ relativ runde Kegelspitzen, dafür aber eine vollständige Bedeckung mit Falten aufweist (b). Noch stärker abgerundet sind die Mikropapillen der Chrysantheme „Santini“ (c)<sup>[161]</sup>. Ein besonders hohes Aspektverhältnis und spitze Kegel findet man beim Gartenstiefmütterchen *Viola wittrockiana* (d, hier dargestellt die Bruchkante eines NOA68-Replikats zur Veranschaulichung des Aspektverhältnisses)<sup>[162]</sup>.

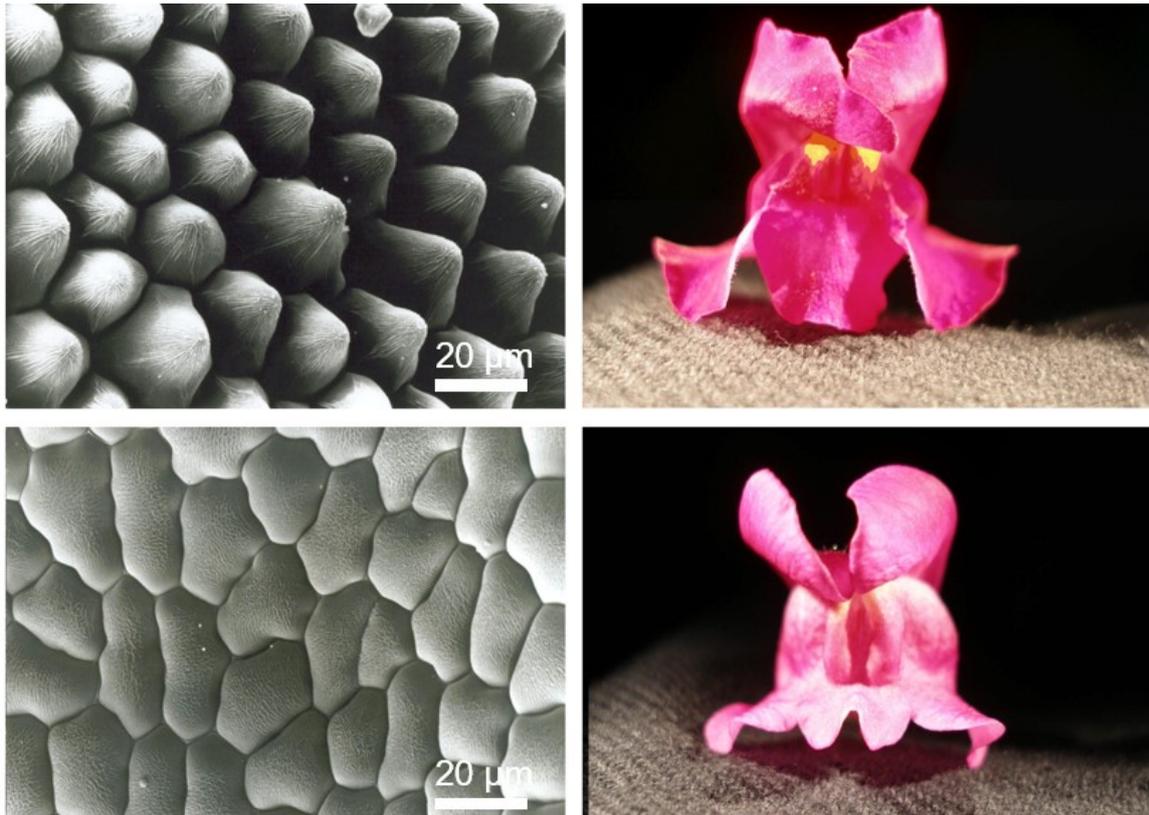


Abbildung 40: Blüten des Großen Löwenmäulchens mit kegelförmigen (oben) und flachen (unten) Epidermiszellen. Die Farbsättigung ist oben deutlich höher als unten. Abbildung entnommen aus [149].

### 3.5 Lichtsammlung

Wie in Abschnitt 2.3.3 diskutiert, hängt die Lichtsammlung einer texturierten Oberfläche maßgeblich vom Aspektverhältnis der Strukturen ab. Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls für replizierte Pflanzenoberflächen im Hinblick auf das Aspektverhältnis der dort befindlichen Mikrostrukturen (siehe Abbildung 41 und [161]). Unter den verschiedenen untersuchten Laub- und Blütenblattoberflächen weisen die Blütenblattoberflächen von Rose (*Rosa*, 'El Toro') und Stiefmütterchen (*Viola wittrockiana*) die niedrigsten Reflexionswerte auf und stellen somit die interessantesten Kandidaten für den Einsatz auf Solarzellen dar. Abbildung 42 bestätigt den Zusammenhang zwischen Aspektverhältnis und Reflexion. Zu sehen ist das Ergebnis einer Raytracing-Simulation, bei der das Aspektverhältnis von sich überlappenden, hexagonal angeordneten Kegeln sowie der Lichteinfallswinkel variiert wurde. Dabei sinkt die simulierte Reflexion teilweise auf ein Millionstel ab. Auch für sehr flachen Lichteinfall kann die Reflexion stark reduziert werden. So zeigen Kegel mit einem Aspektverhältnis von  $A = 3$  bei einem Einfallswinkel von  $80^\circ$  eine Reflexion von ca. 1 %.

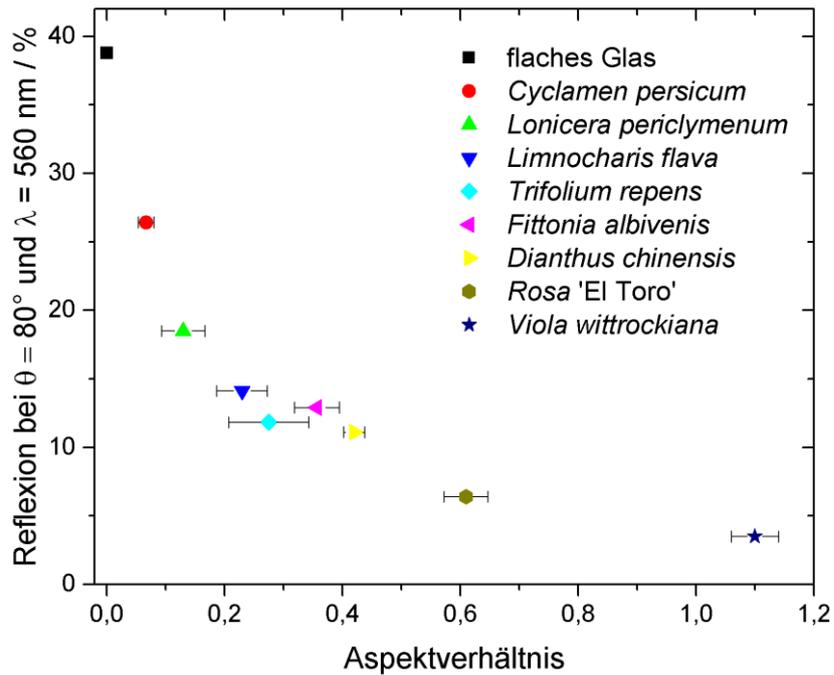


Abbildung 41: Gemessene Reflexionswerte von Replikaten verschiedener Pflanzenoberflächen bei einem Lichteinfallswinkel von  $\theta = 80^\circ$  und einer Wellenlänge von  $\lambda = 560 \text{ nm}$ . Siehe auch [161].

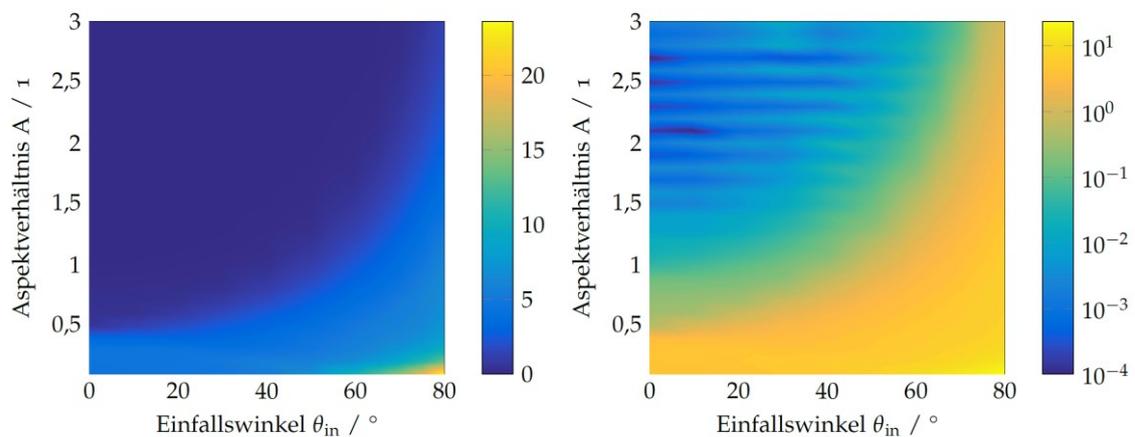


Abbildung 42: Mittels Raytracing simulierte Reflexion glatter, überlappender Kegel in Prozent. In der logarithmischen Darstellung (rechts) wird deutlich, dass für große Aspektverhältnisse weniger als ein Strahl aus einer Million Strahlen reflektiert wird.<sup>[162]</sup>

Die untersuchten Pflanzenoberflächen mit den niedrigsten Reflexionswerten sehen sich strukturell recht ähnlich. Rose und Stiefmütterchen zeigen eine Oberfläche, die sich aus kegelartigen Mikrostrukturen zusammensetzt. Diese Kegel weisen folgenden Eigenschaften auf:

- Sie bedecken die Oberfläche komplett, das heißt es gibt keine ebenen Lücken.

- Es herrscht eine gewisse Unordnung vor. Dabei lassen sich drei Arten der Unordnung ausmachen, nämlich in:
  - der Anordnung auf der Ebene,
  - der Größe
  - und der Neigung der Hauptachse
- Es laufen Falten mit einer Breite etwa von 500 nm – 1500 nm von der Spitze aus radial nach unten. Auch diese können als leicht ungeordnet bezeichnet werden.

Die Auswirkungen der hier genannten, drei verschiedenen Arten an Unordnung auf die optischen Eigenschaften einer Oberfläche sind weitgehend unerforscht. Ebenso ist die Rolle der radial verlaufenden Falten ungeklärt. Deshalb soll im Folgenden eine detaillierte Betrachtung dieser Eigenschaften stattfinden.

### **3.5.1 Einfluss der Unordnung in der Mikrostruktur auf die Lichtsammlung**

Für die Untersuchung der drei Arten an Unordnung wurden Raytracingsimulationen eingesetzt. Dabei wurde ausgehend vom Fall perfekter Ordnung eine schrittweise Erhöhung der Unordnung vorgenommen. Der Fall perfekter Ordnung besteht aus einer hexagonalen Anordnung von sich überlappenden Kegeln gleicher Höhe und Breite und ohne Neigung der Hauptachse. Die Unordnung der Höhen ist definiert über eine Normalverteilung der Höhen der einzelnen Kegel. Die Standardabweichung wird dabei schrittweise von  $\sigma_h = 0$  auf  $\sigma_h = 0,3 \cdot \bar{h}$  erhöht, wobei  $\bar{h}$  der gewählte Mittelwert ist. Die Variation der Kegelpositionen ist realisiert über Abweichungen von der perfekten hexagonalen Anordnung. Dabei wird jeder Kegel in eine gleichverteilt zufällige, in der x-y-Ebene liegende Richtung um einen normalverteilten Abstand verschoben. Die Stärke der Unordnung wird dabei durch die Standardabweichung  $\sigma_p$  dieser Normalverteilung mit Mittelwert 0 definiert und schrittweise von  $\sigma_p = 0$  bis  $\sigma_p = 0,5 \cdot a$  erhöht.  $a$  entspricht dabei dem Abstand zwischen zwei benachbarten Kegelspitzen im perfekt geordneten Fall. Eine Unordnung in der Neigung der Kegel wird durch eine normalverteilte Kippung mit dem Mittelwert  $0^\circ$  und der Standardabweichung  $\sigma_t$  um die x-Achse mit anschließender gleichverteilt zufälliger Drehung um die ursprüngliche z-Achse des jeweiligen Kegels realisiert. Abbildung 43 zeigt Ausschnitte aus Simulationsmodellen in Lighttools mit den drei verschiedenen Arten an Ungeordnetheit. Eine detaillierte Beschreibung der Modellierung ist in [163] zu finden.

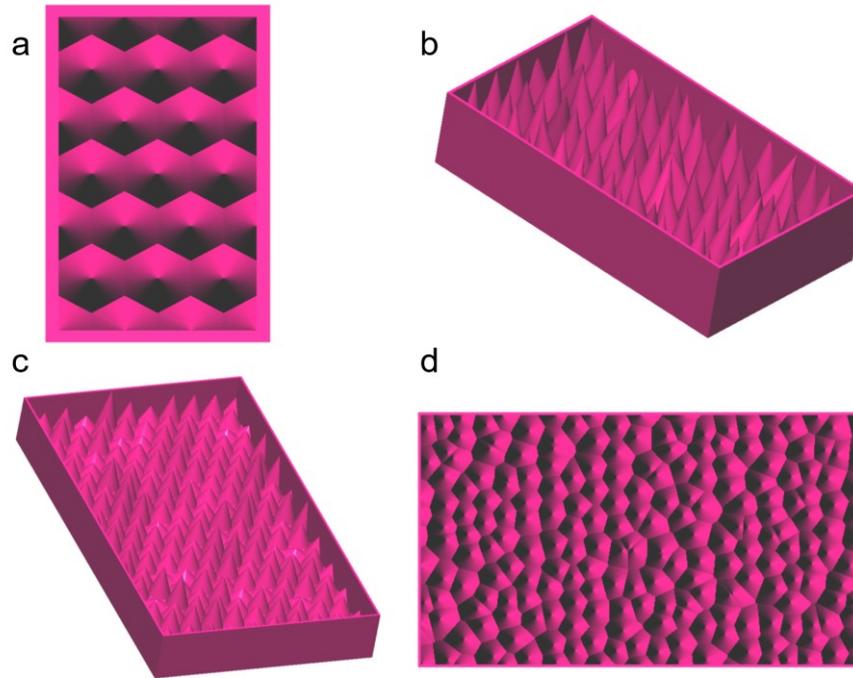


Abbildung 43: Modellierung der verschiedenen Ungeordnetheiten. Ausgehend von einer hexagonalen Anordnung deckungsgleicher Kegel (a) werden drei Arten an Unordnung modelliert: Unordnung im Neigungswinkel (b), in der Höhe (c) und in der Positionierung auf der Ebene (d).<sup>[163]</sup>

Für alle Simulationen wurde darauf geachtet, dass eine ausreichend hohe Anzahl an Strahlen und einzelnen Strukturelementen simuliert wurde, sodass ein statistisch aussagekräftiges Ergebnis erzielt werden konnte. Dazu wurde jede Simulation mit vier verschiedenen Strahlanzahlen  $N$  von  $N = 2,5 \cdot 10^7$  bis  $N = 10^8$  durchgeführt; der ermittelte Reflexionskoeffizient war dabei in den ersten zwei Nachkommastellen konstant. Außerdem wurde für alle Arten der Unordnung ein zweites Simulationsmodell mit gleichen Parametern jedoch neuen Zufallswerten berechnet und zur Veranschaulichung der Konvergenz in die Grafiken aufgenommen. Die in Abbildung 44 dargestellten Reflexionswerte sagen aus, wieviel Prozent der unter dem angegebenen Einfallswinkel eintreffenden Strahlen nicht im Absorber unterhalb der strukturierten Oberfläche absorbiert, also nicht gesammelt werden.

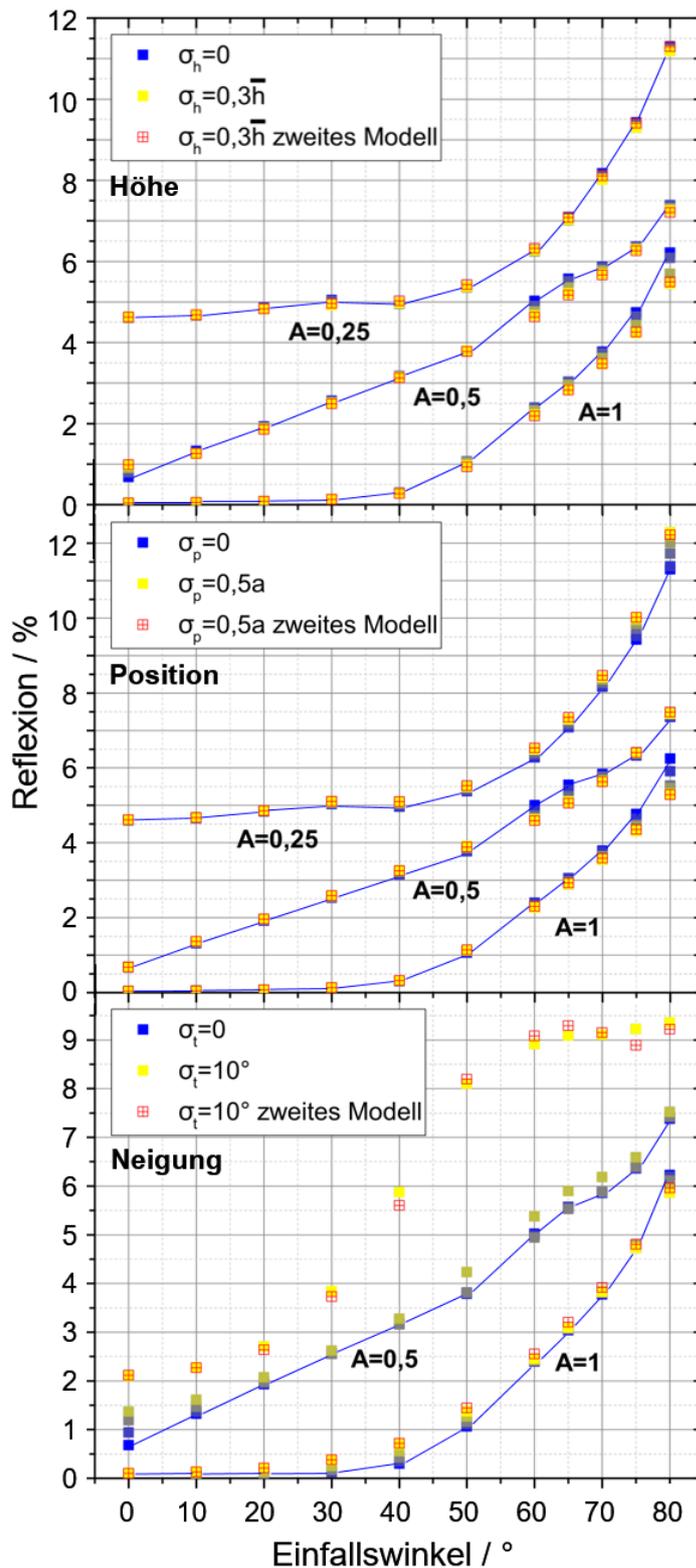


Abbildung 44: Mittels Raytracing simulierte Reflexionen für unterschiedlich angeordnete Kegelstrukturen. Der Übergang von einer komplett geordneten Struktur zur maximalen Unordnung (Unordnung der Höhen oben, der Positionierung in der Mitte und des Neigungswinkels unten) wird durch einen farblichen Verlauf der Datenpunkte von blau nach gelb dargestellt. Zur Veranschaulichung der Konvergenz wurde ein weiteres Modell mit maximaler Unordnung simuliert (Quadrate mit Kreuz).<sup>[163]</sup> Der Verlauf für den komplett geordnete Fall ist mit blauen Hilfslinien verdeutlicht.

Interessanterweise ist die Auswirkung der Unordnung auf die Reflexion relativ gering. Bis auf eine Ausnahme ist die maximale Differenz zwischen geordneter und ungeordneter Struktur kleiner als ein Prozentpunkt. Nur für den Fall der maximal ungeordneten Neigung für Kegel mit einem Aspektverhältnis von  $A = 0,5$  zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Reflexion für Einfallswinkel größer als  $30^\circ$ . Es lässt sich außerdem ein Trend erkennen, dass Unordnung im Allgemeinen für Kegel mit einem Aspektverhältnis von  $A = 1$  für Einfallswinkel größer als  $70^\circ$  die Reflexion leicht erniedrigt. Insgesamt lässt sich aber sagen, dass die quantitativen Reflexionseigenschaften sehr robust gegenüber den hier beschriebenen, drei unterschiedlichen Arten an Unordnung sind.

Die Frage, welche qualitativen Änderungen der Winkelverteilung des transmittierten Lichtes sich aus den Abweichungen von der perfekten Anordnung ergeben, wird im Abschnitt 3.6 erörtert.

### 3.5.2 Einfluss der Falten auf die Lichtsammlung

Um herauszufinden, ob und in welchem Umfang die Falten auf den Mikropapillen zum Lichteinfang beitragen, bieten sich zwei experimentelle Ansätze an. Wenn es gelänge, die Falten zu entfernen, ohne dabei die Mikrostruktur wesentlich zu verändern, könnten Messungen der Reflexion vor und nach der Faltenentfernung die Frage nach deren Bedeutung beantworten. Denkbare Methoden für die Faltenentfernung wären ein thermischer Reflow-Prozess mittels Heißprägen strukturierter PMMA- oder PET-Substrate oder eine Plasmabehandlung. Wie in der Masterarbeit von Raphael Schmager<sup>[162]</sup> gezeigt werden konnte, ist die erste Methode in der Lage die Falten auszuglätten, allerdings zu dem Preis abgerundeter Mikrokegel, die im Anschluss eher als Mikrolinsen oder Mikroparaboloide zu bezeichnen sind. Die zweite Methode der Behandlung mit einem reaktiven Sauerstoffplasma lässt zwar die Mikrostrukturen im Wesentlichen unverändert, jedoch werden die Falten nur unzureichend entfernt. Aufgrund dieser Problematiken kann dieser Ansatz also keine befriedigende Antwort liefern.

Der zweite Ansatz besteht in einer reinen Analyse der Falten *ohne* Kegel. Dazu wurde wie unter 3.3.2 beschrieben eine ebene Probe mit selbstorganisierten Falten mit einer durchschnittlichen Periodenlänge von  $\bar{P} = 1,3 \mu\text{m}$  hergestellt und anschließend die Struktur mittels dem Standardverfahren in NOA68 auf schwarzen Hintergrund repliziert. Aufgrund der Anisotropie der Oberfläche müssen für Reflexionsmessungen die Einfallsebenen senkrecht und parallel zu den Falten gesondert untersucht werden. Wie in Abbildung 45 zu sehen ist, verringert sich in beiden Fällen die Reflexion im Vergleich zur glatten NOA68-Oberfläche.

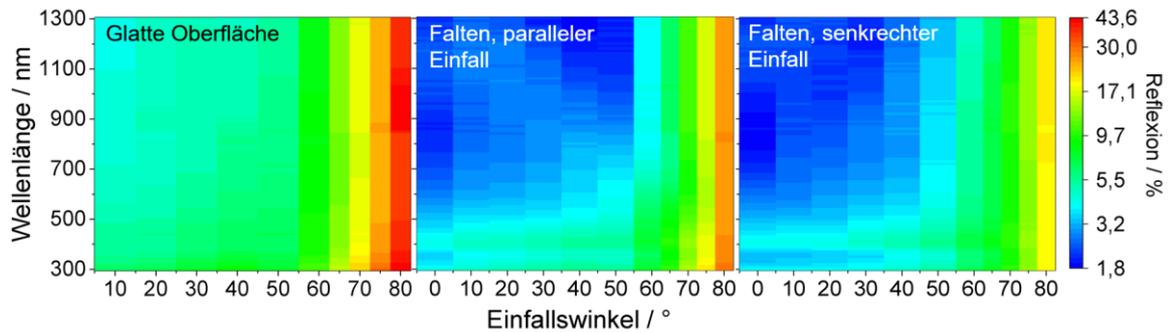


Abbildung 45: Gemessenes Reflexionsverhalten in Abhängigkeit von Wellenlänge und Einfallswinkel einer glatten Oberfläche (links) sowie einer Oberfläche mit künstlichen Falten mit einer mittleren Periodenlänge von  $\bar{P} = 1,3 \mu\text{m}$  für Lichteinfall parallel (mitte) und senkrecht (rechts) zu den Falten.

Auch die FDTD-Simulationen zeigen ein ähnliches Bild. In Abbildung 46 ist die Reflexion und Transmission für alle simulierten Faltenparameter und Wellenlängen (siehe Tabelle 1) in Abhängigkeit des Einfallswinkels dargestellt. Fast sämtliche 5760 Ergebnisse liegen über (Transmission) bzw. unter (Reflexion) den nach Fresnel zu erwartenden Werten für eine glatte Oberfläche.

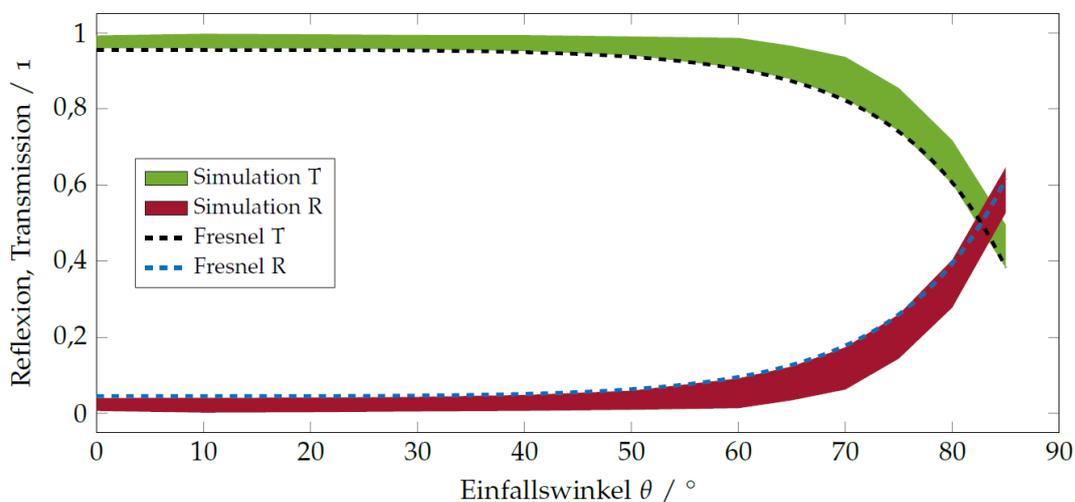


Abbildung 46: Simulierte, winkelaufgelöste Reflexion und Transmission unpolarisierten Lichts an faltigen Oberflächen. Alle simulierten Parameter ergeben eine niedrigere Reflexion (rot) bzw. höhere Transmission (grün) als eine glatte Oberfläche (gestrichelt). <sup>[162]</sup>

Tabelle 1: Parameter der FDTD-Simulation periodischer Falten. <sup>[162]</sup>

Wellenlängen / nm	300, 500, 700, 900, 1100, 1300
Einfallswinkel / °	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 85
Polarisation / °	0, 90
Einfallebenen / °	0, 30, 60, 90
Faltenbreite / nm	500, 800, 1100, 1300, 1700
Faltenhöhe / nm	300, 500, 700, 900
Brechungsindex	1,54

Von der qualitativen Betrachtung her scheinen die Falten unabhängig von ihrer Größe, Orientierung, dem Einfallswinkel oder der Wellenlänge des Lichts die Reflexion zu reduzieren. Der Reduktionsgrad ist jedoch nicht konstant, sondern hängt im Wesentlichen vom Aspektverhältnis der Falten ab, wie in Abbildung 47 zu sehen ist. Dort gezeigt ist die Reflexion für unpolarisiertes, senkrecht einfallendes Licht in Abhängigkeit von Faltenbreite und -höhe. Während breite und niedrige Falten eine Reflexion vergleichbar mit einer glatten Fläche zeigen, ist die Reflexion für die schmalsten und höchsten Falten mit  $R < 2\%$  am niedrigsten. Für den Fall, dass die Wellenlänge des Lichts größer als die Faltenbreite ist, zeigt sich eine leicht verminderte Reflexion aufgrund der dann unterdrückten Beugungsordnungen.

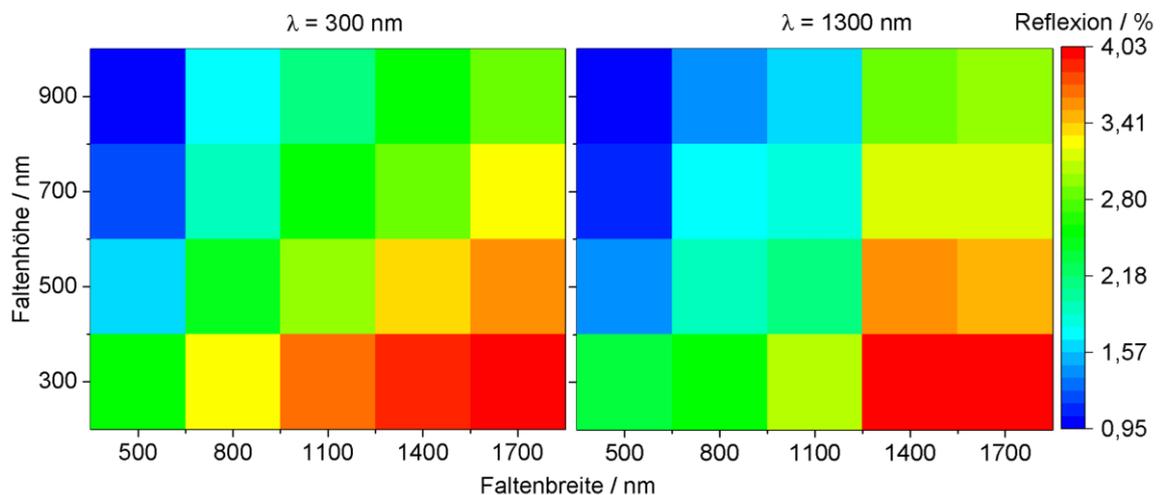


Abbildung 47: Simulierte Reflexion unpolarisierten Lichts in Prozent für verschiedene Faltengeometrien unter senkrechtem Lichteinfall bei  $\lambda = 300\text{ nm}$  und  $\lambda = 1300\text{ nm}$ . Es zeigt sich eine deutliche Korrelation mit dem Aspektverhältnis der Falten (Gegendiagonale im Diagramm) und eine geringfügig kleinere Reflexion für langwelliges Licht.

Überraschenderweise führt diese reduzierte Reflexion faltiger Ebenen nicht zwingend zu niedrigeren Reflexionswerten bei faltigen Kegeln. Der Vergleich glatter und faltiger Kegel durch eine kombinierte FDTD-Raytracing-Simulation in Abbildung 48 zeigt, dass bis zu einem Kegelaspektverhältnis von etwa  $A_{Kegel} = 1$  Falten die Reflexion reduzieren, für höhere

Kegelaspektverhältnisse hingegen die Reflexion sogar erhöhen können (siehe blauer Bereich im rechten Diagramm). Dafür wurde den Kegeloberflächen in der Raytracingsimulation die in der FDTD-Simulation ermittelte optische Eigenschaft einer faltigen Oberfläche zugewiesen, Details siehe [162].

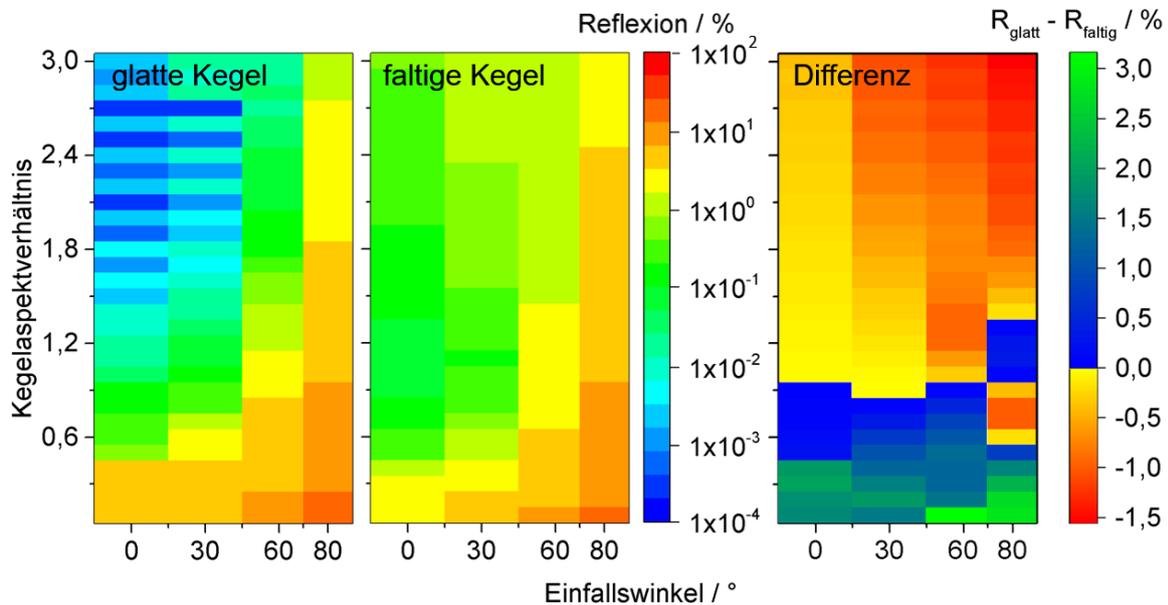


Abbildung 48: Reflexion von überlappenden glatten (links) bzw. faltigen Kegeln (Mitte) in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses für verschiedene Einfallswinkel. Die Differenz der berechneten Reflexionswerte ist rechts zu sehen. Positive Werte bedeuten, dass faltige Kegel eine niedrigere Reflexion aufweisen als glatte.

Die Ursache für dieses unerwartete Ergebnis liegt wohl darin, dass bei hohen Kegelaspektverhältnissen und kleinen Einfallswinkeln das Licht sehr steil auf die Kegeloberfläche trifft. Die Gesamtreflexion für diesen Einfall ist zwar herabgesetzt, allerdings führen die Falten zur Beugung des Lichtes. Da nun relativ viel Intensität in Beugungsordnungen reflektiert wird, ist der Strahlengang nicht mehr identisch zu dem glatter Kegel. Nach zwei oder drei Wechselwirkungen dieser Art ist es denkbar, dass ein Strahl aufgrund der Falten wieder nach oben wegreflektiert wird. Die Beugung betrifft auch das in einen Kegel hineingelangte Licht und könnte unter Umständen zu einem vermehrten Verlust von Sekundärstrahlen (Definition siehe Abbildung 13) führen. Die Reflexionswerte bleiben aber dennoch auf einem sehr niedrigen Niveau von unter 0,4 % für senkrechten Lichteinfall.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Falten prinzipiell die Reflexion einer Oberfläche verringern. Je schmaler und höher die Falten sind, desto niedriger ist der Reflexionsgrad. Falten auf Mikrostrukturen wirken ebenfalls reflexionsmindernd, solange das Aspektverhältnis der Mikrostruktur kleiner als 1 bleibt. Für die Herstellung künstlicher Einkoppelstrukturen für Solarzellen scheint es also sinnvoll, Mikrostrukturen mit Falten zu kombinieren,

solange man nicht in der Lage ist, Mikrostrukturen mit Aspektverhältnissen deutlich größer als 1 herzustellen oder aus anderen Gründen hohe Aspektverhältnisse vermeiden möchte.

### **3.6 Lichteinfang**

Während es im vorherigen Abschnitt um die quantitativen Reflexionseigenschaften der untersuchten pflanzlichen Oberflächenstrukturen und der abstrahierten Geometrien ging, soll sich dieser Abschnitt mit der Frage befassen, wie die Transmission des Lichts durch solche Oberflächen qualitativ in ihrem räumlichen Verlauf beeinflusst wird. Zunächst soll wieder auf die Auswirkung der reinen Mikrostruktur ohne Falten, dafür mit den verschiedenen Arten der Unordnung eingegangen werden. Anschließend daran sollen die Transmission durch faltige Oberflächen sowie das Zusammenspiel von Falten und Kegeln untersucht werden.

#### **3.6.1 Einfluss der Mikrostruktur auf die Transmission**

Scheint ein kollimierter Lichtstrahl auf ein Rosenblütenblattreplikat, das aus transparentem Material besteht, so weist das transmittierte Licht dahinter zwei interessante Merkmale auf. Erstens ist eine deutliche Streuung des Lichts zu erkennen, und zweitens wird ein Ring hoher Intensität sichtbar. Die senkrechte Transmission wird also unterdrückt, während das meiste Licht innerhalb eines bestimmten Polarwinkelintervalls transmittiert wird. In Abbildung 49 ist eine detaillierte Analyse des Transmissionsverhaltens zu sehen. Was sich im Fernfeld als Ring bemerkbar macht, erscheint im Nahfeld einer einzelnen Mikropapille als ein Lichtkegel. Das mittels Durchlichtkonfokalmikroskopie aufgenommene Bild zeigt, wie das Licht zunächst direkt unterhalb der kegelartigen Struktur zusammenläuft, um unterhalb des Fokuspunktes zu divergieren. Um eine quantitative Aussage über die winkelaufgelöste Strahldichteverteilung im Substrat zu erhalten, wurde das Fernfeld goniometrisch abgerastert (Methode siehe 3.3.5). Wieder zeigt sich eine ringförmige Verteilung, mit einer maximalen Intensität innerhalb des Polarwinkelintervalls  $20^\circ < \theta < 30^\circ$ . Die wellenlängenaufgelöste Darstellung der über den Azimut integrierten Strahldichte zeigt, dass dieses Polarwinkelintervall spektral unabhängig ist.

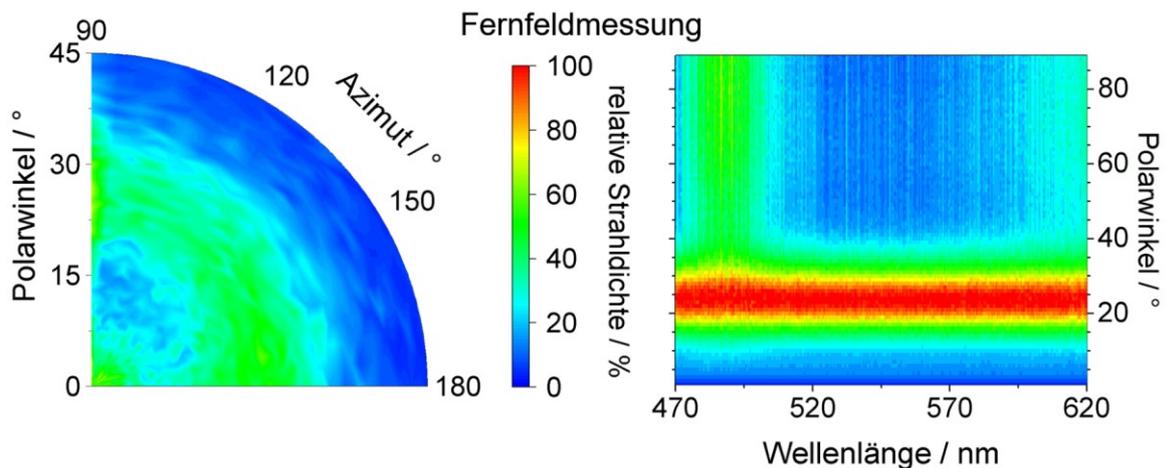
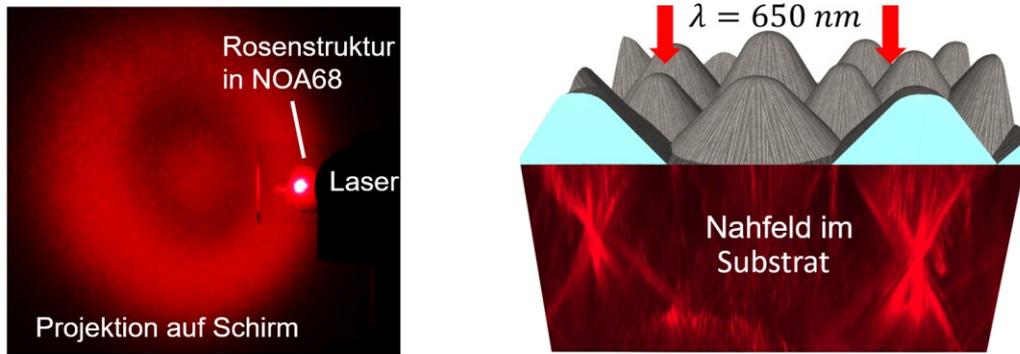


Abbildung 49: Transmission durch die Struktur von Rosa „El Toro“: Ringförmige Lichtverteilung hinter einem Glassubstrat mit NOA68-Rosenstruktur beim Durchleuchten mit einem 680-nm-Laser (oben links). Strahldichteverteilung im Nahfeld einzelner Mikropapillen, aufgenommen mittel Durchlichtkonfokalmikroskopie (oben rechts). Unten links zu sehen ist die goniometrisch gemessene Strahldichteverteilung im Substrat. Nach Integration über den Azimut zeigt sich ein wellenlängenunabhängiges Verhalten: Das meiste Licht verläuft nach Eintritt in das Medium in einem Polarwinkelintervall von  $20^\circ < \theta < 30^\circ$  (unten rechts).

Das Auftreten eines Ringes hoher Lichtintensität hinter der Probe lässt sich durch die Mikrostrukturen und deren Aspektverhältnis erklären, da er im Wesentlichen aus den bei der ersten Wechselwirkung gebrochenen Strahlen resultiert. Die genaue Form des Rings hingegen wird maßgeblich von der teilweisen Ungeordnetheit der Mikrostrukturen beeinflusst, wie sich an den mittels Raytracing simulierten, winkelaufgelösten Strahldichteverteilungen des transmittierten Lichts in Abbildung 50 zeigen lässt. Für den Fall perfekt geordneter Kegel mit einem Aspektverhältnis von  $A = 1$  bei senkrechtem Lichteinfall werden die meisten Strahlen unter ein und demselben Polarwinkel transmittiert, was zu einem dünnen Ring höchster Strahldichte bei  $\theta = 27,9^\circ$  führt. Das liegt daran, dass alle Primärstrahlen unter demselben Polarwinkel auf die Oberfläche treffen und somit die transmittierten Strahlen, die nur eine Wechselwirkung mit der Oberfläche erfahren unter einem gleichen Polarwinkel in das Fernfeld laufen. Ein kleiner Teil der Strahlen erfährt nach dem Eintritt in einen Kegel

eine Totalreflexion an der gegenüberliegenden Seite der Wand desselben Kegels, wodurch sich im Fernfeld ein weiterer, etwas schwächerer Ring bei einem kleineren Polarwinkel ( $\theta = 25,2^\circ$ ) zeigt. Beide Kreise wurden mit gestrichelten Linien in Abbildung 50 verdeutlicht. An der Kegeloberfläche reflektierte Primärstrahlen wechselwirken mit einem anderen Kegel. Aufgrund der Hexagonalen Anordnung der Kegel erzeugen die daraufhin in das Medium eintretenden Strahlen im Fernfeld Muster, die sich in Azimutschritten von  $\Delta\varphi = 60^\circ$  wiederholen und Spiegelsymmetrien zeigen. Diese Strahlverläufe sind jedoch relativ selten. Eine Unordnung in den Kegelhöhen verändert nicht den hexagonalen Charakter der azimuthalen Verteilung der Strahlengänge höherer Ordnungen. Aufgrund der nun verschiedenen Polarwinkel bei Auftreffen der Strahlen auf der Oberfläche werden jedoch die im geordneten Fall scharf abgegrenzten Formen in Polarrichtung ausgeschmiert. Für Einfallswinkel  $\theta \neq 0^\circ$  verschwinden die hexagonalen und rotationssymmetrischen Formen, da die Primärstrahlen nun unterschiedliche Polarwinkel beim Auftreffen auf ein und demselben Kegel aufweisen. Im Gegensatz zum Formenspektrum des Fernfelds für senkrechten Lichteinfall ist nun eine analytische Erklärung deutlich schwieriger. Generell lässt sich feststellen, dass die Strahldichtevertelung homogener wird und sich ihr Schwerpunkt verschiebt, also nicht mehr im Ursprung des Koordinatensystems liegt.

Der Fortgang des Lichtes im Medium hängt also deutlich vom Einfallswinkel ab. Für eine darunterliegende Solarzelle ist die Oberflächenreflexion am Übergang zwischen Polymermatrix und Frontkontakt stark vom Polarwinkel dieser Transmission abhängig; zudem könnten zu hohe Propagationswinkel die parasitäre Absorption durch sehr lange Lichtwege im Frontkontakt erhöhen. Deshalb ist es sinnvoll, sich die polarwinkel aufgelöste – d. h. über den Azimut integrierte – Strahldichtevertelung des transmittierten Lichtes in Abhängigkeit des Einfallswinkels anzuschauen. Wie in Abbildung 51 zu sehen, führen Unordnungen in der Höhe und im Neigungswinkel zu einer deutlichen Verbreiterung der Transmissionswinkelintervalle. Allerdings wird praktisch kein Licht für Polarwinkel  $\theta > 55^\circ$  transmittiert. Ebenfalls bemerkenswert ist die geringe Auswirkung einer Unordnung in der Positionierung auf die Transmission. Das hängt damit zusammen, dass die erste Wechselwirkung der Strahlen mit der Struktur quasi identisch ist zum perfekt geordneten Fall, während für die zweite Wechselwirkung hauptsächlich die azimuthale Symmetrie, nicht aber die Symmetrie des Polarwinkels gebrochen ist. Unordnungen in der Höhe und dem Neigungswinkel beeinflussen die Auftreffwinkel der Primärstrahlen und führen somit zu einer deutlichen Verbreiterung der Transmissionswinkelverteilung.

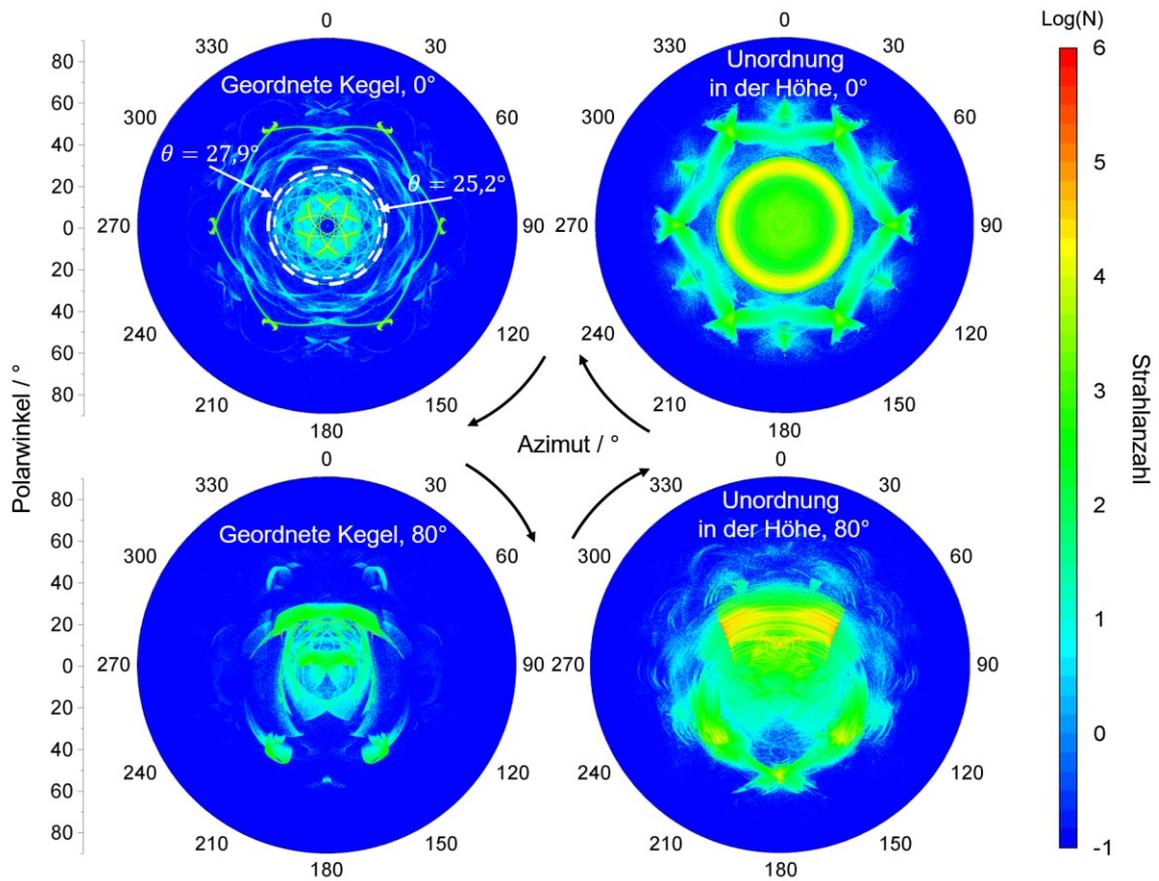


Abbildung 50: Mittels Raytracing simulierte, winkelaufgelöste Strahldichteverteilung des transmittierten Lichts durch eine Oberfläche, die mit sich überlappenden Kegeln mit Aspektverhältnis  $A = 1$  besetzt ist für senkrechten Lichteinfall (oben) und für Licht, das unter  $80^\circ$  einfällt (unten). Eine Unordnung der Kegelhöhen ( $\sigma_h = 0,3h$ , rechts) führt zu einer deutlichen Auswaschung der scharf abgegrenzten Strahlverteilungen perfekt geordneter Kegel (links). Zu beachten ist die logarithmische Skala, die es ermöglicht, dass auch relativ seltene Strahlverläufe, die aus mehrfachen Wechselwirkungen mit Kegeloberflächen herrühren, noch sichtbar sind. Dunkelblaue Bereiche mit dem Wert „-1“ stehen für null detektierte Strahlen.<sup>[163]</sup>

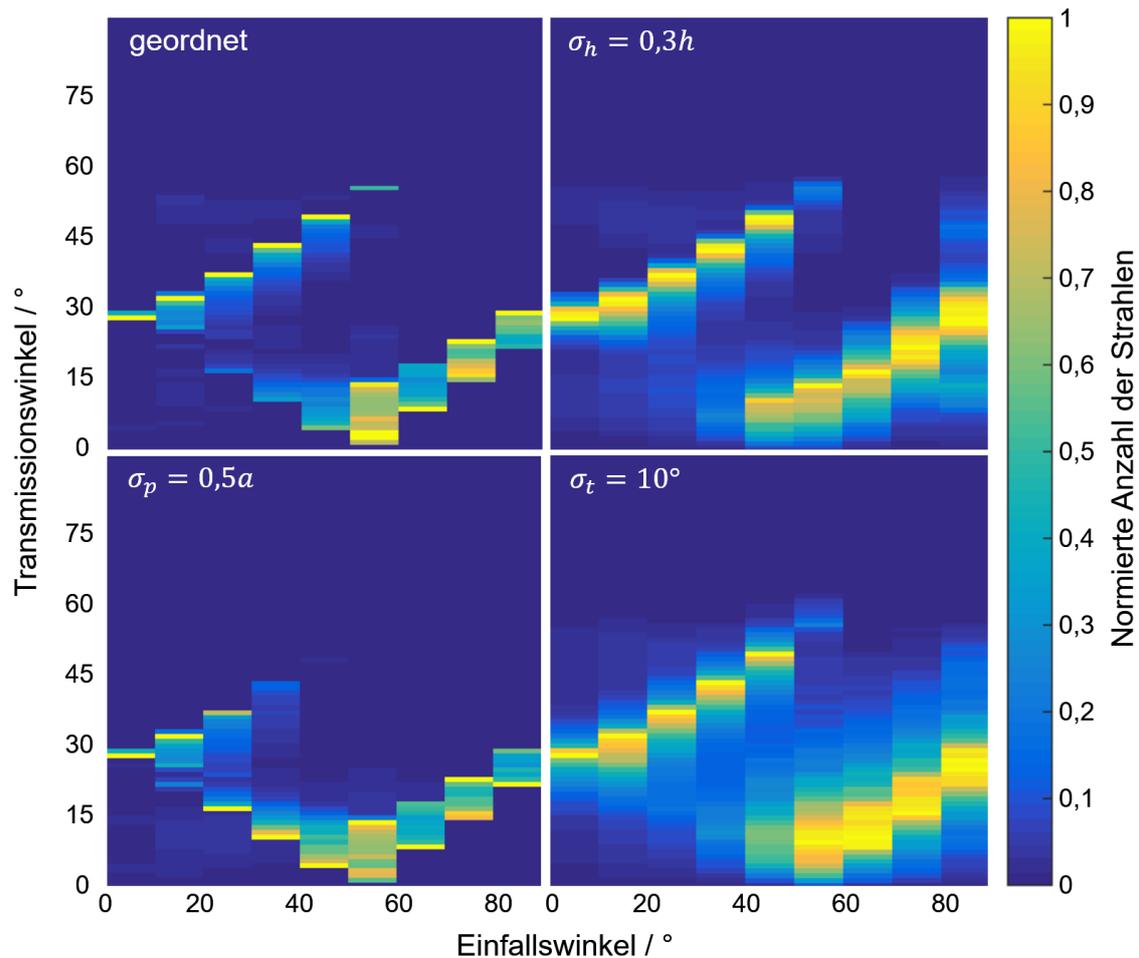


Abbildung 51: Mittels Raytracing simulierte, polarwinkelauflöste Strahldichteverteilung des transmittierten Lichts in Abhängigkeit des Einfallswinkels. Während eine Unordnung in der Positionierung (unten links) fast keine Änderungen im Vergleich zum perfekt geordneten Fall (oben links) zeigt, sorgen Ungeordnetheiten in der Höhe (oben rechts) und im Neigungswinkel für eine deutliche Aufweitung der Strahldichteverteilung.<sup>[163]</sup>

### 3.6.2 Einfluss der Falten auf die Transmission

Wenn Licht durch ein transparentes, periodisch strukturiertes Material scheint, können wellenoptische Phänomene auftreten. Liegt beispielsweise ein Gitter, bestehend aus geraden Linien mit einer Periode von einigen Mikrometern, vor, so wird monochromatisches Licht in mehrere diskrete Ordnungen gebeugt. Weißes Licht mit einem kontinuierlichen Spektrum erfährt eine spektrale Aufspaltung, sodass ein regenbogenartiger Farbverlauf entsteht. Die Falten, die auf zahlreichen Pflanzenoberflächen zu finden sind, stellen kein perfekt periodisches Gitter dar. Allerdings weisen sie durchaus ein gewisses Maß an Ordnung auf, wie zum Beispiel eine großflächig konstante mittlere Periodenlänge und eine – je nach Pflanzenart – mehr oder weniger ausgeprägte Fernordnung der Faltenorientierung. Ein Beispiel für ein hohes Maß an Fernordnung stellt die Oberfläche von Blütenblättern von Tulpen wie z. B. der „Queen of the Night“ oder „Double Princess“ dar. Scheint Licht durch die in NOA68

replizierte Oberfläche, kann man eine stark anisotrope, senkrecht zu den Falten verlaufende Streuung bzw. Beugung des Lichtes beobachten (siehe Abbildung 52). Die mittels Goniometer gemessene winkelaufgelöste Strahldichteverteilung ist bei etwa  $\theta \approx 15^\circ$  maximal. Dieses Maximum ist aber – im Gegensatz zur Transmission durch Mikrokegel – von der Wellenlänge des Lichts abhängig. Die über den Azimut integrierte Strahldichteverteilung zeigt, dass das Beugungsmaximum für blaues Licht ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ ) bei einem Polarwinkel von etwa  $\theta \approx 13^\circ$ , und für rotes Licht ( $\lambda = 670 \text{ nm}$ ) bei  $\theta \approx 20^\circ$  liegt. Die Transmission durch künstlich hergestellte Falten mit vergleichbarer, mittlerer Periodenlänge zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Wie schon an den REM-Aufnahmen der Oberflächen zu sehen ist, weisen die künstlichen Falten ein höheres Maß an Ordnung auf, was dazu führt, dass die Peakbreite der Strahldichteverteilung deutlich geringer ausfällt. Nochmals reduziert ist die Peakbreite für die Transmission durch ein perfekt geordnetes Gitter (hergestellt mittels Laserinterferenzlithografie). Die Falten auf den Pflanzenoberflächen wirken also im Prinzip wie ein optisches Gitter – die Abweichungen von der perfekten Regelmäßigkeit sorgen aber für stark ausgeschmierte Beugungsordnungen. Dieser Effekt sorgt für eine weitere Randomisierung der Lichtverteilung im Medium, womit die Ergodizität des optischen Systems erhöht wird.

In Abbildung 53 ist die mittels kombinierter FDTD-Raytracing-Methode simulierte, winkelaufgelöste Strahldichteverteilung zu sehen, die sich bei der Transmission von Licht durch eine Oberfläche mit faltigen Kegeln ergibt. Wie zu erwarten, führen die Falten zu einer Verbreiterung zuvor sehr scharf abgegrenzter Verteilungsmuster. Durch das Auftreten von Beugungsordnungen kommt es sogar zu einer deutlich sichtbaren, echohaften Wiederholung der Linien. Insgesamt wird die Lichtverteilung homogenisiert.

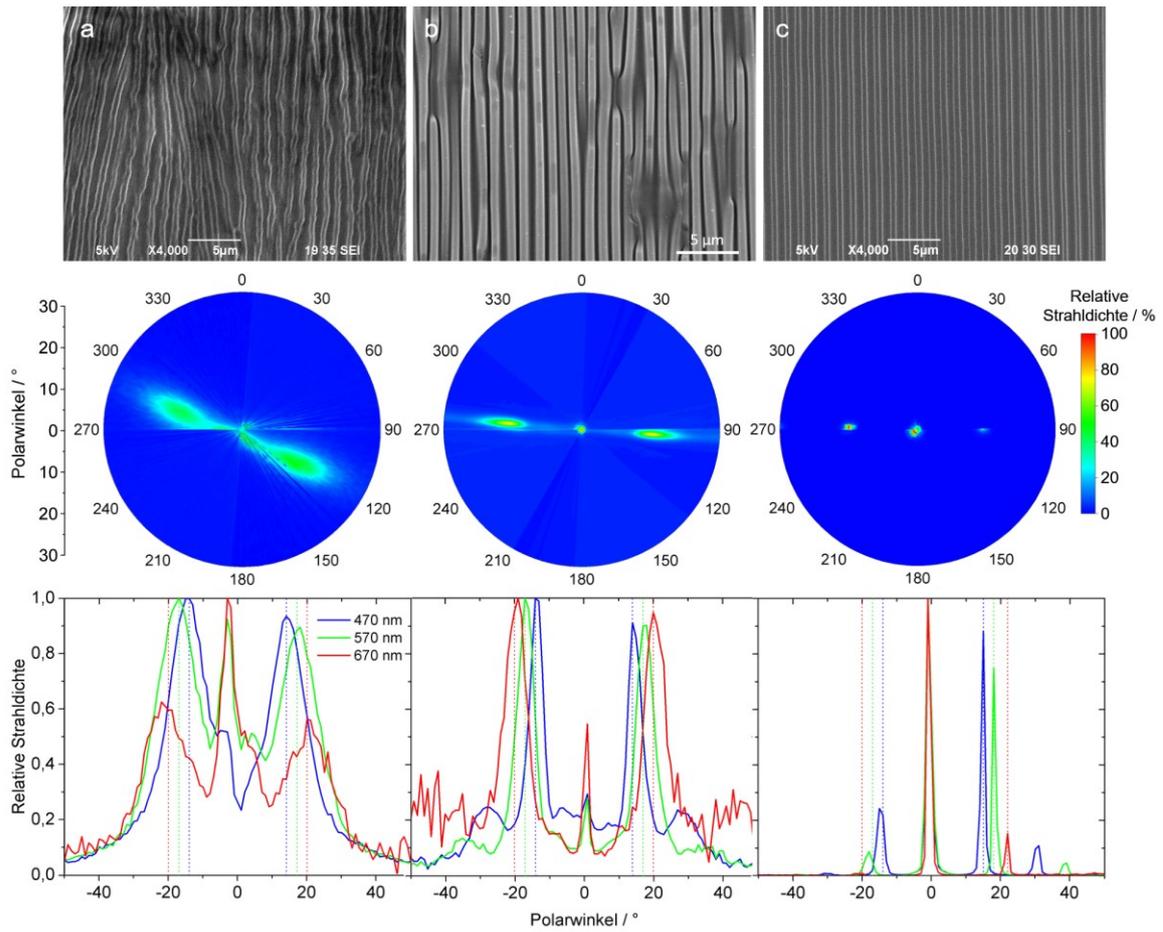


Abbildung 52: Vergleich des richtungsaufgelösten Transmissionverhaltens von pflanzlichen Falten (a, Tulipa „Queen of the Night“), künstlich hergestellten Falten (b) und einem optischen Gitter (c) für senkrechten Lichteinfall. Jeweils darunterliegend dargestellt sind die dazugehörigen goniometrischen Halbraumscans der winkelaufgelösten, transmittierten Strahlidichte ( $\lambda = 470$  nm, mittlere Reihe) sowie die über den Azimut integrierten Strahlidichteverläufe in Abhängigkeit des Polarwinkels für Licht mit Wellenlängen von 470 nm (blau), 570 nm (grün) und 670 nm (rot) in der unteren Reihe. Zusätzlich eingezeichnet sind die für ein perfektes Gitter zu erwartenden Maxima der ersten Beugungsordnungen (gepunktete Linien). Die Unordnung in der Periodenlänge in a und b weiten letztere deutlich auf.

Neben der Frage, inwieweit die Falten die Richtung des transmittierten Lichts beeinflussen, ist für den Lichteinfall wichtig, was mit von der Solarzelle zurückreflektierten Strahlen passiert. Es ist also wichtig zu wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit Strahlen, die von innen auf die Faltenoberfläche treffen, aus dem Medium austreten bzw. wieder Richtung Solarzelle zurückgeworfen werden. Experimentell ist diese Frage schwer zu beantworten. Für die Messung der Transmission bräuchte man im Prinzip den unter Abbildung 31 dargestellten Messaufbau mit Glashalbkugel, nur, dass an den Ort des Detektors die Lichtquelle und an den bisherigen Ort des Lichteintritts in die Probe eine Ulbrichtkugel gesetzt werden müsste.

Stattdessen wurde diese Fragestellung mit den Mitteln der FDTD-Simulation untersucht<sup>[162]</sup>. Abbildung 54 zeigt die simulierte Reflexion und Transmission für Licht, das von innen auf die Faltenoberfläche trifft. Dargestellt ist wieder die Gesamtheit aller 5760 Ergebnisse als farbiger Bereich. Die Simulationsparameter sind wie in Tabelle 1 dargestellt gewählt. Es lässt sich erkennen, dass die Reflexion der Oberfläche durch die Falten stark beeinflusst wird. Als Schluss kann man ziehen, dass die Reflexion in Teilbereichen stark erhöht, in anderen Winkelbereichen dafür deutlich reduziert wird. Insbesondere wird – im Vergleich zu einer glatten Ebene – die scharfe Grenze der Totalreflexion aufgeweicht. Im Hinblick auf Solarzellen mit geringer Absorberschichtdicke stellt die hohe Reflektivität für senkrecht auftreffendes Licht eine wünschenswerte Eigenschaft dar, da dieses Licht die kürzeste optische Weglänge und somit die geringste Absorptionswahrscheinlichkeit hat. Flach einfallendes Licht hat tendenziell durch den verlängerten optischen Weg ein schwächere Intensität, sodass eine geringere Reflektivität für diese Winkel hinnehmbar erscheint. Die Auswirkung der veränderten Winkelabhängigkeit auf die Lichteinfangeigenschaft von faltigen Kegeln ist dadurch aber noch nicht beantwortet. Dazu müssten noch weitere Raytracingsimulationen mit einer Lichtquelle im Medium durchgeführt werden. Dazu müssten allerdings polarisationsabhängige BxDF-Daten implementierbar sein.

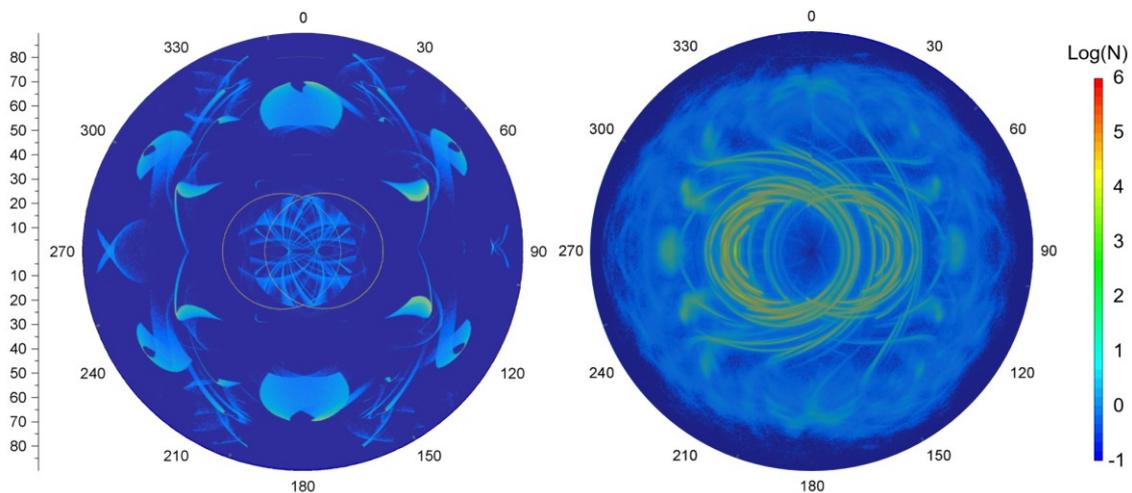


Abbildung 53: Simulierte Fernfeldverteilung von glatten (links) und faltigen Kegeln (rechts) mit einem Aspektverhältnis von  $A = 0,6$ . Die Falten sind 1100 nm breit und 700 nm hoch. Es wurden  $10^8$  Strahlen mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 500$  nm und einem Einfallswinkel von  $\theta = 20^\circ$  simuliert. Der Farbskala ist logarithmisch, blau steht für geringe und rot für hohe Strahlanzahlen pro Raumwinkelelement. Die Einbeziehung der mittels FDTD generierten optischen Eigenschaft der faltigen Oberfläche führt zu einer Aufspaltung und Verwischung der Strahldichten. Das Auftreten von zwei Kreisen in der linken Grafik hängt an der Simulation einer Einheitszelle mit spiegelnden Randbedingungen, wodurch ein Teil des schräg einfallenden Lichts einen azimutalen Versatz von  $\delta\varphi = 180^\circ$  erfährt. Abgewandelt übernommen aus [162].

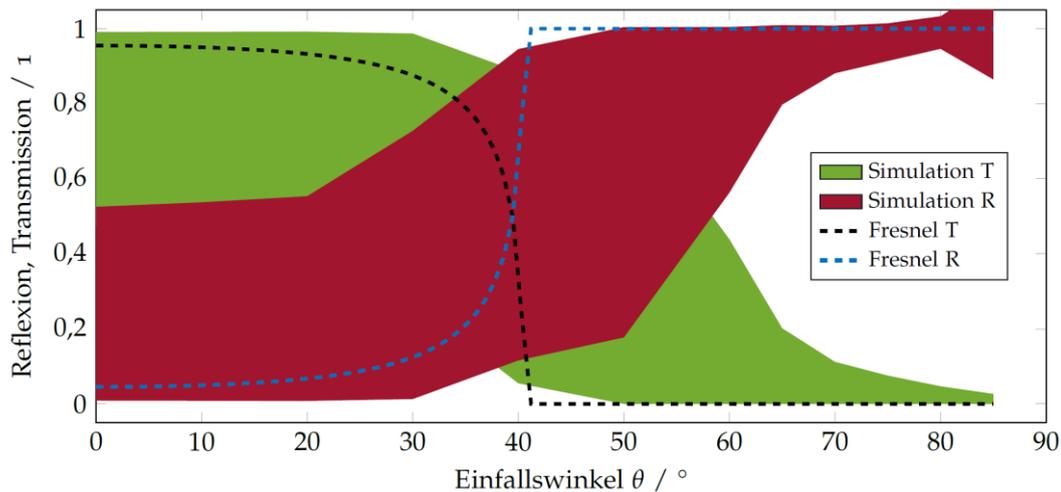


Abbildung 54: Reflexion und Transmission für Licht, das von innerhalb des Mediums auf die Grenzfläche zu Luft trifft. Die farbigen Bereiche decken die Verläufe aller simulierten Faltengrößen, Polarisierungen und Einfallsebenen ab. Die Abweichungen von den Fresnelkurven (gestrichelt) zeigt auch, dass die Falten die Erreichbarkeit von Zuständen jenseits des kritischen Winkels im Medium erhöhen. <sup>[162]</sup>

Im Experiment zeigt sich, dass durch eine faltige Oberfläche die Richtung des transmittierten Lichts deutlich aufgefächert wird. Dieser Effekt ist proportional zur Wellenlänge des Lichts, sodass gerade für Solarzellen mit einer geringen Absorption im infraroten Bereich dort die Ergodizität erhöht und somit der Lichteinang verbessert wird. Die Simulation der Lichtausbreitung unterhalb faltiger Kegelstrukturen zeigt ebenfalls eine deutliche Homogenisierung der Strahldichteverteilung, womit hierarchische Mikro-Nano-Strukturen reinen Mikrostrukturen in puncto Lichteinang überlegen zu sein scheinen.

### 3.7 Einsatz in Solarzellen

Aufgrund der vielversprechenden optischen Eigenschaften der untersuchten Blütenblattoberflächen von Rose und Stiefmütterchen liegt es nahe, diese auf Solarzellen zu übertragen. Auch hierfür kann prinzipiell der oben beschriebene Prozess aus PDMS-Abguss und Abformung in UV-aushärtendem Polymer angewendet werden. So brachte die Übertragung von Rosenstrukturen auf organische Solarzellen eine relative Effizienzsteigerung von 13 %<sup>[164]</sup>.

Um bei CIGS-Zellen keine verfälschten Reflexionswerte durch die Beleuchtung der Kontaktfinger zu messen, wurden zur experimentellen Analyse der Lichtsammel- und -einfangigenschaften kontaktgridfreie, optische „Dummies“ verwendet. Diese entsprechen in ihrem Schichtaufbau einer hocheffizienten Laborzelle, weisen allerdings eine größere Fläche

auf. Letzteres ist eine wichtige Voraussetzung für Messungen bei sehr hohen Einfallswinkeln. Wie bereits mit bloßem Auge an den (nicht nachbearbeiteten) Fotografien von Zellen mit unterschiedlichen Fensterkonfigurationen in Abbildung 55 zu sehen ist, können Pflanzenoberflächenstrukturen die Reflexion deutlich verringern.

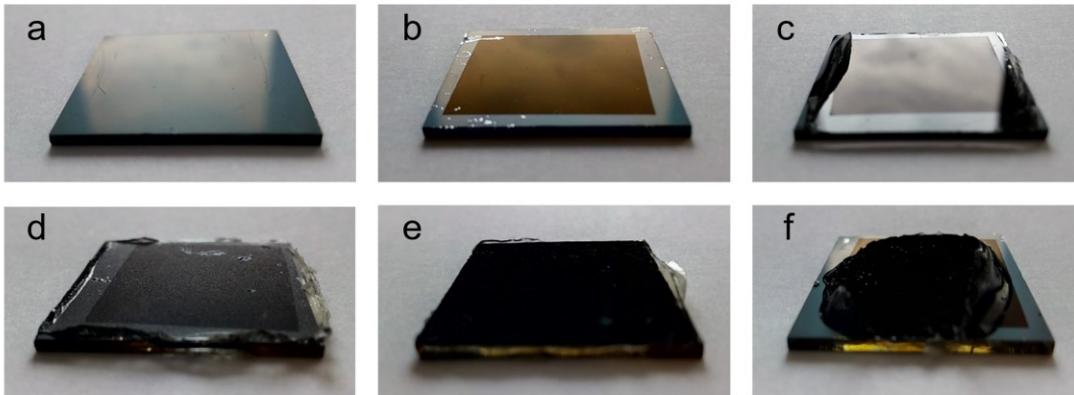


Abbildung 55: Optische Dummies von Hocheffizienz CIGS-Zellen. Der Schichtstapel ohne Antireflexbeschichtung (ARC) (a), mit  $\text{MgF}_2$ -ARC (b), mit glatter NOA68-Schicht (c), mit Abdruck einer sandgestrahlten Glasoberfläche in NOA68 (d), mit Replikat der Blütenoberfläche der Rose „Red Naomi“ in NOA68 (e) und vom Gartenstiefmütterchen „Viola *Wittrockiana*“. c-f weisen zusätzlich bis auf einen schmalen Bereich am äußeren Rand eine Beschichtung mit  $\text{MgF}_2$  auf.

Im Folgenden sollen CIGS-Zellen mit den Oberflächenstrukturen von Stiefmütterchen und Rose optisch untersucht werden. Als Vergleich soll nicht nur das übliche  $\text{MgF}_2$ -ARC dienen, sondern auch – stellvertretend für mit glattem Glas verkapselte Solarmodule – Zellen mit glattem NOA68 (mit und ohne  $\text{MgF}_2$ -Beschichtung), sowie einer durch Sandstrahlen zufällig aufgerauten Oberfläche, die ebenfalls in NOA68 übertragen wurde. Abschließend sollen die Ergebnisse von Simulation und Experiment in Tabelle 3 gegenübergestellt werden.

Da der CIGS-Zellstapel kein perfekter Absorber ist, kann Licht, selbst wenn es schon von der Oberflächenstruktur gesammelt wurde, zurückreflektiert werden und das Bauteil verlassen. Eine reine Messung der Reflexion gibt also nicht hinreichend Aufschluss darüber, zu welchem Anteil der Lichteinfang für die Absorption verantwortlich sind. Um dennoch eine Aussage darüber treffen zu können, wurde eine durch Kegel approximierende Oberflächenstruktur auf einem CIGS-Zellstapel mittels Raytracing simuliert. Dazu wurden die mittels TMM berechneten Reflexionswerte am Übergang von NOA68 zum Solarzellenschichtstapel als Beschichtung für die Unterseite der Raytracingsimulation verwendet. Außerdem wurden mit einem zusätzlichen Empfänger die Strahlen gezählt, die in der Simulation von der CIGS-Zelle zurückreflektiert werden. Zusätzlich wurden die Strahlanzahlen ermittelt,

die aus der Struktur wieder austreten (diese ergeben sich aus der Differenz der Reflexionswerte der Struktur mit CIGS-Coating minus der Reflexionswerte der Struktur mit perfekt absorbierender Rückseite). Der Quotient aus diesen beiden Zahlen kann als Gütezahl zur Bewertung des Lichteinfangs gewertet werden, da er angibt, wie häufig statistisch gesehen ein Strahl von unten auf die Struktur treffen muss um diese zu verlassen. Je größer dieser Quotient, umso besser also der Lichteinfang. Tabelle 2 zeigt diesen von  $\lambda_1 = 400$  nm bis  $\lambda_2 = 1000$  nm in Schritten von  $\delta\lambda = 25$  nm spektral gemittelten Wert  $\bar{\alpha}$  für Anordnungen glatter Kegel mit verschiedenen Aspektverhältnissen und Ungeordnetheiten. Kleine Aspektverhältnisse zeigen dabei so gut wie keinen Lichteinfang, während der beste Wert für eine perfekte Ordnung bei einem Aspektverhältnis von  $A = 0,5$  auftritt. Unordnung in der Positionierung ( $\sigma_p$ ) scheint keinen Effekt zu haben, während die beiden anderen Typen von Unordnung (Varianz in der Höhe ( $\sigma_h$ ) bzw. im Neigungswinkel ( $\sigma_t$ )) nur für das Aspektverhältnis von 0,5 einen negativen und ansonsten ebenfalls keinen Effekt zeigen. Im besten Fall wird ein Strahl dreimal an der Oberfläche wieder zurückgeworfen, bevor der Austritt gelingt. Das Licht erhält also nicht nur mehrere Chancen in die Mikrostruktur einzudringen (Lichtsammlung), sondern auch anschließend mehrere Chancen von der CIGS-Zelle absorbiert zu werden (Lichteinfang).

Tabelle 2: Simulierter Lichteinfangfaktor  $\bar{\alpha}$  für eine mit überlappenden Kegeln verschiedener Ungeordnetheiten strukturierte CIGS-Zelle in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses, der Standardabweichung in der Höhe  $\sigma_h$ , in der Positionierung  $\sigma_p$  und im Neigungswinkel  $\sigma_t$ .

Aspektverhältnis	$\sigma_h$	$\sigma_p$	$\sigma_t$	$\bar{\alpha}$
0,25	0	0	0	1,1
0,25	$0,3\bar{h}$	0	0	1,1
0,25	0	$0,5\bar{\alpha}$	0	1,1
0,5	0	0	0	3,4
0,5	$0,3\bar{h}$	0	0	3,0
0,5	0	$0,5\bar{\alpha}$	0	3,4
0,5	0	0	$10^\circ$	2,6
1	0	0	0	2,7
1	$0,3\bar{h}$	0	0	2,6
1	0	$0,5\bar{\alpha}$	0	2,7
1	0	0	$10^\circ$	2,7

Dass ausgerechnet geordnete Strukturen am besten abschneiden, überrascht zunächst, da ungeordnete Strukturen nach den bisherigen Ergebnissen näher am ergodischen Limit liegen sollten. Es ist jedoch anzumerken, dass nicht-ergodische Systeme für bestimmte Einfallswinkel ergodischen Systemen durchaus überlegen sein können, allerdings zulasten

deutlich schlechterer Ergebnisse bei anderen Einfallswinkeln. Eine Bewertung der Winkel-toleranz ist anhand dieser Simulationsergebnisse nicht möglich, da nur der senkrechte Ein-fall untersucht wurde. Auch wurde keine Variation des Abstandes zwischen Oberflächen-struktur und Solarzelle vorgenommen. Diese interessanten Fragestellungen konnten leider aufgrund des hohen zeitlichen Aufwandes solcher Parametervariationen nicht mehr in die-ser Arbeit beantwortet werden.

Für ein perfekt ergodisches System würde innerhalb des Mediums eine homogene, rich-tungsisotrope Strahldichteverteilung vorliegen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Strahl an der Oberfläche zurück ins Medium reflektiert zu werden, wäre dann  $n^2$  mal höher als der Aus-tritt, es ergäbe sich also ein Lichteinfangsfaktor von  $\bar{\alpha} = 2,37$  bei einem Brechungsindex des Mediums von  $n = 1,54$ . Teilweise liegen die simulierten Lichteinfangsfaktoren also deutlich über dem ergodischen Limit. Neben den unbeantworteten Fragen der Winkeltole-ranz und der Rolle des Abstandes zwischen Struktur und Solarzelle ist ein wahrscheinlicher Grund für dieses Phänomen das selektive Reflexionsverhalten der Solarzellenschicht, so-dass die Strahldichteverteilung der zurückgeworfenen, also im Medium nach oben laufen-den Strahlen alles andere als richtungsisotrop ist.

Für den Vergleich zwischen unterschiedlichen Solarzellen werden häufig Messergebnisse verwendet, die unter Standardtestbedingungen (STC) erzielt wurden. Diese schreiben un-ter anderem einen Lichteinfall aus einem kleinen Winkelintervall um die Flächennormale der Solarzelle vor. Auf diese Weise erzielte Wirkungsgradrekorde besitzen zwar nur eine eingeschränkte Aussagekraft über den unter realen Bedingungen zu erwartenden Ertrag von Solarmodulen, stellen aber eine einfache Zahl dar, die in der internationalen Photovol-taikbranche Beachtung findet. Wenn mithilfe replizierter Pflanzenoberflächen eine Wir-kungsgradsteigerung erzielt werden soll, so ist eine notwendige Voraussetzung hierfür, dass die Reflexion für (fast) senkrechten Lichteinfall über den relevanten Spektralbereich geringer ausfällt, als es mit einer herkömmlichen Antireflexbeschichtung aus  $\text{MgF}_2$  der Fall ist. Wie in Abbildung 56 zu sehen ist, sagt die Simulation für Kegel mit einem Aspektver-hältnis von  $A = 1$  eine deutlich niedrigere Reflexion voraus als für eine 105 nm dicke  $\text{MgF}_2$ -Beschichtung. Die Messung der Reflexion bei einem Einfallswinkel von  $\theta = 10^\circ$  zeigt einen ähnlichen Verlauf wie prognostiziert; allerdings schneidet das  $\text{MgF}_2$ -ARC leicht besser und das „Bio“-ARC (replizierte Oberflächen von Stiefmütterchen und Rose) etwas schlechter ab als in der Simulation. Ersteres sowie die Tatsache, dass auch die Reflexion der unbehan-delten CIGS-Zelle geringer ausfällt und die Oszillationen der Interferenz flacher sind, lässt sich mit der großen Oberflächenrauigkeit der CIGS- und TCO-Schicht erklären. Diese

konnte in der TMM-Simulation nicht berücksichtigt werden. Der große Vorteil der pflanzlichen Oberflächenstrukturen gegenüber der  $\text{MgF}_2$ -Beschichtung zeigt sich für flache Einfallswinkel: Bei  $\theta = 80^\circ$  bleibt die gemessene Reflexion der CIGS-Zelle mit Stiefmütterchenstruktur für alle Wellenlängen bei unter 5 %, während die Standardbeschichtung im Schnitt bei etwa 25 % liegt. Die Reflexion der Zelle mit rauem NOA liegt mit ca. 17 % Reflexion ebenfalls deutlich niedriger. Der kleine Versatz in der gemessenen Reflexion bei  $\lambda = 860 \text{ nm}$  stellt ein Messartefakt aufgrund eines Detektorwechsels dar.

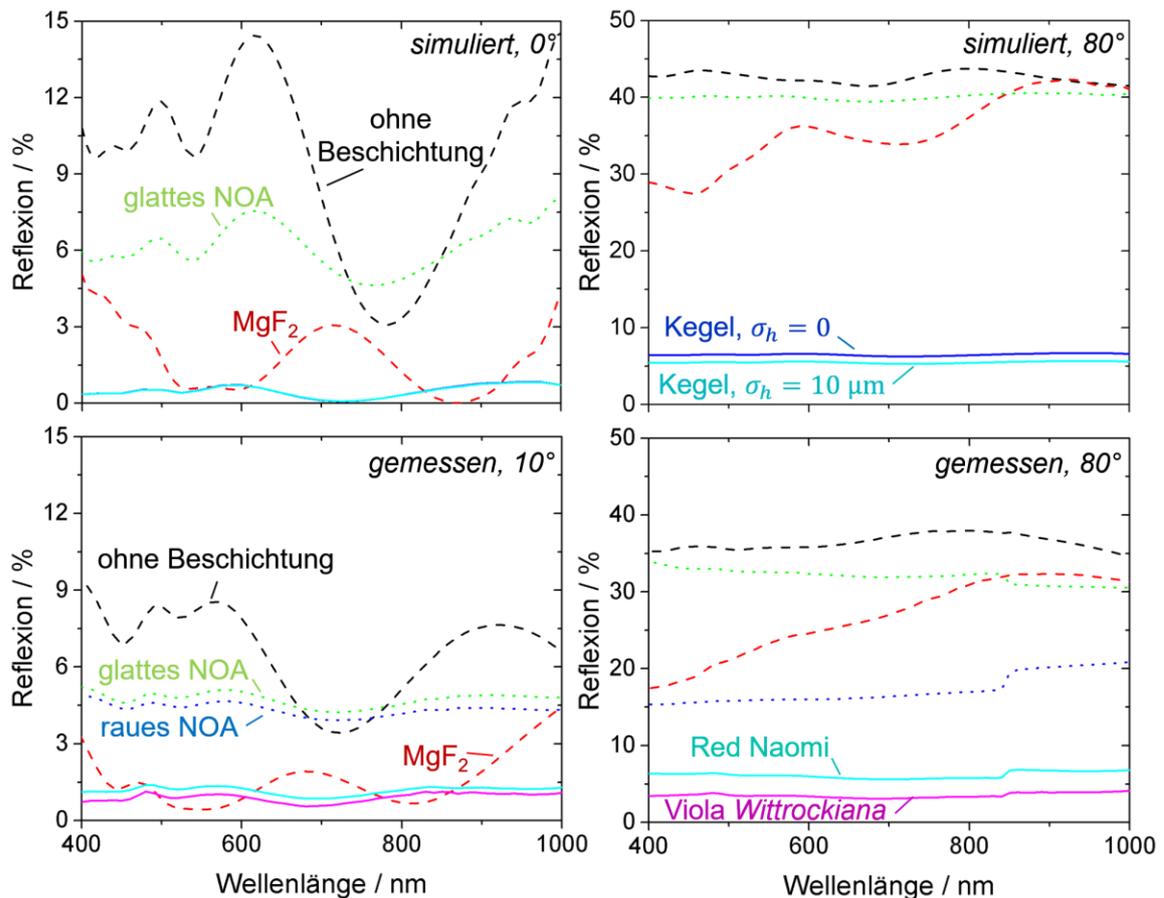


Abbildung 56: Simulierte (oben) und gemessene (unten) Reflexion für senkrechten Lichteinfall (oben links Einfallswinkel  $\theta = 0^\circ$ , unten links  $\theta = 10^\circ$ ) und flachen Lichteinfall ( $\theta = 80^\circ$ , rechts). Zu sehen sind die spektral aufgelösten Reflexionswerte für CIGS-Zellen ohne Antireflexbeschichtung (schwarz, gestrichelt), mit der Standardantireflexbeschichtung von 105 nm  $\text{MgF}_2$  (rot, gestrichelt), mit glatter und rauher (nur Messung) NOA68 Beschichtung (gepunktet) sowie für CIGS-Zellen mit Kegeln mit Aspektverhältnis von 1 mit und ohne Unordnung in der Höhe (nur Simulation) und Blütenblattoberflächenreplikat von der Rose Red Naomi und dem Gartenstiefmütterchen Viola Wittrockiana (nur Messung) (durchgehende Linien).

Sowohl die Messung als auch die Simulation der Reflexion legen nahe, dass die Blütenblattoberflächen sich besser als Antireflexbeschichtung eignen als das herkömmlich verwendete  $\text{MgF}_2$ . Die Messung der externen Quanteneffizienz (EQE) einer Zelle mit verschiedenen Fensterkonfigurationen durch Oliver Kiowski am ZSW bestätigt diese Vermutung (siehe Abbildung 57). Da für diese Messung nur ein kleiner Fleck auf der Solarzelle mit monochromatischem Licht beleuchtet wird, ist es möglich, die EQE an verschiedenen Stellen ein und derselben Zelle zu messen. So wurde die Hälfte der Zelle mit der Rosenstruktur aus NOA68 beschichtet und jeweils vor und nach dem Aufdampfen der  $\text{MgF}_2$ -Schicht am ZSW die EQE an einer strukturierten und unstrukturierten Stelle gemessen. Wie schon in den Reflexionsmessungen (Abbildung 56) ersichtlich, ist die  $\text{MgF}_2$ -Beschichtung an zwei Stellen im Spektrum ( $\lambda_1 \approx 550 \text{ nm}$ ;  $\lambda_2 \approx 850 \text{ nm}$ ) leicht besser, die Rosenstruktur hingegen zeigt ein breitbandigeres Verhalten. Die zusätzliche Beschichtung der Rosenstruktur mit  $105 \text{ nm MgF}_2$  führt nochmals zu einer minimalen Verbesserung. Die aus der EQE der jeweiligen Fensterkonfigurationen berechneten Kurzschlussstromdichten belegen, dass die Rosenstruktur einen – wenn auch knappen – Vorteil gegenüber der Standardvariante aufweist. Während ohne jegliches ARC eine Kurzschlussstromdichte von  $j_{sc} = 34,50 \text{ mA/cm}^2$  herauskommt, so erhält man  $j_{sc} = 36,62 \text{ mA/cm}^2$  für die Rosenstruktur ohne  $\text{MgF}_2$ ,  $j_{sc} = 36,57 \text{ mA/cm}^2$  für die unstrukturierte, mit  $\text{MgF}_2$  versehene Zelle und  $j_{sc} = 36,83 \text{ mA/cm}^2$  für die mit  $\text{MgF}_2$  beschichtete Rosenstruktur. EQE-Messungen an zwei weiteren auf diese Art präparierten Zellen zeigen die gleichen Relationen. Der Zugewinn durch die Verwendung der Rosenstruktur anstelle des traditionellen  $\text{MgF}_2$ -ARC fällt mit  $0,15 \%$  etwas kleiner aus als die aus der spektralen Gewichtung der Reflexion für  $500 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$  berechneten  $0,26 \%$  (Siehe Tabelle 3). Ein möglicher Grund könnte eine leicht vergrößerte parasitäre Absorption infraroten Lichts im TCO des Fensters aufgrund des verlängerten Lichtwegs durch die gestreute Einkopplung sein. Für den CIGS-Absorber ist dieser Effekt hingegen klein, da aufgrund des hohen Brechungsindex von  $n \approx 3$  das Licht beim Eintritt stark zum Lot gebrochen wird. Eine weitere Verbesserung in der EQE für Wellenlängen kleiner als  $450 \text{ nm}$  würde man erwarten, wenn es gelänge, die parasitäre Absorption in der NOA-Schicht zu vermeiden.

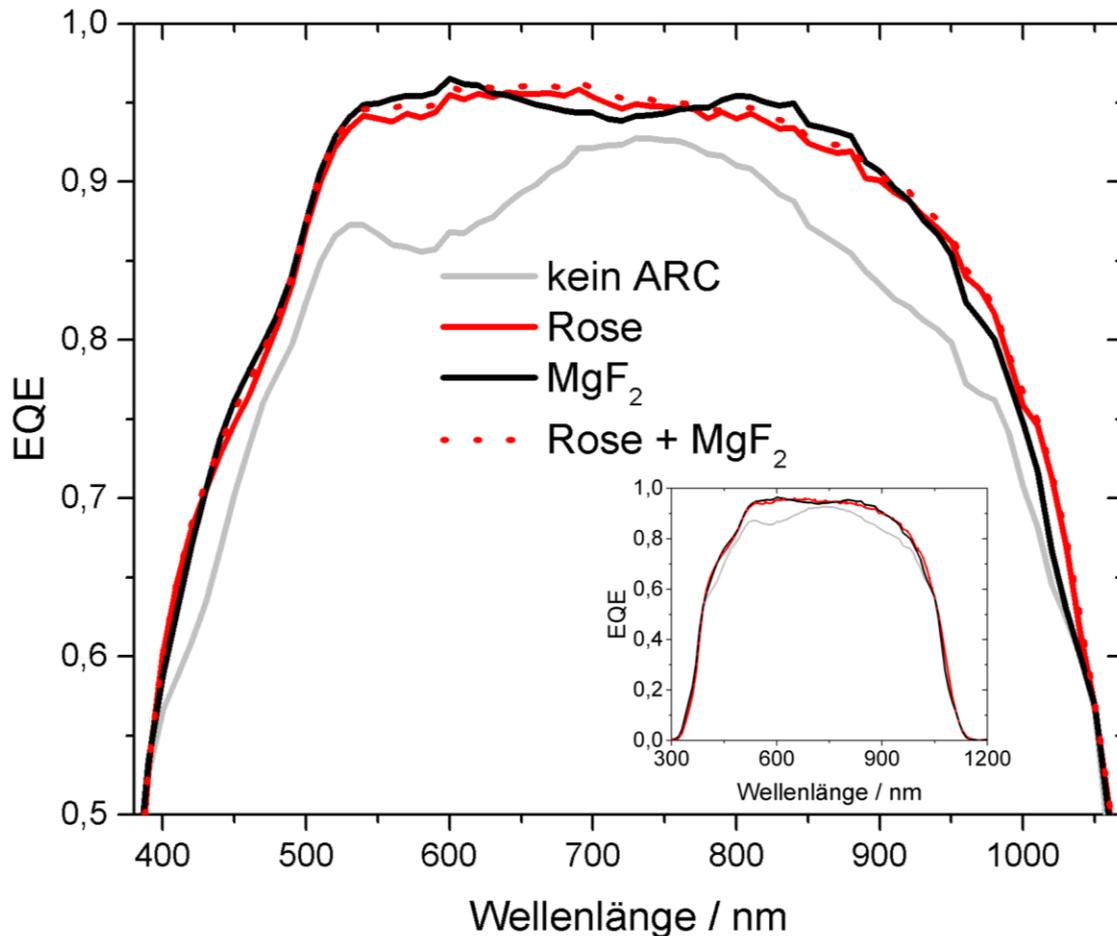


Abbildung 57: Gemessene EQE eine CIGS-Zelle mit vier verschiedenen Fensterkonfigurationen: Ohne ARC (graue Linie), mit der Oberflächenstruktur eines Blütenblattes der Rose „El Toro“ in NOA68 (rote Linie), mit einer 105 nm dicken MgF<sub>2</sub>-Beschichtung (schwarze Linie) und einer MgF<sub>2</sub>-Beschichtung auf der Rosenstruktur (rote, gepunktete Linie).

### 3.7.1 Wellenlängen- und winkelgewichtete Reflexion

Für den Betrieb einer nicht dem Sonnenstand nachgeführten Solarzelle unter realen Bedingungen stellt der senkrechte Lichteinfall nur einen Spezialfall dar, selbst bei einem wolkenfreien Himmel käme dieser Fall nur für wenige Minuten im Jahr vor (mathematisch gesehen existiert senkrechter Lichteinfall nicht, siehe auch Diskussion in 2.2). In einem Land mit gemäßigttem Klima wie Deutschland fällt zudem die Hälfte der eingestrahelten Leistung auf diffuse Lichtverhältnisse zurück<sup>[75]</sup>, sodass als einfache Bewertung der über das Jahr reflektierten Photonen  $P_{refl}$  die unter 2.2 diskutierte Formel (Gleichung 2.7) verwendet werden kann:

$$P_{refl} \propto \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{0^\circ}^{90^\circ} \Phi_{AM1.5}(\lambda) R(\lambda, \theta) \sin(2\theta) d\theta d\lambda \quad 3.1$$

Dabei ist  $R(\lambda, \theta)$  der spektral- und einfallswinkelaufgelöste Reflexionsgrad der Solarzelle. Aufgrund der diskret vorliegenden Datenpunkte tritt an die Stelle des Integrals ein Frobenius-Skalarprodukt der Einstrahlungs- und Reflexionsmatrizen  $M_{i,j}^{ein}$  und  $M_{i,j}^{refl}$ .  $R_{\lambda\&\theta\ gewichtet}$  stellt somit einen Gütefaktor zur Bewertung der Lichtsammeeigenschaften der Solarzelle dar.

$$R_{\lambda\&\theta\ gewichtet} = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n M_{i,j}^{ein} M_{i,j}^{refl}}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n M_{i,j}^{ein}} \quad 3.2$$

Um eine ausreichend hohe numerische Genauigkeit zu gewährleisten wurde die Auflösung dieser Matrizen auf 1 nm-Schritte und 1°-Intervalle festgesetzt. Die Messdaten wurden mittels bikubischer Splines auf diese Auflösung hochskaliert. Aufgrund der messtechnischen Einschränkungen erfolgt die Gewichtung für das Winkelintervall  $0^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$ . In diesem Intervall sind nach dem diskutierten Modell 97 % der Gesamteinstrahlung zu erwarten. Die im Winkelintervall  $80^\circ < \theta < 90^\circ$  eingestrahlt übrigen 3 % werden nicht berücksichtigt, würden aber tendenziell das Ergebnis glatter Schichten verschlechtern, während das Ergebnis für Solarzellen mit pflanzlichen Oberflächen durch ihre hohe Winkelunabhängigkeit im Reflexionsverhalten davon kaum beeinflusst würde. Die spektrale Gewichtung erfolgt über das Wellenlängenintervall  $500\text{ nm} \leq \lambda \leq 1000\text{ nm}$ .

Tabelle 3 zeigt einen Vergleich zwischen simulierter und gemessener Reflexion verschiedener CIGS-Fensterkonfigurationen. Zu sehen sind spektral gewichtete Reflexionswerte für senkrechten Lichteinfall sowie wellenlängen- und winkelgewichtete Reflexionswerte zur Abschätzung jährlicher Reflexionsverluste unter realen Bedingungen.

Als Referenz für den Fall einer Laborzelle kann das Standard-ARC mit 105 nm  $\text{MgF}_2$  angesehen werden. Hier ist vor allem der Fall senkrecht einfallenden Lichts interessant. Sowohl Rosen- als auch Stiefmütterchenstruktur schneiden deutlich besser ab, die Simulation dieser (glatte Kegel mit einem Aspektverhältnis von  $A = 1$ ) sagt einen noch etwas besseren Wert voraus. Interessant sind die Abweichungen von der Simulation für die unbehandelte Zelle sowie die mit glattem NOA68 beschichteten Zellen mit und ohne  $\text{MgF}_2$  als äußerste Schicht. In diesen drei Fällen liegt die gemessene Reflexion mehr als 2 % unterhalb der Vorhersage. Wie schon weiter oben in 2.6.5 diskutiert, hat die Oberflächenrauigkeit der CIGS-Zellen einen großen Einfluss auf die Optik, was sich auch an der gemessenen Reflexion in Abbildung 56 zeigt. Da die in der Tabelle gezeigten, simulierten Werte mittels TMM berechnet wurden, konnte die Rauigkeit nicht dargestellt werden. Insbesondere bei mit glattem NOA beschichteten Zellen bewirkt die diffuse Reflexion an der Zelloberfläche,

dass das Licht in geführte Moden eingekoppelt werden kann und trägt somit zum Lichtein-  
fang bei.

Als Referenz für den Fall der winkelgewichteten Reflexion dienen die Zellen mit glatter  
NOA68-Schicht, stellvertretend für mit Glas verkapselte Solarmodule. Auch hier weichen  
Simulation und Experiment aufgrund der Rauigkeit der CIGS-Zellen voneinander ab. Eine  
zusätzliche Beschichtung mit  $MgF_2$  bringt etwa 1 % mehr Absorption als eine einfache,  
glatte NOA68-Schicht, während eine Aufrauung der Oberfläche (Kopie einer sandge-  
strahlten Glasoberfläche in NOA68) die Lichtsammlung um etwa 2 % verbessert. Mit Ab-  
stand die niedrigsten Reflexionswerte zeigen wieder die Oberflächenstrukturen von Rose  
und Stiefmütterchen. Interessanterweise liegen die gemessenen Werte in diesem Fall unter  
den simulierten.

Tabelle 3: Vergleich simulierter und gemessener gewichteter Reflexionswerte für unter-  
schiedliche Fensterkonfigurationen bei CIGS-Zellen.

Architektur	Senkrecht gemessen / simuliert	Winkelgewichtet gemessen / simuliert
Unbehandelte Zelle	6,22 / 9,10	9,78 / 13,42
NOA68, glatt	4,69 / 6,15	8,01 / 10,03
NOA68+105 nm $MgF_2$	2,60 / 5,10	7,11 / 8,22
NOA68, rau	4,30 / --	6,27 / --
105 nm $MgF_2$	1,41 / 1,42	4,65 / 5,52
Rosenstruktur	1,15 / 0,69	2,22 / 2,50
Stiefmütterchenstruktur	0,90 / 0,69	1,40 / 2,50
NOA mit $R = 0$ %	-- / 1,77	-- / 1,95

Verglichen mit der glatten NOA68-Schicht ermöglicht die Stiefmütterchenstruktur einen jähr-  
lich zu erwartenden relativen Absorptionsgewinn von 7,3 %. Oder anders ausgedrückt  
würde ein mit 15 % Wirkungsgrad zertifiziertes Solarmodul durch eine solche Strukturierung  
einen Jahresertrag vergleichbar mit dem eines Moduls mit 16,1 % Wirkungsgrad erwirt-  
schaften.

Der letzte Tabelleneintrag zeigt ein Gedankenexperiment zur idealen „Mottenaugenbe-  
schichtung“: Wieviel Licht würde noch reflektiert, wenn der Übergang von Luft zur Verkapselung der Solarzelle reflexionsfrei wäre, und das Licht seine Richtung nur durch die Bre-  
chung an der Ebene gemäß Snellius änderte? Die Simulation sagt mit  $R = 1,77$  % für senk-  
rechten Einfall einen Wert voraus, der in seiner Höhe überrascht. In der Realität könnte

jedoch die Streuung an der Solarzellenoberfläche die Reflexion noch deutlich reduzieren und somit ein ähnlich gutes Ergebnis wie die Pflanzenoberflächen erzielen. Bisher sind jedoch keine Oberflächen mit annähernd dieser Eigenschaft verfügbar, sodass die Verwendung von Mikrostrukturen zur Sammlung und zum Einfang des Lichts als momentan beste Lösung angesehen werden kann.

Tabelle 3 ließe sich noch beliebig fortsetzen. Zum Beispiel könnte man der Untersuchung noch weitere Geometrien wie Pyramiden oder Mikrolinsen hinzufügen sowie unterschiedliche Aspektverhältnisse behandeln. Mit einer winkel- und wellenlängengewichteten Reflexion der Stiefmütterchenoberfläche von gerade einmal 1,4 % scheint jedoch das Potential für Verbesserungen beschränkt zu sein. Für den Einsatz auf Solarmodulen gibt es aber noch einige Probleme zu lösen. Erstens sollte NOA68 durch ein Material mit geringerer Absorption im UV ersetzt und zweitens ein Verfahren zur großflächigen Strukturierung entwickelt werden. Dieses könnte entweder auf einer vielfachen, passgenauen Abformung pflanzlicher Oberflächen zur Herstellung eines großen Prägestempels beruhen, oder durch eine künstliche Herstellung hierarchischer Strukturen basierend auf selbstorganisierten Prozessen ähnlich der Faltenherstellung realisiert werden.

Drittens ist noch die Frage offen, inwiefern solche Oberflächen auf Verschmutzung reagieren. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels soll einen kurzen Blick darauf werfen.

### **3.8 Benetzungseigenschaften**

Für einen über viele Jahre konstant hohen Ertrag an elektrischer Energie ist es wichtig, dass die Solarmoduloberfläche nicht verschmutzt<sup>[178]</sup>. Eine längerfristige Ansammlung von Staub und anderen Teilchen an der Oberfläche kann verhindert werden, wenn Regen – soweit vorhanden – in der Lage ist, den Schmutz effektiv abzuwaschen. Das Benetzungsverhalten von Wasser auf der Oberfläche hat einen maßgeblichen Einfluss auf diese Eigenschaft. Können Tropfen leicht abperlen, sind sie in der Lage, dabei Schmutz aufzunehmen und abzutransportieren. Ein prominentes Beispiel für ein solches superhydrophobes Verhalten zeigt das Lotosblatt mit dem nach ihm benannte Effekt der Selbstreinigung<sup>[134]</sup>.

Das Lotosblatt zeichnet sich durch einen extrem großen Kontaktwinkel aus, der zwischen ihm und einem darauf befindlichen Wassertropfen herrscht. Zustande kommt der Effekt durch eine strukturelle Vergrößerung der Oberfläche und der damit einhergehenden Vergrößerung der effektiven Oberflächenenergie<sup>[179–181]</sup>. Dieses in der Natur vorkommende Konzept wurde bereits in vielfacher Weise in technischen Anwendungen nachgeahmt<sup>[182,183,183]</sup> und wird auch im Kontext von nanostrukturierten „Mottenaugen“-Oberflächen angewandt<sup>[50]</sup>.

Wie in Abbildung 58 zu sehen ist, zeigen ein frisches Blütenblatt sowie eine in NOA68 replizierte Blütenblattoberfläche der Rose „El Toro“ mit einem Kontaktwinkel von  $\theta_{\text{Kontakt}} \geq 150^\circ$  ein superhydrophobes Verhalten. Die unstrukturierte NOA68-Oberfläche hingegen verhält sich mit einem Kontaktwinkel von  $\theta_{\text{Kontakt}} \approx 83^\circ$  sogar leicht hydrophil.

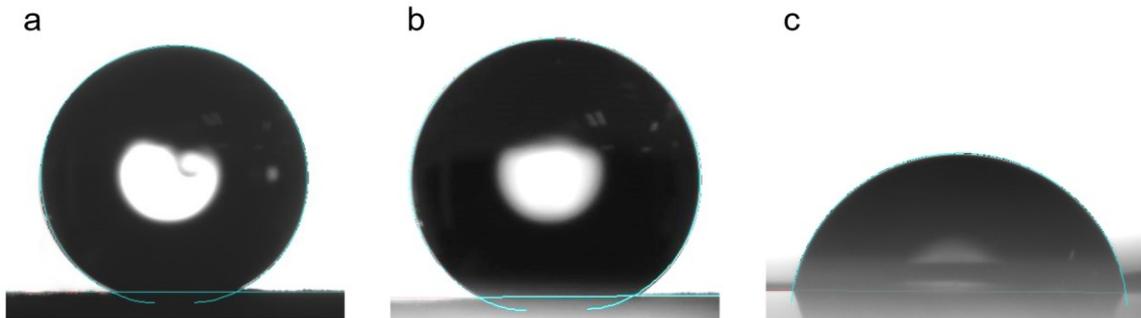


Abbildung 58: Kontaktwinkelmessungen. 2 µl große Wassertropfen auf einem Blütenblatt der Rose „El Toro“ (a), auf dem NOA68-Replikat der Blütenblattoberfläche (b) sowie auf einer glatten NOA68 Oberfläche (c). Während Original und Replikat mit einem Kontaktwinkel von  $\theta_{\text{Kontakt}} = 151^\circ \pm 4^\circ$  bzw.  $\theta_{\text{Kontakt}} = 150^\circ \pm 3^\circ$  als superhydrophob bezeichnet werden können, schließt die Tropfenoberfläche mit der glatten NOA68-Fläche lediglich einen Winkel von  $\theta_{\text{Kontakt}} = 83^\circ \pm 2^\circ$  ein.

Obwohl die Rosenblütenoberfläche superhydrophob ist, lässt sie einzelne Wassertropfen nicht einfach abperlen. Stattdessen sorgt der sogenannte „Rose Petal Effect“ dafür, dass die Tropfen selbst unter steilen Winkeln an der Oberfläche hängen bleiben<sup>[184]</sup>. Anders hingegen verhält sich die Blütenblattoberfläche des Wilden Stiefmütterchens *Viola tricolor*. Schulte et al. fanden dort einen Kontaktwinkel von  $\theta_{\text{Kontakt}} = 170^\circ$  und einen Abrollwinkel (also der Winkel, um den die Oberfläche geneigt sein muss, damit ein Tropfen abrollt) von  $\theta_{\text{Abroll}} < 5^\circ$ . Die Oberflächenstruktur der Blüte von *Viola wittrockiana* ist aufgrund der nahen Verwandtschaft dem Wilden Stiefmütterchen zum Verwechseln ähnlich, und stellt somit einen vielversprechenden Kandidaten für die Entwicklung reflexarmer und selbstreinigender Solarzellenoberflächen dar.

## 4 Rückkontaktstrukturierung

Das vorige Kapitel hat sich der Frage gewidmet, wie durch Maßnahmen am Solarzellenfenster Lichtsammlung und -einfang erhöht werden können. Dieses Kapitel widmet sich der Optik des Rückkontakts, dessen geringer Reflexionsgrad Einsparung an der CIGS-Schichtdicke bislang im Wege steht. Die gleiche Maßnahme, die die Transparenz des Fensters erhöht, ist geeignet, den Rückkontakt zu verspiegeln: Eine Beschichtung mit  $\text{MgF}_2$ . Um den Rückkontakt partiell frei zu halten, ist jedoch eine Strukturierung dieser Schicht nötig. Im Folgenden sollen Konzept, Herstellung und dadurch erzielte Verbesserungen des in Abbildung 59 dargestellten Zelldesigns beschrieben werden. Das Thema wurde im Rahmen einer Masterarbeit von Pascal Casper<sup>[173]</sup> behandelt und ein Teil der Ergebnisse in [185] veröffentlicht.

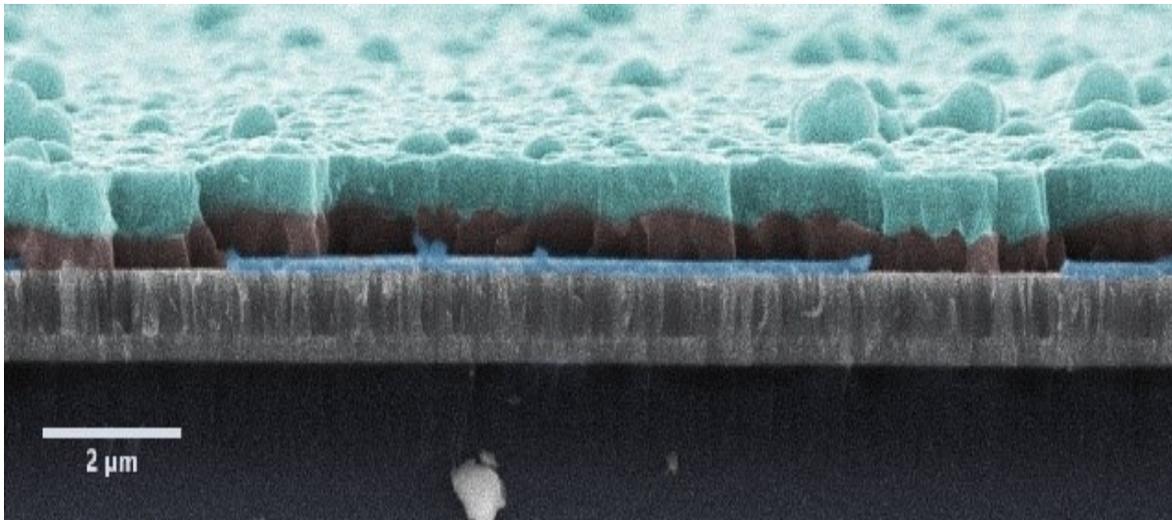


Abbildung 59: Nachkolorierte REM-Aufnahme der Bruchkante einer CIGS-Zelle mit strukturiertem Rückkontakt.  $\text{MgF}_2$  ist in blau dargestellt.<sup>[185]</sup>

Wie in Abschnitt 2.4 erläutert, ist der Molybdänrückkontakt von CIGS-Solarzellen vor allem aus optischer, aber auch aus elektrischer Sicht problematisch. Für Absorberschichten, die dünner als  $1\ \mu\text{m}$  sind, dringt ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Lichts in die Nähe oder bis zum Rückkontakt hin vor. Das hat zur Auswirkung, dass einerseits die Rekombinationswahrscheinlichkeit von dort erzeugten Elektron–Loch-Paaren aufgrund der Nähe zum Halbleiter–Metall–Übergang hoch ist und somit die Leerlaufspannung erniedrigt wird, vor allem aber die überwiegende Mehrheit der das Molybdän erreichenden Photonen in diesem absorbiert und nicht etwa zurückgeworfen werden<sup>[7,8,59]</sup>.

Für eine reduzierte CIGS-Schichtdicke von  $500\ \text{nm}$  bei einem typischen Galliumgehalt von  $[\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}]) \approx 0,22$  sinkt die Absorptionswahrscheinlichkeit für Photonen gemäß Lambert–Beer-Gesetz bei einmaligem Durchlaufen des Absorbers auf  $73\ \%$  und  $29\ \%$  für

Wellenlängen von 800 nm bzw. 1000 nm. Etwa 80 % der dabei nicht absorbierten Photonen gehen im Molybdän verloren<sup>[186]</sup>. Eine Analyse mittels FDTD zeigt, wohin genau das Licht geht (siehe Tabelle 4). Bei einer konventionellen CIGS-Schichtdicke von  $d_{CIGS} = 2,5 \mu\text{m}$  werden fast 90 % der Photonen des AM1,5-Spektrums im Wellenlängenintervall  $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq \lambda_{Bandlücke} = 1050 \text{ nm}$  in der CIGS-Schicht absorbiert. Eine Reduktion der CIGS-Schichtdicke auf  $d_{CIGS} = 500 \text{ nm}$  senkt die absorbierte Photonenflussdichte auf  $P_{abs,CIGS} = 75,1 \%$ . Fast im gleichen Maße steigt die parasitäre Absorption im Rückkontakt auf  $P_{abs,Mo} = 13,2 \%$  an. Ein perfekt spiegelnder Rückkontakt würde die optische Weglänge verdoppeln und dadurch die Absorption wieder auf  $P_{abs,CIGS} = 82,7 \%$  anheben. Mit  $P_{abs,CIGS} = 79,7 \%$  liegt die Absorption relativ nah an diesem Idealzustand, wenn eine 100 nm dicke  $\text{MgF}_2$ -Schicht zwischen Mo und CIGS eingeführt wird. Zudem gehen – im Vergleich zur Standard-CIGS-Schichtdicke – 4 % mehr Photonen durch Reflexion verloren, die sich durch geeignete Lichteinfangmaßnahmen am Fenster (siehe Abschnitt 3.7) zurückgewinnen ließen. Für die Simulationen wurde von einem Fensterschichtaufbau von 42 nm CdS, 85 nm i-ZnO, 180 nm ZnO:Al und 105 nm  $\text{MgF}_2$  sowie von einer Rauigkeit der CIGS-Schicht und aller darüber liegenden Schichten von  $\sigma_{rms} = 50 \text{ nm}$  ausgegangen.

Tabelle 4: Wo geht das Licht hin? Vergleich verschiedener Zellarchitekturen hinsichtlich Reflexion, parasitärer Absorption in Fenster und Rückkontakt sowie der Absorption innerhalb des CIGS-Absorbers.

Architektur	Refl. / %	Abs. in CIGS / %	Abs. in Mo / %	Abs. im Fenster
2,5 $\mu\text{m}$ CIGS	2,4	88,3	1,8	7,5
0,5 $\mu\text{m}$ CIGS	4,1	75,1	13,2	7,6
0,5 $\mu\text{m}$ CIGS + Rückkontakt mit R = 100%	9,6	82,7	0,0	7,7
0,5 $\mu\text{m}$ CIGS + 100 nm $\text{MgF}_2$ auf Mo-Rückkontakt	6,6	79,7	5,9	7,8

Da Molybdän nur schwer durch ein anderes Material zu ersetzen ist<sup>[7]</sup>, besteht eine mögliche Lösung des Problems darin, die Kontaktfläche zwischen Molybdän und CIGS auf ein Minimum zu reduzieren und die restliche Fläche für Maßnahmen zur elektrischen Passivierung und Reflexionserhöhung einzusetzen. Vermang et al. schlagen dafür analog zum PERC-Design bei Siliziumsolarzellen eine dielektrische Zwischenschicht vor, die nur punktwise Löcher aufweist, an denen CIGS und Mo in direkten Kontakt treten können<sup>[8,59]</sup>. Die Abmessungen der Löcher im Nanometerbereich und die Abstände zwischen den Löchern

von bis zu wenigen Mikrometern sind technologisch zwar machbar, aber mit einigem Aufwand verbunden. Nerat<sup>[187]</sup> zeigt in elektrischen Simulationen, dass CIGS-Zellen mit lokalisierten Rückkontakten selbst mit Kontaktabständen von bis zu 100  $\mu\text{m}$  aufgrund der dadurch erniedrigten Oberflächenrekombination im Vergleich zu herkömmlicher Zellarchitektur bessere Wandlungswirkungsgrade erzielen können. Basierend auf dieser Annahme sollte in dieser Arbeit untersucht werden, inwieweit sich das Konzept lokalisierter Rückkontakte in die Mikrometerskala übertragen lässt, sodass die Strukturierung durch einen relativ einfachen UV-Lithographieprozess erzielt werden können.

Es bleibt anzumerken, dass eine großflächige Versiegelung des Rückkontakts einen deutlichen Einfluss auf die Natriumdifusion vom Substrat in die CIGS-Schicht erwarten lässt. Außerdem sollte eine Reduktion der Absorberschichtdicke auf 500 nm mit einer Anpassung des Abscheidevorgangs einhergehen. Die Optimierung der Absorberschicht und die Untersuchung des Einflusses der Mikrostrukturierung auf die Na-Diffusion wurden jedoch aus Zeitgründen von dieser Arbeit ausgeklammert, bleiben aber ein wichtiges Vorhaben für zukünftige Verbesserungen an ultradünnen CIGS-Zellen.

#### 4.1 Materialauswahl

Gemäß den Fresnel-Gleichungen wird eine hohe Reflexion an zwei Grenzflächen durch einen hohen Brechungsindexkontrast erzielt. Genauer gesagt sollte für eine hohe Reflexion am Rückkontakt das Betragsquadrat der Differenz beider komplexer Brechungsindizes möglichst hoch sein. Da CIGS einen Brechungsindex von ungefähr  $n = 3$ <sup>[25]</sup> mit verschwindendem Imaginärteil  $k$  im bandkantennahen, absorptionsarmen Spektralbereich aufweist, bieten sich für einen hohen Brechungsindexkontrast zwei Optionen an: Da es kaum Materialien mit einem signifikant höheren Realteil des Brechungsindex als CIGS gibt, kämen nur Materialien mit einem sehr hohen Imaginärteil infrage, wie etwa Aluminium<sup>[188]</sup>, Gold oder Silber<sup>[189]</sup> oder ein Material mit einem deutlich niedrigeren Realteil des Brechungsindex. Erstere, auf Metallen basierende Lösung hätte das Problem geringer Hitzebeständigkeit<sup>[186]</sup>, was während der CIGS-Abscheidung zur Diffusion von Metall-Rekombinationszentren in den Absorber führen würde. Die zweite Möglichkeit, die Einbringung einer niederbrechenden dielektrischen Schicht, scheint hingegen mit dem restlichen CIGS-Prozess kompatibel zu sein<sup>[8,59]</sup>. Für diese Arbeit wurden zwei Materialien aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften für die Verwendung als optische Zwischenschicht eingesetzt.  $\text{MgF}_2$  aufgrund seines extrem niedrigen Brechungsindex von  $n \cong 1,38$ <sup>[79]</sup> im relevanten Spektralbereich sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einerseits aufgrund seines akzeptabel niedrigen Brechungsindex von etwa  $n \cong 1,65$ <sup>[190]</sup> sowie seiner Eigenschaft durch Einschluss negativer Ladungsträger einen

Feldeffekt im Absorber hervorzurufen und somit das elektrochemische Potential in Rückkontaktnähe günstig zu beeinflussen<sup>[191]</sup>. Zusätzlich zu dieser „elektrischen“ Passivierung besitzt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch die Fähigkeit, die Grenzfläche des Halbleiters chemisch zu passivieren, also die für die Rekombinationsverluste verantwortlichen elektronischen Zustände innerhalb der Bandlücke an der Grenzfläche zu reduzieren<sup>[191]</sup>.

Wie in Abbildung 60 zu sehen ist, erhöht die Einführung einer 100 nm dicken  $\text{MgF}_2$ -Schicht das Reflexionsvermögen des Rückkontakts auf über 70 %, eine 50 nm dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht etwas weniger auf 50 % bis 60 %. Dickere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden nicht untersucht, da das zur Herstellung eingesetzte, relativ ungerichtete Abscheidungsverfahren (ALD, Atomic Layer Deposition) bei dickeren Schichten zu Komplikationen beim Lift-Off-Schritt führt.

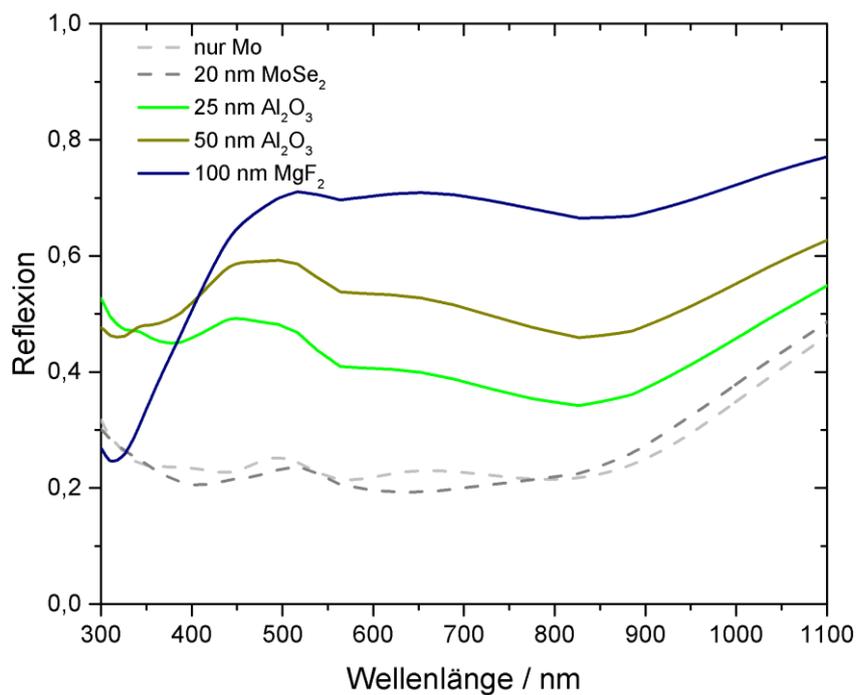


Abbildung 60: Mit TMM simulierte, spektral aufgelöste Reflexionsgrade für planare Übergänge von CIGS ( $x \approx 0,22$ ) zu verschiedenen Rückkontaktbeschichtungen. Die höchsten Werte im infraroten Bereich zeigt eine 100 nm dicke  $\text{MgF}_2$ -Schicht auf Mo.

## 4.2 Strukturdesign

Ein Ziel der Arbeit war herauszufinden, wie groß der Abstand zwischen einzelnen, lokalen Rückkontakten sein kann, ohne dabei den Wirkungsgrad der Solarzelle zu limitieren. Gleichzeitig sollte eine verhältnismäßig einfache Strukturierungstechnik zur Anwendung kommen. Die zur Verfügung stehende UV-Lithographie, basierend auf Kontaktbelichtung durch eine Schattenmaske, war in der Lage, Strukturen von minimal 3  $\mu\text{m}$  Größe zuverlässig in Photolack zu übertragen. Wie in Abbildung 61 dargestellt ist, wurden anhand dieser Randbedingung eindimensionale Gitter mit drei verschiedenen Perioden zwischen 6  $\mu\text{m}$

und 30  $\mu\text{m}$  gewählt, bei gleichbleibender 3  $\mu\text{m}$  breiten Lücke für den Kontakt zwischen CIGS und Molybdän.

Die Dicke der  $\text{MgF}_2$ -Schicht wurde so gewählt, dass die Absorption von Licht im CIGS-Absorber mit einer Schichtdicke von 500 nm maximal ist. Die optimale  $\text{MgF}_2$ -Schichtdicke wurde dabei mittels FDTD-Simulation ermittelt, da die Software einerseits eine material-spezifische Absorption als Ergebnis liefern und andererseits in zwei Dimensionen das gewählte Gitterdesign darstellen kann. Aufgrund der in diesem Fall unbekanntem Sammlungs-effizienz für Ladungsträger im Absorber wurde diese – anders als in den Abschnitten 2.6.4 und 2.6.5 beschrieben – als konstant 100 % angesehen. Außerdem wurde untersucht, ob die Gitterperiode einen Einfluss auf die Absorption im CIGS haben könnte. Um Licht in eine geführte Mode einzukoppeln, muss die Gitterperiode kleiner als die Vakuumwellenlänge sein. Deshalb wurden bei diesem Parametersweep nur Periodenlängen bis 2500 nm untersucht. Wie in Abbildung 62 zu sehen ist, spielt die Periodenlänge – wenn überhaupt – eine untergeordnete Rolle. Viel wichtiger ist ein hoher Bedeckungsgrad der Oberfläche mit  $\text{MgF}_2$ , der proportional zum Tastverhältnis des Gitters ist. Auch die Schichtdicke des  $\text{MgF}_2$  hat einen erheblichen Einfluss auf die Absorption in der CIGS-Schicht. Aufgrund von Dünnschichtinterferenzen ergibt sich ein relativ breites Optimum für Schichtdicken von  $100 \text{ nm} \leq d_{\text{MgF}_2} \leq 130 \text{ nm}$ .

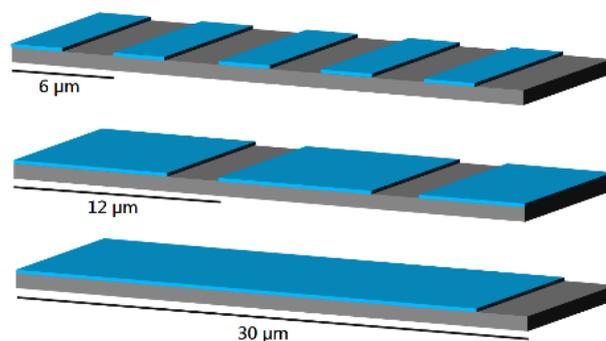


Abbildung 61: Die drei experimentell untersuchten, eindimensionalen Strukturierungstypen. Das Tastverhältnis variiert mit der Periodenlänge, da der freiliegende Bereich mit 3  $\mu\text{m}$  konstant breit gehalten wurde.<sup>[185]</sup>

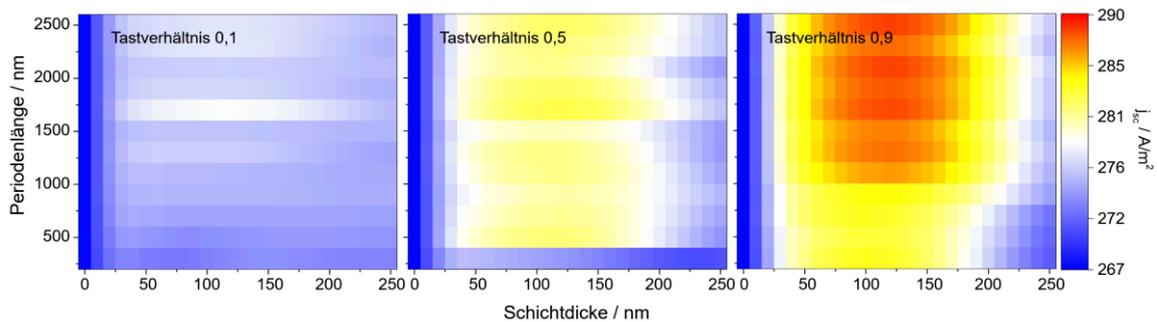


Abbildung 62: Simulierte Kurzschlussstromdichten in Abhängigkeit der Periodenlänge und der Schichtdicke der  $\text{MgF}_2$ -Strukturierung für drei Tastverhältnisse. Das beste Ergebnis ist für eine  $\text{MgF}_2$ -Schichtdicke zwischen 100 nm und 130 nm bei maximalem Tastverhältnis und großer Periodenlänge zu erwarten.

### 4.3 Herstellung

Auf den vom ZSW bereitgestellten, mit Molybdän beschichteten Teststreifen wurde mittels Rakeln eine ca. 800 nm dicke Schicht Photolack aufgebracht (ARP-3120 von Allresist®). Diese wurde mittels UV-Lithografie durch eine Maske im Kontaktmodus belichtet. Nach dem Entwickeln im metallionenfreien Entwickler (AR300-35 von Allresist®) wurden die Teststreifen mit  $\text{MgF}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtet. Für  $\text{MgF}_2$  kam dabei thermisches Verdampfen zum Einsatz (Aufdampfanlage „PiekeVac“ am LTI, ca. 0,2 nm / s Aufdampftrate), während sich Atomlagenabscheidung als die beste Methode für die Herstellung homogener  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten erwies (abgeschieden von Christian Reitz am KNMF). Nach Entfernen der Photolackschicht blieb nur an den Stellen Dielektrikum auf der Probe, die durch die Maske belichtet worden waren. Abbildung 63 zeigt einen mit  $\text{MgF}_2$  versehenen, fertig strukturierten Teststreifen. Die Länge beträgt 70 mm. Alle Prozessparameter und ein Probenverzeichnis sind in <sup>[173]</sup> zu finden.



Abbildung 63: Glassubstrat, beschichtet mit Molybdän und 100 nm strukturiertem  $\text{MgF}_2$ . Die spektral abhängige Beugung in Form eines regenbogenartigen Farbverlaufs lässt auf einem Blick erkennen, dass die Strukturierung großflächig und homogen gelungen ist. Für die Funktionsweise der Solarzelle spielt die Beugung jedoch keine Rolle. Abbildung abgewandelt übernommen aus <sup>[173]</sup>.

Im Anschluss wurden am ZSW die restlichen CIGS-Solarzellschichten aufgebracht. Für die Herstellung der nur 500 nm dicken Absorberschicht wurde der Standardprozess, jedoch mit

erhöhter Geschwindigkeit des Probenträgers verwendet<sup>[192]</sup>. Dieser Prozess war also nicht auf die reduzierte Schichtdicke hinsichtlich GGI-Gradienten und Kupfergehalt optimiert.

#### 4.4 Ergebnisse

Das Vordringen des Lichts zum Rückkontakt hängt stark von der Wellenlänge ab. Gewinne durch eine Verspiegelung des Rückkontaktes sind deshalb erst ab etwa  $\lambda > 600 \text{ nm}$  zu erwarten, mit steigender Tendenz für größere Wellenlängen. In den Reflexionsmessungen (siehe Abbildung 64) zeichnet sich ein Effekt durch die Rückkontaktbeschichtung ab etwa  $\lambda > 700 \text{ nm}$  ab, der sich am stärksten für einen zu 75 % mit  $\text{MgF}_2$  bedeckten Rückkontakt zeigt. Die deutlich sichtbaren Oszillationen im roten und vor allem infraroten Bereich gehen auf Interferenzen in der mit der Wellenlänge zunehmend transparenten CIGS-Schicht zurück. Für Wellenlängen, an denen die Reflexion lokale Minima aufweist, zeigt die EQE folgerichtig lokale Maxima oder zumindest einen verringerten Abfall und umgekehrt. Besonders ausgeprägt sind auch hier die Oszillationen für die  $\text{MgF}_2$ -Schicht mit 75 % Bedeckungsgrad, die erwartungsgemäß auch den größten optischen Effekt zeigen sollte. Die aus Reflexion (von Pascal Casper gemessen am LTI mittels Ulbrichtkugel) und EQE (von Pascal Casper gemessen am ZSW) berechnete interne Quanteneffizienz (IQE) zeigt folgerichtig keine Interferenzerscheinungen mehr. Sie zeigt deutlich, wie groß der Zugewinn im Infraroten Bereich durch die modifizierten Rückkontakte ist.

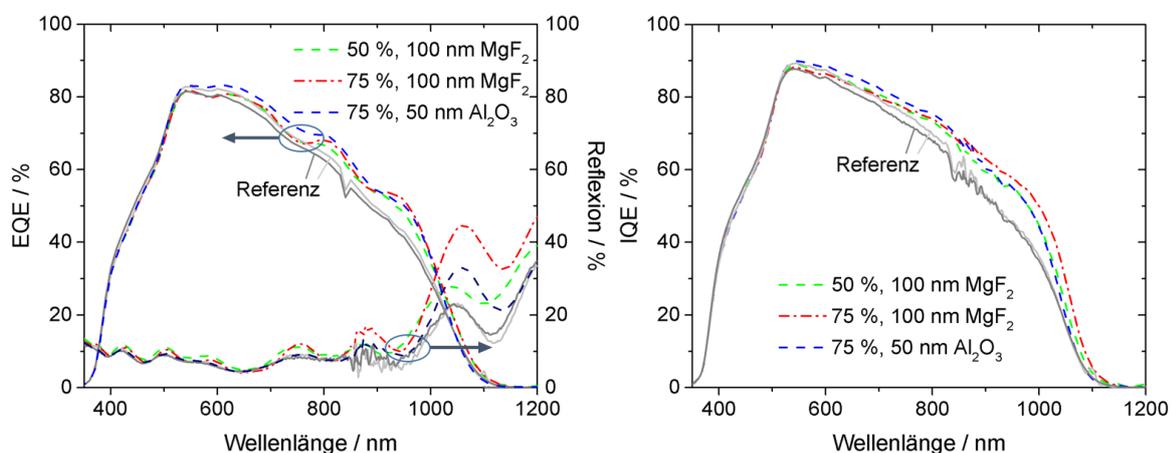


Abbildung 64: Gemessene externe Quanteneffizienz (EQE) und Reflexion von CIGS-Zellen mit 500 nm dicker Absorberschicht und verschiedenen Rückkontaktstrukturierungen (links) sowie die daraus berechnete, interne Quanteneffizienz (IQE, rechts). Die deutlich sichtbaren Interferenzen im roten und infraroten Bereich der EQE und Reflexion für Zellen mit 100 nm  $\text{MgF}_2$  (50 % Bedeckungsgrad (grün, gestrichelt) und 75 % Bedeckungsgrad (rot, Strich-Punkt)) und 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 75 % Bedeckungsgrad (blau, gestrichelt) verschwinden weitgehend in der IQE durch das Herausrechnen der Reflexionsverluste.

Dieser Gewinn zeigt sich ebenfalls bei der Messung der Strom–Spannungs–Kennlinien unter Beleuchtung (siehe Abbildung 65) in Gestalt einer erhöhten Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$ . Diese ist für alle drei dargestellten Schichtkonfigurationen zu sehen, am größten fällt sie für die  $MgF_2$ -Beschichtung aus. Für Bedeckungsgrade von 90 %, die einem Abstand der freien Kontaktflächen von 27  $\mu m$  entsprechen, bricht der Füllfaktor stark ein. Der gleichzeitige Anstieg des Idealitätsfaktors  $A$  und der Sperrsättigungsstromdichte  $j_0$  lässt auf eine erhöhte Störstellenrekombination schließen (siehe Tabelle 5). Während die Steigerungen der Kurzschlussstromdichten für alle Rückkontaktstrukturierungen sichtbar sind, ist die Effizienz nur signifikant für mit  $MgF_2$  beschichtete Rückkontakte sowie bei 75 % Bedeckungsgrad auch für die Konfiguration mit 50 nm  $Al_2O_3$  erhöht. Da keine signifikanten Verbesserungen in der Leerlaufspannung  $U_{oc}$  zu verzeichnen sind, lassen sich die Effizienzsteigerungen mit einiger Sicherheit hauptsächlich optischen Effekten zuordnen. Diese Schlussfolgerung steht den von Vermang et al. berichteten Ergebnissen entgegen, die teils eine deutliche Steigerung der Leerlaufspannung durch strukturierte  $Al_2O_3$ -Schichten am Rückkontakt zeigen<sup>[8,9,59]</sup>. Allerdings wurde dort auch ein auf die geringe Schichtdicke angepasster Abscheidungsprozess der CIGS-Schicht verwendet und durch das Aufdampfen von 15 nm NaF auf die Passivierungsschicht ein Natriummangel vermieden. Letzterer kann sich einstellen, wenn durch die dielektrische Schicht die Na-Diffusion aus dem Substrat blockiert wird. Ein Natriummangel führt zu geringeren Füllfaktoren und Leerlaufspannungen und im Extremfall zu einem „Roll-Over“-Effekt in der Strom-Spannungs-Kennlinie<sup>[193]</sup>. Eine ausreichende Na-Versorgung scheint den Molybdän – CIGS-Übergang hingegen ausreichend chemisch zu passivieren<sup>[194]</sup>, was ein weiteres Indiz für eine hauptsächlich optisch begründete Verbesserung in dieser Arbeit ist. Die Na-Konzentration im Bereich des Rückkontaktes konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden; zu erwarten ist jedoch, dass diese in den nicht von dem Dielektrikum bedeckten Bereichen aufgrund des als Substrat verwendeten Kalk-Natron-Glases ausreichend hoch ist. Ein zu großer Abstand der freien Rückkontaktstellen könnte aber zu lokalen Na-Mangelgebieten führen oder die Gesamtmenge des eindiffundierten Natriums kritisch verringern und somit der bei der Referenz vermutlich gegebenen Rückkontaktpassivierung entgegenwirken.

Trotz des nicht angepassten CIGS-Aufdampfprozesses und der unbekanntenen Natriumsituation bewirkten die hier gezeigten Strukturierungen eine messbare Effizienzsteigerung. Es überrascht, dass Abstände zwischen den einzelnen freien Rückkontakten, die dem 18-fachen der Absorberschichtdicke entsprechen, trotz der vielen dazwischenliegenden Korngrenzen keine negativen Auswirkungen auf die elektrischen Kenngrößen zeigen. Erst bei einem Kontaktabstand, der dem 54-fachen der CIGS-Schichtdicke entspricht, kommt es zu deutlichen Einbrüchen in der Effizienz. Dieses

Dieses robuste Verhalten zeigt, dass sich das Konzept lokalisierter Rückkontakte auch bei CIGS-Zellen im industriellen Maßstab einsetzen ließe.

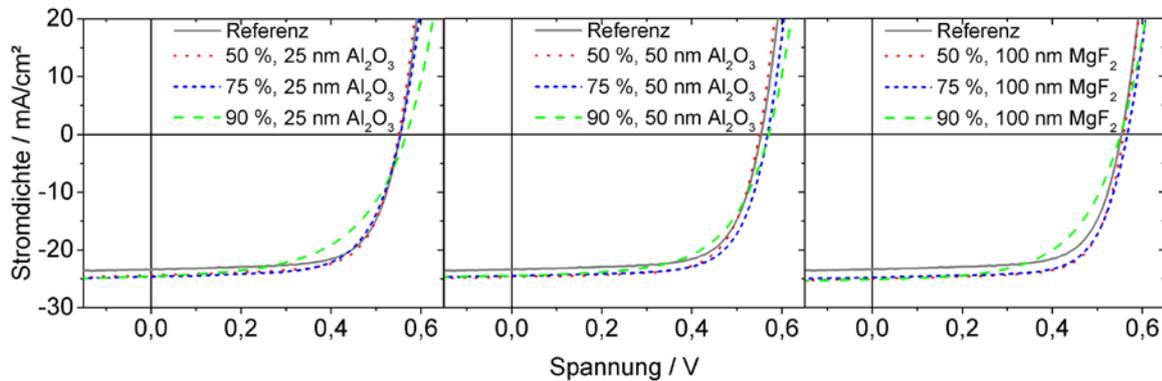


Abbildung 65: Strom–Spannungs-Kurven von CIGS-Zellen mit 500 nm Absorberschichtdicke und verschiedenen Rückkontaktstrukturierungen, nämlich mit 25 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (links), 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Mitte) und 100 nm  $\text{MgF}_2$  (rechts) mit jeweils drei verschiedenen Bedeckungsgraden (50 % (gepunktet), 75 % (kurze Striche) und 90 % (lange Striche)) sowie einer Referenzzelle ohne Beschichtung (durchgehende Linie). Die gezeigten Daten stammen von Zellen, deren Effizienz dem Median der jeweiligen Gruppe entspricht bzw. die die nächst höhere Effizienz aufweisen für den Fall einer geraden Probenanzahl.

Für weitere Verbesserungen des Rückkontaktdesigns müssten die Verlustkanäle besser erforscht werden. Dazu gehört eine Lebensdaueranalyse der Ladungsträger und eine orts aufgelöste Bestimmung des Alkaligehalts im Absorber. Ebenso könnten mittels EBIC (Electron Beam Induced Current) oder LBIC (Laser Beam Induced Current) Messungen orts aufgelöste Sammlungseffizienzen der Ladungsträger ermittelt werden, um Erkenntnisse über den Ladungsträgertransport entlang dielektrisch isolierter Rückkontaktgrenzflächen zu gewinnen. Ein annähernd 100 %-iger Reflexionsgrad des Rückkontakts lässt sich erreichen, wenn das Licht unter einem Winkel von über  $40^\circ$  auf die  $\text{MgF}_2$ -Schicht trifft. Eine erhöhte Rauigkeit der CIGS-Oberfläche könnte durch eine Streuung des Lichts dazu beitragen. Der optische Gewinn ließe sich aber nur durch eine geeignete Passivierung der dann vergrößerten Oberfläche des Heteroübergangs am Fenster in eine hohe Effizienz umwandeln. Es wird somit deutlich, dass das Lichtmanagement in CIGS-Zellen auf ein optimiertes Zusammenspiel von Fenster und Rückkontakt angewiesen ist. So könnte der Anteil des Lichts, der selbst nach zweimaligem Durchqueren der CIGS-Schicht noch nicht absorbiert wurde, durch geeignete Lichteinfangmaßnahmen am Fenster erneut zur Solarzelle zurückgeworfen werden. Eine Kombination der Maßnahmen am Fenster und Rückkontakt, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wurden, lässt die Vereinbarkeit von ultradünnen Absorberschichten mit hohen Effizienzen plausibel erscheinen.

Tabelle 5: Daten der Strom-Spannungs- und Diodenanalyse unter Beleuchtung für die untersuchten Zellarchitekturen. Angegeben sind die Mittelwerte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen.

Beschichtung	Periodenlänge / $\mu\text{m}$	Be- deckungs- grad / %	Pro- benanzahl	$\eta$ / %	$U_{oc}$ / mV	$j_{sc}$ / mA/cm <sup>2</sup>	FF	$R_s$ / $\Omega$ /cm <sup>2</sup>	$R_p$ / k $\Omega$ /cm <sup>2</sup>	$j_0$ / mA/cm <sup>2</sup>	A
25 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	50	8	9.1±0.2	547±4	24.6±0.2	68±2	0.56±0.29	0.47±0.08	2×10 <sup>-7</sup>	1.83±0.09
25 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	75	3	9.1±0.2	556±3	24.7±0.1	66±1	0.31±0.02	0.59±0.06	2×10 <sup>-6</sup>	2.28±0.05
25 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	90	3	7.6±0.3	<b>568±1</b>	24.3±0.2	55±2	0.07±0.05	0.39±0.12	6×10 <sup>-5</sup>	3.72±0.06
50 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	60	3	9.2±0.1	550±1	24.6±0.0	68±1	0.29±0.07	0.57±0.04	3×10 <sup>-7</sup>	1.91±0.04
50 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	75	5	9.6±0.2	564±2	24.7±0.3	69±1	0.31±0.03	0.60±0.10	3×10 <sup>-7</sup>	1.93±0.04
50 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	90	1	8.4	571	24.4	60	0.24	0.42	9×10 <sup>-6</sup>	2.85
100 nm MgF <sub>2</sub>	6	50	2	<b>9.9±0.1</b>	562±3	24.8±0.2	<b>71±0</b>	0.39±0.04	0.65±0.08	7×10 <sup>-8</sup>	1.70±0.07
100 nm MgF <sub>2</sub>	12	75	3	9.8±0.1	564±7	<b>24.9±0.2</b>	70±1	0.44±0.09	0.69±0.11	1×10 <sup>-7</sup>	1.80±0.05
100 nm MgF <sub>2</sub>	30	90	2	7.9±0.2	553±1	<b>24.9±0.2</b>	57±1	0.35±0.08	0.61±0.03	5×10 <sup>-5</sup>	3.42±0.14
Reference	-	0	18	9.1±0.5	557±13	23.6±0.3	69±2	0.30±0.07	0.58±0.13	2×10 <sup>-7</sup>	1.77±0.15

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Unter allen Dünnschichttechnologien weisen CIGS-Solarzellen den höchsten Wirkungsgrad auf und werden womöglich in den nächsten Jahren das Niveau von monokristallinen Siliziumsolarzellen erreichen.

Um die Steigerung der Effizienz von derzeit 22,6 % auf 25 % zu realisieren, gilt es vor allem die Zelloptik zu verbessern. Neben der Entwicklung von Pufferschichten mit einer erhöhten Transparenz muss das Lichtmanagement auch dafür Sorge tragen, die Reflexionsverluste am Fenster und die Absorptionsverluste im Rückkontakt zu reduzieren.

Die vorliegende Arbeit hat sich mit den beiden letztgenannten Punkten auseinandergesetzt um sowohl die Lichtsammlung als auch den Lichteinfang der Solarzellen zu verbessern. Dabei wurde am Fenster mit der Implementierung von pflanzlichen Oberflächenstrukturen ein biomimetischer Ansatz verfolgt, während für den Rückkontakt das von der Siliziumtechnologie bekannte Prinzip lokalisierter Kontakte zum Einsatz kam.

Über das Jahr gemittelt geht ein großer Teil des Lichts durch Reflexion am Fenster eines Solarmoduls verloren, vor allem durch den Anteil an flach einfallendem Licht. Für die Abschätzung der unter realen Bedingungen zu erwartenden Reflexionsverluste wurde deshalb ein einfacher Formalismus entwickelt und angewendet, der neben der Wellenlängen- auch die Winkelabhängigkeit der Reflexion zur Berechnung einer gewichteten Gesamtreflexion heranzieht.

Während für eine Solarzelle mit einer glatten Polymerverkapselung ohne weitere Antireflexmaßnahmen durch diese Gewichtung ein Reflexionswert von 8 % ermittelt wurde, konnte durch die Übertragung von pflanzlichen Oberflächenstrukturen auf die Solarzelle mittels eines einfachen Replikationsverfahrens ein Wert von 1,4 % erzielt werden, was einer effektiven, relativen Effizienzsteigerung von 7 % entspricht.

Die verwendeten hierarchischen Pflanzenstrukturen wurden eingehend im Experiment und mittels FDTD- und Raytracingsimulationen untersucht. Als wichtigster Einflussfaktor auf die Reflexion wurde dabei das Aspektverhältnis identifiziert, während die natürliche Unordnung der Mikrostrukturen kaum eine Auswirkung auf die Lichtsammlung zeigte. Hingegen bewirkt diese Unordnung für das transmittierte Licht eine breite Auffächerung. Eine weitere Homogenisierung der Strahldichteverteilung wird durch die auf den Mikrostrukturen befindlichen Nanofalten hervorgerufen. Außerdem tragen die Falten zur Reflexionsminderung der Oberfläche bei, solange das Aspektverhältnis der Mikrostruktur nicht größer als 1 wird.

Neben den hervorragenden, breitbandigen und winkelunabhängigen Lichtsammel-eigenschaften konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Pflanzenstrukturen in der Lage sind, vom Solarzellenschichtstapel zurückreflektiertes Licht nochmals zur Solarzelle zurückzuwerfen und somit auch zum Lichteinfang beitragen.

Da das Lichtmanagement eine ganzheitliche Betrachtung der Zelloptik erfordert, wurde auch der Rückkontakt in die Untersuchungen mit einbezogen. Wird die CIGS-Schichtdicke auf 500 nm reduziert, geht ein großer Teil des Lichts im Rückkontakt verloren. Ein Ziel dieser Arbeit war deshalb, die Reflektivität der CIGS–Mo-Grenzfläche zu erhöhen. Das wurde über die Einführung von dielektrischen Zwischenschichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgF}_2$  realisiert. Die Extraktion der Löcher am Rückkontakt wurde durch eine Mikrostrukturierung dieser Schichten sichergestellt. CIGS-Zellen mit einer Absorberschichtdicke von 500 nm und einer 100 nm dicken  $\text{MgF}_2$ -Zwischenschicht am Rückkontakt erzielten eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte von 5 %, was dem durch FDTD-Simulationen prognostizierten Absorptionsgewinn in der CIGS-Schicht entspricht.

Als weiteres interessantes Ergebnis konnte gezeigt werden, dass zwischen den einzelnen lokalisierten Rückkontaktstellen ein großer Abstand bestehen kann, ohne negativen Effekt auf die Strom–Spannungskennlinie. Dieser Abstand kann weit mehr als das zehnfache der CIGS-Schichtdicke betragen und ermöglicht somit einfache Herstellungsverfahren.

### **Ausblick**

Bevor die hier untersuchten Konzepte zu einer tatsächlichen Anwendung in Solarmodulen führen können, müssen noch einige Fragen geklärt werden. Zunächst müssten über winkelabhängige Effizienzmessungen die für den Einsatz von pflanzlichen Oberflächenstrukturen auf Solarzellen prognostizierten Gewinne bestätigt werden. Da die Strukturierung bislang über ein Stempelverfahren in UV-aushärtendem Polymer realisiert wird, müsste ein spezielles Kontaktdesign für die Solarzellen verwendet werden. Des Weiteren wäre es wünschenswert, ein Material mit einer höheren Transparenz für kurzwelliges Licht als NOA68 oder NOA88 für die Strukturierung einzusetzen um Verluste durch parasitäre Absorption zu vermeiden. Dieses Material sollte zudem eine Langzeitstabilität gegenüber Witterungseinflüssen aufweisen; und ob die superhydrophobe Oberfläche von *Viola wittrockiana* tatsächlich in der Lage ist, ein Solarmodul dauerhaft vor Verschmutzung zu schützen müsste in Freifeldversuchen gezeigt werden.

Der große Charme von Oberflächenstrukturierungen besteht in der potentiell einfachen Herstellung durch Prägeverfahren, die sich gut in Rolle-zu-Rolle-Prozesse integrieren lassen. Im Hinblick auf zukünftige flexible Solarzellendesigns ließen sich Strukturierungen mit geringem zusätzlichem Aufwand in eine polymerbasierte Verkapselung übertragen.

Für das Konzept lokalisierter Rückkontakte stehen zunächst zwei weitere Untersuchungen an. Erstens sollte der Einfluss der dielektrischen Schicht auf den Alkalihaushalt im CIGS-Absorber aufgeklärt und unter Umständen eine Alkalibehandlung analog zu aktuellen Hoch-effizienzzellen durchgeführt werden. Zweitens sollte der Abscheideprozess des Absorbers auf die dünne Schichtdicke angepasst werden um einen optimalen Verlauf des GGI-Gradienten und der Dotierdichte zu erreichen.

Da ein erheblicher Teil des am Rückkontakt reflektierten Lichts bei einer CIGS-Schichtdicke von 500 nm wieder aus der Zelle austritt, müsste durch zusätzliche Lichteinfangmaßnahmen am Fenster für eine erhöhte Rückstreuung gesorgt werden. Es liegt nahe, die in dieser Arbeit untersuchten Pflanzoberflächen für diese Aufgabe einzusetzen. Durch ein optimales Zusammenspiel der Lichtmanagementmaßnahmen an Rückkontakt und Fenster sollten deutliche Effizienzsteigerungen für CIGS-Zellen mit ultradünnem Absorber realisierbar sein und womöglich auch dabei helfen, die Effizienz von CIGS-Zellen mit herkömmlicher Schichtdicke zu verbessern.

# Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
AM	Luftmasse (engl. air mass)
ARC	Antireflexbeschichtung (engl. anti-reflection coating)
Cd	Cadmium
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid
Cu	Kupfer
EQE	Externe Quanteneffizienz
F	Fluor
FDTD	Finite-Elemente-im-Zeitbereich-Methode (engl. finite difference time domain)
Ga	Gallium
GGI	Gallium-/(Gallium- +Indiumgehalt) bezogen auf Gehalt in Atomprozent
H	Wasserstoff
In	Indium
IQE	Interne Quanteneffizienz
$j_0$	Sättigungssperrstrom
$j_{sc}$	Kurzschlussstromdichte
K	Kalium
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KNMF	Karlsruhe Nano Micro Facility
LTI	Lichttechnisches Institut
Mg	Magnesium
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
NOA	Norland Optical Adhesives
O	Sauerstoff
OLED	organische Leuchtdiode (engl. organic light emitting diode)
PDMS	Polydimethylsiloxan

PERC	engl. passivated rear emitter contact cell
PMMA	Polymethylmethacrylat
PV	Photovoltaik
REM	Rasterelektronenmikroskop
$R_p$	Paralleler Widerstand
$R_s$	Serieller Widerstand
S	Schwefel
Se	Selen
Si	Silizium
STC	Standardtestbedingungen (engl. standard test conditions)
Te	Tellur
TMM	Transfermatrixmethode
$U_{oc}$	Leerlaufspannung
UV	Ultraviolett
Zn	Zink
ZOO	Zoologisches Institut
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg



## Literaturverzeichnis

- [1] Dr. Harry Wirth, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland*. Zuletzt geprüft am 15.08.2016, [www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland.pdf](http://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland.pdf).
- [2] Bloomberg, *New Energy Finance*. Zuletzt geprüft am 13.08.2016, [www.bnef.com/dataview/new-energy-outlook/index.html](http://www.bnef.com/dataview/new-energy-outlook/index.html).
- [3] Solar Frontier, *Solar Frontier Achieves World Record Thin-Film Solar Cell Efficiency: 22.3%: Record cell independently verified by the Fraunhofer Institute*. Zuletzt geprüft am 16.08.2016, [www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html](http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html).
- [4] P. Jackson et al. *Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%*, Phys. Status Solidi RRL (2016).
- [5] M. A. Green et al. *Solar cell efficiency tables (version 47)*, Prog. Photovolt: Res. Appl., 24 (2016) 1, 3–11.
- [6] Anna Julia Schulte, *Light-trapping and Superhydrophobic Plant Surfaces: Optimized Multifunctional Biomimetic Surfaces for Solar Cells*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn.
- [7] K. Orgassa, H. W. Schock, J. H. Werner. *Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 387–391.
- [8] B. Vermang et al. *Development of rear surface passivated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with nano-sized local rear point contacts*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 117 (2013) 505–511.
- [9] B. Vermang, V. Fjallstrom, X. Gao, M. Edoff. *Improved Rear Surface Passivation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells*, IEEE J. Photovoltaics, 4 (2014) 1, 486–492.
- [10] O. A. Anisimov. *Potential feedback of thawing permafrost to the global climate system through methane emission*, Environ. Res. Lett., 2 (2007) 4, 45016.
- [11] E. A. G. Schuur et al. *Climate change and the permafrost carbon feedback*, Nature, 520 (2015) 7546, 171–179.
- [12] A. Polman et al. *Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges*, Science (New York, N.Y.), 352 (2016) 6283, 307.
- [13] A. Kovach-Hebling, *Photovoltaics Report*. Zuletzt geprüft am 17.08.2016, [www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf](http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf).

- [14] Sharc25 | *Super high efficiency Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells approaching 25%*.  
Zuletzt geprüft am 21.08.2016, sharc25.eu/.
- [15] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla. *Buffer layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules*, Thin Solid Films, 480-481 (2005) 99–109.
- [16] D. Hariskos et al. *Method for a High-Rate Solution Deposition of Zn(O,S) Buffer Layer for High-Efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Based Solar Cells*, IEEE J. Photovoltaics (2016) 1–6.
- [17] P. Jackson et al. *Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%*, Phys. Status Solidi RRL, 9 (2015) 1, 28–31.
- [18] A. Lämmle, *Dotierung von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit Natrium und Kalium zur Steigerung des Wirkungsgrads*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Baden (2015).
- [19] W. Shockley, H. J. Queisser. *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, J. Appl. Phys., 32 (1961) 3, 510.
- [20] K. Mertens, *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*, Hanser, München (2011).
- [21] M. I. Alonso et al. *Optical functions of chalcopyrite Cu(Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> alloys*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 74 (2002) 5, 659–664.
- [22] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman. *Optical characterization of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> alloy thin films by spectroscopic ellipsometry*, J. Appl. Phys., 94 (2003) 2, 879.
- [23] S. Theodoropoulou et al. *Optical properties of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> quaternary alloys for solar-energy conversion*, Semicond. Sci. Technol., 24 (2009) 1, 15014.
- [24] W. Shafarman, R. Huang, S. Stephens, in *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, p. 420.
- [25] S. Minoura et al. *Dielectric function of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>-based polycrystalline materials*, J. Appl. Phys., 113 (2013) 6, 63505.
- [26] G03 Committee, *Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2012).
- [27] J. Zhao, M. A. Green. *Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells*, IEEE Trans. Electron Devices, 38 (1991) 8, 1925–1934.
- [28] Antje Kaless, *Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch Plasmabehandlung*, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (2006).
- [29] S. A. Boden, D. M. Bagnall. *Sunrise to sunset optimization of thin film antireflective coatings for encapsulated, planar silicon solar cells*, Prog. Photovolt: Res. Appl., 17 (2009) 4, 241–252.

- [30] B. Litzenburger, J. Dittrich. *PV Modules with Anti-Reflective Coated Glass: Performance Simulation and Outdoor Measurements of Specific Energy Yield Gain*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (**2012**) 3418–3423.
- [31] H. Diao, C. Zhou, Z. Zhao, T. Li, Z. Su, T. Tang, L. Li, W. Wang. *SiO<sub>x</sub>(C)/SiN<sub>x</sub> Dual-Layer Anti-Reflectance Film Coating for Improved Cell Efficiency*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (**2012**) 1663–1666.
- [32] H.M. Lee, D.-W. Kang, M.K. Han, H. Lee, J.-S. Lee. *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anti-Reflection Layer at Glass/ZnO:Al Interface for Enhancement of Light Trapping in Silicon Thin Film Solar Cells*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (**2012**) 2579–2582.
- [33] O. Nordseth, E.S. Marstein, H. Haug, J. Selj. *Optimization of a-SiO<sub>x</sub>/a-SiN<sub>x</sub> Double Layer Antireflection Coatings for Silicon Solar Cells*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (**2012**) 1376–1378.
- [34] Y. Chen, L. Zeng, W. Ge, H. Shen. *Optimization of Multi-Layer Antireflection Coatings for Multicrystalline Silicon Solar Cells*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (**2012**) 1299–1302.
- [35] W. Zhou, M. Tao, L. Chen, H. Yang. *Microstructured surface design for omnidirectional antireflection coatings on solar cells*, J. Appl. Phys., 102 (**2007**) 10, 102.
- [36] P. Campbell, M. A. Green. *Light trapping properties of pyramidally textured surfaces*, J. Appl. Phys., 62 (**1987**) 1, 243.
- [37] alfa solar, *Higher yield by texturing the surface of the module glass: Further improvement of alfasolar's Pyramid module series*. Zuletzt geprüft am 12.08.2016, www.alfasolar.de.
- [38] T.-D. Cheng, H.-H. Cheng, J.-H. Li. *Characteristics of Varied Inverted Pyramidal Structures with Tips on Crystalline Silicon Solar Cell*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (**2012**) 1829-1830.
- [39] P. Papet et al. *Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90 (**2006**) 15, 2319–2328.
- [40] A. W. Smith, A. Rohatgi. *Ray tracing analysis of the inverted pyramid texturing geometry for high efficiency silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 29 (**1993**) 1, 37–49.
- [41] NASA\_CASI, in *Global Review of Human Settlements*, DOI 10.1016/B978-1-4832-8318-0.50005-9, Elsevier (**1976**, p. 4.
- [42] S.-Y. Kuo et al. *Flexible-textured polydimethylsiloxane antireflection structure for enhancing omnidirectional photovoltaic performance of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*, Optics express, 22 (**2014**) 3, 2860–2867.

- [43] J. Y. Chen, K. W. Sun. *Enhancement of the light conversion efficiency of silicon solar cells by using nanoimprint anti-reflection layer*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 94 (2010) 3, 629–633.
- [44] A. Gombert et al. *Antireflective submicrometer surface-relief gratings for solar applications*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 54 (1998) 1-4, 333–342.
- [45] H. Kurz, H. Windgassen, C. Moormann, N. Koo, U. Plachetka, J.W. Kim. *Conformal Texturing of Sub-Wavelength Antireflection Structures on Multi-Crystalline Silicon Substrates by Liquid Transfer Nanoimprint Lithography*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 1881-1884.
- [46] K.-S. Han, J.-H. Shin, W.-Y. Yoon, H. Lee. *Enhanced performance of solar cells with anti-reflection layer fabricated by nano-imprint lithography*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95 (2011) 1, 288–291.
- [47] Y.-F. Huang et al. *Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures*, Nature nanotechnology, 2 (2007) 12, 770–774.
- [48] J. W. Leem, D. H. Joo, J. S. Yu. *Biomimetic parabola-shaped AZO subwavelength grating structures for efficient antireflection of Si-based solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95 (2011) 8, 2221–2227.
- [49] M.A. Green, P. Campbell, S. Pillai, H. Cui. *A Novel Broadband Antireflection Coating Using Ag Nano-Particles as Etch Mask for Poly-Si Thin-Film Solar Cells Application*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 2420–2424.
- [50] W.-L. Min, B. Jiang, P. Jiang. *Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings*, Adv. Mater., 20 (2008) 20, 3914–3918.
- [51] R.C.M. Bosch, D.A. van Wezep, M.H.L. van der Velden, D.M. Borsa. *Low Cost PECVD of Anti-Reflection Coatings on Module Glass*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 3424–3428.
- [52] L. K. Verma et al. *Self-cleaning and antireflective packaging glass for solar modules*, Renewable Energy, 36 (2011) 9, 2489–2493.
- [53] H. Savin et al. *Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency*, Nature nanotechnology, 10 (2015) 7, 624–628.
- [54] A. Asadollahbaik et al. *Reflectance properties of silicon moth-eyes in response to variations in angle of incidence, polarisation and azimuth orientation*, Optics express, 22 (2014) S2, A402-15.
- [55] D.-H. Ko et al. *Biomimetic microlens array with antireflective “moth-eye” surface*, Soft Matter, 7 (2011) 14, 6404.

- [56] M.-K. Lee, Y.-K. Chien. *Efficiency of pyramid textured silicon solar cell with aqueous solution deposited ZnO nanotip array*, J. Vac. Sci. Technol. B, 33 (2015) 5, 51804.
- [57] B.-K. Shin et al. *Bottom-up grown ZnO nanorods for an antireflective moth-eye structure on CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95 (2011) 9, 2650–2654.
- [58] Zacharie Jehl, *Réalisation de cellules solaires à base d'absorbeurs ultraminces de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGSe)*, Université Paris XI, Paris (2012).
- [59] B. Vermang et al. *Highly reflective rear surface passivation design for ultra-thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*, Thin Solid Films, 582 (2015) 300–303.
- [60] E. Yablonovitch. *Statistical ray optics*, J. Opt. Soc. Am., 72 (1982) 7, 899.
- [61] M. Liscidini, L.C. Andreani, A. Bozzola, P.A. Kowalczewski. *Towards the Lambertian Limit in Thin Film Silicon Solar Cells with Photonic Structures*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 491–496.
- [62] M. Peters, A. Hoffmann, C. Ulbrich, B. Bläsi, O. Höhn, U.T. Schwarz, M. Zilk. *Combination of Angular Selective Photonic Structure and Concentrating Solar Cell System*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 353–357.
- [63] W. Pan, N. Usami, T. Tayagaki, S. T. Chu, J. Li, T. Feng, T. Kiguchi, Y. Hoshi. *Integration of Photonic Nanostructures with Ge Quantum Dots in Crystalline Silicon Solar Cells*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 32–34.
- [64] J. Rutten, G. van der Hofstad, H. de Groot, G. Rajeswaran, A.J.M. van Erven, M. Steltenpool, A. Tavakoliyaraki. *Periodic Textured Substrate by Nano-Imprint Technology with Thin TCO Layer for Increased Light-Trapping in Thin-Film Silicon Solar Cells*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 2123–2128.
- [65] L. Hong, L. He, X. Wang, H. Zheng, X. Xu, H. Yu, H. Wang, R. Rusli. *Design Guidelines for Periodic Si Nanostructure Arrays for Solar Cell Application*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 2413-2415.
- [66] A. Kottantharayil, M. Mathew, H.K. Singh, C.S. Solanki. *Plasmonic Effect of Silver Nanoparticles Sandwiched in Silicon Nitride and Oxide Structures for Solar Cell Application*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 1524-1527.
- [67] A.V. Korovin, I.B. Mamontova, O.Y. Borkovskaya, S.V. Mamykin, N.L. Dmitruk, A.M. Dmytruk. *Plasmonic Photovoltaics: Self-Organized Metal Nanowires on the Solar Cell*

- Surface/Interface*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 408–411.
- [68] M.A. Green, S. Pillai. *Harnessing Plasmonics for Photovoltaics*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012) 7–10.
- [69] G. Kopp, J. L. Lean. *A new, lower value of total solar irradiance*, Geophys. Res. Lett., 38 (2011) 1,
- [70] S. ASTILEAN. *FABRICATION OF PERIODIC METALLIC NANOSTRUCTURES BY USING NANOSPHERE LITHOGRAPHY*, Romanian Reports in Physics, 56 (2004) 3, 340–345.
- [71] W. Sprenger, *Electricity yield simulation of complex BIPV systems* /Wendelin Sprenger, Fraunhofer-Verl., Stuttgart (2013).
- [72] R. Perez, R. Seals, J. Michalsky. *All-weather model for sky luminance distribution—Preliminary configuration and validation*, Solar Energy, 50 (1993) 3, 235–245.
- [73] N. Igawa, Y. Koga, T. Matsuzawa, H. Nakamura. *Models of sky radiance distribution and sky luminance distribution*, Solar Energy, 77 (2004) 2, 137–157.
- [74] A. P. Brunger, F. C. Hooper. *Anisotropic sky radiance model based on narrow field of view measurements of shortwave radiance*, Solar Energy, 51 (1993) 1, 53–64.
- [75] H. C. Power. *Trends in solar radiation over Germany and an assessment of the role of aerosols and sunshine duration*, Theoretical and Applied Climatology, 76 (2003) 1-2, 47–63.
- [76] Y. A. Eltbaakh et al. *Measurement of total and spectral solar irradiance*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011) 3, 1403–1426.
- [77] N. Martin, J. M. Ruiz. *Calculation of the PV modules angular losses under field conditions by means of an analytical model*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 70 (2001) 1, 25–38.
- [78] I. Pola, D. Chianese, A. Bernasconi. *Flat roof integration of a-Si triple junction modules laminated together with flexible polyolefin membranes*, Solar Energy, 81 (2007) 9, 1144–1158.
- [79] S. Ogura, N. Sugawara, R. Hiraga. *Refractive index and packing density for MgF<sub>2</sub> films: Correlation of temperature dependence with water sorption*, Thin Solid Films, 30 (1975) 1, 3–10.
- [80] M. M. Braun, L. Pilon. *Effective optical properties of non-absorbing nanoporous thin films*, Thin Solid Films, 496 (2006) 2, 505–514.
- [81] Q. H. Li et al. *Optical properties of Al-doped ZnO thin films by ellipsometry*, Applied Surface Science, 254 (2008) 10, 2922–2926.
- [82] D. J. Aiken. *High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 64 (2000) 4, 393–404.

- [83] M. Rubin. *Optical properties of soda lime silica glasses*, Solar Energy Materials, 12 (1985) 4, 275–288.
- [84] A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Y. Lozovik. *Minimizing light reflection from dielectric textured surfaces*, J. Opt. Soc. Am. A, JOSAA, 28 (2011) 5, 770–777.
- [85] J. Woo Leem, X.-Y. Guan, M. Choi, J. Su Yu. *Broadband and omnidirectional highly-transparent coverglasses coated with biomimetic moth-eye nanopatterned polymer films for solar photovoltaic system applications*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 134 (2015) 45–53.
- [86] S.-H. Hong et al. *Imprinted Moth-Eye Antireflection Patterns on Glass Substrate*, Electron. Mater. Lett., 5 (2009) 1, 39–42.
- [87] S. H. Ahn, L. J. Guo. *Large-area roll-to-roll and roll-to-plate nanoimprint lithography: a step toward high-throughput application of continuous nanoimprinting*, ACS nano, 3 (2009) 8, 2304–2310.
- [88] S. R. Kennedy, M. J. Brett. *Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition*, Appl. Opt., 42 (2003) 22, 4573.
- [89] M. O. Jensen, M. J. Brett. *Porosity engineering in glancing angle deposition thin films*, Appl. Phys. A, 80 (2005) 4, 763–768.
- [90] A. Kumar, H. Chaliyawala, S. Siddhanta, H. C. Barshilia. *Broadband quasi-omnidirectional sub-wavelength nanoporous antireflecting surfaces on glass substrate for solar energy harvesting applications*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 145, Part 3 (2016) 432–439.
- [91] A. Kumar, S. V. Yerva, H. C. Barshilia. *Broadband and wide angle anti-reflective nanoporous surface on poly (ethylene terephthalate) substrate using a single step plasma etching for applications in flexible electronics*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 155 (2016) 184–193.
- [92] O. Bucci, G. Franceschetti. *Scattering from wedge-tapered absorbers*, IEEE Trans. Antennas Propagat., 19 (1971) 1, 96–104.
- [93] D. B. Lee. *Anisotropic Etching of Silicon*, J. Appl. Phys., 40 (1969) 11, 4569.
- [94] W. Li, Y. Sun, W. Liu, L. Zhou. *Fabrication of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films solar cell by selenization process with Se vapor*, Solar Cells and Solar Energy Materials, 80 (2006) 2, 191–195.
- [95] J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jaegermann. *Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells*, Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2006, 515 (2007) 15, 5814–5818.
- [96] SGG ALBARINO | Saint-Gobain Glass Germany. Zuletzt geprüft am 05.08.2016, [de.saint-gobain-glass.com/product/2563/sgg-albarino](http://de.saint-gobain-glass.com/product/2563/sgg-albarino).

- [97] Saint-Gobain, *Modèle de présentation Vitrage*. Zuletzt geprüft am 05.08.2016, [www.lehigh.edu/imi/teched/SolarWS/T3f\\_Nositschka.pdf](http://www.lehigh.edu/imi/teched/SolarWS/T3f_Nositschka.pdf).
- [98] M. RUBIN. *OPTICAL PROPERTIES OF SODA LIME SILICA GLASSES*, Solar Energy Materials, 12 (1985) 275–288.
- [99] H. Becker, U. Heim. *Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures*, Sensors and Actuators A: Physical, 83 (2000) 1-3, 130–135.
- [100] Y.-C. Su, J. Shah, L. Lin. *Implementation and analysis of polymeric microstructure replication by micro injection molding - IOPscience*, Journal of Micromechanics and Microengineering, 14 (2004) 3, 415–422.
- [101] K.-S. Han, J.-H. Shin, W.-Y. Yoon, H. Lee. *Enhanced performance of solar cells with anti-reflection layer fabricated by nano-imprint lithography*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95 (2011) 1, 288–291.
- [102] S. D. Zilio, K. Tvingstedt, O. Inganäs, M. Tormen. *Fabrication of a light trapping system for organic solar cells*, Microelectronic Engineering, 86 (2009) 4-6, 1150–1154.
- [103] R. Lampande et al. *Efficient light harvesting in inverted polymer solar cells using polymeric 2D-microstructures*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 151 (2016) 162–168.
- [104] J. D. Myers et al. *A universal optical approach to enhancing efficiency of organic-based photovoltaic devices*, Energy Environ. Sci., 5 (2012) 5, 6900.
- [105] Y. Chen et al. *Microlens array induced light absorption enhancement in polymer solar cells*, Physical chemistry chemical physics PCCP, 15 (2013) 12, 4297–4302.
- [106] M. A. Green, M. J. Keevers. *Optical properties of intrinsic silicon at 300 K*, Prog. Photovolt: Res. Appl., 3 (1995) 3, 189–192.
- [107] K. Masuko et al. *Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell*, IEEE J. Photovoltaics, 4 (2014) 6, 1433–1435.
- [108] X. Zhang et al. *Wideband anti-reflective micro/nano dual-scale structures*, Micro Nano Lett., 6 (2011) 11, 947.
- [109] S.-J. Choi, S.-Y. Huh. *Direct structuring of a biomimetic anti-reflective, self-cleaning surface for light harvesting in organic solar cells*, Macromolecular rapid communications, 31 (2010) 6, 539–544.
- [110] K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott. *Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics*, Progress in Materials Science, 54 (2009) 2, 137–178.
- [111] A. J. Schulte, D. M. Droste, K. Koch, W. Barthlott. *Hierarchically structured superhydrophobic flowers with low hysteresis of the wild pansy (Viola tricolor) - new design principles for biomimetic materials*, Beilstein J. Nanotechnol., 2 (2011) 228–236.

- [112] A. W. Blakers et al. *22.8% efficient silicon solar cell*, Appl. Phys. Lett., 55 (1989) 13, 1363.
- [113] T. Markvart. *Beyond the Yablonovitch limit*, Appl. Phys. Lett., 98 (2011) 7, 71107.
- [114] D. M. Callahan, J. N. Munday, H. A. Atwater. *Solar Cell light trapping beyond the ray optic limit*, Nano letters, 12 (2012) 1, 214–218.
- [115] J. Mescher, *Modellierung und Simulation semi-transparenter organischer Solarzellen*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe (2015).
- [116] A. S. Glassner (Ed.), *An introduction to ray tracing*, Kaufmann, San Francisco, Calif. (2007).
- [117] L. Sun, S. Jin, S. Cen. *Free-form microlens for illumination applications*, Applied optics, 48 (2009) 29, 5520–5527.
- [118] A. Taflove, S. C. Hagness, *Computational electrodynamics: The finite-difference time-domain method*, Artech House, Boston, Mass. (2010).
- [119] W. Yu, *Advanced FDTD methods: Parallelization, acceleration, and engineering applications*, Artech House, Norwood, Mass (2011).
- [120] I. Hwang, C. R. McNeill, N. C. Greenham. *Drift-diffusion modeling of photocurrent transients in bulk heterojunction solar cells*, J. Appl. Phys., 106 (2009) 9, 94506.
- [121] A. Kanevce, D. H. Levi, D. Kuciauskas. *The role of drift, diffusion, and recombination in time-resolved photoluminescence of CdTe solar cells determined through numerical simulation*, Prog. Photovolt: Res. Appl., 22 (2014) 11, 1138–1146.
- [122] P. P. Altermatt. *Models for numerical device simulations of crystalline silicon solar cells—a review*, J Comput Electron, 10 (2011) 3, 314–330.
- [123] Shih-Chen Chen, Yu-Kuang Liao, Hsueh-Ju Chen, Chia-Hsiang Chen, Chih-Huang Lai, Yu-Lun Chueh, Hao-Chung Kuo, Kaung-Hsiung Wu, Jenh-Yih Juang, Shun-Jen Cheng, Tung-Po Hsieh, and Takayoshi Kobayashi. *Ultrafast carrier dynamics in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films probed by femtosecond pump-probe spectroscopy*, Optics express, 20 (2012) 12, 12675.
- [124] Jonathan Lehr, *Numerische Analyse der externen Quanteneffizienz von CIGS-Solarzellen und Nanostrukturierung an der Fensterseite (Masterarbeit)*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Baden (2013).
- [125] Benjamin Fries, *Optical Modelling of CIGS Thin-Film Solar Cells by FDTD Method (Masterarbeit)*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Baden (2014).
- [126] A. Laemmle, R. Wuerz, M. Powalla. *Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells by a post-deposition treatment with potassium fluoride*, Phys. Status Solidi RRL, 7 (2013) 9, 631–634.
- [127] A. Chirila et al. *Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films for high-efficiency solar cells*, Nature materials, 12 (2013) 12, 1107–1111.

- [128] L. Gao, F. Lemarchand, M. Lequime. *Refractive index determination of SiO<sub>2</sub> layer in the UV/Vis/NIR range*, JEOS:RP, 8 (2013) 13010.
- [129] W. Nachtigall, *Bionik: Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Springer, Berlin, (1998).
- [130] Herbert Pönicke, *Keller, Friedrich*, Neue Deutsche Biographie 11 (1977), 436, [www.deutsche-biographie.de/downloadPDF?url=sfz40424.pdf](http://www.deutsche-biographie.de/downloadPDF?url=sfz40424.pdf).
- [131] O. Lilienthal, *Der Vogelflug als Grundlage der Fliegekunst: Ein Beitrag zur Systematik der Flugtechnik*, Steffen, Friedland (2003).
- [132] H. Kreuzer, *Jetliner: Von der Comet zum Airbus A321 ; die illustrierte Geschichte aller Strahlverkehrsflugzeuge des Weltluftverkehrs mit zahlreichen Bildern aus fünf Jahrzehnten von den pfeilschnellen "Silbervögeln"*, Air-Gallery-Verl., Ratingen, Erding (1991).
- [133] B. Dean, B. Bhushan. *Shark-skin surfaces for fluid-drag reduction in turbulent flow: a review*, Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences, 368 (2010) 1929, 4775–4806.
- [134] W. Barthlott, C. Neinhuis. *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*, Planta, 202 (1997) 1, 1–8.
- [135] D. R. King et al. *Creating gecko-like adhesives for "real world" surfaces*, Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.), 26 (2014) 25, 4345–4351.
- [136] S. J. Wilson, M. C. Hutley. *The Optical Properties of 'Moth Eye' Antireflection Surfaces*, Optica Acta: International Journal of Optics, 29 (2010) 7, 993–1009.
- [137] M. Dworkin, S. Falkow, *Proteobacteria: Alpha and beta subclasses*, Springer, New York, N.Y. (2006).
- [138] P. Simonis et al. *Radiative contribution to thermal conductance in animal furs and other woolly insulators*, Optics express, 22 (2014) 2, 1940–1951.
- [139] S. Kinoshita, *Bionanophotonics: An introductory textbook*, CRC Press, Boca Raton, Fla. (2013).
- [140] R. H. Siddique, G. Gomard, H. Holscher. *The role of random nanostructures for the omnidirectional anti-reflection properties of the glasswing butterfly*, Nature communications, 6 (2015) 6909.
- [141] L. Plattner. *Optical properties of the scales of Morpho rhetenor butterflies: theoretical and experimental investigation of the back-scattering of light in the visible spectrum*, Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society, 1 (2004) 1, 49–59.
- [142] M. Spinner, A. Kovalev, S. N. Gorb, G. Westhoff. *Snake velvet black: hierarchical micro- and nanostructure enhances dark colouration in Bitis rhinoceros*, Scientific reports, 3 (2013) 1846.

- [143] S. Vignolini et al. *Pointillist structural color in Pollia fruit*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 109 (2012) 39, 15712–15715.
- [144] H. M. Whitney et al. *Floral iridescence, produced by diffractive optics, acts as a cue for animal pollinators*, Science (New York, N.Y.), 323 (2009) 5910, 130–133.
- [145] H. M. Whitney et al. *Flower Iridescence Increases Object Detection in the Insect Visual System without Compromising Object Identity*, Current biology CB, 26 (2016) 6, 802–808.
- [146] Q. O. N. KAY, H. S. DAOUD, C. H. STIRTON. *Pigment distribution, light reflection and cell structure in petals*, Botanical Journal of the Linnean Society, 83 (1981) 1, 57–83.
- [147] A. J. Schulte, K. Koch, M. Spaeth, W. Barthlott. *Biomimetic replicas: Transfer of complex architectures with different optical properties from plant surfaces onto technical materials*, Acta biomaterialia, 5 (2009) 6, 1848–1854.
- [148] B. J. Glover, C. Martin. *The role of petal cell shape and pigmentation in pollination success in Antirrhinum majus*, Heredity, 80 (1998) 6, 778–784.
- [149] H. M. Whitney, L. Chittka, T. J. A. Bruce, B. J. Glover. *Conical epidermal cells allow bees to grip flowers and increase foraging efficiency*, Current biology CB, 19 (2009) 11, 948–953.
- [150] K. Alcorn, H. Whitney, B. Glover, G. Kudo. *Flower movement increases pollinator preference for flowers with better grip*, Functional Ecology, 26 (2012) 4, 941–947.
- [151] L. Comba et al. *The role of genes influencing the corolla in pollination of Antirrhinum majus*, Plant Cell Environ, 23 (2000) 6, 639–647.
- [152] H. M. Whitney et al. *The interaction of temperature and sucrose concentration on foraging preferences in bumblebees*, Die Naturwissenschaften, 95 (2008) 9, 845–850.
- [153] H. M. Whitney et al. *Determining the contribution of epidermal cell shape to petal wettability using isogenic Antirrhinum lines*, PloS one, 6 (2011) 3, e17576.
- [154] Z. Schwarz-Sommer, B. Davies, A. Hudson. *An everlasting pioneer: the story of Antirrhinum research*, Nature reviews. Genetics, 4 (2003) 8, 657–666.
- [155] H. M. Whitney et al. *Why do so many petals have conical epidermal cells?*, Annals of botany, 108 (2011) 4, 609–616.
- [156] M. Deubel et al. *Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications*, Nature materials, 3 (2004) 7, 444–447.
- [157] T. Bocksrocker, *Technologien für das Lichtmanagement in organischen Leuchtdioden*, KIT Scientific Publishing; Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek, Karlsruhe, Baden, Hannover (2013).

- [158] SYLGARD® 184 SILICONE ELASTOMER KIT. Zuletzt geprüft am 07.08.2016, [www.dowcorning.de/applications/search/default.aspx?R=131DE](http://www.dowcorning.de/applications/search/default.aspx?R=131DE).
- [159] NOA68. Zuletzt geprüft am 07.08.2016, [www.norlandprod.com/adhesives/nea%2068.html](http://www.norlandprod.com/adhesives/nea%2068.html).
- [160] B. Michael, *PROMA UV-Belichtungsgeräte*. Zuletzt geprüft am 07.08.2016, [cdn-reichert.de/documents/datenblatt/D320/uvbel1%2B2.pdf](http://cdn-reichert.de/documents/datenblatt/D320/uvbel1%2B2.pdf).
- [161] Moritz Stephan, *Optische Charakterisierung pflanzlicher Oberflächenstrukturen für den Einsatz auf Solarzellen (Masterarbeit)*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Baden (2015).
- [162] Raphael Schmager, *Einfluss der Nanostruktur auf die optischen Eigenschaften hierarchischer Pflanzenoberflächen (Masterarbeit)*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Baden (2016).
- [163] Benjamin Fritz, *Raytracing-basierte Untersuchung der optischen Eigenschaften pflanzeninspirierter Antireflexbeschichtungen (Masterarbeit)*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Baden (2016).
- [164] R. Hünig et al. *Flower Power*, *Advanced Optical Materials*, 4 (2016) 10, 1–7.
- [165] S. F. Ahmed et al. *High aspect ratio wrinkles on a soft polymer*, *Soft Matter*, 6 (2010) 22, 5709.
- [166] Y.-C. Chen, A. J. Crosby. *High aspect ratio wrinkles via substrate prestretch*, *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.), 26 (2014) 32, 5626–5631.
- [167] J. Rodríguez-Hernández. *Wrinkled interfaces: Taking advantage of surface instabilities to pattern polymer surfaces*, *Progress in Polymer Science*, 42 (2015) 1–41.
- [168] J. Y. Chung, A. J. Nolte, C. M. Stafford. *Surface wrinkling: a versatile platform for measuring thin-film properties*, *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.), 23 (2011) 3, 349–368.
- [169] S. Yang, K. Khare, P.-C. Lin. *Harnessing Surface Wrinkle Patterns in Soft Matter*, *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010) 16, 2550–2564.
- [170] Senta Schauer, Matthias Worgull, Hendrik Hölscher, *Bio-inspired hierarchical micro- and nano-wrinkles obtained via mechanically directed self-assembly on shape-memory polymers: in Vorbereitung*.
- [171] Senta Schauer, Raphael Schmager, Ruben Hünig, Kaining Ding, Ulrich Paetzold, Matthias Worgull, Hendrik Hölscher and Guillaume Gomard, *Irregular Light In-Coupling Gratings Tailored by a Shape-Memory Polymer Assisted Process for Photovoltaics: eingereicht bei Advanced Optical Materials (2017)*.
- [172] *Gloria black line - d-c-fix* ®. Zuletzt geprüft am 07.08.2016, [www.d-c-fix.com/gloria-black-line.html](http://www.d-c-fix.com/gloria-black-line.html).

- [173] Pascal Casper, *Optoelectrical Improvement of CIGS Solar Cells through Structurizations at the Back Contact (Masterarbeit)*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Baden (2015).
- [174] D. Gkikas, A. Argiropoulos, S. Rhizopoulou. *Epidermal focusing of light and modelling of reflectance in floral-petals with conically shaped epidermal cells*, *Flora - Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 212 (2015) 38–45.
- [175] R. F. Evert, K. Esau, *Esau's plant anatomy: Meristems, cells, and tissues of the plant body: their structure, function, and development*, Wiley, Hoboken NJ (2006).
- [176] P. H. Raven, R. F. Evert, H. Curtis, *Biology of plants*, Worth, New York NY (1981).
- [177] A. J. Schulte, D. M. Droste, K. Koch, W. Barthlott. *Hierarchically structured superhydrophobic flowers with low hysteresis of the wild pansy (Viola tricolor) – new design principles for biomimetic materials*, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2 (2011) 228–236.
- [178] A. Y. Al-hasan, A. A. Ghoneim. *A new correlation between photovoltaic panel's efficiency and amount of sand dust accumulated on their surface*, *International Journal of Sustainable Energy*, 24 (2005) 4, 187–197.
- [179] S. Baxter, A. B. D. Cassie. *8—THE WATER REPELLENCY OF FABRICS AND A NEW WATER REPELLENCY TEST*, *Journal of the Textile Institute Transactions*, 36 (1945) 4, T67-T90.
- [180] R. N. Wenzel. *RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER*, *Ind. Eng. Chem.*, 28 (1936) 8, 988–994.
- [181] A. Lafuma, D. Quéré. *Superhydrophobic states*, *Nature materials*, 2 (2003) 7, 457–460.
- [182] Y. Kwon, N. Patankar, J. Choi, J. Lee. *Design of surface hierarchy for extreme hydrophobicity*, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids*, 25 (2009) 11, 6129–6136.
- [183] R. Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, P. Walzel. *Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces*, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids*, 21 (2005) 3, 956–961.
- [184] B. Bhushan, M. Nosonovsky. *The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity*, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 368 (2010) 1929, 4713–4728.
- [185] P. Casper et al. *Optoelectrical improvement of ultra-thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells through microstructured MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> back contact passivation layer*, *Phys. Status Solidi RRL*, 10 (2016) 5, 376–380.
- [186] Z. J. Li-Kao et al. *Towards ultrathin copper indium gallium diselenide solar cells*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20 (2012) 5, 582–587.

- [187] M. Nerat. *Copper–indium–gallium–selenide (CIGS) solar cells with localized back contacts for achieving high performance*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104 (2012) 152–158.
- [188] A. D. Rakic. *Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum*, *Applied optics*, 34 (1995) 22, 4755–4767.
- [189] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, M. L. Majewski. *Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices*, *Appl. Opt.*, 37 (1998) 22, 5271.
- [190] P. V. Patil, D. M. Bendale, R. K. Puri, V. Puri. *Refractive index and adhesion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained from different processes — a comparative study*, *Thin Solid Films*, 288 (1996) 1-2, 120–124.
- [191] R. Kotipalli et al. *Investigating the electronic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> interface*, *AIP Advances*, 5 (2015) 10, 107101.
- [192] M. Powalla et al. *High-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> cells and modules*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119 (2013) 51–58.
- [193] P. Salomé, V. Fjällström, A. Hultqvist, M. Edoff. *Na Doping of CIGS Solar Cells Using Low Sodium-Doped Mo Layer*, *IEEE J. Photovoltaics*, 3 (2013) 1, 509–513.
- [194] E. Jarzembowski et al. *The influence of sodium on the molybdenum/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> interface recombination velocity, determined by time resolved photoluminescence*, *Appl. Phys. Lett.*, 107 (2015) 5, 51601.

# Publikationen

## Publikationen in referierten Fachjournalen

- Benjamin Fritz, **Ruben Hünig**, Raphael Schmager, Michael Hetterich, Ulrich Lemmer, Guillaume Gomard „Assessing the influence of structural disorder on the plant epidermal cells' optical properties: a numerical analysis“, Bioinspiration and Biomimetics, akzeptiert **2017**.
- Senta Schauer, Raphael Schmager, **Ruben Hünig**, Kaining Ding, Ulrich Paetzold, Matthias Worgull, Hendrik Hölscher, Guillaume Gomard „Irregular Light In-Coupling Gratings Tailored by a Shape-Memory Polymer Assisted Process for Photovoltaics“ in Vorbereitung zur Einreichung bei Advanced Optical Materials 2017.
- **Ruben Hünig**, Adrian Mertens, Michael Hetterich, Michael Powalla, Uli Lemmer, Alexander Colsmann, Guillaume Gomard „Plant epidermal structures for enhanced sunlight harvesting in solar cells“ SPIE Newsroom 2016  
DOI: 10.1117/2.1201611.006701
- **Ruben Hünig**, Adrian Mertens, Moritz Stephan, Alexander Schulz, Benjamin Richter, Michael Hetterich, Michael Powalla, Uli Lemmer, Alexander Colsmann, and Guillaume Gomard "Flower Power: Exploiting Plants' Epidermal Structures for Enhanced Light Harvesting in Thin-Film Solar Cells". Advanced Optical Materials Vol. 4, 10 (2016)
- Pascal Casper · **Ruben Hünig** · Guillaume Gomard · Oliver Kiowski · Christian Reitz · Uli Lemmer · Michael Powalla · Michael Hetterich „Optoelectrical improvement of ultra-thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells through microstructured MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> back contact passivation layer“ Physica Status Solidi – Rapid Research Letters Vol. 10, 376 (2016)
- Guillaume Gomard · Donie Yidenekachew · Radwanul Hasan Siddique · **Ruben Huenig** · Hendrik Hoelscher · Karsten Bittkau · Valérie Depauw · Romain Peretti · Xianqin Meng · Emmanuel Drouard · Christian Seassal · Uli Lemmer „Controlling disorder for improved light management in solar cells“ Conference Paper Light, Energy and the Environment Congress OSA (2015)
- Radwanul Hasan Siddique · **Ruben Hünig** · Abrar Faisal · Uli Lemmer · Hendrik Hölscher „Fabrication of hierarchical photonic nanostructures inspired by Morpho butterflies utilizing laser interference lithography“ Optical Materials Express Vol. 5, 996 (2015)
- Radwanul Hassan Siddique · Abrar Faisal · **Ruben Hünig** · Carolin Bartels · Irene Wacker · Uli Lemmer · Hendrik Hölscher “Utilizing laser interference lithography to

fabricate hierarchical optical active nanostructures inspired by the blue Morpho butterfly“ Conference Paper in Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 9187 · (2014)

- Martin Theuring · Jürgen Lacombe · Kambulakwao Chakanga · **Ruben Hünig** · Klaus Huska · Martin Vehse · Karsten von Maydell · Uli Lemmer · Carsten Agert „Computational Investigation of Silicon Thin-Film Solar Cells with Grating Structures fabricated by Holographic Lithography“ Article in Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 8438:42 (2012)

### **Gehaltene Vorträge auf internationalen Konferenzen**

- “Plants' hierarchical structures as light harvesting elements for solar cells” SPIE San Diego (2016)
- „Plant Surface Structures for Enhanced Light Collection in Solar Cells“ MRS Boston (2015)
- Multifunctional dual-scale biomimetic structures for solar cells“ OSA IONS Karlsruhe (2015)

## Betreute Studentische Arbeiten

Jonathan Lehr, „Numerische Analyse der externen Quanteneffizienz von CIGS-Solarzellen und Nanostrukturierung an der Fensterseite“, *Masterarbeit* Physik (2013).

Abebe Tilahun Tarekegne, „Nanostructured Plasmonic Electrodes for Organic Solar Cells“, *Masterarbeit*, Optics & Photonics (2013).

Benjamin Fries, „Optical Modelling of CIGS Thin-Film Solar Cells by FDTD Method“, *Masterarbeit*, Physik (2014).

Christian Berten, „Erstellung eines Werkzeuges zur Analyse und Bewertung bionischer Oberflächenstrukturen für CIGS-Solarzellen mittels Raytracingsimulation“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).

Moritz Stephan, „Optische Charakterisierung pflanzlicher Oberflächenstrukturen für den Einsatz auf Solarzellen“, *Masterarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2015).

Pascal Casper, „Optoelectrical Improvement of CIGS Solar Cells through Structurizations at the Back Contact“, *Masterarbeit*, Physik (2015).

Malte Langenhorst, „Numerical Simulation of CIGS Thin-Film Solar Cells with Synopsys TCAD Sentaurus“ *Masterarbeit*, Physik (2016).

Raphael Schmager, „Einfluss der Nanostruktur auf die optischen Eigenschaften hierarchischer Pflanzenoberflächen“ *Masterarbeit*, Physik (2016).

Benjamin Fritz, „Raytracing-basierte Untersuchung der optischen Eigenschaften pflanzeninspirierter Antireflexbeschichtungen“ *Masterarbeit*, Physik (2016).



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung durch die vielen beteiligten Personen nicht zustande gekommen. Aus diesem Grunde möchte ich dieses letzte Kapitel dazu nutzen meinen Dank auszusprechen.

Meinem Doktorvater, Professor Dr.-Ing. Michael Powalla gilt mein besonderer Dank, da diese Arbeit durch seine Betreuung erst möglich geworden ist. Sowohl für das in mich gesetzte Vertrauen als auch die lehrreichen Diskussionen zu meinem Forschungsthema möchte ich mich herzlichst bedanken, aber auch für die ermöglichte Kooperation mit dem ZSW sowie für die finanzielle Unterstützung.

Priv.-Doz. Michael Hetterich danke ich ebenfalls für die fachlichen Diskussionen und seinen Einsatz als Kobetreuer meiner Doktorarbeit als auch für die Rolle als Referent zahlreicher Physikstudenten, die dadurch bei mir ihre Masterarbeit machen konnten. Den zusätzlichen Betreuungsaufwand inkl. Korrekturlesen weiß ich sehr zu schätzen.

Prof. Dr. Uli Lemmer möchte ich herzlichst danken für die Leitung des Lichttechnischen Instituts, dessen angenehme Atmosphäre maßgeblich auf ihn zurückgeht, sowie für die finanzielle Unterstützung.

Ein großer Dank geht an die KSOP (Karlsruhe School of Optics and Photonics), die mir durch das Doktorandenstipendium eine große finanzielle Unabhängigkeit und Spielraum für Anschaffungen gegeben hat. Außerdem möchte ich mich sehr für das außergewöhnliche Fortbildungsprogramm bedanken, dass durch ein vielfältiges Kursangebot und den Kontakt zu anderen Doktoranden am KIT die multidisziplinäre Forschung vorangebracht hat.

Dr. Guillaume Gomard war mir eine große Hilfe beim Publizieren und bei der Betreuung von Masterstudenten. Seine tiefgehenden Kenntnisse über das Lichtmanagement in Solarzellen ermöglichten fruchtbare Diskussionen, die diese Arbeit weit vorangebracht haben. Ich bedanke mich daher sehr bei ihm für seine Rolle als inoffizieller Kobetreuer, aber auch für drei Jahre nette und geistreiche Sitznachbarschaft.

Eigentlich an erster Stelle zu nennen sind meine lieben Studenten, nämlich Jonathan Lehr, Abebe Tarekegne, Benjamin Fries, Christian Berten, Pascal Casper, Moritz Stephan, Benjamin Fritz, Raphael Schmager und Malte Langenhorst. Ohne sie wären viele Themen meiner Arbeit nicht weit über das Ideenstadium hinausgekommen. Ihre hohe Motivation und

der volle Einsatz beim Simulieren, der Probenherstellung und beim Messen war von unschätzbarem Wert. Ich freue mich sehr, dass Jonathan Lehr, Benjamin Fritz, Raphael Schmager und Malte Langenhorst dem Thema „Solarzellen“ treu geblieben sind und sich zu einer Promotion am KIT entschieden haben.

Als „Brückenkopf“ am ZSW möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Oliver Kiowski bedanken, der zahlreiche Proben gemessen, verschickt und weitergeleitet hat. Dadurch wurden viele Ergebnisse dieser Arbeit erst möglich gemacht. Auch bedanke ich mich bei Philip Jackson am ZSW, der uns hocheffiziente CIGS-Solarzellen zur Erprobung von Antireflexmaßnahmen zur Verfügung stellte und mit der Herstellung der „optischen Dummies“ die Grundlage für eine breitangelegte Vergleichsstudie schuf.

Adrian Mertens danke ich für seinen Einsatz bei der Anwendung von Pflanzenstrukturen auf organische Solarzellen und die Möglichkeit, diese an „seinem“ Setup winkelaufgelöst vermessen zu können. Das daraus entstandene Paper wäre ohne ihn nicht möglich gewesen.

Matthias Hecht danke ich für seine Beratung bei der Umrüstung des Goniometersetups.

Jonathan Lehr, Carsten Eschenbaum und Siegfried Kettlitz möchte ich für die Administration der EDV danken, insbesondere für den extra-Aufwand durch zahlreiche Simulationscomputer.

Benjamin Richter vom ZOO danke ich für die konfokalen Durchlichtmessungen, die die Lichtausbreitung in den Pflanzenstrukturen sichtbar machen konnten. Senta Schauer vom IMT möchte ich für die Bereitstellung von künstlichen Oberflächfalten danken, die eine isolierte Analyse der optischen Eigenschaften solcher Strukturen ermöglichte. Christian Reitz von der KNMF danke ich für die unbürokratische Hilfe bei der Beschichtung von Proben mittels ALD. Radwan vom IMT danke ich für die Möglichkeit, an seinem spannenden Thema über strukturelle Farben mitwirken zu dürfen.

Bei Andreas Arndt, Jan Preinfalk, Guillaume Gomard, Diana Rueda und Aina Quintilla möchte ich mich für die nette Atmosphäre im Raum 218 und die vielen Diskussionen bedanken.

Den Reinraumtechnikern Christian Kayser und Thorsten Feldmann danke ich für den Betrieb des Reinraums mit allem was dazu gehört.

Dem Werkstattteam Mario Sütsch, Hans Vögele und Klaus Ochs möchte ich für die vielen Halterungen, Bohrungen und sonstigen Sonderanfertigungen danken.

Ohne den persönlichen Einsatz von Astrid Henne wäre schon mancher Arbeitsvertrag aus Fristgründen nicht zustande gekommen. Dafür möchte ich ihr herzlichst danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei den „Rittern der MNOS-Runde“: Andreas Arndt, Adrian Mertens, Andre Gall, Anne Habermehl, Jonathan Lehr, Philipp Brenner, Carsten Eschenbaum, Matthias Hecht, Aina Quintilla, Diana Rueda, Patrick Schwab, Carola Mosmann, Florian Mayer-Fleig, Jan Mescher, Jan Preinfalk, Katja Dopf, Tobias Abzieher und Amos Egel für die interessanten Vorträge, die Diskussionen und den Kuchen donnerstags um 13 Uhr.

Noch einmal bedanken möchte ich mich für das hervorragende, kollegiale Miteinander am LTI.

Meiner Familie danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung während meiner Promotion sowie für das rege Interesse an meinen Forschungsthemen.

Zuletzt möchte ich noch meiner Freundin Elena Fery danken, die mich stets unterstützt und mir eine große Hilfe während der gesamten Promotion war.